



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

Centro de Ciências Agrárias

Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos

Programa de Mestrado e Doutorado em Ciência de Alimentos

Bruno Matheus Simões

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A BASE DE
AMIDO ACETILADO PRODUZIDO POR EXTRUSÃO REATIVA**

Londrina
2023

BRUNO MATHEUS SIMÕES

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A BASE DE
AMIDO ACETILADO PRODUZIDO POR EXTRUSÃO REATIVA**

Tese apresentada ao Programa de Mestrado e Doutorado em Ciência de Alimentos do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciência de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Yamashita

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Patrícia Salomão Garcia

Londrina

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Simões, Bruno Matheus.

Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a base de amido acetilado produzido por extrusão reativa / Bruno Matheus Simões. - Londrina, 2023. 89 f. : il.

Orientador: Fabio Yamashita.

Coorientador: Patrícia Salomão Garcia.

Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, 2023.

Inclui bibliografia.

1. Filmes biodegradáveis - Tese. 2. Amido - Tese. 3. Extrusão reativa - Tese. I. Yamashita, Fabio. II. Garcia, Patrícia Salomão. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. IV. Título.

CDU 641.1

BRUNO MATHEUS SIMÕES

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A BASE DE
AMIDO ACETILADO PRODUZIDO POR EXTRUSÃO REATIVA**

Tese apresentada ao Programa de Mestrado e Doutorado em Ciência de Alimentos do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciência de Alimentos.

Comissão Avaliadora

Prof. Dr. Fábio Yamashita
Universidade Estadual de Londrina
(orientador)

Profª Drª Gizilene Maria de Carvalho
Universidade Estadual de Londrina

Profª Drª Maria Victória Eiras Grossmann
Universidade Estadual de Londrina

Profª Drª Marianne Ayumi Shirai
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Profª Drª Suzana Mali de Oliveira
Universidade Estadual de Londrina

Londrina, 15 de setembro de 2023.

Dedicatória

À minha mãe, Ivoneide, e ao meu pai, Claudinei pelos anos de incondicional apoio e confiança. Pela dura luta para que eu desfrutasse de muitas oportunidades que eles próprios não tiveram.

À minha companheira, Lígia Taniguchi, que esteve comigo em absolutamente todos dias dessa jornada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao meu orientador, Fabio Yamashita, pelos anos de trabalho, de aprendizado, de muita paciência e amizade. Por em momento nenhum medir esforços para que esse trabalho fosse realizado.

Agradeço à Lígia Taniguchi, minha companheira nos últimos 10 anos, pelo carinho, cuidado e apoio em todos os momentos compartilhados.

Aos meus pais, Ivoneide e Claudinei, pelo apoio de sempre e pelos esforços feitos para que eu chegasse até aqui, e aos meus irmãos, Carlos e Thiago, pela amizade.

À minha coorientadora, professora Patrícia Salomão Garcia, pelo carinho de sempre, amizade e pela participação em toda minha jornada acadêmica.

À todos os outros professores que tiveram participação na minha formação, pelo conhecimento transmitido, pela paciência e pelas palavras de motivação.

Aos colegas de UEL, em especial à Adriana Passos Dias, Samuel Camilo, Natalia Beluci, Fabíola Carvalho, Ana Clara Longhi e Rebeca Catarino pela ajuda, incentivo e amizade.

Agradeço ao Nelson Heitor Fuzinato, por todas as vezes que disponibilizou algum tempo pós-aposentadoria para ir até a UEL ajudar a operar as extrusoras, sempre muito competente e de bom humor.

A todos os funcionários do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UEL.

Agradeço ao técnico do LMEM, Osvaldo Capelo, pela realização das análises de MEV. Ao professor Dimas Zaia pela realização das análises de FTIR. Aos professores e técnicos responsáveis pelos laboratórios LABESPEC e LARX pelo auxílio com as análises realizadas.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal em Nível Superior), pela concessão da bolsa de doutorado.

SIMÕES, Bruno Matheus. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a base de amido acetilado produzido por extrusão reativa**. 2023. 89p. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2023.

RESUMO

O uso de polímeros a base de fontes não renováveis para produção de materiais plásticos vem causando sérios danos ao meio ambiente, devido a sua lenta degradação. Nas últimas décadas estudos sobre materiais biodegradáveis têm despertado interesse de pesquisadores e o amido destaca-se como matéria-prima para o desenvolvimento desses materiais devido à sua disponibilidade e baixo custo. Quando processado na presença de um agente plastificante dá origem ao amido termoplástico (ATp), base para muitos materiais relatados na literatura. Porém, para obtenção de um material com boas características, é preciso formar blendas de ATp com polímeros sintéticos biodegradáveis, como o poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT), além da incorporação de reforçadores e compatibilizantes. As características hidrofílicas do ATp e sua baixa compatibilidade limitam sua aplicação em misturas com PBAT. O uso de amido acetilado poderia contornar a baixa compatibilidade entre amido e PBAT, uma vez que a presença de grupos acetil confere um caráter mais hidrofóbico ao material. Considerando que o método convencional de produção de amido acetilado requer grande quantidade de reagentes, além da necessidade de neutralização da mistura, gerando resíduos e possíveis problemas ambientais, a extrusão reativa é uma opção viável para produção desse tipo de amido. No presente trabalho, amidos acetilados produzidos por extrusão reativa com diferentes concentrações de anidrido acético (Ac_2O) e catalisador foram utilizados para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis de amido-PBAT. O amido acetilado foi analisado quanto suas propriedades reológicas, estruturais, térmicas e morfológicas e os filmes foram caracterizados quanto as suas propriedades mecânicas, de barreira, além de características morfológicas, térmicas e estruturais. Quanto a produção de amido acetilado, a extrusão reativa permitiu uma interação eficaz entre o amido e reagentes. Houve um aumento no teor de acetilação e no grau de substituição quando a concentração de AC_2O foi elevada. A acetilação teve influência nas propriedades dos amidos, modificando a estrutura morfológica dos grânulos por meio da introdução de grupos acetila em sua estrutura química, aumentando a interação com a água, tornando o amido mais solúvel e propenso ao inchamento. A acetilação melhorou a compatibilidade dos filmes de amido e PBAT. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes indicou que a incorporação de amido acetilado e a variação na proporção de ATp/PBAT modificaram a morfologia dos filmes. Os filmes formulados com amido acetilado e uma proporção mais elevada de ATp/PBAT apresentaram menor solubilidade em água e menor capacidade de inchamento, sem comprometer as propriedades mecânicas. A produção de filmes biodegradáveis utilizando amido de milho acetilado por extrusão reativa é uma técnica promissora, que permite a redução do uso de polímeros convencionais.

Palavras-chave: Biopolímeros. Filmes biodegradáveis. Acetilação. Anidrido acético. Extrusão-reativa.

SIMÕES, Bruno Matheus. **Development of biodegradable films based on acetylated starch produced by reactive extrusion.** 2023. 89p. Doctoral Thesis (Doctorate in Food Science) – State University of Londrina, Londrina, 2023.

ABSTRACT

The production of plastic materials based on non-renewable sources has caused significant harm to the environment due to their slow degradation. Researchers have become interested in biodegradable materials in recent years, with starch being a popular raw material for their development due to its availability and low cost. However, in order to create materials with desirable properties, it is necessary to blend thermoplastic starch (TPS) with biodegradable synthetic polymers such as poly (adipate co-butylene terephthalate) (PBAT), as well as using reinforcers and compatibilizers. The hydrophilic nature of TPS and its low compatibility make it difficult to mix with PBAT, but acetylated starch can reduce this low compatibility since acetyl groups make the material more hydrophobic. Reactive extrusion is a viable method for producing acetylated starch since it requires fewer reagents and does not cause environmental problems. This study used acetylated starches produced by reactive extrusion with varying acetic anhydride (AC₂O) and catalyst concentrations to develop biodegradable starch-PBAT films. The acetylated starch was analyzed for its rheological, structural, thermal, and morphological properties, while the films were characterized by their mechanical and barrier properties, as well as their morphological, thermal, and structural characteristics. The reactive extrusion method created an effective interaction between starch and reagents, increasing acetylation content and degree of substitution when the AC₂O concentration was higher. Acetylation modified the morphological structure of the starch granules by introducing acetyl groups into their chemical structure, making the starch more soluble and prone to swelling. Acetylation also improved the compatibility of starch and PBAT films. Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis of the films indicated that incorporating acetylated starch and variation in the TPS/PBAT ratio altered the film morphology. Films formulated with acetylated starch and a higher TPS/PBAT ratio exhibited reduced water solubility and swelling capacity without compromising mechanical properties. The production of biodegradable films using acetylated corn starch by reactive extrusion is a promising technique that reduces the use of conventional polymers.

Keywords: Biopolymers. Biodegradable films. Acetylation. Acetic anhydride. Extrusion-reactive.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 3

Figura 3.1 – Estrutura parcial do amido, sendo: a) amilose e b) amilopectina.....	22
Figura 3.2 – Representação de uma cadeia de amido acetilado com um grupo acetil ligado ao carbono C6 de um a cada três anéis de glucose.....	23
Figura 3.3 – Estrutura química do glicerol.....	25
Figura 3.4 – Estrutura química parcial do poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT).....	28

CAPÍTULO 4

Figura 4.1 - Extrusora monorrosca para produção dos amidos acetilados....	34
Figura 4.2 – Amostra de amido modificado obtido via extrusão antes (a) e após (b) moagem e peneiramento.....	34
Figura 4.3 - Extrusora monorrosca para produção dos filmes.....	38
Figura 4.4 – Espaguetes (a), <i>pellets</i> (b) e filme obtidos por extrusão-sopro (c).....	38

CAPÍTULO 5

Figure 5.1 – Sample of modified starch obtained through extrusion before (a) and after (b) grinding and sieving.....	45
Figure 5.2 – SEM images of native starch (N), starch extruded without Ac ₂ O (MS0), and with 15.0 g 100 g ⁻¹ of Ac ₂ O (MS150) at 400x and 1600x magnification.....	49
Figure 5.3 – X-ray diffraction of native (N) and modified starches (MS) with 0.0, 7.5, 10.0, 12.5, and 15.0 g 100g ⁻¹ of Ac ₂ O.....	51
Figure 5.4 – Acetyl content and degree of substitution (DS) of modified starches (MS) with 0.0, 7.5, 10.0, 12.5, and 15.0 g 100 g ⁻¹ of Ac ₂ O.....	52
Figure 5.5 – Infrared spectroscopy of native (N) and modified starches (MS) with 0.0, 7.5, 10.0, 12.5, and 15.0 g 100g ⁻¹ of Ac ₂ O.....	54
Figure 5.6 – Solubility (a) and Swelling power (b) at different temperatures of the native (N) and modified starches (MS) with 0.0, 7.5, 10.0, 12.5, and 15.0 g 100g ⁻¹ of Ac ₂ O.....	56

CAPÍTULO 6

Figure 6.1 – Cylindrical strands (a), <i>pellets</i> (b), and film obtained through blown-extrusion (c).....	65
Figure 6.2 – SEM images of N50, MS50, MS70 and MS70.P20 films at 1600x magnification.....	70
Figure 6.3 – XRD patterns of the films.....	71
Figure 6.4 – Infrared spectroscopy of N50, MS50, MS70 and MS70.P20 films.....	72
Figure 6.5 – TGA curves of starch/PBAT films.....	76
Figure 6.6 – DTG curves of starch/PBAT films.....	77

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 5

Table 5.1 – Concentration of components in the modified starch extruded mixture.....	45
---	----

CAPÍTULO 6

Table 6.1 – Formulation of the biodegradable films.....	64
Table 6.2 – Tensile strength, elongation at break, and Young's modulus of the biodegradable films.....	73
Table 6.3 – Water vapor permeability, swelling degree, and solubility of the films.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AcO₂	-	Anidrido Acético
ANOVA	-	Análise de Variância
ASTM	-	American Standard for Testing and Methods
ATp	-	Amido termoplástico
ATR	-	Refletância Total Atenuada
DR-X	-	Difração de Raios X
DS	-	Grau de Substituição
DTG	-	Derivada Termogravimétrica
FDA	-	Food and Drug Administration
FTIR	-	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
MS	-	Amido modificado
ICR	-	Índice de Cristalinidade Relativa
PBAT	-	Poli(adipato-co-tereftalato de butileno)
PLA	-	Poli(ácido láctico)
PVA	-	Permeabilidade ao vapor de água
PVOH	-	Poli(álcool vinílico)
rpm	-	Rotação por minuto
REX	-	Extrusão Reativa
SP	-	Intumescimento
TPVA	-	Taxa de Permeabilidade ao Vapor D'água
TGA	-	Análise termogravimétrica
UR	-	Umidade relativa
URE	-	Umidade relativa de equilíbrio

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	16
1 INTRODUÇÃO	16
1.1 ESTRUTURAÇÃO DA TESE.....	17
CAPÍTULO 2	19
2 OBJETIVOS.....	19
2.1 OBJETIVO GERAL.....	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
CAPÍTULO 3	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 MATERIAIS PLÁSTICOS E A ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL A PARTIR DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	20
3.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	21
3.2.1 Amido	21
3.2.1.1 <i>Amido Modificado: Acetilação</i>	22
3.3 PLASTIFICANTES	24
3.4 BLENDAS POLIMÉRICAS	26
3.5 POLI (ADIPATO CO-TEREFTALATO DE BUTILENO) – PBAT	27
3.6 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS BIODEG	29
3.6.1 Métodos de produção de filmes poliméricos	29
3.6.2 Caracterização de filmes biodegradáveis.....	30
3.6.2.1 <i>Propriedades físicas</i>	30
3.6.2.2 <i>Propriedades mecânicas</i>	31
3.6.2.3 <i>Propriedades térmicas</i>	31
3.6.2.4 <i>Propriedades estruturais</i>	32

CAPÍTULO 4	33
4 METODOLOGIA	33
4.1 MATERIAL	33
4.2 MÉTODOS	33
4.2.1 Produção de Amidos Acetilados.....	33
4.2.2 Caracterização dos Amidos Acetilados	35
4.2.2.1 <i>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)....</i>	<i>35</i>
4.2.2.2 <i>Microscopia eletrônica de varredura.....</i>	<i>35</i>
4.2.2.3 <i>Difração de Raio X</i>	<i>35</i>
4.2.2.4 <i>Grau de Substituição</i>	<i>36</i>
4.2.2.5 <i>Intumescimento e solubilidade</i>	<i>36</i>
4.2.3 Produção dos Filmes.....	37
4.2.4 Caracterização dos Filmes	39
4.2.4.1 <i>Espessura</i>	<i>39</i>
4.2.4.2 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	<i>39</i>
4.2.4.3 <i>Permeabilidade ao vapor de água (PVA)</i>	<i>39</i>
4.2.4.4 <i>Propriedades mecânicas</i>	<i>40</i>
4.2.4.5 <i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com refletância total atenuada (FT-IR-ATR)</i>	<i>40</i>
4.2.4.6 <i>Análise termogravimétrica (TGA/DTGA)</i>	<i>41</i>
4.2.4.7 <i>Difração de Raios X.....</i>	<i>41</i>
4.2.5 Análise Estatística	41
 CAPÍTULO 5	 42
5 PRODUCTION OF LOW ACETYLATION DEGREE CORN STARCH BY REACTIVE EXTRUSION.....	42
5.1 INTRODUCTION.....	42
5.2 EXPERIMENTAL.....	44
5.2.1 Material.....	44

5.2.2	Preparation of Modified Corn Starch Samples By Reactive Extrusion.....	44
5.2.3	Scanning Electron Microscopy (SEM)	46
5.2.4	X-Ray Diffraction (XRD)	46
5.2.5	Acetyl Content and Degree of Substitution (DS)	46
5.2.6	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).....	47
5.2.7	Swelling Power and Solubility	47
5.2.8	Statistical Analyses.....	48
5.3	RESULTS AND DISCUSSION	48
5.3.1	Scanning Electron Microscopy (SEM)	48
5.3.2	Crystallinity	50
5.3.3	Acetyl Content and Degree of Substitution.....	51
5.3.4	FTIR	53
5.3.5	Swelling Power and Solubility.....	54
5.4	CONCLUSION.....	57
	REFERENCES.....	57
	CAPÍTULO 6	61
6	EFFECT OF ACETYLATED STARCH/POLYESTER RATIO AND PLASTICIZER CONTENT ON THE PROPERTIES OF BIODEGRADABLE FILMS PRODUCED BY BLOWN EXTRUSION	61
6.1	INTRODUCTION.....	61
6.2	EXPERIMENTAL.....	63
6.2.1	Material.....	63
6.2.2	Acetylated Starch Production	63
6.2.3	Biodegradable Films Production.....	63
6.2.4	Scanning Electron Microscopy (SEM)	65
6.2.5	Water Vapor Permeability (WVP)	65
6.2.6	Swelling Degree and Solubility	66
6.2.7	X-Ray Diffraction (XRD)	67

6.2.8	Mechanical Properties	67
6.2.9	Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR).....	67
6.2.10	Thermogravimetric Analyses (TGA/DTGA)	67
6.2.11	Statistical Analyses.....	68
6.3	RESULTS AND DISCUSSION	68
6.3.1	Microstructure.....	68
6.3.2	Crystallinity	71
6.3.3	Infrared spectroscopy of the biodegradable films	72
6.3.4	Mechanical properties of the biodegradable films.....	73
6.3.5	Water vapor permeability, swelling degree, and solubility of the biodegradable films	74
6.3.6	Termogravimetric analysis (TGA/DTG)	75
6.4	CONCLUSION	77
	REFERENCES	78
	CAPÍTULO 7	81
	7 CONCLUSÕES GERAIS	81
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

O consumo crescente de polímeros sintéticos para produção de materiais plásticos gera preocupações quanto ao impacto ambiental relacionado ao acúmulo e descarte inadequado de lixo (MIKKONEN; TENKANEN, 2012). Uma alternativa para abordar esses problemas ambientais é o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis a fim de substituir os materiais convencionais. São exemplos de biopolímeros, o poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT), poli (ácido láctico) (PLA) e o poli (vinil álcool) (PVOH). Entre esses polímeros biodegradáveis, o PBAT é um dos candidatos mais promissores devido à sua flexibilidade, resistência à tração e maior alongamento na ruptura do que a maioria dos poliésteres biodegradáveis, como, por exemplo, o poli (ácido láctico) (BORDES; POLLET; AVÉROUS, 2009).

O PBAT é um plástico desenvolvido para aplicação em filmes e embalagens produzidas, principalmente, por extrusão e degrada em poucas semanas com o auxílio de enzimas de ocorrência natural (YU; LI, 2014). Entretanto, o custo relativamente elevado do PBAT limita sua aplicação no uso diário. A mistura de PBAT com polímeros biodegradáveis de baixo custo pode aliviar esses problemas. O amido é um material biodegradável promissor devido ao seu baixo custo, abundância e ser proveniente de fonte renovável (OGUNSONA; OJOGBO; MEKONNEN, 2018). O alto grau de cristalinidade do amido nativo é o principal obstáculo em seu processamento térmico devido a não ocorrência de transição de fase antes da sua degradação. Essa característica pode ser contornada com a utilização de um agente plastificante, que melhora a processabilidade do material (ORFORD; PARKER; RING; SMITH, 1989; BASIAK; LENART; DEBEAUFORT, 2018). Enquanto isso, suas características hidrofílicas e baixa compatibilidade limitam sua aplicação em misturas com PBAT (GARCIA et al., 2011; OLIVATO et al., 2012).

A baixa compatibilidade entre as fases poliméricas de amido e PBAT se dá em razão da diferença de polaridade entre as cadeias de amido (hidrofílico) e PBAT (hidrofóbico) (GARCIA et al., 2011; OLIVATO et al., 2012; GARCIA et al., 2014). O emprego de amido acetilado à formulação poderia diminuir a incompatibilidade entre cadeias, uma vez que a presença de grupos acetil nas cadeias de amido confere um caráter hidrofóbico ao material, como reportado por López et al. (2008), que observou

um decréscimo na permeabilidade ao vapor de água de filmes a base de amido com utilização de amido acetilado devido ao caráter hidrofóbico do substituinte.

Entretanto, o método convencional de produção de amido acetilado requer grande quantidade de reagentes para que ocorra a acetilação, além da necessidade de neutralização da mistura, gerando efluentes e possivelmente causando danos ambientais (LI et al., 2019). Dessa forma, explorar métodos para reduzir a quantidade de resíduos e aumentar a produção é uma alternativa a ser explorada, tendo a extrusão como uma opção viável de produção (SINGH; DARTOIS; KAUR, 2010; DUPUIS; LIU; YADA, 2014).

A extrusão reativa (REX) é um método simples para realizar modificações químicas em polímeros sintéticos e naturais. A REX apresenta várias vantagens significativas, como uma boa capacidade de mistura, transferência de calor mais eficiente em comparação com os processos convencionais de soluções aquosas e a necessidade apenas de pequenas quantidades de plastificante adicionado. Nos processos modificação química através da extrusão é possível utilizar variadas concentrações de reagentes e acelerar a cinética do processo ajustando a velocidade de processamento e a temperatura (MILOTSKYI et al., 2018).

O anidrido acético tem sido o reagente mais frequentemente aplicado na acetilação (AYUCITRA, 2012; SÁNCHEZ-RIVERA et al., 2013; SCHMIDT et al., 2019). Pode-se alcançar graus de substituição diferentes, alterando os teores de reagente de acetilação ou pelo uso de diferentes quantidades e tipos de catalisadores. Já foram empregados como catalisadores, o ácido sulfúrico (XIA et al., 2011; ZHANG et al., 2012), iodo (DIOP et al., 2011; SÁNCHEZ-RIVERA et al., 2013), hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e hidróxido de cálcio (WANG; WANG, 2002), acetato de sódio (MULJANA et al., 2010), carbonato de potássio (BUSHRA et al., 2013), entre outros. Com esse panorama, espera-se que a produção de amidos acetilados com diferentes graus de substituição, possa ser uma alternativa interessante para se obter um material que seja adequado para aplicação em filmes biodegradáveis a base de amido e PBAT.

1.1 ESTRUTURAÇÃO DA TESE

Este trabalho foi organizado em capítulos da seguinte maneira:

Capítulo 1: Introdução e Estruturação da Tese

Capítulo 2: Objetivo Geral e Objetivos Específicos

Capítulo 3: Revisão Bibliográfica

Capítulo 4: Metodologia

Capítulo 5: Artigo – Production of Low Acetylation Degree Corn Starch By Reactive Extrusion

Capítulo 6: Artigo – Acetylated Starch In Biodegradable Film Production Via Extrusion: Effects of Thermoplastic Starch/Polyester Ratio and Plasticizer Content

Capítulo 7: Conclusões Gerais e Referências Bibliográficas

Os Capítulos de 5 e 6 apresentam os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho e estão escritos na forma de artigos científicos.

CAPÍTULO 2

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir amidos acetilados pelo processo de extrusão reativa com diferentes graus de substituição e avaliar suas propriedades. Desenvolver filmes biodegradáveis de amido acetilado e PBAT produzidos por extrusão e avaliar as características mecânicas, microestruturais e de interação com a água dos materiais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o efeito das diferentes concentrações de anidrido acético (AcO_2) e de catalisador na obtenção de amido acetilado por extrusão-reativa;
- Selecionar dentre os amidos modificados os que apresentam características mais adequadas para aplicação na produção de filmes biodegradáveis a base de amido/PBAT;
- Estudar o efeito da incorporação de amido acetilado em blendas de amido/PBAT por meio de imagens de microscopia eletrônica, testes de resistência mecânica, infravermelho, além de análises de permeabilidade e interação com a água.

CAPÍTULO 3

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATERIAIS PLÁSTICOS E A ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL A PARTIR DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Devido às propriedades como leveza, baixo custo e facilidade de processamento, os materiais plásticos convencionais são amplamente utilizados na produção e conservação de alimentos. No entanto, por serem produzidos a partir de polímeros derivados de fontes não renováveis e pelo aumento das preocupações com o meio ambiente, os plásticos sintetizados quimicamente não biodegradáveis estão em conflito com as necessidades de desenvolvimento sustentável (MIKKONEN & TENKANEN, 2012; LAMBERT & WAGNER, 2017).

A produção e aplicações de materiais sintéticos convencionais em embalagens de alimentos cresceram rapidamente nas últimas décadas, resultando um grande acúmulo de lixo, isso porque estes materiais são altamente resistentes à degradação (MUSCAT et al., 2012; VASILE, 2018).

Nos dias atuais, para lidar com os problemas citados, há uma crescente demanda por materiais ecologicamente corretos, sustentáveis, biodegradáveis e biocompatíveis, abrindo novos campos de pesquisa focados em materiais a base de matérias-primas naturais e sintéticas biodegradáveis. Dentre os polímeros biodegradáveis naturais de interesse comercial para produção de materiais biodegradáveis, destacam-se as proteínas, como a gelatina (GUO et al., 2014; AL-HASSAN; NORZIAH, 2017), o colágeno (ANDONEGI et al., 2020), o glúten (OLIVER; MEINDERS, 2011) e a proteína de soja (GONZÁLEZ; IGARZABAL, 2013), bem como os polissacarídeos, como o amido (REDDY; YANG, 2010; GARCIA et al., 2014; AL-HASSAN; NORZIAH, 2017), gomas (MELO et al., 2011; BALASUBRAMANIAN; KIM; LEE, 2018) e a celulose (CAZÓN; VÁZQUEZ; VELAZQUEZ, 2018), sendo o amido o mais promissor, devido à combinação de disponibilidade e baixo custo.

Contudo, o caráter hidrofílico do material a base de amido, prejudica principalmente as propriedades de barreira ao vapor de água. Para superar esta desvantagem, o amido termoplástico (ATp) pode ser misturado com polímeros

sintéticos biodegradáveis, como o poli (vinil álcool) (PVOH) (SHI et al., 2008), o poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) (GARCIA et al., 2018; GARALDE et al., 2019) e o poli (ácido láctico) (PLA) (REN et al, 2009; MÜLLER et al., 2016). Estes polímeros têm sido largamente utilizados em misturas com polímeros naturais conferindo melhores propriedades mecânicas e de barreira aos materiais biodegradáveis produzidos.

3.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

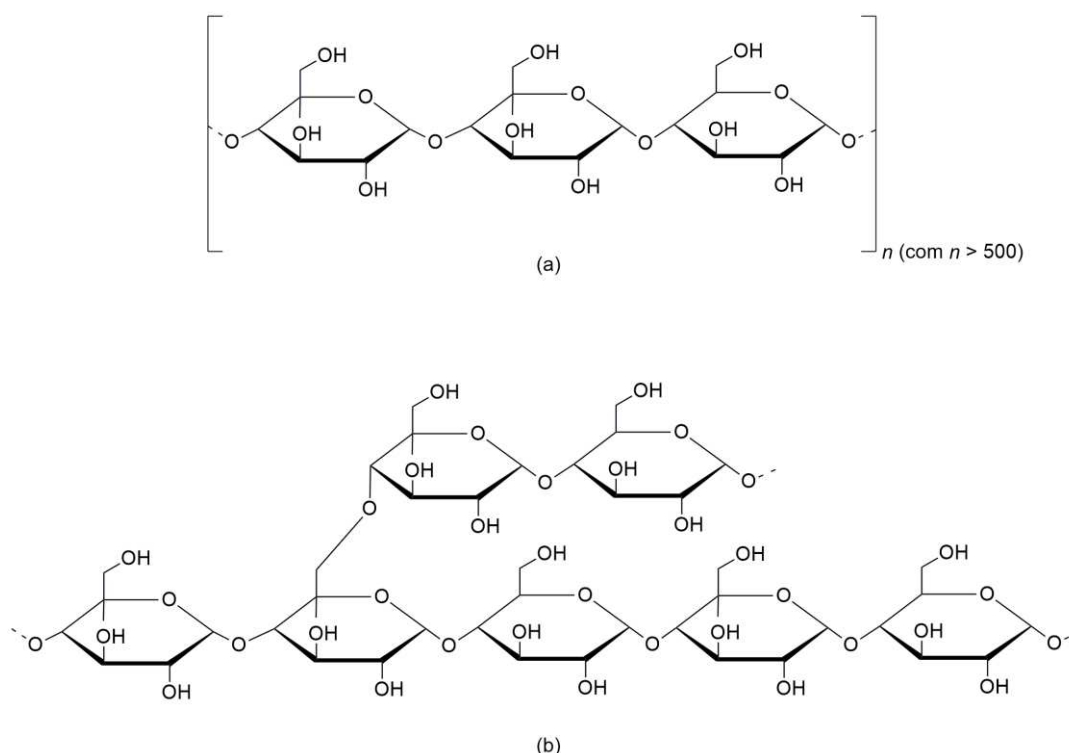
Os polímeros que são biodegradáveis possuem a capacidade inerente de sofrer decomposição natural por microrganismos encontrados no meio ambiente. Esses tipos de polímeros podem ser derivados de fontes renováveis e sustentáveis, como o amido, ou criados por meio de alterações químicas de polímeros sintéticos convencionais, como o PBAT.

3.2.1 Amido

O amido é um polissacarídeo de origem vegetal, fonte de energia nas células, e as maiores fontes comerciais são provenientes de cereais, como milho, arroz e trigo, e de raízes e tubérculos, como a mandioca e a batata (KHLESTKIN; PELTEK; KOLCHANOV, 2018; OGUNSONA; OJOGBO; MEKONNEN, 2018). Trata-se de um homopolissacarídeo de glucose que, na natureza, apresenta seus componentes moleculares estruturados na forma de grânulos semicristalinos, que podem variar em tamanho e forma conforme a fonte (ZHU, 2015). O amido é composto por duas estruturas de grande massa molecular, a amilose (**Figura 3.1a**) e a amilopectina (**Figura 3.1b**). A amilose consiste em cadeias longas, essencialmente lineares, formadas por unidades de D-glucose unidas por ligações glicosídicas α -1,4 e apresentam conformação de hélice simples ou dupla, com a rotação ocorrendo na ligação glicosídica. A amilopectina possui uma estrutura ramificada, com ligações glicosídicas α -1,4 na cadeia principal e α -1,6, nos pontos de ramificação, em proporções em torno de 95 e 5%, respectivamente. Conforme a fonte botânica e o processo de extração do amido, a massa molecular da amilose pode variar de 10^5 a 10^6 g mol⁻¹, enquanto o da amilopectina gira em torno de 10^8 g mol⁻¹ (ZOBEL, 1988; CHIVRAC; POLLET; AVÉROUS, 2009; LEHNINGER; NELSON; COX, 2011;

OGUNSONA; OJOGBO; MEKONNEN, 2018). Os grânulos de amido consistem em uma estrutura alternada, com áreas cristalinas e amorfas. As áreas amorfas são constituídas pelas cadeias de amilose e pelos pontos de ramificação da amilopectina. Já as áreas cristalinas são compostas, principalmente, pelas cadeias laterais de amilopectina (CHIVRAC; POLLET; AVÉROUS, 2009).

Figura 3.1 - Estrutura parcial do amido, sendo: a) amilose e b) amilopectina.



Fonte: Próprio autor.

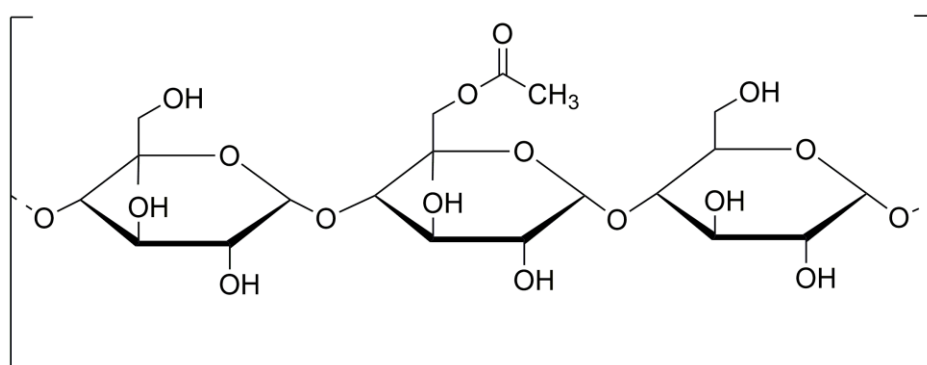
3.2.1.1 Amido Modificado: Acetilação

Os amidos são modificados por métodos físicos, químicos e enzimáticos para melhorar propriedades funcionais desejáveis. Um dos métodos químicos de modificação de amido é a acetilação.

A acetilação do amido é uma modificação química conhecida há mais de um século e a primeira patente de método é de 1904, que utilizava ácido acético glacial em solução de amido sob aquecimento para obtenção do material modificado (CROSS; TRAQUAIR, 1904). No amido acetilado, parte dos grupos hidroxila dos monômeros de glicose são convertidos em grupos acetila (**Figura 3.2**). Os amidos

com baixo teor de grupos acetil, com um grau de substituição (DS) de 0,01 a 0,2, ainda são de interesse comercial. Seu uso é baseado em propriedades com relação à formação de filme, adesividade, espessamento, estabilização e textura (GOLACHOWSKI et al., 2014).

Figura 3.2 - Representação de uma cadeia de amido acetilado com um grupo acetil ligado ao carbono C6 de um a cada três anéis de glucose.



Fonte: Próprio autor.

As propriedades do amido acetilado preparado dependem do tipo de amido usado para acetilação. O grau de substituição (DS) e as propriedades físico-químicas são determinadas pelo reagente, sua quantidade em relação ao amido, meio de reação (aquoso ou anidro), valor de pH, temperatura e duração da reação, bem como pelo uso de catalisadores e outros tratamentos que afetam o curso da reação, como alta pressão (GOLACHOWSKI et al., 2014).

Os amidos acetilados produzidos no meio aquoso são os mais comuns, sendo caracterizados por um grau de substituição menor que 1, geralmente em torno de 0,2 (GOLACHOWSKI et al., 2014). O FDA (Food and Drug Administration), estabelece um limite de até 2,5% de grupos acetil em amido para uso em alimentos para consumo humano, ou seja, um DS de aproximadamente 0,1 (FDA, 2019).

A maioria dos autores trabalhou com amido acetilado seguindo os métodos descritos por Würzburg (1964), Wang & Wang (2002) dentre outros autores. O amido é disperso em água e uma vez que o pH da mistura é ajustado para 8-9, é adicionado anidrido acético à solução. Posteriormente, a mistura é acidificada para pH 4,5 e o amido modificado é separado da mistura de reação, lavado com água (ou com solventes orgânicos) e seco.

As diferenças no grau de substituição do amido acetilado são alcançadas usando várias quantidades de ácido acético em relação à massa do amido. Nuñez-Santiago et al. (2010) chegou a 61,5 g de anidrido acético por 100 g de amido. As dependências do grau de substituição do amido de milho e a eficácia da reação de acetilação quanto a concentração de amido na mistura, pH da reação, temperatura e do tempo reação foram investigadas por Han et al. (2012).

Entretanto, esse método convencional requer grande quantidade de reagentes para que ocorra a acetilação e neutralização ácida da mistura, gerando efluentes e possivelmente causando danos ambientais (LI et al., 2019). Portanto, para reduzir a quantidade de resíduos e aumentar a produção, a modificação por métodos físicos é uma alternativa atraente e radiação, micro-ondas e extrusão podem produzir amido acetilado com características desejáveis (SINGH; DARTOIS; KAUR, 2010; DUPUIS; LIU; YADA, 2014).

No meio anidro, é possível produzir amido acetilado com um grau de substituição de até 2,9. A reação é realizada com amido seco dissolvido em solventes orgânicos (GOLACHOWSKI et al., 2014). Ao minimizar a quantidade de reagentes utilizados, há uma diminuição correspondente na quantidade de subprodutos e resíduos gerados durante o processo. Isso resulta em menos material a ser tratado e descartado, reduzindo os custos e os impactos ambientais associados ao tratamento de resíduos químicos.

O anidrido acético tem sido o reagente mais frequentemente aplicado na acetilação realizada por meio anidro, porém, também já foram utilizados o acetato de vinila (BUSHRA et al., 2013) e o ácido cloroacético (KUMORO et al., 2010). Pode-se alcançar um grau de substituição diferente alterando os teores de reagente ou pelo uso de diferentes quantidades e tipos de catalisadores, como por exemplo, o ácido sulfúrico (XIA et al., 2011; ZHANG et al., 2012), iodo (DIOP et al., 2011; SÁNCHEZ-RIVERA et al., 2013) e diferentes sais, como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e hidróxido de cálcio (WANG; WANG, 2002), acetato de sódio (MULJANA et al., 2010) e carbonato de potássio (BUSHRA et al., 2013).

3.3 PLASTIFICANTES

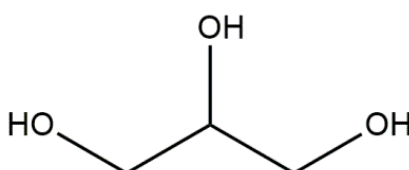
Materiais produzidos exclusivamente de amido não apresentam características mecânicas desejáveis para a maioria das aplicações práticas, sendo

rígidos e frágeis, sendo assim, é necessária a utilização de um agente plastificante juntamente com o amido, a fim de se obter um material termoplástico (CHIVRAC; POLLET; AVÉROUS, 2009; KHLESTKIN; PELTEK; KOLCHANOV, 2018). Os plastificantes, na sua maioria, são moléculas pequenas, que apresentam compatibilidade com uma grande variedade de polímeros. É esperado que a incorporação de plastificante, em materiais a base de amido, reduza a rigidez, tensão, dureza do material e, ao mesmo tempo, aumente a flexibilidade e alongamento na ruptura, apresentando, assim, boas propriedades de manuseabilidade, dadas pela redução das interações de hidrogênio entre as cadeias do polímero (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993; MALI et al., 2006, CHIVRAC; POLLET; AVÉROUS, 2009). Os plastificantes mais comumente utilizados para o amido pertencem à família dos polióis, como glicerol, etilenoglicol e sorbitol (MALI et al., 2004; NING et al., 2007; CHIVRAC; POLLET; AVÉROUS, 2009, KHLESTKIN; PELTEK; KOLCHANOV, 2018).

Muscat et al. (2012) investigaram o efeito de xilitol e glicerol em filmes de amido, produzidos por casting, e observaram que os materiais produzidos com glicerol apresentaram maior maleabilidade e flexibilidade, se comparados aos plastificados com xilitol. Reddy e Yang (2010) e Da Róz et al. (2016) também utilizaram glicerol como plastificante para produzir filmes a base de amido, pelos processos de casting e extrusão, respectivamente, e obtiveram materiais com boa processabilidade.

O glicerol (**Figura 3.3**), $C_3H_8O_3$ ($92,09 \text{ g mol}^{-1}$), é um composto orgânico e pode atuar como plastificante em materiais biodegradáveis produzidos a partir de outros polímeros, que não somente o amido. É líquido à temperatura ambiente, higroscópico, incolor e viscoso, encontrado em óleos e gorduras naturais e, também, é subproduto da fabricação de propileno e biodiesel (CHIU, 2006; MONTEIRO et al., 2018).

Figura 3.3 - Estrutura química do glicerol.



Fonte: Próprio autor.

Devido à sua compatibilidade com as cadeias de amido, mobilidade molecular e, conseqüentemente, aumento da flexibilidade do material em que é empregado, o glicerol é o plastificante mais estudado na produção de materiais biodegradáveis a base de amido.

Para produzir o amido termoplástico (ATp), a estrutura semicristalina do grânulo deve ser destruída. Quando submetido à pressão, cisalhamento e/ou temperaturas nas faixas de 90-180 °C e na presença de plastificante, o amido transforma-se em um material fundido, denominado amido termoplástico (ATp) ou amido plastificado (CORRADINI et al., 2005; CHIVRAC; POLLET; AVÉROUS, 2009).

3.4 BLENDS POLIMÉRICAS

A utilização de blends poliméricas na obtenção de materiais plásticos é comum devido a facilidade de se obter diferentes propriedades quando misturados diferentes materiais em proporções variadas. Quando se trata da elaboração de filmes biodegradáveis, foi observado que a combinação de poliésteres biodegradáveis com amido termoplástico (ATp) pode melhorar as propriedades mecânicas e de resistência à água desses materiais.

Há diversos estudos que investigaram os potenciais benefícios da mistura de PBAT com ATp para produção de materiais plásticos biodegradáveis e sustentáveis.

Garcia et al. (2018) estudou a produção de blends de amido e PBAT com ácido itacônico como agente compatibilizante e hipofosfito de sódio como catalisador, por extrusão reativa. A compatibilização do amido termoplástico (ATp) devido a formação de ligações cruzadas mostrou-se eficaz no melhoramento de propriedades mecânicas e de barreira dos filmes. Os autores atribuem a formação de uma estrutura mais coesa e compacta a melhor compatibilidade entre ATp e PBAT, resultando no aumento da resistência à tração e do alongamento, e a diminuição da permeabilidade ao vapor de água.

Garalde et al. (2019) estudaram os efeitos da mistura de ATp com diferentes proporções de poli (adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) sobre as propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas dos filmes produzidos. O aumento da razão ATp:PBAT inicialmente levou a uma melhor dispersão do ATp, evidenciado através de análise de microscopia eletrônica de varredura, no entanto, diminuiu a resistência à tração, o módulo e o alongamento dos filmes.

Olivato et al. (2017) avaliaram o efeito da incorporação de diferentes teores de nanoargila em matriz a base de ATp e PBAT a fim de melhorar propriedades mecânicas, térmicas e de barreira dos materiais. Os autores destacam a melhora do comportamento dinâmico-mecânico dos materiais obtidos com a associação da nanoargila, além da diminuição da capacidade de adsorção de água, indicando melhor interação intermolecular entre fases.

Zhai et al. (2020) produziram filmes com diferentes teores de amido modificado e PBAT por extrusão. A análise dinâmico-mecânica indicou que a compatibilidade entre amido e PBAT melhorou com maior teor de PBAT (50% m/m comparado com 10% m/m). A mistura com PBAT aumentou a resistência e a flexibilidade dos filmes. Os materiais formulados com 50% (m/m) de PBAT atingiram resistência à tração máxima de 7,4 MPa e alongamento na ruptura de 614%. Além disso, a adição de PBAT melhorou as propriedades de barreira ao vapor de água e a hidrofobicidade dos filmes.

É importante destacar que, embora a mistura de ATp e PBAT seja largamente estudada e já tenha apresentado resultados promissores, ainda é necessário o aprimoramento das formulações e da tecnologia para tornar a produção desses materiais mais atrativa tanto do ponto de vista das propriedades quanto na questão econômica.

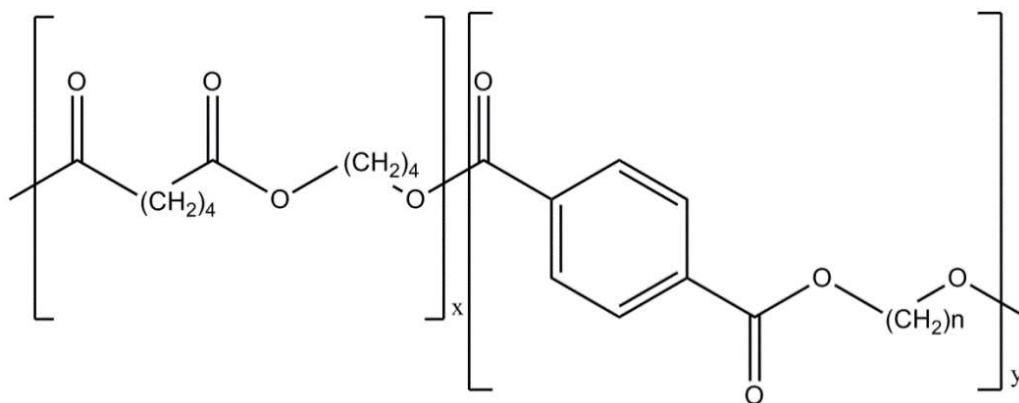
3.5 POLI (ADIPATO CO-TEREFTALATO DE BUTILENO) – PBAT

A natureza hidrofílica do glicerol, empregado para melhorar as propriedades mecânicas e processabilidade dos materiais a base de amido (SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007; SELIGRA et al., 2016), torna o amido termoplástico (ATp) mais hidrofílico que materiais de amido sem plastificante. Para produção de um material mais hidrofóbico, polímeros sintéticos biodegradáveis de natureza essencialmente hidrofóbica podem ser adicionados ao ATp formando blendas poliméricas (REN et al., 2009; FARIA; VERCELHEZE; MALI, 2012; GARCIA et al., 2014; OLIVATO et al., 2017; GARCIA et al, 2018).

O poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) (**Figura 3.4**), um copoliéster flexível biodegradável, tem se mostrado um polímero interessante quanto as propriedades térmicas e mecânicas em blendas a base de amido (REN et al., 2009;

OLIVATO et al., 2012; GARCIA et al., 2014; OLIVATO et al., 2017; GARCIA et al., 2018).

Figura 3.4 - Estrutura química parcial do poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT)



Fonte: Próprio autor. Adaptado de AVÉROUS (2004).

No processamento de blendas contendo amido e PBAT, empregando-se o processo de extrusão, já foi constatado que, simultaneamente ao aumento da concentração de PBAT, são observadas melhorias significativas na processabilidade e nas propriedades mecânicas e de barreira dos filmes (REN et al., 2009).

Entretanto, a compatibilidade moderada entre o PBAT e o amido limita o grau de incremento das propriedades mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água que se consegue alcançar. Essa compatibilidade moderada entre as fases poliméricas de amido e PBAT se dá em razão da diferença de polaridade entre as cadeias de amido (hidrofílico) e PBAT (hidrofóbico) (GARCIA et al., 2010; OLIVATO et al., 2012; GARCIA et al., 2014), sendo característica de misturas de polímeros com separação em duas ou mais fases. Em tese, o emprego de amido acetilado à formulação poderia melhorar a compatibilidade entre cadeias, uma vez que a presença de grupos acetil nas cadeias de amido confere um caráter mais hidrofóbico ao material.

3.6 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS

3.6.1 Métodos de produção de filmes poliméricos

Materiais biodegradáveis podem ser produzidos por diversos métodos, dentre eles, o *casting*, que é muito utilizado em escala laboratorial (BUENO et al., 2013; AL-HASSAN; NORZIAH, 2017), e a extrusão, injeção, moldagem e termoprensagem, que são utilizados em escala piloto e industrial (THIRÉ; RIBEIRO; ANDRADE, 2006; OLIVATO et al., 2012; MARTINS; SANTANA, 2016).

A produção de materiais plásticos por extrusão é um método altamente difundido, devido à rapidez e eficiência do processo. Esse processo ocorre utilizando tanto energia térmica como mecânica, de forma que o material plástico é submetido a pressão, forças de cisalhamento e calor até que ocorra a sua fusão e as modificações físicas ou químicas desejadas (WOLF, 2010; SELIGRA et al., 2016).

Durante o processo de extrusão, que ocorre sob altas temperaturas (90-150 °C) e cisalhamento, há a quebra dos grânulos de amido e a desestruturação e plastificação do amido, resultando na formação de um material termoplástico (AVÉROUS; POLLET, 2014). Devido à baixa quantidade de água no sistema, ao produzir materiais de amido/glicerol, alguns autores relatam que não ocorre a gelatinização do amido, mas sim um fenômeno de fusão, embora existam opiniões divergentes sobre esse ponto. Pesquisas conduzidas por Chen et al. (2007) e Xie et al. (2008), utilizando diferentes técnicas analíticas, demonstraram que a gelatinização do amido ocorre em condições de baixa umidade e sob cisalhamento, semelhantes às empregadas na extrusão.

Conforme observado por Xie et al. (2006), as extrusoras podem ser consideradas reatores químicos, uma vez que proporcionam as condições necessárias de temperatura, cisalhamento e pressão para a compatibilização de blendas poliméricas. O processo de reticulação por meio de reações químicas durante a extrusão é conhecido como extrusão reativa (CHANG; LII, 1992).

A extrusão reativa (REX) é um método simples para modificar polímeros oferecendo vantagens significativas, incluindo a capacidade de misturar diferentes materiais plásticos, transferir calor de forma mais eficiente em comparação com processos tradicionais que exigem diluição e a necessidade de apenas pequenas quantidades de agente plastificante. Sob condições de REX, é possível modificar

polímeros em condições mais amigáveis ecologicamente, uma vez que esse método faz uso de menores quantidades de reagentes (MILOTSKYI et al., 2018).

3.6.2 Caracterização de filmes biodegradáveis

Filmes a base de amido possuem um conjunto de propriedades que os tornam uma alternativa promissora aos filmes plásticos convencionais. Embora possam não ser adequados para todas as aplicações devido a certas limitações, pesquisas tem colaborado proporcionando melhoras significativas nas propriedades desse materiais (SURIYATEM; AURAS; RACHTANAPUN, 2018; PATIL et al., 2021; SORNSUMDAENG; SEEHARAJ; PRACHAYAWARAKORN, 2021).

Propriedades físicas, mecânicas, estruturais e térmicas são avaliadas na maior parte da literatura no que diz respeito a filmes biodegradáveis a base de amido.

3.6.2.1 *Propriedades físicas*

Espessura, teor de umidade, solubilidade, intumescimento e propriedades de barreira estão fortemente ligadas ao desempenho do material conforme sua aplicação.

A espessura do filme tem uma importância significativa no que se refere à resistência mecânica, transmissão de luz e permeabilidade ao vapor de água, sendo crucial para determinar a vida útil dos alimentos embalados (ROY et al., 2020; FADEYIBI; OSUNDE, 2021). A espessura dos filmes de amido pode ser afetada por diversos fatores durante o processo de extrusão-sopro, como por exemplo razão de sopro, vazão mássica, vazão de entrada e saída de ar do balão, entre outras (CHAI, 2023). Além disso, é possível trabalhar com variação de espessura sem que haja perda de resistência ou alterações nas propriedades de barreira através da incorporação de aditivos, agentes reforçadores, compatibilizantes e variando as proporções dos materiais que fazem parte da blenda polimérica (GARCIA et al. 2014; OLIVATO et al., 2017; GARCIA et al, 2018; GAO et al., 2021).

O teor de umidade é uma propriedade fundamental em materiais biodegradáveis a base de amido, representando o espaço disponível para moléculas de água dentro da estrutura do filme. Maiores valores de umidade são atribuídos às fortes interações entre os grupos hidroxila hidrofílicos presentes na estrutura do amido e as moléculas de água (COLUSSI et al., 2017). No entanto, pesquisas relatam que a

umidade de blendas de amido/PBAT pode ser reduzida aumentando a compatibilidade entre as fases da blenda (DASTIDAR; NETRAVALI, 2012; GARCIA et al. 2014; GARCIA et al, 2018).

A solubilidade em água e intumescimento dos filmes serve como um indicador crucial do grau de interação entre os componentes das blendas poliméricas, refletindo sua resistência à água. O aumento da resistência à água resulta em solubilidade reduzida e vice-versa (DASTIDAR; NETRAVALI, 2012). Em certos estudos, filmes com baixa solubilidade são vantajosos para fins de armazenamento, enquanto a maior solubilidade em água em filmes contribui para aumentar a biodegradabilidade (OLUWASINA et al., 2019).

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) indica a capacidade de penetração de umidade através dos filmes, estando relacionada à afinidade do material pela água, à espessura do filme e as propriedades estruturais da matriz polimérica. Dessa forma, estudar a taxa de permeabilidade em filmes pode resultar em melhor compreensão em relação ao tempo de armazenamento dos alimentos embalados.

3.6.2.2 *Propriedades mecânicas*

A resistência mecânica é uma característica crucial das embalagens de alimentos, garantindo que a embalagem possa preservar a qualidade do alimento, envolvendo-o integralmente e suportando condições ambientais que possam agredir o conteúdo da embalagem. Resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade (módulo de Young) são os parâmetros comumente usados para expressar as propriedades mecânicas de filmes. Substâncias incorporadas, como agentes reforçadores e compatibilizantes podem influenciar essas propriedades resultando em filmes biodegradáveis mais atrativos (DASTIDAR; NETRAVALI, 2012; GARCIA et al. 2014; GARCIA et al, 2018).

3.6.2.3 *Propriedades térmicas*

Análises de estabilidade térmica de filmes de amido está atrelada as condições ideais de processamento dos materiais. As embalagens de alimentos devem tolerar uma atmosfera úmida e altas temperaturas durante o processamento, sendo assim, é fundamental investigar o comportamento de estabilidade térmica

através das curvas TGA e DTG. A TGA demonstra o comportamento de degradação térmica dos filmes, enquanto as curvas DTG mostram a temperatura máxima na qual os filmes se decompõem.

A proporção dos materiais que constituem a blenda polimérica e a adição de compostos que impactam na estrutura do filme afetam as propriedades térmicas dos materiais, sendo possíveis recursos para melhorar a estabilidade térmica da embalagem (SHAIKH et al., 2019; GAO et al., 2021).

3.6.2.4 *Propriedades estruturais*

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) colabora na compreensão das interações moleculares de filmes biodegradáveis de amido. O uso de FTIR na caracterização de filmes de amido oferece informações valiosas sobre a estrutura molecular, as interações químicas e as propriedades dos filmes, auxiliando na compreensão das propriedades dos materiais e na otimização de sua formulação para atender às necessidades específicas.

Além disso, a técnica permite identificar a ocorrência de ligações e interações químicas entre componentes da mistura, sendo vastamente utilizada em trabalhos que tem como objetivo melhorar a compatibilidade entre fases em uma blenda (GARCIA et al., 2014; AL-HASSAN; NORZIAH, 2017; GARCIA et al., 2018; CHEN et al., 2019).

CAPÍTULO 4

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAL

Amidos acetilados foram obtidos utilizando amido de milho nativo (Apti, Brasil), anidrido acético (AcO₂) (Dinâmica, Brasil) como reagente na reação e hidróxido de sódio PA (Synth, Brasil) como catalisador.

Para a produção dos materiais biodegradáveis por extrusão termoplástica, foram empregados: amido de milho (Apti, Brasil), amido de milho acetilado produzido conforme item 4.2.1, poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT – BASF, Alemanha) e glicerol grau técnico (Dinâmica, Brasil) como plastificante.

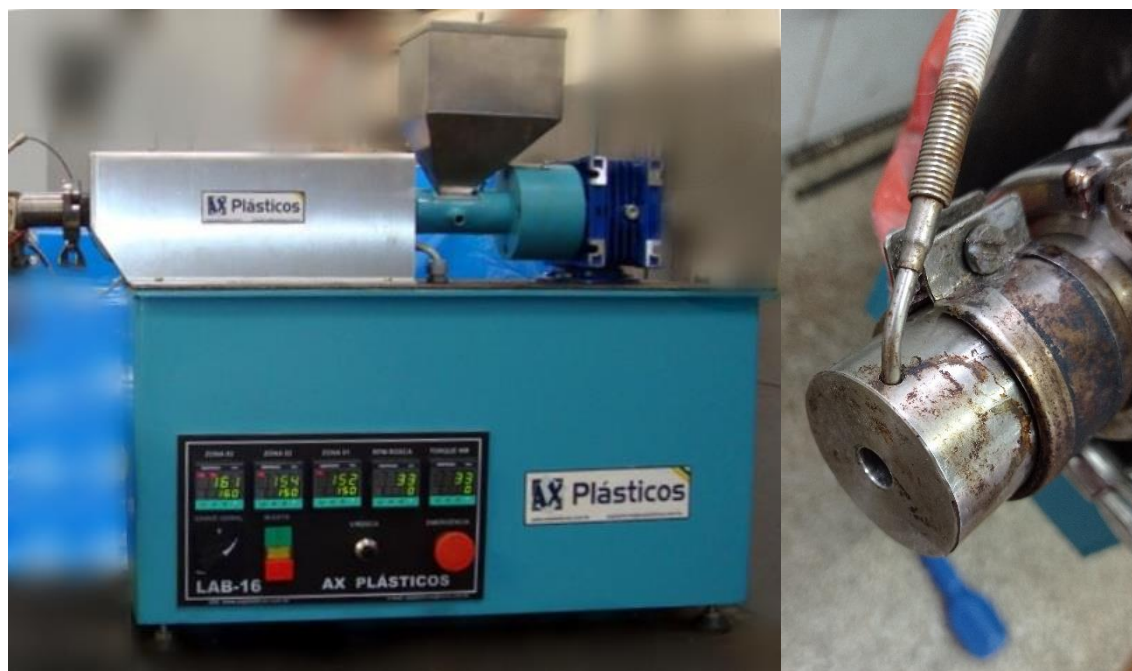
4.2 MÉTODOS

4.2.1 Produção de Amidos Acetilados

Para obtenção dos amidos acetilados foi utilizada uma extrusora de laboratório monorroscas (modelo AX16:40, AX-Plásticos, Brasil) (**Figura 4.1**), com rosca de diâmetro $D = 16$ mm e comprimento $L = 40D$, equipada com quatro zonas de aquecimento. O amido e os reagentes de modificação química foram misturados manualmente na seguinte ordem: 1) água destilada (para ajuste da umidade), 2) catalisador e, 3) anidrido acético. Após misturados, os materiais foram acondicionados em sacos de polipropileno hermeticamente fechados e armazenadas a 4 °C durante a noite para induzir uma distribuição homogênea de reagentes e umidade. Após retirada da temperatura de resfriamento, as misturas foram deixadas em repouso até atingir temperatura ambiente e então extrudadas utilizando um perfil de temperatura de 80-100-100-100 °C com velocidade da rosca de 50 rpm e uma matriz de saída com diâmetro de 10 mm. O perfil de temperatura e a velocidade de rotação foram determinados em testes preliminares, assim como o teor de umidade, padronizado em 30% (m/m). Após a extrusão, as amostras (**Figura 4.2a**) foram lavadas primeiramente

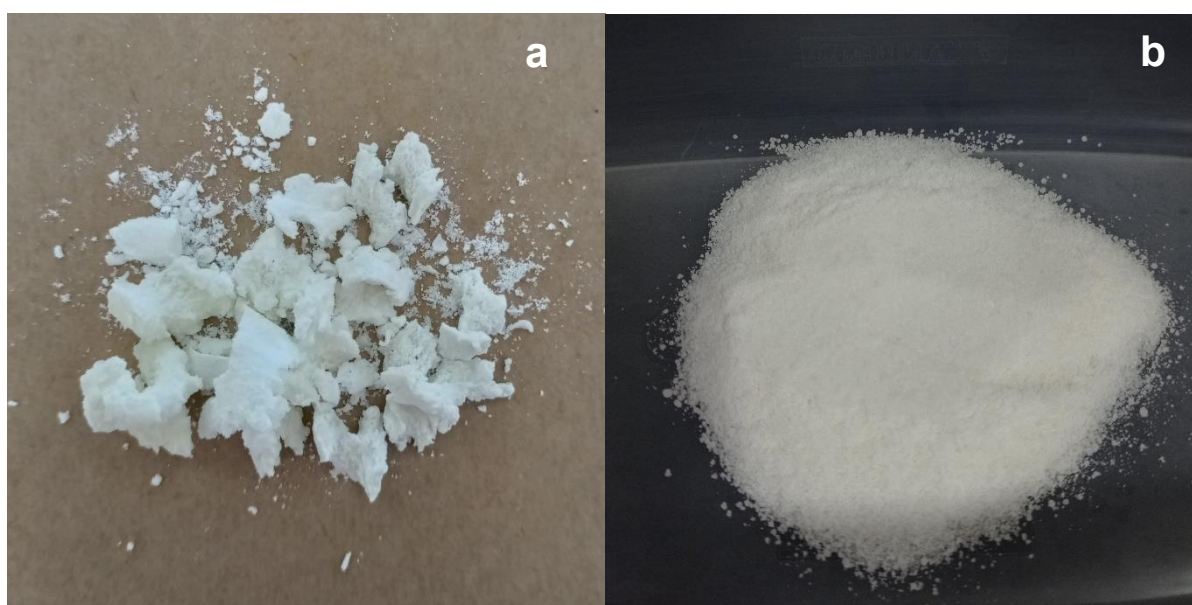
com etanol absoluto e depois com água destilada, secas a 40 °C durante 12 h em uma estufa de convecção, depois moídas e peneiradas para posteriores análises (**Figura 4.2b**).

Figura 4.1 - Extrusora monorrosca para produção dos amidos acetilados.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.2 – Amostra de amido modificado obtido via extrusão antes (a) e após (b) moagem e peneiramento.



Fonte: Próprio autor.

4.2.2 Caracterização dos Amidos Acetilados

4.2.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectrometria de infravermelho foram realizadas usando o método de pastilhamento com brometo de potássio (KBr) em espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (modelo IR PRESTIGE-21, Shimadzu, Japão). As amostras de amido foram misturadas a porções de KBr e prensadas a 80 kgf m⁻². As leituras foram realizadas na faixa espectral de 400 a 4000 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 16 varreduras.

4.2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

A análise de microestrutura dos amidos acetilados foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta 200 (FEI Company, Japão). As amostras foram condicionadas em dessecador com cloreto de cálcio (≈ 0% URE), para secar, durante 48 horas, antes do revestimento com ouro (Sputter Coater BAL-TEC SCD 050, Alemanha). As imagens foram obtidas com aumento de 400x e 1600x.

4.2.2.3 Difração de Raio X

A análise de difração de raios-X foi realizada em difratômetro PANalytical, X'Pert PRO MPD (Holanda) utilizando radiação K α de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), radiação do ânodo de 40 kV e 50 mA e monocromizada usando uma corrente de 20 mA. As medidas de intensidade de difração foram realizadas entre $2\theta = 2^\circ$ e $2\theta = 60^\circ$, a temperatura ambiente. O índice de cristalinidade relativa (ICR) foi estimado a partir das áreas relativas de regiões cristalinas e amorfas, de acordo com a Equação 4.1:

$$\text{ICR} = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (4.1)$$

Onde: A_c é a área cristalina e A_a é a área amorfa.

4.2.2.4 Grau de Substituição

O grau de substituição (DS) dos amidos acetilados foi determinado por titulação com ácido clorídrico (HCl), de acordo com Wurzburg (1964). O conteúdo de acetil (% de acetil) foi calculado de acordo com a Equação 4.2:

$$\% \text{Acetil} = \frac{[(V_b - V_s) \times M_{\text{HCl}} \times 43]}{m} \times 100 \quad (4.2)$$

Onde: V_b é o volume de HCl (mL) usado para titular a amostra em branco, V_s é o volume de HCl (mL) usado para titular a amostra de amido acetilado, M_{HCl} é a concentração de HCl (mol L^{-1}), 43 é a massa molar do grupo acetil (g mol^{-1}) e m é a massa (g) de amido.

O grau de substituição (DS) foi calculado de acordo com a Equação 4.3.

$$\text{DS} = \frac{162 \times \% \text{Acetil}}{43 \times 100 - [(43 - 1) \times \% \text{Acetil}]} \quad (4.3)$$

Onde: 43 é a massa molar do grupo acetil (g mol^{-1}), 162 é a massa molar da unidade de anidroglicose (g mol^{-1}) e 1 é a massa molar do hidrogênio (g mol^{-1}).

4.2.2.5 Intumescimento e solubilidade

A capacidade de intumescimento e a solubilidade do amido em água foram determinadas de acordo com o método descrito por Tsai, Li e Lii (1984). As amostras de amido nativo e acetilado foram secas a 60 °C até massa constante. Amostra de amido seco (0,1 g) foi depositada em tubo de centrifugação com 10 mL de água destilada. Em seguida, a suspensão de amido foi mantida em banho-maria por 1 h, a diferentes temperaturas de 65 °C a 95 °C, com agitação constante. Após o resfriamento da amostra até a temperatura ambiente, o tubo foi centrifugado a 3000 rpm por 20 min para separar as partículas insolúveis de amido. O amido insolúvel foi separado do sobrenadante e pesado (M_p). Ambas as fases foram secas a 105 °C por 24 h. O sólido seco em amido insolúvel (M_{ps}) e sobrenadante (M_s) foram pesados. A

capacidade de intumescimento foi calculada pela razão entre a massa do grânulo de amido insolúvel hidratado (g) e a massa do grânulo seco no amido insolúvel (g), de acordo com a Equação 4.4:

$$\text{Intumescimento} = \frac{M_p}{M_{ps}} \quad (4.4)$$

A solubilidade foi calculada como a porcentagem da massa seca de solúvel no sobrenadante (M_s) em relação a massa seca da amostra de amido total (M_o) (Equação 4.5):

$$\text{Solubilidade} = \frac{M_s}{M_o} \times 100 \quad (4.5)$$

4.2.3 Produção dos Filmes

Para processar a mistura dos componentes das formulações, a fim de se obter os filmes, foram empregadas duas etapas de extrusão.

A mistura composta de amido, amido acetilado, PBAT e glicerol foi processada em uma extrusora de laboratório monorroscas (modelo EL-25, BGM, Brasil) (**Figura 4.3**), com rosca de diâmetro $D = 25$ mm e comprimento $L = 25D$, com perfil de temperatura de 90-120-120-115 °C e rotação da rosca de 40 rpm, utilizando uma matriz com seis furos com 2 mm de diâmetro. Inicialmente, foram misturados glicerol e os pellets de PBAT, então o amido nativo/amido acetilado foi incorporado aos poucos na mistura. Os perfis cilíndricos (espaguete) (**Figura 4.4a**) foram peletizados e reservados.

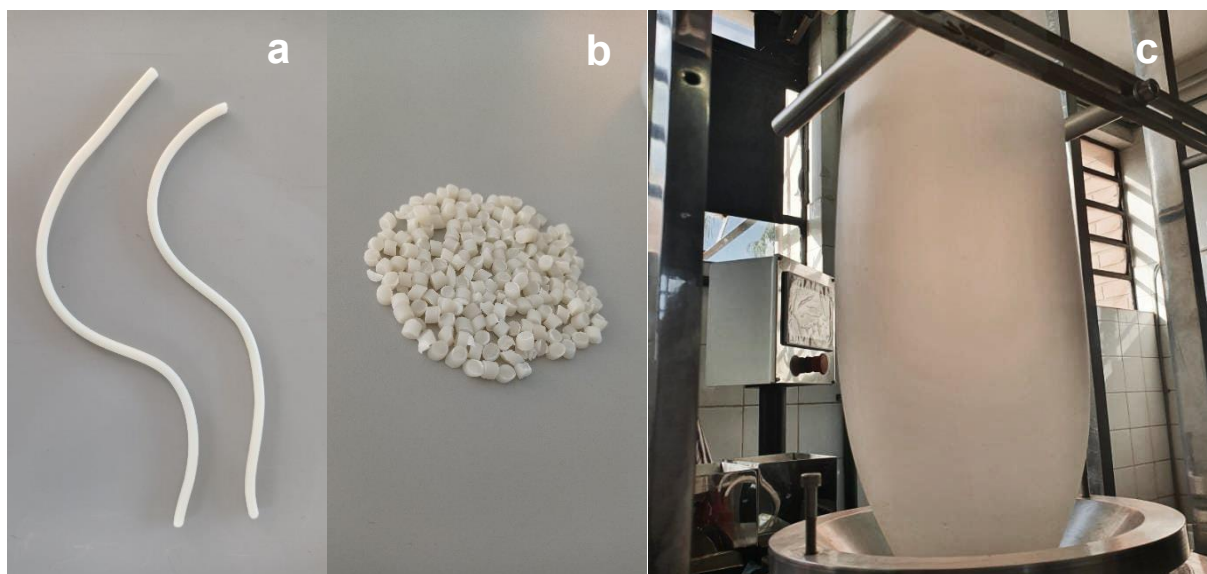
Na segunda etapa, os *pellets* (**Figura 4.4b**) foram processados no mesmo equipamento, para produção de filmes flexíveis por extrusão-sopro em balão (**Figura 4.4c**), com perfil de temperatura de 90-120-120-130°C para as quatro zonas de aquecimento e 135 °C na matriz de formação do filme, com diâmetro de 50 mm com ar interno para a formação do balão. A rotação da rosca para a produção dos filmes foi mantida em 40 rpm. Os filmes foram armazenados em embalagens metalizadas seladas até o momento das análises de caracterização.

Figura 4.3 - Extrusora monorrosca para produção dos filmes.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.4 – Espaguetes (a), *pellets* (b) e filme obtidos por extrusão-sopro (c).



Fonte: Próprio autor.

4.2.4 Caracterização dos Filmes

4.2.4.1 Espessura

A determinação da espessura dos materiais foi realizada com auxílio de micrômetro manual (Mitutoyo – São Paulo, Brasil) com resolução de 0,001 mm. O resultado, expresso em média \pm desvio padrão, foi determinado como uma média aritmética calculada a partir de 15 pontos aleatórios sobre a área total do filme.

4.2.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de microestrutura dos filmes foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta 200 (FEI Company, Japão) As amostras foram imersas em nitrogênio líquido para congelamento rápido, fraturadas com auxílio de pinças de aço inoxidável e condicionadas em dessecador com cloreto de cálcio (\approx 0% URE) durante 48 h, antes do revestimento com ouro (Sputter Coater BAL-TEC SCD 050, Alemanha). As imagens de fratura e superfície foram obtidas com aumento de 1600x.

4.2.4.3 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada gravimetricamente, segundo metodologia da ASTM E-96(00) (2000) com algumas modificações. Os corpos de prova, previamente condicionado a 25 ± 2 °C por 48 h em UR de $53 \pm 2\%$ (solução saturada de nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$)), foram fixados nas aberturas circulares das cápsulas de permeabilidade com diâmetro de 60mm. O interior da cápsula foi parcialmente preenchido com solução saturada de cloreto de magnésio (MgCl_2) ($33 \pm 2\%$ UR a 25 °C), e o sistema foi colocado em dessecador contendo solução saturada de cloreto de sódio (NaCl), correspondente a uma UR maior que a do interior da cápsula ($75,3 \pm 2\%$ UR a 25°C), criando um gradiente de UR para a passagem de vapor de água para o interior da cápsula. Foram realizadas dez (10) pesagens sucessivas, em intervalos de tempo de 12 h. O ganho de massa (m) foi expresso em função do tempo (t), e então o coeficiente angular (m/t) e a taxa de

permeabilidade ao vapor de água (*TPVA*) foram determinados conforme a Equação 4.6, em que “*A*” é a área de permeação do corpo de prova (m²):

$$TPVA = \frac{m}{t} \times \frac{1}{A} \quad (4.6)$$

A permeabilidade ao vapor de água foi calculada pela Equação 4.7:

$$PVA = \left[\frac{(TPVA \times e)}{ps \times (UR1 - UR2)} \right] \times 100 \quad (4.7)$$

Onde: “*e*” é a espessura média do corpo de prova (*m*), “*ps*” pressão de saturação de vapor à temperatura do ensaio (Pa), “*UR1*” é a umidade relativa (%) no interior do dessecador e “*UR2*” é a umidade relativa (%) no interior da cápsula.

4.2.4.4 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes foram determinadas com o auxílio de um texturômetro modelo TA.XT.*plus* (Stable Micro Systems, Inglaterra), realizando-se testes de tração segundo método da ASTM D882-02 (2002). As propriedades avaliadas foram resistência à tração (σ , em MPa), alongamento na ruptura (ϵ , em %) e módulo de Young (MY, em MPa). Para análise, foram cortados dez (10) corpos de prova de cada formulação (50 mm x 20 mm). A velocidade do ensaio foi de 0,80 mm/s e a distância inicial entre as garras de 30 mm. Antes da realização dos testes de tração, os corpos de prova foram previamente condicionados em dessecador a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ por 48 h em umidade relativa de equilíbrio (URE) de $53 \pm 2\%$ (solução saturada de nitrato de magnésio, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$).

4.2.4.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com refletância total atenuada (FT-IR-ATR)

Para obtenção dos espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier dos filmes foi utilizado um espectrofotômetro FT-IR Bruker (modelo Vertex 70, Alemanha), com acessório de refletância atenuada (ATR). O número de varreduras

foi de 16, com resolução espectral de 4 cm^{-1} e faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . Para análise, as amostras foram previamente condicionadas em cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \approx 0\% \text{ UR}$), por 7 dias.

4.2.4.6 Análise termogravimétrica (TGA/DTGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em equipamento da marca Shimadzu (modelo TGA-50, Japão). As amostras foram aquecidas de 25 a $600\text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ com atmosfera de nitrogênio (razão de fluxo: 20 mL min^{-1}). A estabilidade térmica dos filmes foi avaliada com base nas curvas de TGA e DTGA.

4.2.4.7 Difração de Raios X

A análise de DR-X dos filmes produzidos foi realizada da mesma forma que para as amostras de amido modificado, descrito no item 4.2.2.3.

4.2.5 Análise Estatística

Análise de variância (ANOVA) seguido de Teste Tukey (nível de significância de 5%) foi utilizada para comparar os resultados de espessuras, opacidade aparente, estiramento transversal, propriedades mecânicas, PVA, intumescimento e solubilidade empregando o *software* STATISTICA versão 10.0 (StatSoft, EUA). Para obtenção de dados na forma de gráficos foi empregado o *software* Origin Pro versão 8.0.

CAPÍTULO 5

5 PRODUCTION OF LOW ACETYLATION DEGREE CORN STARCH BY REACTIVE EXTRUSION

ABSTRACT: Starch chemical modification as acetylation can be used to obtain starches with distinct properties. The goal was to produce acetylated corn starch by reactive extrusion (REX) using acetic anhydride (Ac_2O) as an acetylation agent and sodium hydroxyl as a catalyst. The modified starches were produced with different concentrations of Ac_2O (0.0, 7.5, 10.0, 12.5, and 15.0 g 100 g⁻¹), and the starches' morphological, microstructural, and hydration properties were determined. The starch granules were destroyed by the thermal effect and shear force after reactive extrusion (REX) and were replaced by a slightly rougher and irregular structure. The relative crystallinity decreased from 26.8% to 17.1%, comparing the native starch and the sample with higher levels of Ac_2O . The acetyl content and DS values of modified starches ranged from 2.8 to 4.5% and 0.11 to 0.18, respectively. The solubility and swelling power increased with the acetylation by REX due to a decrease in the inter- and intramolecular forces caused by substituting hydroxyl groups for acetyl groups. Reactive extrusion is an efficient method to obtain acetylated starches with low substitution degrees.

Keywords: Starch acetates, acetylation, acetic anhydride, swelling power.

5.1 INTRODUCTION

Starch is a plant-derived polysaccharide that serves as an energy source in cells. The most common commercial sources are cereals such as corn, rice, wheat, roots, and tubers such as cassava and potato (KHLESTKIN; PELTEK; KOLCHANOV, 2018; OGUNSONA; OJOGBO; MEKONNEN, 2018).

Starch is a glucose homopolysaccharide with molecular components structured in nature as semi-crystalline granules that vary in size and shape depending on the source (ZHU, 2015). Amylose and amylopectin are the two high molecular weight structures found in starch. Amylose is a long, linear chain joined by -1,4

glycosidic bonds in a single or double helix conformation, with rotation occurring at the glycosidic bond. Amylopectin has a branched structure with -1,4 glycosidic bonds in the main chain and -1,6 glycosidic bonds at the branch points, in proportions of around 95 and 5%, respectively (CHIVRAC; POLLET; AVÉROUS, 2009; OGUNSONA; OJOGBO; MEKONNEN, 2018; ZOBEL, 1988).

Starches can be modified using physical, chemical, and enzymatic methods to improve desirable functional properties. Acetylation is one of the chemical methods of modifying starch based on esterification with acetyl groups to form acetates. The hydroxyl groups exhibit varying degrees of reactivity, and carbon 6 hydroxyl is the most reactive, followed by carbons 2 and 3 (WÜRZBURG, 1986). Thus, the theoretical maximum degree of substitution (DS) is 3, but starches with low and medium degrees of substitution are more common.

Most authors produced acetylated starch using the Würzburg (1964) method. After dispersing the starch in water and adjusting the pH to 8-9, acetic anhydride is added to the solution, the mixture is acidified to pH 4.5, and the modified starch is separated from it, washed away with water and organic solvents, and dried.

Various degrees of substitution of acetylated starch can be obtained using different reagent concentrations in relation to the starch mass. Nuñez-Santiago et al. (2010) used up to 61.5 g of acetic anhydride per 100 g of starch, and Cuenca (2020) acetylated 30 g of starch with 54 mL of acetic anhydride and 55 mL of acetic acid. This method requires large amounts of reagents for acetylation in addition to those used to neutralize the mixture, resulting in a large volume of effluent and possibly causing environmental damage.

Therefore, physical processes present an attractive opportunity to modify starches to decrease their environmental impact and enhance production efficiency. Radiation, microwaves, and extrusion can produce acetylated starch with desirable properties (SINGH; DARTOIS; KAUR, 2010; DUPUIS; LIU; YADA, 2014). Würzburg's (1964) method produces acetylated starch in 30 to 60 minutes under regulated laboratory conditions. In contrast, the extrusion process produces continuously, depending on the process parameters and equipment used. This approach provides efficient and scalable production, making it ideal for industrial applications that require a continuous flow of products.

Acetic anhydride (Ac_2O) has been the most commonly used reagent in anhydrous medium acetylation, although vinyl acetate (BUSHRA et al., 2013) and

chloroacetic acid (KUMORO et al., 2010) have also been used. A different degree of substitution can be achieved by adjusting the reagent contents or by using different amounts and types of catalysts, such as sulfuric acid (ZHANG et al., 2012; SCHMIDT et al., 2019), iodine (DIOP et al., 2011; SANCHEZ-RIVERA et al., 2013) and different salts, such as sodium hydroxide, potassium hydroxide, and calcium hydroxide (WANG et al., 2002; BUSHRA et al., 2013).

Low acetylated starches with a DS of 0.01 to 0.2 remain commercially appealing. Their application is based on their film formation, binding, adhesivity, thickening, stabilizing, and texturing properties (GOLACHOWSKI et al., 2014). However, studies on starch acetylation by reactive extrusion (REX) are limited in the literature, particularly regarding the range of reagents used and their concentrations.

This research investigated the effect of Ac_2O concentration on the morphological, physicochemical, and structural properties of acetylated corn starch produced by reactive extrusion.

5.2 EXPERIMENTAL

5.2.1 Material

Acetylated starches were produced using native corn starch (Apti, Brazil) with acetic anhydride (Dinâmica, Brazil) as a reaction agent and sodium hydroxide (Dinâmica, Brazil) as a catalyst.

5.2.2 Preparation of Modified Corn Starch Samples By Reactive Extrusion (REX)

The starch modification was carried out based on Cai *et al.* (2019) methodology, with a few modifications.

A single-screw laboratory extruder (AX Plásticos, model AX16:40, Brazil) with a screw diameter $D = 16$ mm and length $L = 40D$ was used to obtain the acetylated starches. The modified starches were produced with various acetic anhydride (Ac_2O) concentrations, and the sodium hydroxide (NaOH) concentration remained constant at 0.16 g g^{-1} of Ac_2O . Initially, the moisture content of the starch was adjusted with distilled water, and NaOH and Ac_2O were added. Starch and chemical modification agents were mixed, packaged in hermetically sealed polypropylene bags, and stored at 4°C

overnight to achieve a homogeneous distribution of reagents and moisture. The mixtures (**Table 5.1**) were extruded using an 85/110/110 °C temperature profile, a screw speed of 60 rpm, and a 10 mm diameter die. The temperature profile and rotation speed were determined in preliminary tests, as well as the moisture content, which was set at 30% (w/w). After the extrusion, the starch was pre-grounded (**Figure 5.1a**) and washed once with absolute ethanol (200 mL 100 g⁻¹) and then twice with distilled water (200 mL 100 g⁻¹). The starch was dried at 40 °C for 48 h in a convection oven, grounded (**Figure 5.1b**), and sieved for further analysis. Native corn starch was also reserved for analysis.

Table 5.1 - Concentration of components in the modified starch extruded mixture

Treatment	Ac ₂ O*	NaOH*
MS0	-	-
MS75	7.5	1.2
MS100	10.0	1.6
MS125	12.5	2.0
MS150	15.0	2.4

* g 100 g⁻¹ of starch (d.b.);

Ac₂O: acetic anhydride; NaOH: sodium hydroxide.

Figure 5.1 – Sample of modified starch obtained through extrusion before (a) and after (b) grinding and sieving.



5.2.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

The microstructure analysis of modified starches was performed by scanning electron microscopy (SEM) with a scanning electron microscope model Quanta 200 (FEI Company, Japan). The samples were dried in a desiccator with calcium chloride ($\approx 0\%$ RH) for 48 h before being coated with gold (Sputter Coater BAL-TEC SCD 050, Germany). Images were captured at magnifications of 400x and 1600x.

5.2.4 X-Ray Diffraction (XRD)

The crystallinity of modified starches was determined using X-ray diffraction (XRD) data. The analysis was performed with a PANalytical diffractometer, X'Pert PRO MPD (Netherlands), using $K\alpha$ copper radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), with a voltage of 40 kV and an operating current of 30 mA. All XRD assays were performed with $2\theta = 5^\circ$ and $2\theta = 60^\circ$ pitch of $0.05^\circ/\text{s}$. The relative crystallinity index (RCI) of the modified starches was calculated using Equation 5.1:

$$RCI(\%) = \left(\frac{Ca}{Ca + Aa} \right) * 100 \quad (5.1)$$

Where Ca is the crystalline area, and Aa is the amorphous area.

5.2.5 Acetyl Content and Degree of Substitution (DS)

The degree of substitution (DS) was determined according to the method described by Singh, Chawla, and Singh (2004) with modification. One gram of the starch was placed into a capped flask, and 50 mL of 75% (v/v) ethanol was added. The flask was agitated, heated to 50°C for 30 min, cooled to room temperature, and then added to 40 mL of NaOH solution (0.1 mol L^{-1}). The alkali excess was titrated with a standardized HCl solution (0.1 mol L^{-1}). The extruded starch without Ac_2O and catalyst was used as blank. The acetyl content (%) and DS were calculated by equations 5.2 and 5.3, respectively.

$$Acetyl (\%) = \frac{[(blank - sample) \times molarity \text{ of } HCl \times 0,043 \times 100]}{sample \text{ weight (g, d. b.)}} \quad (5.2)$$

$$DS = [162 \times Acetyl\% / 4300 - (42 \times Acetyl\%)] \quad (5.3)$$

5.2.6 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Infrared spectrometry analyses were performed using the KBr pellet method in a Fourier transform infrared spectrophotometer (Shimadzu, model IR PRESTIGE-21, Japan). The starch was mixed with KBr and pressed at 784 N m⁻². Readings were taken in the spectral range of 400 to 4000 cm⁻¹, with a resolution of 4 cm⁻¹ and 16 scans.

5.2.7 Swelling Power and Solubility

The swelling power (SP) and water solubility of the modified starches were determined according to the method described by Tsai, Li, and Lii (1984). Native and acetylated starch samples were dried to constant weight at 60 °C. A dry starch sample (W_o, ~0.1 g) was placed in a centrifuge tube with 10 mL of distilled water. The starch suspension was kept in a water bath for 1 h, stirring at 65 °C to 95 °C. After cooling the sample to room temperature, the tube was centrifuged at 3000 rpm for 20 min to separate insoluble starch particles. The hydrated insoluble starch (W_p) was separated and weighed from the supernatant. Both phases were dried for 24 h at 105 °C, and the dry solid of insoluble starch (W_{ps}) and supernatant (W_s) were weighed. The swelling capacity was calculated by the ratio between the mass of the hydrated insoluble starch granule (g) and the mass of the dry granule in the insoluble starch (g), according to Equation 5.4:

$$SP = \frac{W_p}{W_{ps}} \quad (5.4)$$

The solubility was calculated as the percentage of the dry mass of soluble in the supernatant (W_s) to the dry mass of the whole starch sample (W_o), according to Equation 5.5:

$$\text{Solubility (\%)} = \frac{W_s}{W_o} \times 100 \quad (5.5)$$

5.2.8 Statistical Analyses

STATISTICA 10.0 software (Statsoft Inc., Tulsa, USA) was used to analyze the data, including variance (ANOVA) analysis and Tukey's test at a 5% significance level. The graph images were created using ORIGIN Pro 8 (OriginLab Inc., USA).

5.3 RESULTS AND DISCUSSION

5.3.1 Scanning Electron Microscopy (SEM)

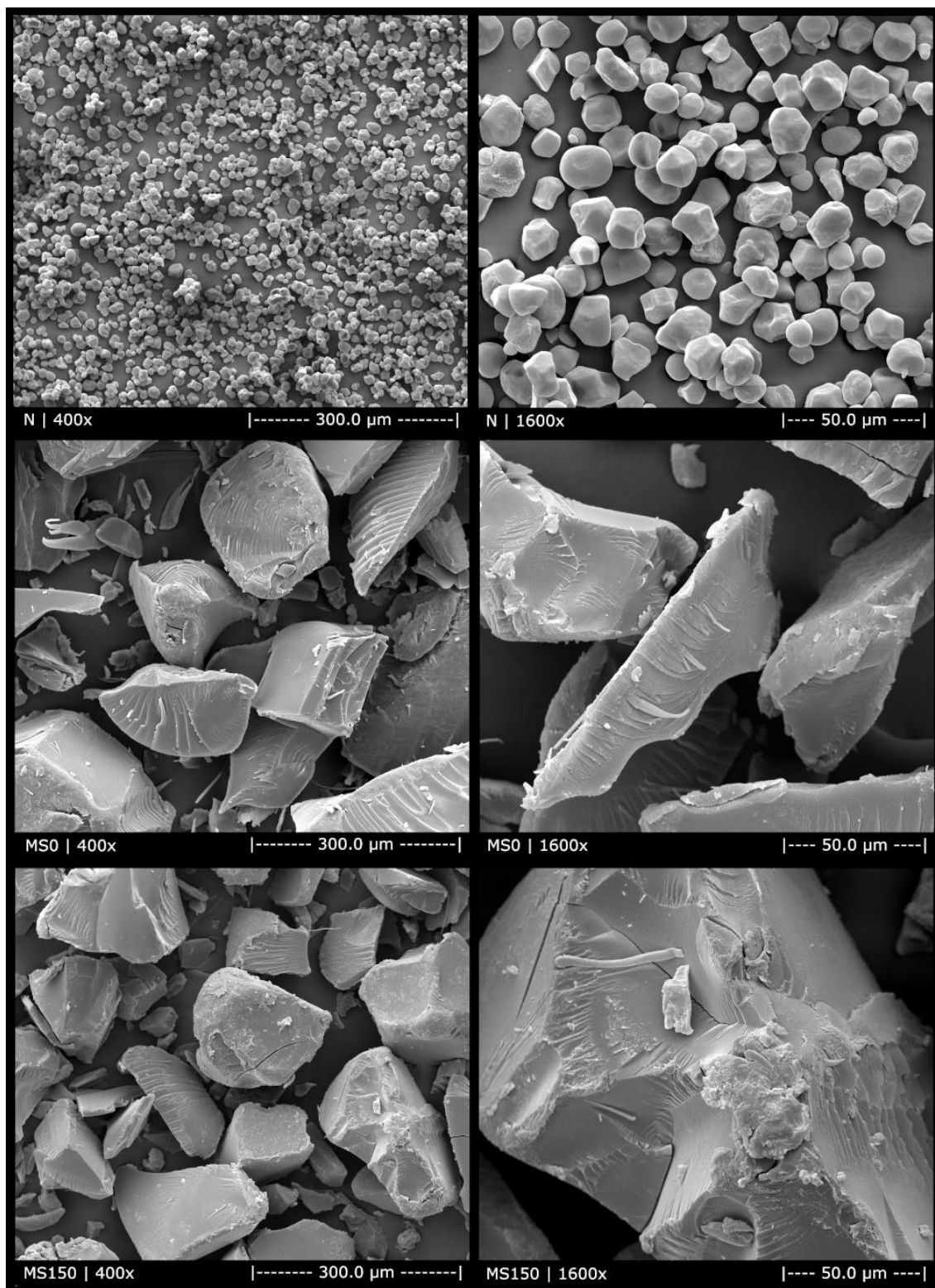
The native corn starch granules were polygonal, with relatively smooth edges and a few pores or cracks (**Figure 5.2**).

The granules were destroyed by the thermal effect and shear force during reactive extrusion (REX) and were replaced by a slightly rougher and irregular structure. **Figure 5.2** shows no clear differentiation between each group of modified corn starch samples, and the size of modified starch fragments ranged from 30 to 300 μm . All modified samples presented the same morphological characteristics. Wang *et al.* (2020) stated that starch gelatinization can be affected by temperature and occurs when starch granules are heated over 70 to 80 $^{\circ}\text{C}$. Under these conditions, characterized by the presence of shear forces causing the fragmentation of granule structure, along with an excess of water, the particles disintegrate and form uniform gels. Thus, the rougher structure observed is probably due to material grinding.

All modified starches showed a similar gel structure to that observed by Wang *et al.* (2022), who investigated the effect of different moisture contents in extruded corn starch. Furthermore, the produced material did not show aggregates or agglomerates adhered to the surface, as observed by Cai *et al.* (2019) in extruded rice starch with various chemicals, including acetic anhydride, and by Schmidt *et al.* (2019), who used acetylated starch to produce films and investigated the granules structures previously.

The microstructure characteristics observed in this study appear to be much more associated with starch gelatinization than with chemical modification.

Figure 5.2 - SEM images of native starch (N), starch extruded without Ac_2O (MS0), and with $15.0 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ of Ac_2O (MS150) at 400x and 1600x magnification



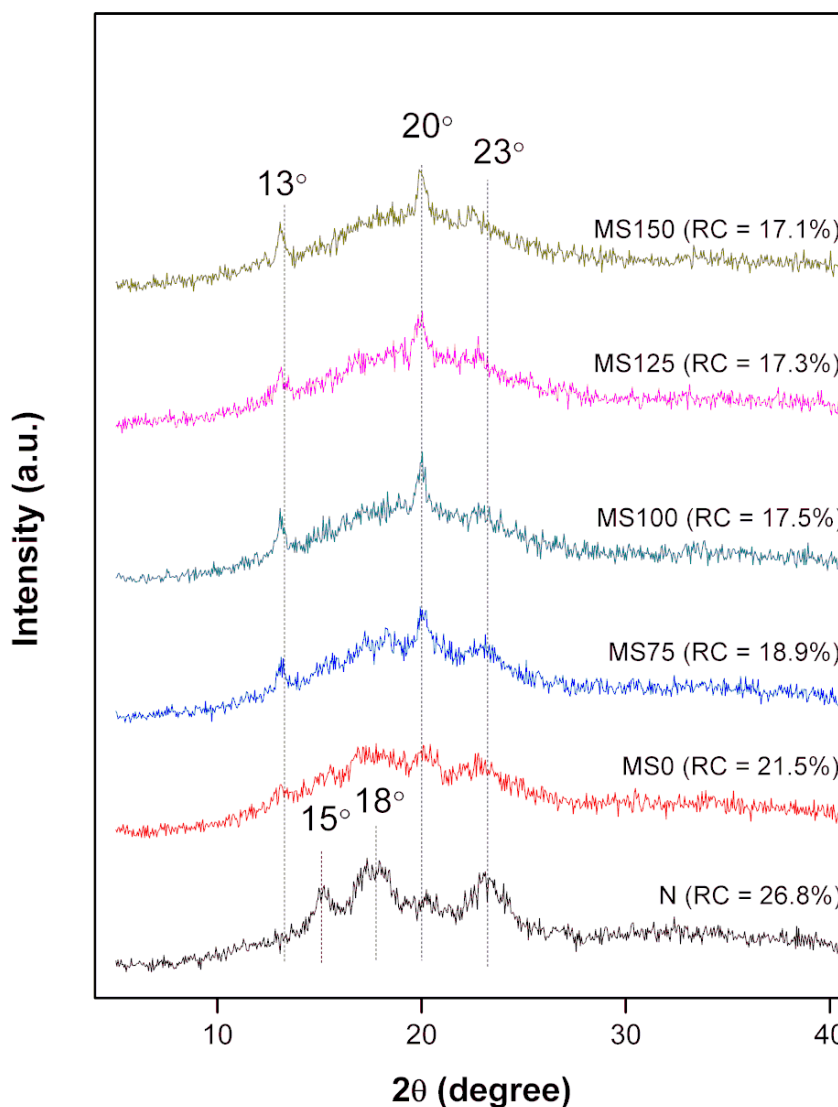
5.3.2 Crystallinity

Figure 5.3 shows the X-ray diffraction (XRD) patterns of native and modified corn starch with varying Ac_2O contents. Corn starch had diffraction peaks at 15, 18, and 23°, indicating type A crystallization, according to Fitch-Vargas et al. (2016). The diffractograms showed differences between native and modified starches' crystalline structures, and the relative crystallinity index (RCI) was lower for the modified samples than for the native starch. The modified starches have a profile that differs from the native one due to extra diffraction peaks at 13° and 20°, which are associated with gelatinization and retrogradation during the extrusion process.

The RCI decreased from 26.8% to 17.1% compared to the native starch and the MS150 sample, and compared to the native material, the RCI of extruded corn starch (MS0) also decreased. Fitch-Vargas et al. (2016) and Wang et al. (2022) observed that the crystalline region of corn starch can be partially destroyed during the extrusion process due to high temperature and high shear force.

The XRD indicates that the acetylation process partially destroyed the crystalline structure of native starch because a partial gelatinization of starch occurred during acetylation. The intra- and intermolecular hydrogen bonds are responsible for starch's highly ordered crystalline structure. When the hydroxyl groups are replaced partially by the voluminous acetyl groups, the remaining hydroxyl groups have less chance of forming hydrogen bonds, resulting in the loss of crystallinity (DIOP et al., 2011; ZHANG et al., 2012).

Figure 5.3 - X-ray diffraction of native (N) and modified starches (MS) with 0.0, 7.5, 10.0, 12.5, and 15.0 g 100g⁻¹ of Ac₂O.

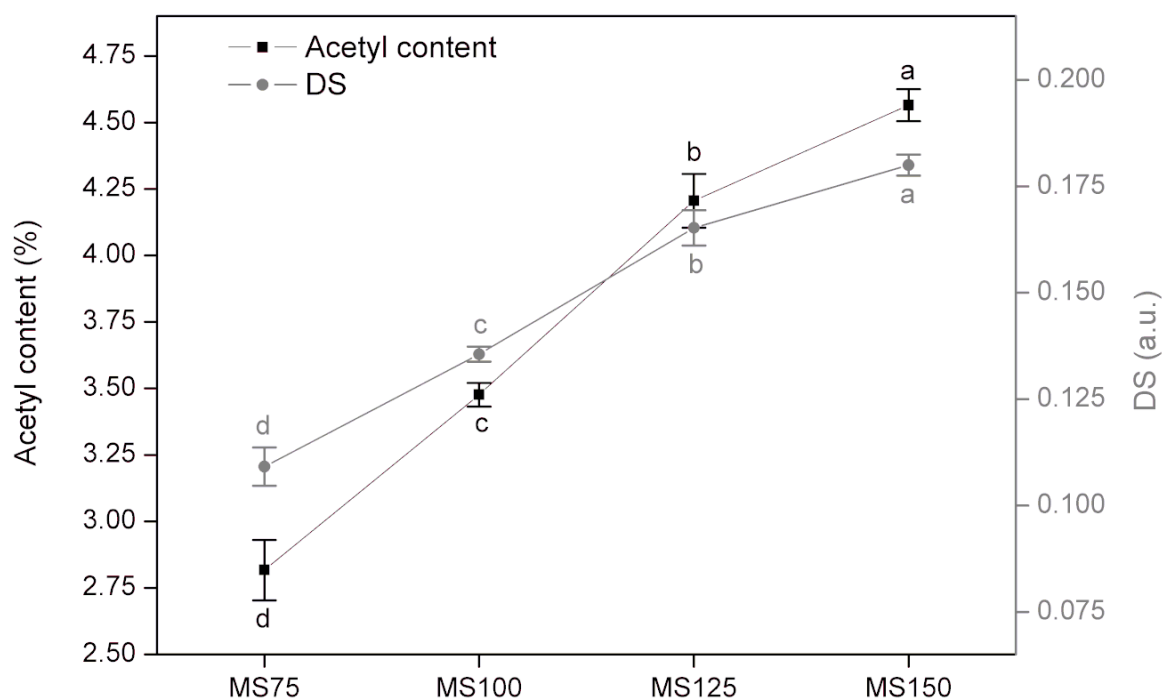


5.3.3 Acetyl Content and Degree of Substitution

The modified starches' acetyl content and DS values (**Figure 5.4**) ranged from 2.8 to 4.5 % and 0.11 to 0.18, respectively. These values exceeded the commercially permissible range (2.5% of acetyl groups) for food-grade products stipulated by the US Food and Drug Administration (FDA) (FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, 2018), so the produced materials can be used for many purposes, except as food ingredient. However, this issue can be solved by adjusting the concentration of Ac₂O.

The acetyl group content and the DS (**Figure 5.4**) were higher than those observed by Cai *et al.* (2019), who reported an acetyl group content of 0.50% and DS of 0.019 for an acetylated rice starch sample also produced by REX because of the higher reagent concentration used in the present study, which allowed a higher substitution of hydroxyl groups by acetyl groups, as well as the different processing parameters. The 30% moisture content, temperature, and shear during the REX facilitated an effective interaction between the chemicals and the starch, resulting in favorable conditions for breaking the bonds between the starch molecules and forming new bonds with acetyl groups. Han *et al.* (2013) observed similar behavior when mixing starches with acetic anhydride at high temperatures, changing the crystalline regions into amorphous regions, enhancing the contact between the acetyl groups of the reactant and the starch molecules, and, consequently, increasing the DS values.

Figure 5.4 - Acetyl content and degree of substitution (DS) of modified starches (MS) with 0.0, 7.5, 10.0, 12.5, and 15.0 g 100 g⁻¹ of Ac₂O.



5.3.4 FTIR

The FTIR spectra of the modified starches are shown in **Figure 5.5**. All formulations presented similar spectra, except for the 1570 and 1720 cm^{-1} bands for the starches modified with Ac_2O . All other bands are present in both native and modified starch formulations.

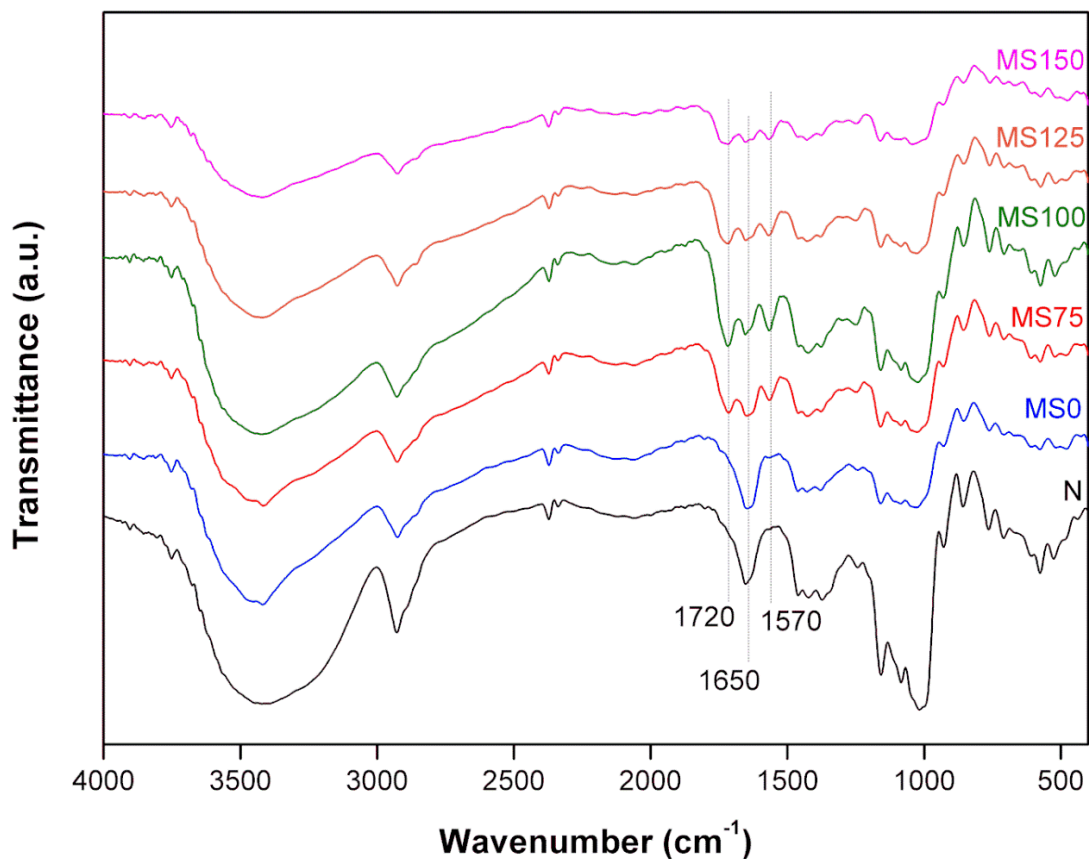
The bands of acetylated starch at 1720 cm^{-1} and 1570 cm^{-1} correspond to the stretching vibration of C=O and the asymmetric stretching vibration of the carboxylate RCOO^- group, indicating the formation of the ester linkage. Other authors (LI *et al.*, 2020; WU *et al.*, 2014) related these bands to ester linkages for starches modified with anhydrides.

Characteristic bands were observed at 1010 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} , and 1160 cm^{-1} , which were attributed to C–O bond stretching. A band was observed at 2900 cm^{-1} and attributed to the vibration stretch of the C–H group, as well as a broad band between 3050 cm^{-1} and 3600 cm^{-1} corresponding to the vibration of the OH group (CUENCA; FERRERO; ALBANI, 2020; DIOP *et al.*, 2011; GARG; JANA, 2011). The band at 1650 cm^{-1} was attributed to water-bending vibration (DIOP *et al.*, 2011; HONG *et al.*, 2016).

The FTIR results for acetylated starches showed a decreasing intensity of the hydroxyl group peak at 3050–3600 cm^{-1} compared to native starch, indicating that the hydroxyl groups in the starch molecules were converted into the acetyl group.

According to Diop (2011), the absence of the peak at 1850–1760 cm^{-1} implies that the product is free of unreacted acetic anhydride. In this spectral range, it is common to observe symmetric and asymmetric C=O stretching to Ac_2O .

Figure 5.5 – Infrared spectroscopy of native (N) and modified starches (MS) with 0.0, 7.5, 10.0, 12.5, and 15.0 g 100g⁻¹ of Ac₂O



5.3.5 Swelling Power and Solubility

Modification by REX increased the starches' water solubility compared with native starch, whether with or without Ac₂O (**Figure 5.6a**), and there were differences as a function of Ac₂O concentration and temperature. In general, the solubility was lower at the highest Ac₂O concentration (15.0 g 100 g⁻¹ - MS150) than the formulations MS100 and MS125, and the solubility of MS125 was lower than MS100 at 95 °C.

The higher solubility of the starches processed at higher temperatures was due to the more effective disruption of the starch granules at the extrusion (Li et al., 2014). The hydrogen bonds are broken when heated with water and shear forces, exposing the hydroxyl groups and allowing for better interaction with the water molecules.

The solubility results are in accordance with Wojeicchowski *et al.* (2018), which reported an increase in solubility as a function of modification and temperature when

producing acetylated and oxidized starches by the aqueous method. The authors also reported that native starch had the lowest solubility at lower temperatures (60 °C) due to the native starch gelatinization temperature being close to 70 °C, which became insufficient to disrupt the granule structure.

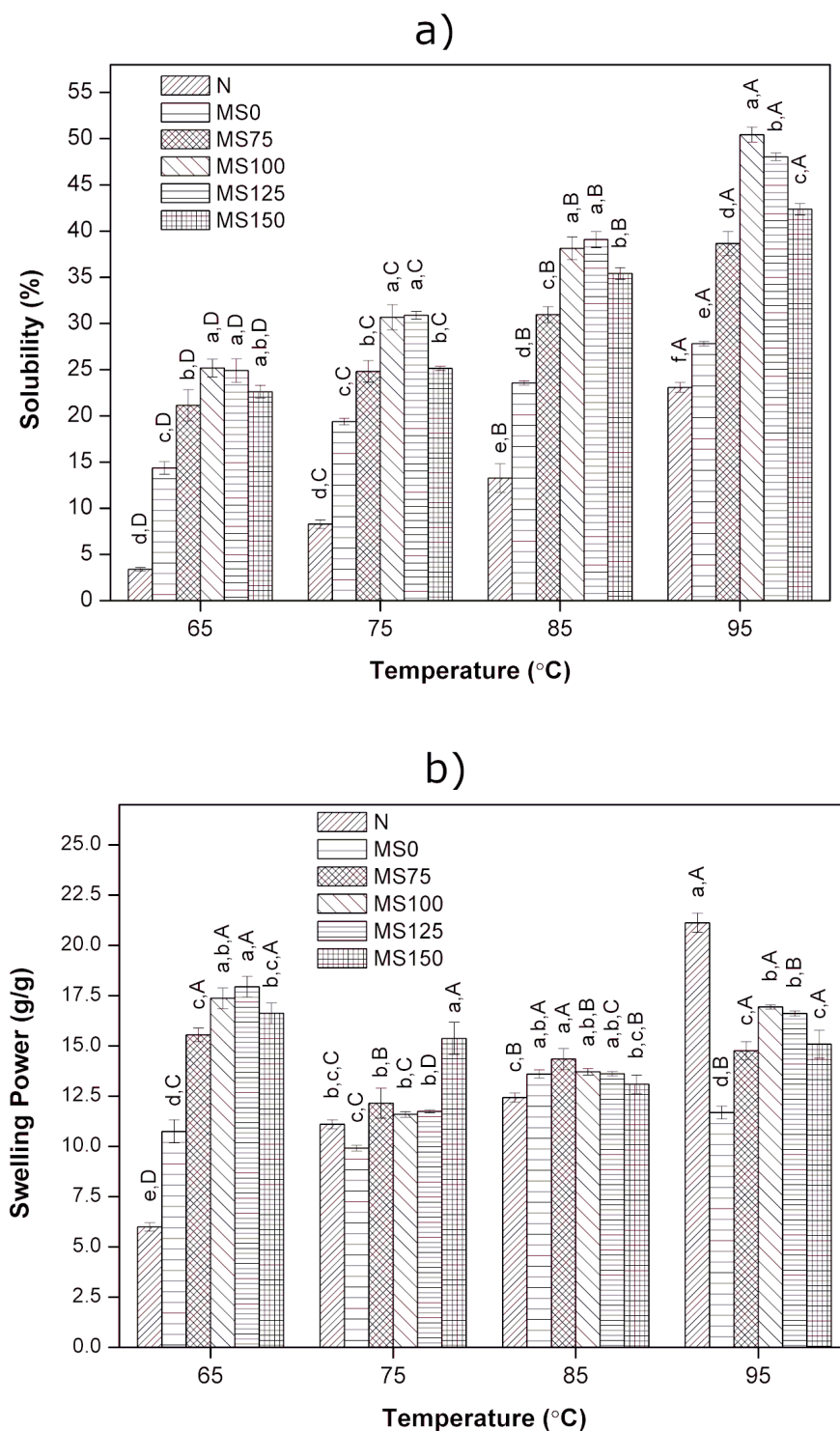
The swelling power of the starches differs significantly (**Figure 5.6b**) depending on the analysis temperature. As well as the solubility results, at 65 °C, the native starch presents the lowest value for swelling power because gelatinization temperature was not achieved. Similar to the solubility behavior, the swelling capacity of the MS150 was significantly lower than MS125, indicating that modification with higher Ac₂O concentrations impairs the water-starch interactions due to the higher DS.

The extrusion process influenced the swelling properties by comparing MS0 and other modified starches. Although, when analyzing the effect of acetylation on starch swelling, the values are even higher at 65, 75, and 95 °C. The increase may be related to the fragmentation and melting of starch granules during the acetylation reaction. According to Diop *et al.* (2011), the break of the internal structure and weakness of the granule would be primarily due to the introduction of voluminous acetyl groups, allowing higher interaction with water molecules.

Wojeicchowski *et al.* (2018) also observed an increase in the swelling power of acetylated and oxidized starches with the increase in temperature. The authors related the results to the weakening of the internal structure of starch during heating, which results in higher swelling due to water absorption.

The REX process and the addition of acetyl substituent groups altered the starch structure by disrupting the linearity of amylose and amylopectin branch segments and increased their solubility and swelling power by sterically interfering with sterically intermolecular alignment. However, higher content of acetyl groups in the starch molecules can enhance the starch hydrophobicity compared to native starch, which has only hydroxyl groups (HONG *et al.*, 2016; SCHMIDT *et al.*, 2019). This behavior can result in lower solubility and swelling power of acetylated starches when using Ac₂O at higher levels.

Figure 5.6 - Solubility (a) and Swelling power (b) at different temperatures of the native (N) and modified starches (MS) with 0.0, 7.5, 10.0, 12.5, and 15.0 g 100g⁻¹ of Ac₂O.



Results are expressed as mean \pm standard deviation.

Different uppercase letters in the same samples and different lowercase letters in the same temperatures indicate significant differences ($p \leq 0.05$), according to Tukey's test.

5.4 CONCLUSION

Producing acetylated corn starch by reactive extrusion (REX) is a viable and promising technique because the thermal and shearing processing allows good interaction between all the mixture's components. There was an increase in the content of acetyl and DS under the higher concentration of AC₂O. Acetylation influences starches' properties by modifying the granules' morphological structure by introducing acetyl groups in its chemical structure and increasing the interaction with water, making the starch more soluble or capable of swelling. Future research should be carried out to fill the gap in the literature by investigating different parameters such as high levels of reagents, different temperatures, and possible applications for biodegradable materials production.

REFERENCES

- BUSHRA, M.; XU, X. Y.; PAN, S. Y. Microwave assisted acetylation of mung bean starch and the catalytic activity of potassium carbonate in free-solvent reaction. **Starch/Staerke**, v. 65, n. 3–4, p. 236–243, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/star.201200081>
- CAI, C.; WEI, B.; TIAN, Y.; MA, R.; CHEN, L.; QIU, L.; JIN, Z. Structural changes of chemically modified rice starch by one-step reactive extrusion. **Food Chemistry**, v. 288, n. October 2018, p. 354–360, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.03.017>
- CHIVRAC, F.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Progress in nano-biocomposites based on polysaccharides and nanoclays. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 67, n. 1, p. 1–17, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2009.09.002>
- CUENCA, P.; FERRERO, S.; ALBANI, O. Preparation and characterization of cassava starch acetate with high substitution degree. **Food Hydrocolloids**, v. 100, p. 105430, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105430>
- DIOP, C. I. K.; LI, H. L.; XIE, B. J.; SHI, J. Effects of acetic acid/acetic anhydride ratios on the properties of corn starch acetates. **Food Chemistry**, v. 126, n. 4, p. 1662–1669, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2010.12.050>
- DUPUIS, J. H.; LIU, Q.; YADA, R. Y. Methodologies for Increasing the Resistant Starch Content of Food Starches: A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 13, n. 6, p. 1219–1234, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12104>. Acesso em: 19 jul. 2022.

FITCH-VARGAS, P. R.; AGUILAR-PALAZUELOS, E.; DE JESÚS ZAZUETA-MORALES, J.; VEGA-GARCÍA, M. O.; VALDEZ-MORALES, J. E.; MARTÍNEZ-BUSTOS, F.; JACOBO-VALENZUELA, N. Physicochemical and Microstructural Characterization of Corn Starch Edible Films Obtained by a Combination of Extrusion Technology and Casting Technique. **Journal of Food Science**, v. 81, n. 9, p. E2224–E2232, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13416>.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. Title 21: Food and Drugs. *In*: **Code of Federal Regulations Title 21**. [S. l.: s. n.].

GARG, S.; JANA, A. K. Characterization and evaluation of acylated starch with different acyl groups and degrees of substitution. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1623–1630, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.10.015>

GOLACHOWSKI, A.; ZIĘBA, T.; KAPELKO-ZEBERSKA, M.; DROZDZ, W.; GRYSZKIN, A.; GRZECHAC, M. Current research addressing starch acetylation. **Food Chemistry**, v. 176, p. 350–356, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.12.060>

HAN, F.; GAO, C.; LIU, M.; HUANG, F.; ZHANG, B. Synthesis, optimization and characterization of acetylated corn starch with the high degree of substitution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 59, p. 372–376, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2013.04.080>

HONG, J.; CHEN, R.; ZENG, X. A.; HAN, Z. Effect of pulsed electric fields assisted acetylation on potato starch's morphological, structural and functional characteristics. **Food Chemistry**, v. 192, p. 15–24, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.06.058>

KHLESTKIN, V. K.; PELTEK, S. E.; KOLCHANOV, N. A. Review of direct chemical and biochemical transformations of starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, n. October 2017, p. 460–476, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.035>

KUMORO, A. C.; RETNOWATI, D. S.; BUDIYATI, C. S. Microwave assisted synthesis and characterization of acetate derivative cassava starch. **American Journal of Food Technology**, v. 5, n. 2, p. 100–110, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.3923/AJFT.2010.100.110>

LI, M.; HASJIM, J.; XIE, F.; HALLEY, P. J.; GILBERT, R. G. Shear degradation of molecular, crystalline, and granular structures of starch during extrusion. **Starch/Stärke**, v. 66, n. 7–8, p. 595–605, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/star.201300201>

LI, H.; MA, Y.; YU, L.; XUE, H.; WANG, Y.; CHEN, J.; ZHANG, S. Construction of octenyl succinic anhydride modified porous starch for improving bioaccessibility of β -carotene in emulsions †. p. 8480–8489, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c9ra10079b>

NUÑEZ-SANTIAGO, C.; GARCIA-SUAREZ, F. J. L.; ROMAN-GUTIERREZ, A. D.; BELLO-PÉREZ, L. A. Effect of reagent type on the acetylation of barley and maize starches. **Starch/Stärke**, v. 62, n. 9, p. 489–497, 2010. Disponível em:

<https://doi.org/10.1002/STAR.201000019>

OGUNSONA, E.; OJOGBO, E.; MEKONNEN, T. Advanced material applications of starch and its derivatives. **European Polymer Journal**, v. 108, n. August, p. 570–581, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.09.039>

SÁNCHEZ-RIVERA, M. M.; ALMANZA-BENITEZ, S.; BELLO-PEREZ, L. A.; MENDEZ-MONTEALVO, G.; NÚÑEZ-SANTIAGO, M. C.; RODRIGUEZ-AMBRIZ, S. L.; GUTIERREZ-MERÁZ, F. Acetylation of banana (*Musa paradisiaca* L.) and corn (*Zea mays* L.) starches using a microwave heating procedure and iodine as catalyst: II. Rheological and structural studies. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1256–1261, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.10.040>

SCHMIDT, V. C. R.; BLANCO-PASCUAL, N.; TRIBUZI, G.; LAURINDO, J. B. Effect of the degree of acetylation, plasticizer concentration and relative humidity on cassava starch films properties. **Food Science and Technology (Brazil)**, v. 39, n. 2, p. 491–499, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/fst.34217>

SINGH, N.; CHAWLA, D.; SINGH, J. Influence of acetic anhydride on physicochemical, morphological and thermal properties of corn and potato starch. **Food Chemistry**, v. 86, n. 4, p. 601–608, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.10.008>

SINGH, J.; DARTOIS, A.; KAUR, L. Starch digestibility in food matrix: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 21, n. 4, p. 168–180, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2009.12.001>

TSAI, M. L., Li, C. F., & Lii, C. Y. The modified alkaline steeping method for the isolation of rice starch. **Food Science**, v. 11, 158–162, 1984.

WANG, B.; DONG, Y.; FANG, Y.; GAO, W.; KANG, X.; LIU, P.; YAN, S.; CUI, B.; ABD EL-ATY, A. M. Effects of different moisture contents on the structure and properties of corn starch during extrusion. **Food Chemistry**, v. 368, n. April 2021, p. 130804, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130804>

WANG, Y. J.; WANG, L. Characterization of acetylated waxy maize starches prepared under catalysis by different alkali and alkaline-earth hydroxides. **Starch/Staerke**, v. 54, n. 1, p. 25–30, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1002/1521-379X\(200201\)54:1<25::AID-STAR25>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/1521-379X(200201)54:1<25::AID-STAR25>3.0.CO;2-T)

WANG, B.; YU, B.; YUAN, C.; GUO, L.; LIU, P.; GAO, W.; LI, D.; CUI, B.; ABD EL-ATY, A. M. An overview on plasticized biodegradable corn starch-based films: the physicochemical properties and gelatinization process. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1868971>

WOJEICCHOWSKI, J. P.; DE SIQUEIRA, G. L. de A.; LACERDA, L. G.; SCHNITZLER, E.; DEMIATE, I. M. Physicochemical, structural and thermal properties of oxidized, acetylated and dual-modified common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) starch. **Food Science and Technology (Brazil)**, v. 38, n. 2, p. 318–327, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1678-457X.04117>

WU, X.; LIU, P.; REN, L.; TONG, J.; ZHOU, J. Optimization of corn starch succinylation

using response surface methodology. p. 508–514, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/star.201300194>

WÜRZBURG, O. B. **Methods in Carbohydrate Chemistry: Acetylation**. New York: [s. n.], 1964.

WÜRZBURG, O. B. **Modified starches : properties and uses**. Boca Raton Fla.: CRC Press, 1986.

ZHANG, L.; ZUO, B.; WU, P.; WANG, Y.; GAO, W. Ultrasound effects on the acetylation of dioscorea starch isolated from *Dioscorea zingiberensis* C.H. Wright. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 54, p. 29–36, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2012.01.005>

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

ZOBEL, H. F. Starch Crystal Transformations and Their Industrial Importance. **Starch - Stärke**, v. 40, n. 1, p. 1–7, 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/STAR.19880400102>. Acesso em: 11 maio. 2022.

CAPÍTULO 6

6 EFFECT OF ACETYLATED STARCH/POLYESTER RATIO AND PLASTICIZER CONTENT ON THE PROPERTIES OF BIODEGRADABLE FILMS PRODUCED BY BLOWN EXTRUSION

ABSTRACT: This article investigates the production of biodegradable films through extrusion by examining the effects of different proportions of thermoplastic starch (TPS) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) in polymer blends, along with the incorporation of acetylated starch, and varying the level of plasticizer content. The study explores the influence of varying TPS and PBAT ratios on the film properties, including tensile strength, elongation at break, and water vapor permeability. Increasing the proportion of PBAT in the blend improves the film's mechanical properties while adding acetylated starch enhances the water vapor barrier properties. With these findings, adjusting the TPS, PBAT, and acetylated starch ratios can achieve the desired biodegradable film properties.

Keywords: Biodegradable films, Thermoplastic starch, Polybutylene adipate-co-terephthalate, Acetylated starch, Mechanical properties, Water vapor barrier.

6.1 INTRODUCTION

Environmental concerns regarding the disposal of neither renewable nor biodegradable plastics have generated growing interest in developing materials derived from biopolymers (LAMBERT; WAGNER, 2017). Blends based on starch have attracted significant attention in the plastic production field due to the complete biodegradability of starch, its affordability, and its widespread availability (GARCIA et al., 2014).

Starch, a polysaccharide composed of glucose molecules, consists of two main structures with considerable molecular weight: amylose and amylopectin. Amylose is made up of linear chains formed by linking D-glucose units through α -1,4-glycosidic bonds, while amylopectin has a branched structure featuring α -1,4 glycosidic bonds in the main chain and α -1,6 bonds at branching points (DU et al., 2007). In the

context of creating biodegradable materials, starch is commonly combined with a plasticizing agent, such as glycerol, to create thermoplastic starch (TPS) (SELIGRA et al., 2016; AL-HASSAN; NORZIAH, 2017; GARCIA et al., 2018; GAO et al., 2021).

Blending starch with biodegradable polyesters is a well-explored alternative, aiming to produce biodegradable packaging materials with good mechanical and/or barrier properties while remaining cost-competitive with conventional plastics. This is because, generally, increasing the concentration of polyester enhances the material's tensile strength but simultaneously increases its cost. Numerous studies have investigated blends of thermoplastic starch with poly(lactic acid) (PLA), poly(vinyl alcohol), and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), among other materials (MÜLLER et al., 2016; OLIVATO et al., 2017; GARCIA et al., 2018; GARALDE et al., 2019; DAMMAK et al., 2020; YURONG; DAPENG, 2020; ZHAI et al., 2020). PBAT is one of the most promising candidates due to its flexibility, tensile strength and greater elongation at break than most biodegradable polyesters, such as PLA.

Addressing the inherent lack of compatibility between hydrophilic starch and hydrophobic polyesters, the recommendation has been to employ materials with better compatibility (OLIVATO et al., 2017; GARCIA et al., 2018; DAMMAK et al., 2020). To achieve this, chemical modifications of starch, such as esterification, etherification, or oxidation, before the thermoplasticization process have been suggested. These modifications reduce water sensitivity and enhance the mechanical properties of the TPS materials (COLUSSI et al., 2017; SHAIKH et al., 2019). Consequently, using modified starches, particularly those with substitutions, has improved thermoplastic materials' structural stability, barrier properties, and mechanical characteristics. However, references on this topic are limited and warrant further exploration.

The main objectives of this study were to create biodegradable films from both native and acetylated corn starch blended with PBAT, as well as various combinations thereof, using the extrusion technique. This investigation specifically examined the effects of blend ratios and plasticizer content on the structural, thermal behavior, and mechanical properties of TPS/PBAT blend films.

6.2 EXPERIMENTAL

6.2.1 Material

Corn starch (Apti, Brazil), poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT – BASF, Germany), and technical grade glycerol (Dinâmica, São Paulo) as a plasticizer.

6.2.2 Acetylated Starch Production

The starch modification was carried out based on Cai et al. (2019) methodology, with few changes. A single-screw laboratory extruder (AX Plásticos, model AX16:40, Brazil) with a screw diameter $D = 16$ mm and length $L = 40D$ was used to obtain the acetylated starch. The modified starch was produced using acetic anhydride (Ac_2O) with a concentration of 15 g 100 g⁻¹ of starch and sodium hydroxide (NaOH) with 0.16 g g⁻¹ of Ac_2O . The starch moisture content was adjusted to 30% (w/w) with distilled water, and NaOH and Ac_2O were added. Starch and chemical modification agents were mixed, packaged in hermetically sealed polypropylene bags, and stored at 4 °C overnight to achieve a homogeneous distribution of reagents and moisture. The mixture was extruded using an 85/110/110 °C temperature profile, a screw speed of 60 rpm, and a 10 mm diameter die. After the extrusion, the modified starch was pre-grounded and washed once with absolute ethanol (200 mL 100 g⁻¹ of starch) and then twice with distilled water (200 mL 100 g⁻¹ of starch) to remove byproducts, impurities, and any residual Ac_2O that may be present in the modified starch. The starch was dried at 40 °C for 48 h in a convection oven, grounded, and sieved for further analysis. For the starch produced, a degree of substitution (DS) of 0.20 was achieved.

6.2.3 Biodegradable Films Production

The biodegradable films were produced by blown extrusion using the formulations presented in Table 6.1.

Table 6.1 – Formulation of the biodegradable films

Formulation	Concentration (% w/w d.b.)			
	Native Starch	Acetylated Starch	Glycerol	PBAT
N50	35	-	15	50
MS50	-	35	15	50
MS70	-	49	21	30
MS70.P20	-	56	14	30

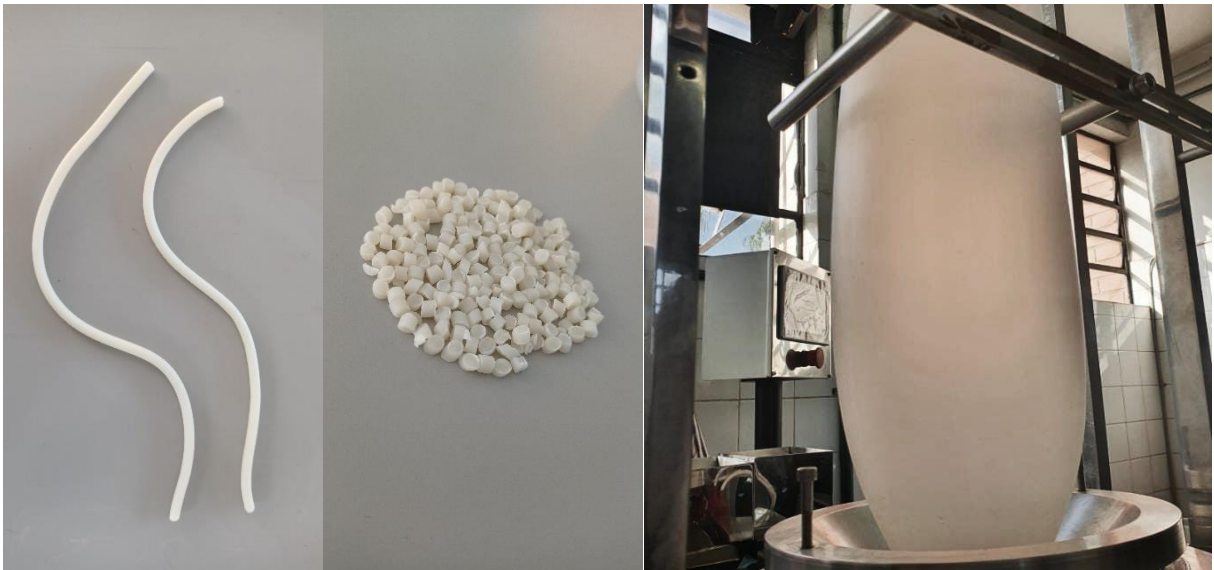
PBAT – Poly(butylene adipate-co-terephthalate);

N50 – 50% of TPS using native starch, MS50 – 50% of TPS using modified starch, MS70 – 70% of TPS using modified starch, and MS70.P20 – 70% of TPS using modified starch with a starch:plasticizer ratio of 80:20.

The formulations of starch, acetylated starch, PBAT, and glycerol were processed in a laboratory single-screw extruder (EL-25 model, BGM, Brazil), with a screw diameter of $D = 25$ mm and length of $L = 25D$, with a temperature profile of 90-120-120-115 °C and a screw speed of 40 rpm, using a die with six holes of 2 mm in diameter to produce cylindrical strands (**Figure 6.1a**), that were pelletized.

The pellets (**Figure 6.1b**) were extruded in the same equipment to produce biodegradable films by blown extrusion (**Figure 6.1c**), with a temperature profile of 90-120-120-130°C for the four heating zones and 135 °C in the film-forming die, with a diameter of 50 mm with internal air for balloon formation. The screw rotation for producing the films was maintained at 40 rpm. The films were stored in sealed metalized packaging until the analyses were carried out.

Figure 6.1 – Cylindrical strands (a), *pellets* (b), and film obtained through blown-extrusion (c).



6.2.4 Scanning Electron Microscopy (SEM)

The microstructure of the biodegradable films was analyzed by a Quanta 200 scanning electron microscope (FEI Company, Japan). The specimens were dried in a desiccator containing calcium chloride (to achieve $\approx 0\%$ relative humidity) for 48 h, coated with gold (Sputter Coater BAL-TEC SCD 050, Germany), and analyzed. Images were captured at a magnification of 1600x.

6.2.5 Water Vapor Permeability (WVP)

The water vapor permeability (WVP) was determined gravimetrically according to the ASTM E-96(00) (2000) with some modifications. The specimens were conditioned at $25 \pm 2^\circ\text{C}$ for 48 h at $53 \pm 2\%$ RH and fixed in the 60 mm-diameter permeability capsules. The interior of the capsule was partially filled with saturated magnesium chloride (MgCl_2) solution ($33 \pm 2\%$ RH), and the system was introduced into a desiccator containing saturated sodium chloride (NaCl) solution ($75.3 \pm 2\%$ RH), creating an RH gradient. Ten successive weightings were performed at 12-hour intervals, and the mass gain (m) was expressed as a function of time (t). Then, the

slope (m/t) and the water vapor permeability rate (WVPR) were determined according to equation 6.1, where "A" was the permeation area of the test samples (m²).

$$WVPR = \frac{m}{t} \times \frac{1}{A} \quad (6.1)$$

The water vapor permeability was calculated by equation 6.2.

$$WVP = \left[\frac{(WVPR \times e)}{sp \times (RH1 - RH2)} \right] \times 100 \quad (6.2)$$

Where: "e" is the average thickness of the test sample (m), "sp" is the vapor saturation pressure at the test temperature (Pa), "RH1" is the relative humidity (%) inside the desiccator, and "RH2" is the relative humidity (%) inside the capsule.

6.2.6 Swelling Degree and Solubility

The swelling degree (SD) and solubility (S) of the biodegradable films in aqueous solutions were measured according to Hajji et al. (2016) methodology. The films were dried (desiccator with CaCO₃ – 0% RH) and then immersed in water at room temperature. Once equilibrium was reached (24 h), the excess water from the surface was removed, the films were weighed, and SD was calculated using Equation 6.3:

$$SD = \frac{W_e - W_0}{W_0} \quad (6.3)$$

Where W_e is the swollen film weight, W_0 is the initial dry film weight.

The swollen films were then dried for 24 h at 60°C, and the solubility (S) was determined using Equation 6.4:

$$S (\%) = \frac{W_0 - W_d}{W_d} \times 100 \quad (6.4)$$

Where W_d is the swollen film dry weight, W_0 is the initial dry film weight.

6.2.7 X-Ray Diffraction (XRD)

The biodegradable films' crystallinity was determined using a PANalytical diffractometer, X'Pert PRO MPD (Eindhoven, Netherlands), and K α copper radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) at 40 kV voltage and 30 mA operating current. The XRD assays were performed with a pitch of 0.05°/s at $2\theta = 5^\circ$ and $2\theta = 60^\circ$.

6.2.8 Mechanical Properties

The mechanical properties of the films were determined using a TA.XT.*plus* texture analyzer (Stable Micro Systems, England), and tensile tests were carried out according to the ASTM D882-02 (2002). The evaluated properties were tensile strength (σ), elongation at break (ϵ), and Young's modulus (MY). Ten specimens of each biodegradable film formulation were cut (50 mm x 20 mm) for analysis. The test speed was 0.80 mm s^{-1} , and the initial distance between the grips was 30 mm. Before the tests, the specimens were conditioned in a desiccator at $25 \pm 2^\circ\text{C}$ for 48 h at a relative humidity (RH) of $53 \pm 2\%$.

6.2.9 Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR).

Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) was performed to obtain the infrared spectra of the biodegradable films using a spectrophotometer (Bruker Vertex 70, Germany) with a Platinum ATR accessory. The number of scans was 16, with a spectral resolution of 4 cm^{-1} and a wavelength range of $4000 \text{ to } 400 \text{ cm}^{-1}$. The specimens were conditioned in calcium chloride ($\text{CaCl}_2 \approx 0\% \text{ RH}$) for 7 days before testing.

6.2.10 Thermogravimetric Analyses (TGA/DTGA)

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed using a Shimadzu equipment (model TGA-50, Japan). The samples were heated from 25 to 600°C at a

heating rate of 10 °C min⁻¹ under an argon atmosphere (flow rate 50 mL min⁻¹). The thermal stability of the films was evaluated based on the TGA and DTGA curves.

6.2.11 Statistical Analyses

Analysis of variance (ANOVA) followed by Tukey's test (at a significance level of 5%) was used to compare the results of mechanical properties, WVP, swelling, and solubility using the STATISTICA software version 10.0 (StatSoft, Inc. Tulsa, USA). The Origin Pro software version 8.0 was used to make the graphs.

6.3 RESULTS AND DISCUSSION

6.3.1 Microstructure

The scanning electron microscopy (SEM) images of the surface and fracture of the biodegradable films are presented in **Figure 6.2**. The films produced with native corn starch (N50) had a rough, partially homogeneous surface, and those produced with acetylated starch and 50:50 TPS:PBAT ratio (MS50) had a less homogeneous surface, with the presence of particles all over the structure. The surface structure of the MS70 film containing the highest TPS fraction was more homogeneous than the other films, with fewer irregularities.

The cross sections (fracture) of the N50 and MS50 films had an irregular and rough structure, and the MS70 film had an internal structure that was more homogeneous and smoother, indicating a better interaction between the components of the mixture. The surface and cross-section of the MS70.P20, which had less plasticizer, showed an uneven and fragmented structure, and it is related to the material's hardness and less flexible structure.

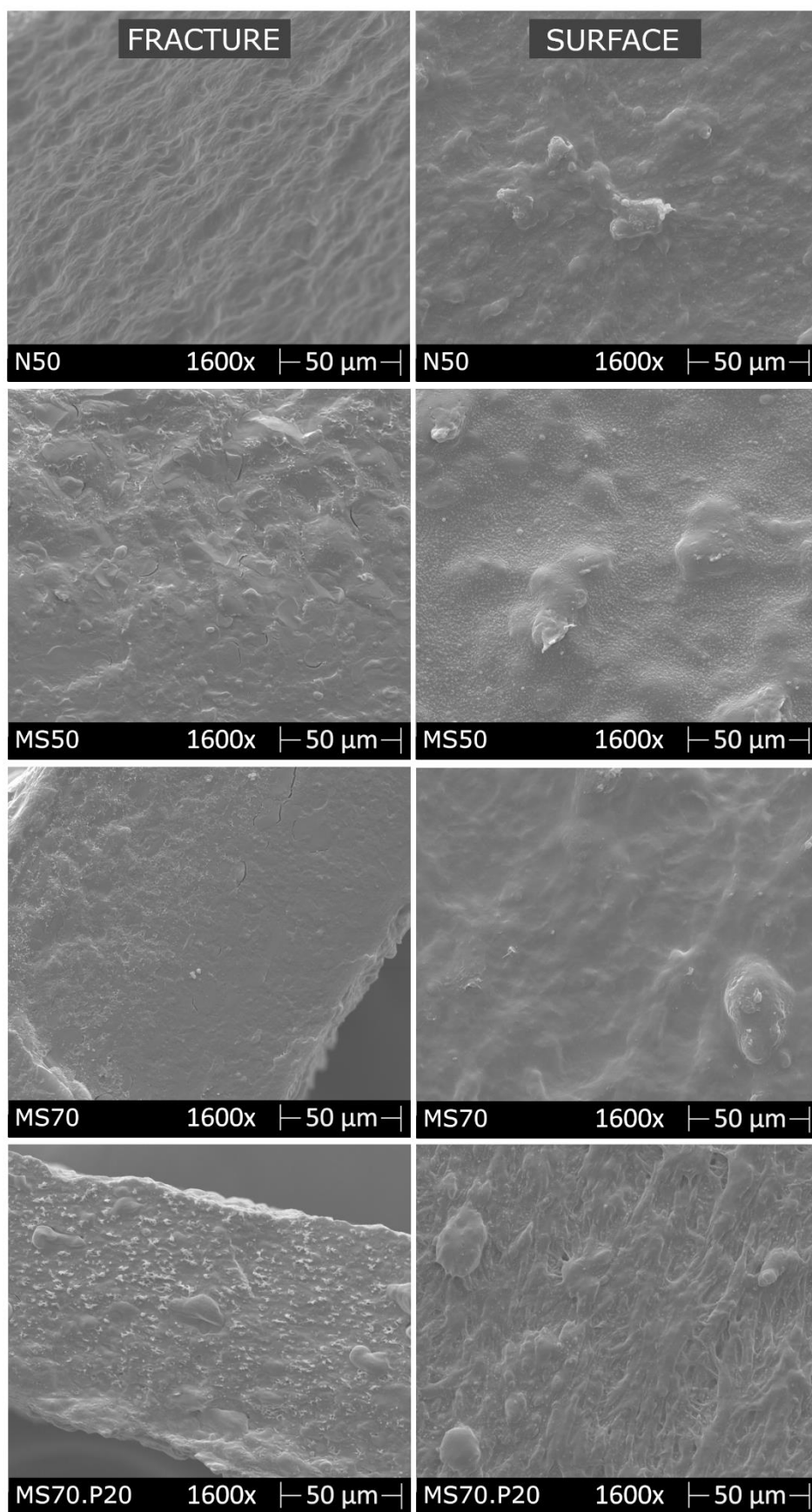
Colivet and Carvalho (2017) produced films by casting with four different types of starch, including native and acetylated starch. Like the current study, the authors found that the surface of films made with acetylated starch was smoother and more homogenous than those made with native starch.

The TPS/PBAT blend homogeneity was improved as TPS content increased. Garalde et al. (2019) produced biodegradable films with thermoplastic starch (TPS) and PBAT, and increasing the TPS:PBAT blend ratio from 20:80 to 60:40, there was a

shift in the TPS phase from dispersed to continuous, and the film presented a smoother structure.

The transition between continuous and dispersed phases of starch in blends can affect film morphology, including changes in molecular structure, porosity formation, fractures, and differences in density and matrix structure. These changes has the potential to impact starch films' functional, mechanical, and barrier properties.

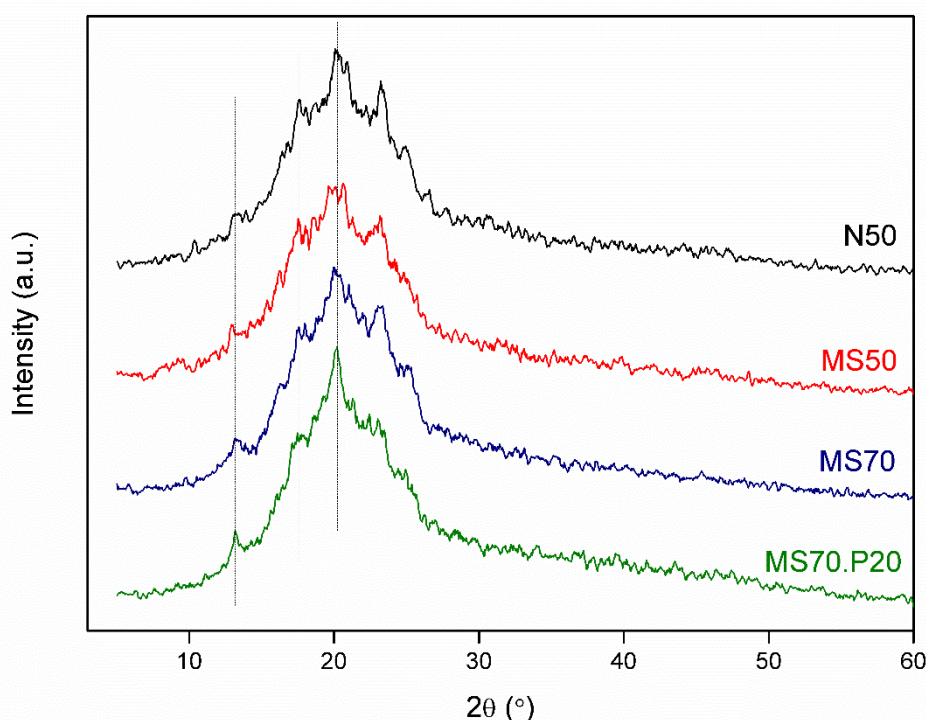
Figure 6.2 – SEM images of N50, MS50, MS70, and MS70.P20 films at 1600x magnification.



6.3.2 Crystallinity

The crystalline patterns of native corn starch, acetylated starch, and PBAT films are shown in **Figure 6.3**.

Figure 6.3 – XRD patterns of the films.



The extrusion process involving starch plasticization with glycerol caused the disappearance of the A-type pattern of native starch, and distinct diffraction peaks characteristic of a V_H -type pattern were revealed (2θ at 13, 20, and 24°). These findings corroborate those of Garcia et al. (2018) and Garalde et al. (2019).

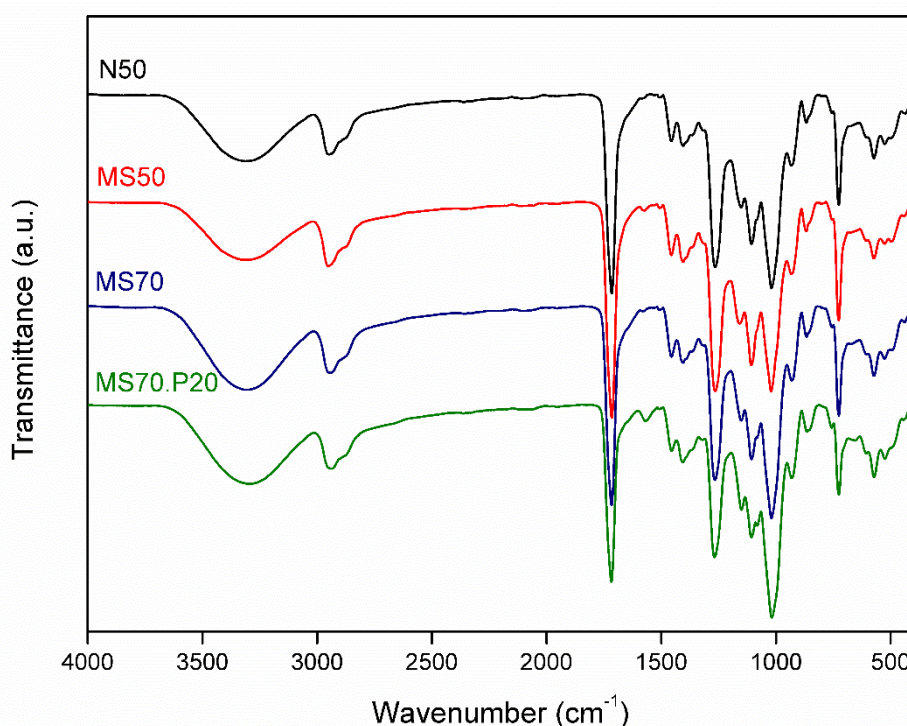
The peaks observed at 13.1° and 19.8° were assigned by Garcia et al. (2018) as indicative of V_H -type crystallinity due to the recrystallization of starch induced by both extrusion processing and storage. These peaks were already observed in a previous study analyzing starch modification through the reactive extrusion process. The glycerol facilitated the formation of these crystalline structures, and the peaks detected at 17.8° and 23.2° were associated with PBAT crystals.

In the study conducted by Garalde et al. (2019), it was observed that the TPS/PBAT blend ratios of 40/60 and 60/40 exhibited comparable broad diffraction patterns, indicating the coexistence of crystalline TPS and PBAT phases. These findings suggest the thorough dispersion of each polymeric phase in the blend system, which is in line with the results of the present study.

6.3.3 Infrared spectroscopy of the biodegradable films

The FTIR-ATR spectra of the biodegradable films are shown in **Figure 6.4**.

Figure 6.4 - Infrared spectroscopy of N50, MS50, MS70 and MS70.P20 films.



All formulations presented similar spectra, characteristic of TPS:PBAT blends, with a large absorption band at 3400 cm⁻¹, attributed to -OH stretching vibrations and are a feature of the thermoplastic starch structures (Pavia, 2001). The hydroxyl group content or distribution within the polymer did not change by the alterations performed to the thermoplastic starch, which explains why the corresponding FTIR spectra showed slight changes.

The band around 2900 cm^{-1} was due to the stretching of CAH, and the bands around 1715 cm^{-1} correspond to the stretching of the ester carbonyl group (C=O), and several authors reported it in the PBAT structure. Olivato et al. (2012), Garcia et al. (2014), and Garcia et al. (2018) obtained similar spectra for starch and PBAT films compatibilized with carboxylic acids. Irska et al. (2020) reported the same pattern, with a peak at 1710 cm^{-1} , in materials of PBAT and PLA.

FTIR could not discriminate the band referent to the acetyl groups from modified starch because of the ester carbonyl group from PBAT.

6.3.4 Mechanical properties of the biodegradable films

The acetylated starch modified the mechanical properties of the films compared with those with native starch. The tensile strength (σ), elongation at break (ϵ), and Young's modulus values of the MS50 films exhibited a significant decrease compared to the N50 formulation (**Table 6.2**). However, when the TPS/PBAT ratio was increased to 70/30, this effect was inverse, and there was no significant difference between MS70 and N50.

Furthermore, the decrease in the plasticizer concentration compromised the integrity of the films, previously observed in SEM images, resulting in a more fragile structure.

Table 6.2 – Tensile strength, elongation at break, and Young's modulus of the biodegradable films

Formulation	σ (MPa)	ϵ (%)	YM (MPa)
N50	8.29 ± 0.85^a	688 ± 51^a	30.20 ± 2.80^a
MS50	4.32 ± 0.99^b	397 ± 103^b	21.87 ± 2.92^b
MS70	7.64 ± 0.41^a	652 ± 57^a	31.28 ± 1.43^a
MS70.P20	3.84 ± 0.29^b	490 ± 91^b	15.65 ± 1.26^c

The behavior of the tensile strength (σ), elongation at break (ϵ), and Young's modulus of the films based on the formulation (PBAT/TPS ratio and acetylated starch content) (**Table 6.2**) are consistent with the findings reported in the literature.

Garalde et al. (2019) produced films by blending TPS with PBAT and reported a lower tensile strength and higher elongation at break of the blended film compared to pure PBAT film. They also reported that increasing the TPS:PBAT ratio from 20:80 to 40:60 decreased the tensile strength, the elongation at break, and the secant modulus.

It is noteworthy that the utilization of acetylated starch enabled the preservation of mechanical properties in the films, despite the elevated content of thermoplastic starch (TPS) within the blend (as observed when comparing N50 and MS70).

6.3.5 Water vapor permeability, swelling degree, and solubility of the biodegradable films

The water vapor permeability (WVP), swelling degree (SD), and solubility (S) of the biodegradable films are shown in **Table 6.3**.

Table 6.3 – Water vapor permeability, swelling degree, and solubility of the films

Formulation	WVP ($\times 10^{-11}$ g/m.s.Pa)	SD	S (%)
N50	5.22 \pm 0.09 ^b	0.51 \pm 0.02 ^a	21.9 \pm 0.4 ^a
MS50	5.57 \pm 0.56 ^b	0.37 \pm 0.01 ^b	19.0 \pm 0.3 ^b
MS70	6.01 \pm 0.51 ^{a,b}	0.28 \pm 0.03 ^b	19.2 \pm 0.6 ^b
MS70.P20	6.87 \pm 0.45 ^a	0.54 \pm 0.07 ^a	22.9 \pm 0.3 ^a

The WVP of the films ranged from 5.22 to 6.87 $\times 10^{-11}$ g m⁻¹s⁻¹Pa⁻¹ (**Table 6.3**). The films with a higher TPS:PBAT ratio (MS70) and lower glycerol content (MS70.P20) resulted in lower barrier properties when compared to samples with a 50:50 (TPS:PBAT) ratio.

Due to its hydrophilic nature, high glycerol content can influence the water barrier properties of the films, improving the permeation of water molecules through the polymeric matrix structure. However, insufficient glycerol content may lead to a less cohesive matrix characterized by micropores, reducing water barrier performance. The higher WVP of the films with the lower glycerol content (MS70.P20) could be related to the micropores observed in the SEM images.

Garcia et al. (2018) evaluated the effect of esterification on TPS/PBAT blends produced by reactive extrusion and reported a WVP range from 4.88 to $6.39 \times 10^{-11} \text{ g m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$. The incorporation of an esterification agent into the matrix reduced the WVP. The authors relate the increase in hydrophobicity caused by the grafting of ester groups in the starch chains, crosslinking, hydrolytic reactions, and the consequent increase in compatibility between polymeric phases to this reduction.

The present study did not reveal a reduction in WVP values when contrasting formulations containing modified starch (MS) with those containing native starch. Nonetheless, the acquired values align with the findings presented in the work conducted by Garcia et al. (2018).

The swelling and solubility of the films were reduced from 0.51 to 0.28 and 21.9% to 19.2%, respectively, when comparing the N50 formulation to the MS70 formulation. In contrast, the MS70.P20 sample did not exhibit a significant difference compared to the control (N50) formulation.

The acetyl groups decreased the interaction of the polymeric matrix with water due to its more hydrophobic nature. This behavior was previously reported by Schmidt et al. (2019) in starch/acetylated starch films produced by casting. Low glycerol content, due to its hydrophilic nature, could decrease the water solubility of the films. However, the insufficient glycerol content in the MS70 formulation caused cracks and pores in the polymeric matrix, consequently increasing the films' water absorption, swelling, and solubility.

6.3.6 Thermogravimetric analysis (TGA/DTG)

The thermostability of starch/PBAT films with acetylated starch was valued by thermogravimetry. **Figure 6.5** presents the TGA curves of N50, MS50, MS70, and MS70.P20 films. The thermal degradation observed under 100 °C corresponded to the water evaporation, and the degradation from 100 °C to the onset decomposition temperature could be related to bound water and glycerol degradation (GARCIA et al., 2014; COLUSSI et al., 2017; GAO et al., 2021).

Except for MS50, all the thermograms showed the thermal degradation process occurring in two steps (**Figure 6.6**). The first step observed in N50, MS70, and MS70.P20, between 280 and 330 °C, can be attributed to the starch decomposition. Several authors have already observed the same characteristic of degradation in

starch films (GARCIA et al., 2014; COLUSSI et al., 2017; SELIGRA et al., 2017; GAO et al., 2021). The MS50 film exhibited a deterioration peak at 190 °C, and Gao et al. (2021) attribute this mass loss to glycerol decomposition. The authors claim that the anti-plasticizing effect of glycerol under high temperature, pressure, and low humidity results in the isolation of starch and glycerol molecules, resulting in incomplete plasticization.

The second degradation step, with temperature onset over 400 °C, corresponds to the decomposition of the PBAT-rich phase. Xu et al. (2019) related a PBAT degradation temperature between 320 and 411 °C.

Acetylated starch films showed higher resistance to thermal degradation at higher temperatures (420–600 °C), causing lower mass loss. The slightly increase in thermal stability could result from the lower amount of hydroxyl groups in acetylated starch molecules. The increase in molecular weight due to the acetylation could be responsible for enhanced thermal stability (COLUSSI et al. 2017).

Figure 6.5 – TGA curves of starch/PBAT films with acetylated starch.

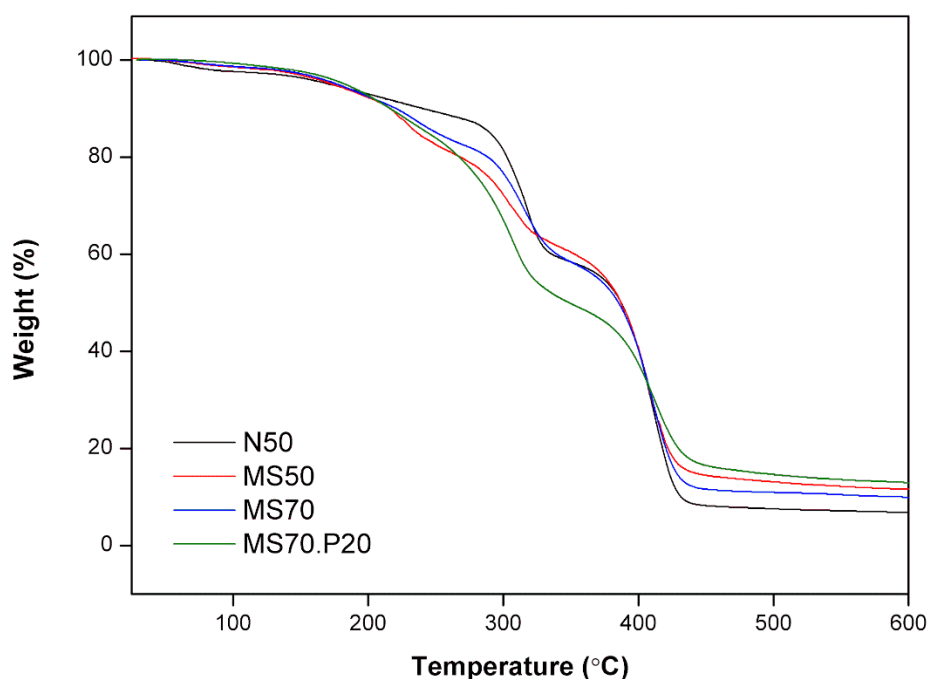
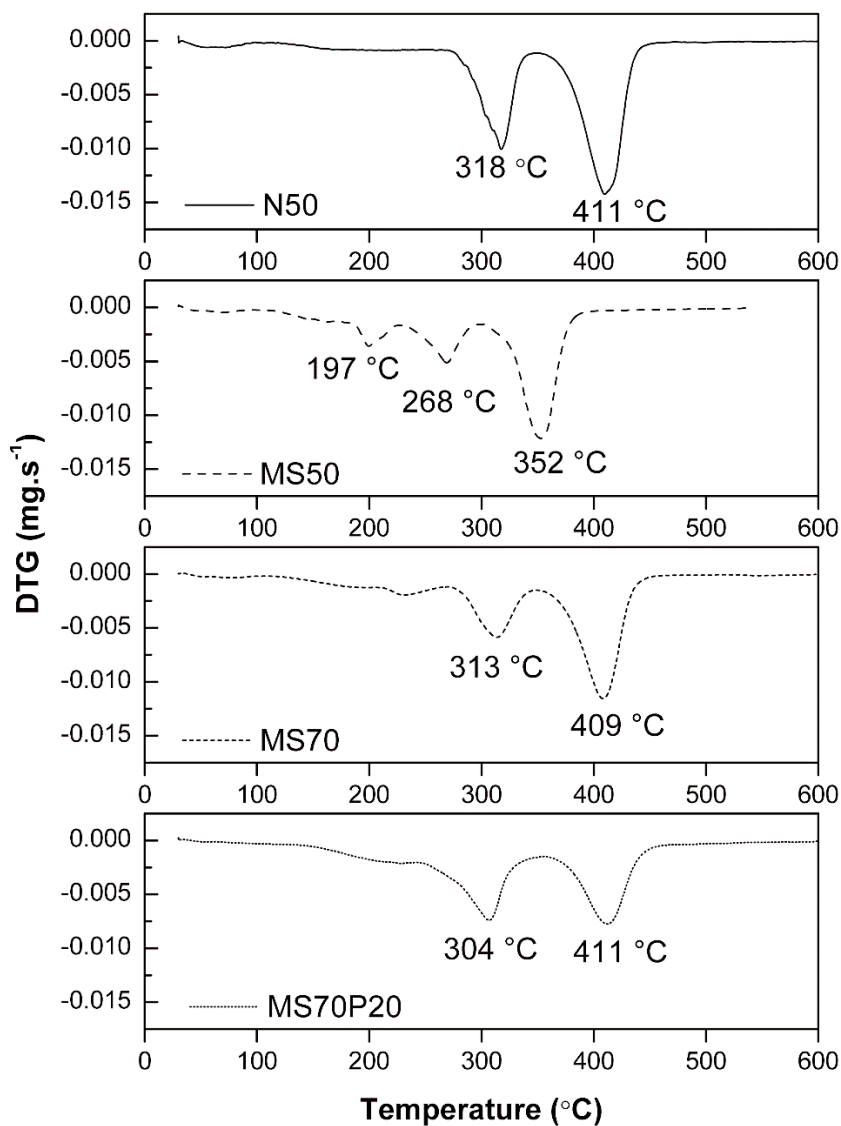


Figure 6.6 – DTG curves of starch/PBAT films with acetylated starch.



6.4 CONCLUSION

Reactive extrusion is an efficient process to produce low-acetylated starch for starch/PBAT films. Variations in acetylated starch levels and the TPS/PBAT ratio significantly impact the film morphology. Acetylated starch can decrease water solubility and swelling without compromising mechanical properties.

Acetylated starch helped preserve the films mechanical properties despite higher thermoplastic starch content.

Biodegradable films can be made with this type of starch and PBAT, making them suitable as an alternative to traditional plastic films in various commercial applications.

REFERENCES

AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H. Effect of transglutaminase induced crosslinking on the properties of starch/gelatin films. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 13, p. 15-19, 2017.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for water transmission of material – E-96-00. In: Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: ASTM, 2000.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting – D-882-02. In: Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: ASTM, 2002.

CAI, C.; WEI, B.; TIAN, Y.; MA, R.; CHEN, L.; QIU, L.; JIN, Z. Structural changes of chemically modified rice starch by one-step reactive extrusion. **Food Chemistry**, v. 288, n. 2018, p. 354–360, 2019.

COLIVET, J.; CARVALHO, R. A. Hydrophilicity and physicochemical properties of chemically modified cassava starch films. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 599–607, 2017. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.11.018.

COLUSSI, R.; PINTO, V. Z.; EL HALAL, S. L. M.; BIDUSKI, B.; PRIETTO, L.; CASTILHOS, D. D.; ZAVAREZE, E. da R.; DIAS, A. R. G. Acetylated rice starches films with different levels of amylose: Mechanical, water vapor barrier, thermal, and biodegradability properties. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1614–1620, 2017. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.10.129.

DAMMAK, M.; FOURATI, Y.; TARRÉS, Q.; DELGADO-AGUILAR, M.; MUTJÉ, P.; BOUFI, S. Blends of PBAT with plasticized starch for packaging applications: Mechanical properties, rheological behaviour and biodegradability. **Industrial Crops and Products**, v. 144, 2019. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.112061.

DU, X.; JIA, N.; XU, S.; ZHOU, Y. Molecular structure of starch from *Pueraria lobata* (Willd.) Ohwi relative to kuzu starch. **Starch/Staerke**, v. 59, n. 12, p. 609–613, 2007. DOI: 10.1002/star.200700604.

GAO, W.; ZHU, J.; KANG, X.; WANG, B.; LIU, P.; CUI, B.; ABD, A. M. Development and characterization of starch films prepared by extrusion blowing: The synergistic plasticizing effect of water and glycerol. **Industrial Crops and Products**, v. 148, 2021.

GARALDE, R.; THIPMANEE, R.; JARIYASAKOOLROJ, P. The effects of blend ratio and storage time on thermoplastic starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) films. **Heliyon**, 2019. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e01251.

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.

GARCIA, P. S.; BARON, A. M.; YAMASHITA, F.; MALI, S.; EIRAS, D.; GROSSMANN, M. V. E. Compatibilization of starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blown films using itaconic acid and sodium hypophosphite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 33, p. 14–19, 2018. DOI: 10.1002/app.46629.

HAJJI, S.; CHAKER, A.; JRIDI, M.; MAALEJ, H.; JELLOULI, K.; BOUFI, S.; NASRI, M. Structural analysis, and antioxidant and antibacterial properties of chitosan-poly(vinyl alcohol) biodegradable films. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 15310–15320, 2016.

IRSKA, I.; PASZKIEWICZ, S.; GORĄCY, K.; Linares, A.; EZQUERRA, T. A.; JĘDRZEJEWSKI, R.; ROSŁANIEC, Z.; PIESOWICZ, E. Poly(Butylene terephthalate)/polylactic acid based copolyesters and blends: Miscibility-structure-property relationship. **Express Polymer Letters**, v. 14, n. 1, p. 26–47, 2020. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2020.4.

LAMBERT, S.; WAGNER, M. Environmental performance of bio-based and biodegradable plastics: The road ahead. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 22, p. 6855–6871, 2017. DOI: 10.1039/c7cs00149e.

MÜLLER, P.; BERE, J.; FEKETE, E.; MÓCZÓ, J.; NAGY, B.; KÁLLAY, M.; GYARMATI, B.; PUKÁNSZKY, B. Interactions, structure and properties in PLA/plasticized starch blends. **Polymer**, v. 103, p. 9–18, 2016. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.09.031.

OLIVATO, J. B. et al. Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 1, p.159-164, set. 2012.

OLIVATO, J. B. et al. Sepiolite as a promising nanoclay for nano-biocomposites based on starch and biodegradable polyester. **Materials Science and Engineering: C**, v. 70, p. 296-302, jan. 2017.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. Introduction to Spectroscopy: a guide for students of organic chemistry, 3ª edição. **Thomson Learning Inc.**, Bellingham (USA), 2001.

SCHMIDT, V. C. R.; BLANCO-PASCUAL, N.; TRIBUZI, G.; LAURINDO, J.B. Effect of the degree of acetylation, plasticizer concentration and relative humidity on cassava starch films properties. **Food Science and Technology**, v. 39, n. 2, p.491-499, jun. 2019.

SELIGRA, P. G.; GUZ, L.; OCHOA-YEPES, O.; GOYANES, S.; FAMÁ, L. Influence of extrusion process conditions on starch film morphology. **LWT**, v. 84, p. 520–528, 2017. DOI: 10.1016/j.lwt.2017.06.027.

SHAIKH, M.; HAIDER, S.; ALI, T. M.; HASNAIN, A. Physical, thermal, mechanical and barrier properties of pearl millet starch films as affected by levels of acetylation and hydroxypropylation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 209–219, 2019. DOI: 10.1016/J.IJBIOMAC.2018.11.135.

XU, C.; ZHANG, X.; JIN, X.; NIE, S.; YANG, R. Study on Mechanical and Thermal Properties of Poly(Lactic acid)/Poly(Butylene adipate-co-terephthalate)/Office Wastepaper Fiber Biodegradable Composites. **Journal of Polymers and the Environment**, 2019. DOI: 10.1007/s10924-019-01428-9.

YURONG, G.; DAPENG, L. Preparation and characterization of corn starch/PVA/glycerol composite films incorporated with ϵ -polylysine as a novel antimicrobial packaging material. **E-Polymers**, v. 20, p. 154–161, 2020.

ZHAI, X.; WANG, W.; ZHANG, H.; DAI, Y.; DONG, H.; HOU, H. Effects of high starch content on the physicochemical properties of starch/PBAT nanocomposite films prepared by extrusion blowing. **Carbohydrate Polymers**, v. 239, 2019, 116231. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116231.

CAPÍTULO 7

7 CONCLUSÕES GERAIS

A extrusão reativa é eficaz para produção de amido acetilado com um baixo grau de substituição, pois combina o cisalhamento e um controle adequado das temperaturas de processo, além de ser mais ecologicamente correto, pois gera menos efluentes que o processo tradicional de acetilação do amido. As propriedades dos amidos modificados utilizando anidrido acético (AcO_2) como reagente e hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador apresentam características diversas do amido nativo, sendo interessante para diversas aplicações.

Há uma relação direta entre a concentração de AcO_2 e o grau de substituição alcançado no amido acetilado produzido por extrusão relativa. Contudo, é importante frisar que a concentração de AcO_2 tem um limite, considerando a processabilidade da mistura com o amido, desta forma, é importante investigar níveis mais elevados de reagentes, diferentes faixas de temperatura e variados teores de umidade.

Amidos com baixa acetilação são interessantes para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis de amido/PBAT, pois modificam tanto a morfologia quanto as propriedades mecânicas dos filmes, quando comparados com o amido nativo. O amido acetilado pode reduzir a solubilidade em água e o inchaço dos materiais obtidos, mantendo as propriedades mecânicas.

Filmes biodegradáveis utilizando amido modificado e PBAT é uma alternativa viável aos filmes plásticos tradicionais em uma variedade de aplicações comerciais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H. Effect of transglutaminase induced crosslinking on the properties of starch/gelatin films. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 13, p.15-19, set. 2017.

ANDONEGI, M. et al. ZnO nanoparticle-incorporated native collagen films with electro-conductive properties. **Materials Science and Engineering: C**, v. 108, mar. 2020.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting – D-882-02. In: Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: ASTM, 2002.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for water transmission of material – E-96-00. In: Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: ASTM, 2000.

AVEROUS, L.; POLLET, E. Nanobiocomposites Based on Plasticized Starch. In: **Starch Polymers: From Genetic Engineering to Green Applications**. p. 211–239. 2014. DOI: 10.1016/B978-0-444-53730-0.00028-2.

AYUCITRA, A. Preparation and characterisation of acetylated corn starches. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 3, p.156-159, 2012.

BALASUBRAMANIAN, R.; KIM, S. S.; LEE, J. Novel synergistic transparent k-carrageenan/xanthan gum/gellan gum hydrogel film: mechanical, thermal and water barrier properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 118, p.561-568, out. 2018.

BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. How glycerol and water contents affect the structural and functional properties of starch-based edible films. **Polymers**, v. 10, n. 4, 2018. DOI: 10.3390/polym10040412.

BORDES, P; POLLET, E; AVEROUS, L. Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress In Polymer Science**, v. 34, n. 2, p.125-155, fev. 2009.

BUENO, V. B.; BENTINI, R.; CATALANI, L. H.; PETRI, D. F. S. Synthesis and swelling behavior of xanthan-based hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1091–1099, 2013. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.10.062.

BUSHRA, M.; XU, X.; PAN, S. Microwave assisted acetylation of mung bean starch and the catalytic activity of potassium carbonate in free-solvent reaction. **Starch - Stärke**, v. 65, n. 3-4, p.236-243, nov. 2013.

CAZÓN, P.; VÁZQUEZ, M.; VELAZQUEZ, G. Cellulose-glycerol-polyvinyl alcohol composite films for food packaging: evaluation of water adsorption, mechanical

properties, light-barrier properties and transparency. **Carbohydrate Polymers**, v. 195, 2018.

CHAI, C. K. Rheological studies of molecular effect and processing conditions on blown film property of polyethylenes. **Polymer**, v. 267, p. 125668, 2023.

CHANG, Y. H.; LII, C. Y. Preparation of starch phosphates by extrusion. **Journal of Food Science**, v. 57, p. 203-205, 1992.

CHEN, P.; YU, L.; KEALY, T.; CHEN, L.; LI, L. Phase transition of starch granules observed by microscope under shearless and shear conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 3, p. 495–501, 2007. DOI: 10.1016/j.carbpol.2006.11.002.

CHEN, Y. et al. Preparation and characterization of edible starch film reinforced by laver. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 129, p. 944-951, 2019.

CHIU, C. W. **Catalytic conversion of glycerol to propylene glycol: synthesis and technology assessment**. 2006. 214 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) - Escola de Pós-Graduação, Universidade de Missouri, Columbia, EUA, 2006.

CHIVRAC, F.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Progress in nano-biocomposites based on polysaccharides and nanoclays. **Materials Science and Engineering: R**, v. 67, n. 1, p.1-17, 2009.

COLUSSI, R. et al. Acetylated rice starches films with different levels of amylose: Mechanical, water vapor barrier, thermal, and biodegradability properties. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1614-1620, 2017.

CORRADINI, E. et al. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 268-273, 2005.

CROSS, C. F.; TRAQUAIR, J. **Soluble product from starch and process of making same**. U.S. Patent 778,173, 1904.

DA ROZ, A. L.; VEIGA-SANTOS, P.; FERREIRA, A. M.; ANTUNES, T. C. R.; DE LIMA LEITE, F.; YAMAJI, F. M.; DE CARVALHO, A. J. F. Water susceptibility and mechanical properties of thermoplastic starch-pectin blends reactively extruded with edible citric acid. **Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 138–142, 2016. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2015-0215.

DASTIDAR, T. G.; NETRAVALI, A. N. "Green" crosslinking of native starches with malonic acid and their properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 4, p. 1620–1628, 2012. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.07.041.

DIOP, C. I. K.; LI, H. L.; XIE, B. J.; SHI, J. Effects of acetic acid/acetic anhydride ratios on the properties of corn starch acetates. **Food Chemistry**, v. 126, n. 4, p. 1662–1669, 2011. DOI: 10.1016/J.FOODCHEM.2010.12.050.

DUPUIS, J. H.; LIU, Q.; YADA, R. Y. Methodologies for Increasing the resistant starch content of food starches: a review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 13, n. 6, p.1219-1234, out. 2014.

FADEYIBI, A.; OSUNDE, Z. D. Effect of thickness and matrix variability on properties of a starch-based nanocomposite supple film. **Food Research**, v. 5, n. 4, p. 416-422, 2021.

FDA. U.S. Food and Drug Administration. **Food additives permitted for direct addition to food for human consumption: food starch-modified**. Code of Federal Regulations Title 21, Sec. 172.892, 2019.

FARIA, F. O.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Propriedades físicas de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, álcool polivinílico e montmorilonita. **Química Nova**, v. 35, n. 3, 2012.

GAO, W.; ZHU, J.; KANG, X.; WANG, B.; LIU, P.; CUI, B.; ABD, A. M. Development and characterization of starch films prepared by extrusion blowing: The synergistic plasticizing effect of water and glycerol. **Industrial Crops and Products**, v. 148, 2021.

GARALDE, R.; THIPMANEE, R.; JARIYASAKOOLROJ, P. The effects of blend ratio and storage time on thermoplastic starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) films. **Heliyon**, 2019. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e01251.

GARCIA, P. S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; MALI, S.; DALL'ANTONIA, L. H.; BARRETO, W. J. Citric acid as multifunctional agent in blowing films of starch/PBAT. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1507-1510, 2011.

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, jan. 2014.

GARCIA, P. S.; BARON, A. M.; YAMASHITA, F.; MALI, S.; EIRAS, D.; GROSSMANN, M. V. E. Compatibilization of starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blown films using itaconic acid and sodium hypophosphite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 33, p. 14–19, 2018. DOI: 10.1002/app.46629.

GOLACHOWSKI, A.; ZIEBA, T.; KAPELKO-ŻEBERSKA, M.; DROZDZ, W.; GRYSZKIN, A.; GRZECHAC, M. Current research addressing starch acetylation, **Food Chemistry**, v. 176, p. 350-356, 2014.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 1, p. 206–211, 1993. DOI: 10.1111/j.1365-2621.1993.tb03246.x.

GONZÁLEZ, A.; IGARZABAL, C. I. A. Soy protein-poly (lactic acid) bilayer films as biodegradable material for active food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 33(2), 2013.

GUO, J.; GE, L.; LI, X.; MU, C.; LI, D. Periodate oxidation of xanthan gum and its crosslinking effects on gelatin-based edible films. **Food Hydrocolloids**, v. 39, p. 243–250, 2014.

HAJJI, S.; CHAKER, A.; JIRDI, M.; MAALEJ, H.; JELLOULI, K.; BOUFI, S.; NASRI, M. Structural analysis, and antioxidant and antibacterial properties of chitosan-poly (vinyl alcohol) biodegradable films. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 15310–15320, 2016.

HAN, F. et al. Synthesis, characterization and functional properties of low substituted acetylated corn starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 50, n. 4, p.1026-1034, 2012.

KHLESTKIN, V. K.; PELTEK, S. E.; KOLCHANOV, N. A. Review of direct chemical and biochemical transformations of starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, p. 460-476, fev. 2018.

KUMORO, A. C.; RETNOWATI, D. S.; BUDIYATI, C. S. Microwave assisted synthesis and characterization of acetate derivative cassava starch. **American Journal of Food Technology**, v. 5, n. 2, p. 100-110, fev. 2010.

LAMBERT, S.; WAGNER, M. Environmental performance of bio-based and biodegradable plastics: the road ahead. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 22, p. 6855-6871, 2017.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica**. 5ª ed. São Paulo: Sarvier, 2011.

LI, X. et al. Fabrication and characterization of pickering emulsions stabilized by octenyl succinic anhydride -modified gliadin nanoparticle. **Food Hydrocolloids**, v. 90, p.19-27, maio 2019.

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

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 129-135, 2004. DOI: 10.1016/j.carbpol.2004.01.004.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n. 4, p. 453-460, 2006. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2005.04.031.

MARTINS, A. B.; SANTANA, R. M. C. Effect of carboxylic acids as compatibilizer agent on mechanical properties of thermoplastic starch and polypropylene blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 135, p. 79–85, 2016. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.08.074.

MELO, C. de et al. Properties of extruded xanthan-starch-clay nanocomposite films. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 54, n. 6, p. 1223-1333, dez. 2011.

MIKKONEN, K. S.; TENKANEN, M. Sustainable food-packaging materials based on future biorefinery products: xylans and mannans. **Trends in Food Science and Technology**, v. 28(2), p. 90-102, 2012.

MILOTSKYI, R.; BLIARD, C.; TUSSEAU, D.; BENOIT, C. Starch carboxymethylation by reactive extrusion: Reaction kinetics and structure analysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 194, p. 193–199, 2018.

MONTEIRO, M. R.; KUGELMEIER, C. L.; PINHEIRO, R. S.; BATALHA, M. O.; DA SILVA CÉSAR, A. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p. 109-122, 2018.

MULJANA, H.; PICCHIONI, F.; HEERES, H. J.; JANSSEN, L. P. B. M. Green starch conversions: Studies on starch acetylation in densified CO₂. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 3, p. 653–662, 2010.

MÜLLER, P.; BERE, J.; FEKETE, E.; MÓCZÓ, J.; NAGY, B.; KÁLLAY, M.; GYARMATI, B.; PUKÁNSZKY, B. Interactions, structure and properties in PLA/plasticized starch blends. **Polymer**, v. 103, p. 9–18, 2016. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.09.031.

MUSCAT, D.; ADHIKARI, B.; ADHIKARI, R.; CHAUDHARY, D. S. Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. **Journal of Food Engineering**, v. 109, p. 189-201, 2012.

NING, W.; JIUGAO, Y.; XIAOFEI, M.; YING, W. The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, p. 446–453, 2007.

NUÑEZ-SANTIAGO, C. et al. Effect of reagent type on the acetylation of barley and maize starches. **Starch - Stärke**, v. 62, n. 9, p. 489-497, 2010.

OGUNSONA, E.; OJOGBO, E.; MEKONNEN, T. Advanced material applications of starch and its derivatives. **European Polymer Journal**, v. 108, p. 570-581, nov. 2018.

OLIVATO, J. B. et al. Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 1, p.159-164, set. 2012.

OLIVATO, J. B. et al. Sepiolite as a promising nanoclay for nano-biocomposites based on starch and biodegradable polyester. **Materials Science and Engineering: C**, v. 70, p. 296-302, jan. 2017.

OLIVER, L.; MEINDERS, M. B. J. Dynamic water vapour sorption in gluten and starch films. **Journal of Cereal Science**, v. 54, p. 409-416, 2011.

OLUWASINA, O. O.; OLALEYE, F. K.; OLUSEGUN, S. J.; OLUWASINA, O. O.; MOHALLEM, N. D. S. Influence of oxidized starch on physicochemical, thermal properties, and atomic force micrographs of cassava starch bioplastic film. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 135, p. 282–293, 2019.

ORFORD, P. D.; PARKER, R.; RING, S. G.; SMITH, A. C. Effect of water as a diluent on the glass transition behaviour of malto-oligosaccharides, amylose and amylopectin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 11, n. 2, p.91-96, abr. 1989.

PATIL, S. et al. Effect of polymer blending on mechanical and barrier properties of starch-polyvinyl alcohol based biodegradable composite films. **Food Bioscience**, v. 44, Parte A, 101352, 2021.

REDDY, N.; YANG, Y. Citric acid cross-linking of starch films. **Food Chemistry**, v. 118, n. 3, p. 702-711, 2010.

REN, J.; FU, H.; REN, T.; YUAN, W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly (lactic acid) and poly (butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 3, p.576-582, jul. 2009.

ROY, K.; THORY, R.; SINHMAR, A.; PATHERA, A. K.; NAIN, V. Development and characterization of nano starch-based composite films from mung bean (*Vigna radiata*). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 144, p. 242-251, 2020.

SÁNCHEZ-RIVERA, M. M. et al. Acetylation of banana (*Musa paradisiaca L.*) and corn (*Zea mays L.*) starches using a microwave heating procedure and iodine as catalyst: II. Rheological and structural studies. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 92, n. 2, p.1256-1261, 2013.

SCHMIDT, V. C. R.; BLANCO-PASCUAL, N.; TRIBUZI, G.; LAURINDO, J.B. Effect of the degree of acetylation, plasticizer concentration and relative humidity on cassava starch films properties. **Food Science and Technology**, v. 39, n. 2, p.491-499, jun. 2019.

SELIGRA, P. G.; MEDINA JARAMILLO, C.; FAMÁ, L.; GOYANES, S. Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch-glycerol with citric acid as crosslinking agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 138, p. 66–74, 2016. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.11.041.

SHAIKH, M. et al. Physical, thermal, mechanical and barrier properties of pearl millet starch films as affected by levels of acetylation and hydroxypropylation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 209-219, 2019.

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

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 28, n. 1, p. 79, 2007. DOI: 10.5433/1679-0359.2007v28n1p79.

SINGH, J.; DARTOIS, A.; KAUR, L. Starch digestibility in food matrix: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 21, n. 4, p.168-180, abr. 2010.

SORNSUMDAENG, K.; SEEHARAJ, P.; PRACHAYAWARAKORN, J. Property improvement of biodegradable citric acid-crosslinked rice starch films by calcium oxide. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 193, parte A, p. 748-757, 2021.

SURIYATEM, R.; AURAS, R. A.; RACHTANAPUN, P. Improvement of mechanical properties and thermal stability of biodegradable rice starch-based films blended with carboxymethyl chitosan. **Industrial Crops and Products**, v. 122, p. 37-48, 2018.

THIRÉ, R. M. S. M.; RIBEIRO, T. A. A.; ANDRADE, C. T. Effect of starch addition on compression-molded poly (3-hydroxybutyrate)/starch blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 6, p. 4338-4347, 2006.

TSAI, M. L., Li, C. F., & Lii, C. Y. The modified alkaline steeping method for the isolation of rice starch. **Food Science**, v. 11, 158–162, 1984.

VASILE, C. Polymeric nanocomposites and nanocoatings for food packaging: a review. **Materials**, v. 11(10), 2018.

WANG, Y.; WANG, L. Characterization of acetylated waxy maize starches prepared under catalysis by different alkali and alkaline earth hydroxides. **Starch - Stärke**, v. 54, n. 1, p.25-30, 2002.

WOLF, B. Polysaccharide functionality through extrusion processing. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 15, n. 1–2, p. 50–54, 2010. DOI: 10.1016/j.cocis.2009.11.011.

WURZBURG, O. B. **Methods in Carbohydrate Chemistry**: Acetylation. Whisler, R.L. (ed.). Academic Press, New York, v. 4, p. 286–288, 1964.

XIA, L.; WENYUAN, G.; QIANQIAN, J.; YANLI, W.; XINHUA, G.; LUQI, H. Physicochemical, crystalline, and thermal properties of native, oxidized, acid, and enzyme hydrolyzed Chinese yam (*Dioscorea oppositifolia* Thunb) starch. **Starch/Stärke**, v. 63, p. 616–624, 2011.

XIE, F.; YU, L.; LIU, H.; CHEN, L. Starch modification using reactive extrusion. **Starch/Stärke**, v. 58, n. 3-4, p. 131-139, 2006. DOI: 10.1002/star.200500407.

XIE, F.; YU, L.; CHEN, L.; LI, L. A new study of starch gelatinization under shear stress using dynamic mechanical analysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 2, p. 229–234, 2008. DOI: 10.1016/j.carbpol.2007.08.007.

YU, T.; LI, Y. Influence of poly (butylene adipate-co-terephthalate) on the properties of the biodegradable composites based on ramie/poly (lactic acid). **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 58, p. 24-29, mar. 2014.

ZHAI, X.; WANG, W.; ZHANG, H.; DAI, Y.; DONG, H.; HOU, H. Effects of high starch content on the physicochemical properties of starch/PBAT nanocomposite films prepared by extrusion blowing. **Carbohydrate Polymers**, v. 239, 2020.

ZHANG, L.; ZUO, B.; WU, P.; WANG, Y.; GAO, W. Ultrasound effects on the acetylation of dioscorea starch isolated from *Dioscorea zingiberensis* C.H. Wright. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 54, p. 29–36, 2012. DOI: 10.1016/j.cep.2012.01.005.

ZHU, F. Composition, structure, physico-chemical properties, and modifications of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 456-480, 2015.

ZOBEL, H. F. Molecules to granules: a comprehensive starch review. **Starch-Stärke**, v. 40, n. 2, p.44-50, 1988.