



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

SAMUEL CAMILO DA SILVA

**COMPATIBILIZANTES PARA MATERIAIS
BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO E POLI (ÁCIDO LÁTICO)
PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO E INJEÇÃO
TERMOPLÁSTICA**

Londrina
2021

SAMUEL CAMILO DA SILVA

**COMPATIBILIZANTES PARA MATERIAIS
BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO E POLI (ÁCIDO LÁTICO)
PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO E INJEÇÃO
TERMOPLÁSTICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, nível Mestrado, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Yamashita.

Londrina
2021

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

S586 Silva, Samuel Camilo da.
Compatibilizantes para materiais biodegradáveis de amido e poli (ácido láctico) produzidos por extrusão e injeção termoplástica / Samuel Camilo da Silva. - Londrina, 2021.
75 f. : il.

Orientador: Fábio Yamashita.
Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, 2021.
Inclui bibliografia.

1. Polímeros Biodegradáveis - Tese. 2. Poli (ácido láctico) - Tese. 3. Amido Termoplástico - Tese. 4. Compatibilizantes - Tese. I. Yamashita, Fábio. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. III. Título.

CDU 641.1

SAMUEL CAMILO DA SILVA

**COMPATIBILIZANTES PARA MATERIAIS
BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO E POLI (ÁCIDO LÁTICO)
PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO E INJEÇÃO
TERMOPLÁSTICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, nível Mestrado, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Ciência de Alimentos.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Fábio Yamashita
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof^a. Dr^a. Maria Victoria Eiras Grossmann
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof^a. Dr^a. Marianne Ayumi Shirai
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

Londrina, 14 de junho de 2021.

SILVA, S. C. **Compatibilizantes para materiais biodegradáveis de amido e poli (ácido lático) produzidos por extrusão e injeção termoplástica.** 2021. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2021.

RESUMO

Nos últimos anos muitos estudos têm focado no desenvolvimento de materiais biodegradáveis que sejam capazes de substituir os plásticos provenientes de petróleo. Pesquisas envolvendo a aplicação de amido para produção de materiais biodegradáveis demonstrou ser interessante, devido ao seu baixo custo em relação aos polímeros biodegradáveis comerciais, como o poli (ácido lático) (PLA), e grande disponibilidade. No entanto materiais a base de amido não têm propriedades mecânicas e processabilidade adequadas para produção e uso em escala comercial, necessitando de misturas (blendas) com outros polímeros biodegradáveis para melhorar essas propriedades. Entretanto, estas blendas necessitam de compatibilizantes devido à imiscibilidade entre o amido e o polímero, que prejudica as propriedades mecânicas e processabilidade. A principal ação dos compatibilizantes é atuar na região interfacial de blendas poliméricas, reduzindo sua tensão e melhorando as propriedades do material. O objetivo do estudo foi estudar diferentes compatibilizantes (3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, ácido cítrico e anidrido maleico) sobre as propriedades funcionais de materiais biodegradáveis de amido e poli (ácido lático) (PLA) produzidas por injeção termoplástica. O ácido cítrico foi considerado o melhor compatibilizante para estes materiais, pois melhorou a processabilidade e os materiais apresentaram propriedades adequadas para aplicações onde são exigidas boa resistência mecânica e menor taxa de biodegradação. Além disso os materiais contendo ácido cítrico e anidrido maleico foram mais uniformes, do ponto de vista morfológico.

Palavras-chave: anidrido maleico; ácido cítrico; 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano; propriedades mecânicas; biodegradação.

SILVA, S. C. **Compatibilizers for biodegradable starch and poly (lactic acid) materials produced by extrusion and thermoplastic injection.** 2021. 75 f. Dissertation (Master's degree in Food Science) - State University of Londrina, Londrina. 2021.

ABSTRACT

In recent years, many studies have focused on developing biodegradable materials to replace petroleum-based plastics. Studies using starch to produce biodegradable materials have proved attractive due to its low cost in relation to commercial biodegradable polymers, such as poly (lactic acid) (PLA), and availability. However, starch-based materials do not have adequate mechanical properties and processability for production and use on a commercial scale, requiring mixtures (blends) with other biodegradable polymers to improve these properties. However, these blends need compatibilizers due to the immiscibility between the starch and the polymer, impairing the materials' mechanical properties and processability. The main action of the compatibilizers is to act in the interfacial region of polymeric blends, reducing their tension and improving the material's properties. The study aimed to study different compatibilizers (3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate, citric acid, and maleic anhydride) on the functional properties of biodegradable starch and poly (lactic acid) (PLA) materials produced by thermoplastic injection. Citric acid was considered the best compatibilizer for these materials because it improved the processability, and the materials presented properties suitable for applications where good mechanical resistance and lower biodegradation speed are required. In addition, the materials containing citric acid and maleic anhydride were more uniform from the morphological point of view.

Key-words: maleic anhydride; citric acid; 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate mechanical properties biodegradation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Ciclo de vida de uma embalagem produzida com materiais biodegradáveis.....	14
Figura 2 - Isômeros do ácido láctico.....	15
Figura 3 - Rotas de produção do PLA por meio do ácido láctico.....	16
Figura 4 - Representação da estrutura da amilose.....	17
Figura 5 - Representação da estrutura da amilopectina.....	18
Figura 6 - Desenho esquemático injetora.....	20
Figura 7 - Setores principais de injetora termoplástica.....	21
Figura 8 - Desenho dos Padrões Tipo I - V (1-5) contendo as dimensões (mm) para o ensaio de tração ASTM D638.....	22
Figura 9 - Estrutura do ácido cítrico.....	25
Figura 10 - Estrutura molecular do AM.....	27
Figura 11 - Mecanismo de enxerto em extrusão reativa de anidrido maleico (AM) com iniciador em PLA.....	28
Figura 12 - Mecanismo de reação do AM com o PLA de condensação (ausência de peróxidos).....	29
Figura 13 - Representação da estrutura do 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano.....	31
Figura 14 - Mecanismo de ligação do agente silano entre duas fases (inorgânica e orgânica).....	32
Figura 15 - Desenho esquemático e dimensões corpos de prova (IV).....	36
Figura 16 - Resistência à Tração para as blendas de PLA/ATp.....	41
Figura 17 - Alongamento na Ruptura para as blendas PLA/ATp.....	43
Figura 18 - Módulo de Young para as blendas de PLA/ATp.....	45
Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura dos materiais produzidos a partir de blendas de PLA/ATp com compatibilizantes.....	47
Figura 20 - Difractogramas das blendas de PLA/ATp com diferentes compatibilizantes e o IC (%).....	53
Figura 21 - Imagem dos corpos de prova dos materiais produzidos com a formulação KH-0.75, após 30 e 60 dias de ensaio de biodegradação.....	57

Figura 22 - Imagem dos corpos de prova dos materiais produzidos com a formulação AC-0.50 e AC-0.75 após 60 dias de ensaio de biodegradação.....	58
Figura 23 - Imagem dos corpos de prova dos materiais produzidos com a formulação Controle e KH-0.50 após 30 dias de ensaio de biodegradação.....	59
Figura 24 - Imagem dos corpos de prova dos materiais produzidos com a formulação AM-0.50 e AM-0.75 após 30 dias de ensaio de biodegradação.....	60
Figura 25 - Imagem dos corpos de prova dos materiais produzidos com a formulação AC-0.75 e AM-0.75 após 120 dias de ensaio de biodegradação.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Ficha Técnica do PLA Ingeo 4043TM	14
Tabela 2	–	Formulações das amostras com diferentes compatibilizantes	35
Tabela 3	–	Perda de massa em água das blendas de ATp/PLA.....	49
Tabela 4	–	Parâmetros modelo GAB para as blendas	50
Tabela 5	–	Análise de densidade das blendas.....	55
Tabela 6	–	Análise de biodegradabilidade (perda de massa %) das blendas.....	56

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVO	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	14
3.1.1	Poli (Ácido Lático)	15
3.2	AMIDO NATIVO.....	16
3.3	BLENDAS TERMOPLÁSTICAS DE AMIDO	18
3.4	INJEÇÃO TERMOPLÁSTICA.....	20
3.5	AGENTES PLASTIFICANTES	23
3.6	AGENTES COMPATIBILIZANTES.....	24
3.6.1	Ácido Cítrico	24
3.6.2	Anidrido Maleico (Am)	27
3.6.3	3-Metacriloxipropiltrimetoxisilano (Kh 570).....	30
4	MATERIAL E MÉTODOS	34
4.1	MATERIAL	34
4.2	PRODUÇÃO DOS MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS POR INJEÇÃO TERMOPLÁSTICA.....	34
4.2.1	Preparação do Kh-570 (Reação De Hidratação).....	36
4.3	PROPRIEDADES MECÂNICAS	36
4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	37
4.5	DENSIDADE	37
4.6	ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE	38
4.7	DIFRAÇÃO DE RAIO-X.....	38
4.8	ANÁLISE DE BIODEGRADAÇÃO.....	39
4.9	PERDA DE MASSA EM ÁGUA.....	40
4.10	ANÁLISES ESTATÍSTICAS	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1	PROPRIEDADES MECÂNICAS	41

5.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	46
5.3	PERDA DE MASSA EM ÁGUA.....	48
5.4	ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE	50
5.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	52
5.6	DENSIDADE	55
5.7	ANÁLISE DE BIODEGRADAÇÃO.....	56
6	CONCLUSÃO	63
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

1. INTRODUÇÃO

Plásticos convencionais provenientes de fontes fósseis causam impacto ambiental, uma vez que não são biodegradáveis. Devido a isso, muitas pesquisas têm sido feitas para produção de materiais biodegradáveis utilizando o amido, visto que ele pode ser degradado por ação de microrganismos diminuindo o impacto ambiental, além do baixo custo e pela sua grande disponibilidade em variados componentes vegetais, se tornando uma alternativa promissora na substituição destes plásticos fósseis.

Materiais a base de amido, em geral são frágeis e hidrofílicos, o que é prejudicial para aplicações comerciais, necessitando de misturas (blendas) com outros biopolímeros, como o poli (ácido láctico) (PLA) para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água ou outros gases. O PLA é um dos biopolímeros mais utilizados pela indústria ultimamente, sendo um poliéster alifático de cadeia aberta, termoplástico e possui boas propriedades mecânicas, no entanto as blendas entre amido e PLA são reconhecidas pela sua rigidez e pela sua fragilidade, devido à diferença de polaridade entre os dois, necessitando de plastificantes que promovam um aumento na mobilidade das cadeias de amido reduzindo as interações intermoleculares.

Os compatibilizantes assim como os plastificantes são agentes aditivos que podem ser incorporados na blenda, porém em pequenas quantidades, garantindo maior compatibilidade e estabilidade entre os componentes do material. Estes agentes melhoram as propriedades funcionais, promovendo adesão interfacial na blenda heterogênea entre os diferentes componentes, variando-se o mecanismo de compatibilização de acordo com cada blenda e compatibilizante utilizado.

Neste contexto, o presente estudo buscou-se avaliar a ação e o efeito de três diferentes compatibilizantes (anidrido maleico, ácido cítrico e 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano) nas blendas produzidas por extrusão e injeção termoplástica.

2.OBJETIVO

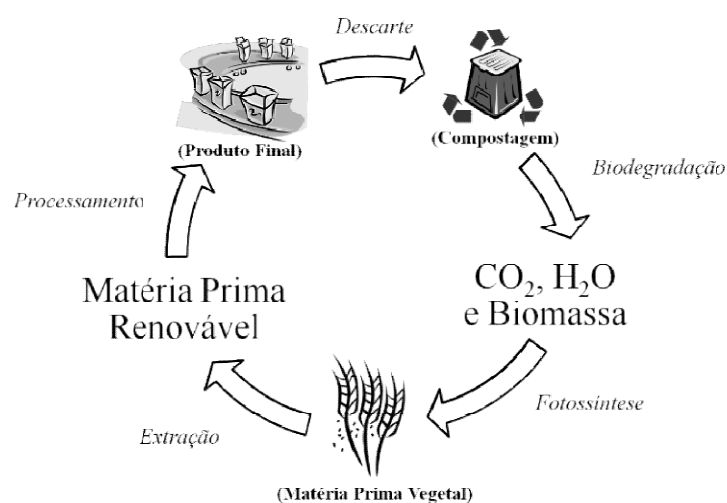
Avaliar o efeito de diferentes compatibilizantes (3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, ácido cítrico e anidrido maleico) sobre as propriedades funcionais de blendas de amido e poli (ácido láctico) produzidas por extrusão e injeção termoplástica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Nos últimos anos houve um aumento no desenvolvimento de materiais produzidos a partir de polímeros biodegradáveis de fonte renovável visando à substituição dos materiais plásticos provenientes de petróleo, reduzindo a dependência de fontes fósseis (SÁNCHEZ-GONZÁLEZ et al., 2015; ABDULLAH et al., 2019). De acordo com definição da *American Society Standard for Testing and Materials* (ASTM) (2019), polímeros biodegradáveis são aqueles que se decompõe em ambientes aeróbicos naturais (compostagem) por meio de microrganismos capazes de metabolizar suas estruturas moleculares. Os materiais degradados por ação microbiana têm seus resíduos transformados em CO₂, água ou biomassa, diminuindo consideravelmente o impacto ambiental se comparados a materiais plásticos convencionais (MARTINS; SANTANA, 2014; LANDIM et al., 2016). O ciclo de vida mais comum em relação a este material é esquematizado na Figura 1.

Figura 1 – Ciclo de vida de uma embalagem produzida com materiais biodegradáveis

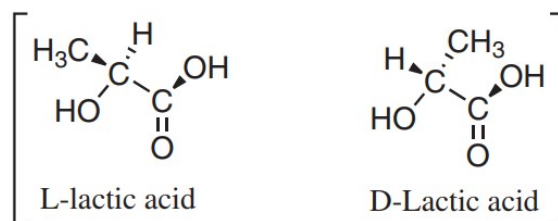


Fonte: Martins e Santana (2014).

3.1.1 POLI (ÁCIDO LÁTICO)

O poli (ácido láctico) (PLA) é um dos polímeros biodegradáveis mais promissores e utilizados pela indústria, sendo um poliéster alifático linear de cadeia aberta e termoplástico. É um poliéster biodegradável importante, tendo sido amplamente aplicado em muitos campos, especialmente na área da biomedicina e de embalagens, possuindo boa capacidade de processamento, alta resistência à tração e módulo de Young (MY) (MANGARAJ et al., 2019). O ácido láctico (LA) é o monômero básico que forma o PLA, contendo duas formas isoméricas, o L-LA (levógiro) e o D-LA (dextrogiro), sendo estes monômeros obtidos inicialmente através da fermentação de carboidratos (amido), onde são convertidos em ácido láctico por meio de microrganismos em condições anaeróbicas, caracterizando-se como um processo biotecnológico (SODERGARD; STOLT, 2010; SANTANA et al., 2018; CASTRO-AGUIRRE et al., 2016).

Figura 1 - Isômeros do ácido láctico

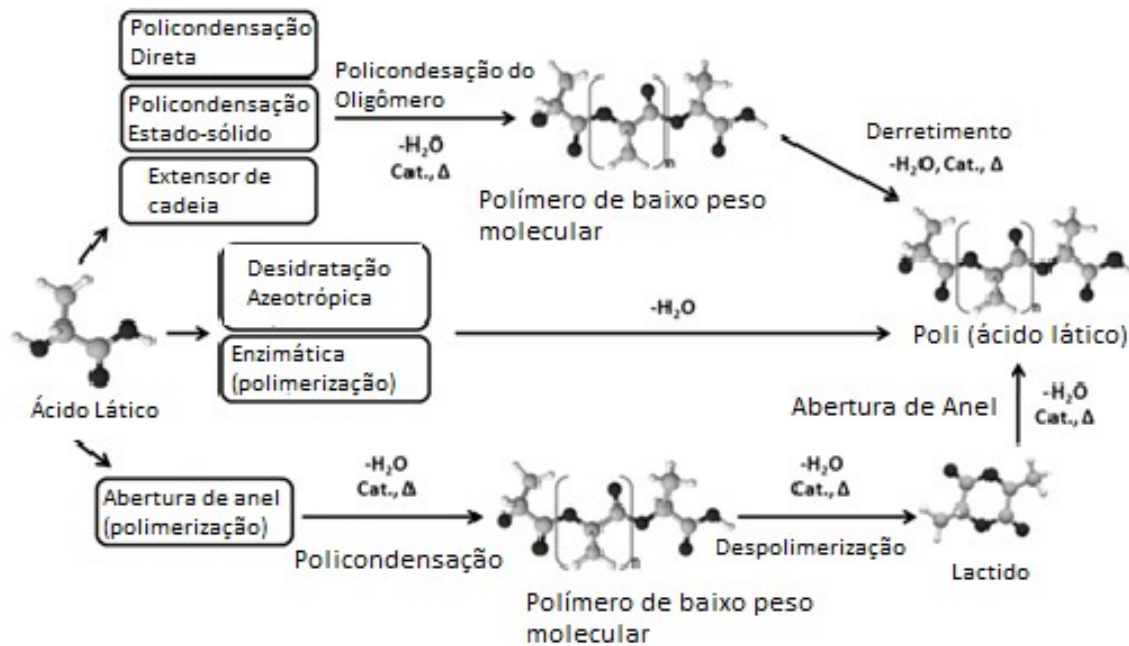


Fonte: Castro-Aguirre et al. (2016).

Após a obtenção dos ácidos lácticos, o PLA pode ser produzido (Figura 3) de três maneiras usualmente: A primeira por meio de uma reação de condensação direta do ácido, resultando em um PLA com baixa massa molecular e limitando-o para apenas algumas aplicações; a segunda opção e mais adotada é a polimerização através da abertura do anel cíclico do lactídeo, este obtido após a despolimerização do oligômero ou do polímero de baixa massa molecular, sendo um método de alto custo, porém com um PLA de alta

qualidade e a terceira é a destilação azeotrópica, utilizando um solvente de alto ponto de combustão, causando a remoção de água do processo de esterificação, produzindo um PLA de alta massa molecular e boa qualidade (ELSAWY et al., 2017; LASPRILLA et al., 2012).

Figura 3 – Rotas de produção do PLA por meio do ácido láctico



Fonte: Adaptado de Lasprilla et al. (2012), Garlotta (2011) e Auras et al. (2010).

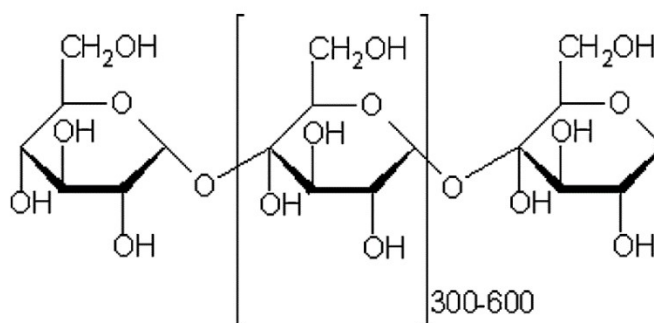
3.2 AMIDO NATIVO

O amido é um homopolissacarídeo, formado por unidades de glicose, possuindo cadeias de amilose (ligações glicosídicas α -1,4) e a amilopectina (ligações glicosídicas α -1,4 e α -1,6). São encontrados na natureza como partículas parcialmente cristalinas, denominadas de grânulos, sendo insolúveis, porém com hidratação parcial em água em temperatura ambiente (HUBER; BEMILLER, 2019). Os grânulos de amido podem ter diferentes formas a depender da fonte botânica, como esferas, elipsoides, polígonos, plaquetas e túbulos irregulares, e seu tamanho pode variar de 0,1 a 200 μ m, sendo

empacotados em estruturas semicristalinas, em que a cristalinidade pode variar de 15 a 45% (PÉREZ; BERTOFT, 2010).

A amilose é formada por cadeias lineares de unidades de α -D-glicopiranosil unidas por ligações (α -1,4) como visto na Figura 4, podendo conter um número pequeno de ramificações ligadas a cadeia principal por ligações α -1,6, cerca de 0,3 a 0,5% do total de ligações, tendo propriedades como espessante, estabilizante, entre outras (HUBER; BEMILLER, 2019). O teor de amilose pode variar de 20 a 30% em amidos da maioria dos cereais, tendo o de milho entre 25 e 28% e o da mandioca na faixa aproximada de 17% (WEBER; COLLARES-QUEIROZ; CHANG, 2009).

Figura 2 - Representação da estrutura da amilose

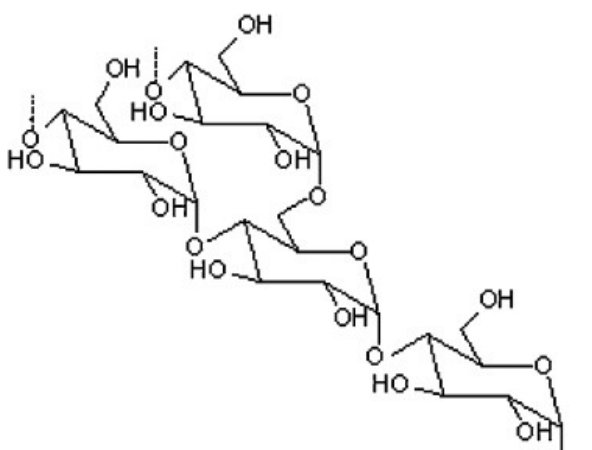


Fonte: Jain et al. (2013).

A amilopectina (Figura 5) é altamente ramificada, possuindo ligações α -1,6 (ramificações), responsáveis por 4 a 7% do total de conexões entre as moléculas da glicose, estando presente em todos os tipos de amido (HUBER; BEMILLER, 2019). As ramificações da amilopectina podem ser divididas em A, B e C. A cadeia A é a terceira ramificação com ligação α -1,6 na cadeia B e não apresenta outras ramificações a partir desta. A cadeia B é ramificada a partir da cadeia principal, apresentando ligação α -1,6 e assim dando origem as cadeias A (PÉREZ; BERTOFT, 2010; HUBER; BEMILLER, 2019). A amilopectina, devido à variação de ambas as ligações, gera uma estrutura ramificada, enquanto a amilose apresenta uma maior linearidade, influenciando diretamente nas propriedades físico-químicas e funcionais dos amidos. As

proporções entre essas estruturas podem variar de acordo com a fonte botânica, variedade ou grau de maturação da mesma planta, sendo a amilopectina estruturalmente e funcionalmente considerada a fração mais importante, pois mesmo sozinha, ela possui a capacidade de formar o grânulo (DENARDIN; SILVA, 2009).

Figura 5 – Representação da estrutura da amilopectina



Fonte: Jain et al. (2013).

3.3 BLENDS TERMOPLÁSTICAS DE AMIDO

O amido pode ser aplicado como substituto dos plásticos sintéticos, uma vez que é um material biodegradável, com um custo baixo, renovável e disponível em grandes quantidades na natureza (SINGH; BELTON; GEORGET, 2009). Normalmente os filmes feitos com amido podem ser preparados pela técnica de “*casting*”, através da desidratação de uma solução contendo os componentes do filme sobre um molde selecionado, no entanto esse método pode apresentar algumas limitações, principalmente devido à baixa produtividade e dificuldade de “*scale-up*” (CALDERON-CASTRO et al., 2018; FAKHOURI et al., 2013). O processo de extrusão é a forma mais eficiente para a produção de filmes biodegradáveis a base de amido, pois as extrusoras trabalham de forma contínua, com alta produtividade, além de misturar os componentes e conseguir processar fluídos altamente viscosos

(CALDERON-CASTRO et al., 2018). O amido não é um material termoplástico verdadeiro, porém junto a um plastificante (sorbitol, glicerol), altas temperaturas e cisalhamento, ele consegue fluir, sendo viável seu uso em equipamentos de extrusão. Durante a extrusão a estrutura granular semicristalina presente no amido é destruída, os plastificantes vão sendo incorporados aos grânulos de amido, aumentando seu volume e rompendo as ligações de hidrogênio presentes na amilose(fusão), resultando na obtenção do amido termoplástico (ATp) (AKRAMI et al., 2016; REIS et al., 2016; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Os materiais a base de amido são caracterizados pelos valores menores de resistência a tração e módulo de young e maior permeabilidade ao vapor da água em relação aos materiais poliméricos convencionais, diminuindo o campo seu campo de aplicação. As blendas, portanto, surgem como uma forma de e melhorar as propriedades mecânicas, sem perder a característica de biodegradabilidade, além de ser possível a diminuição de custos com alguns materiais (PERES; PIRES; ORÉFICE, 2016; YANG et al., 2019). A combinação entre PLA e amido na obtenção de materiais para embalagens biodegradáveis de alimentos é uma alternativa para substituição de embalagens convencionais. A mistura entre estes polímeros em proporções adequadas pode resultar em filmes com alto desempenho, atendendo vários requisitos, tais como boa resistência mecânica, flexibilidade, e tendo uma boa capacidade de formar barreiras ao vapor de água e aos gases, assim como servindo de base para a aplicação de compostos ativos na produção de embalagens antimicrobianas ou com antioxidantes, sendo um potencial substituto para polímeros petroquímicos (MULLER; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ; CHIRALT, 2017). O uso do PLA em blendas com amido termoplástico pode reduzir a permeabilidade ao vapor da água e aumentar a hidrofobicidade em relação aos materiais a base somente de amido (AKRAMI et al., 2016), além de possuir propriedades mecânicas comparáveis aos plásticos convencionais como o polietileno tereftalato (PET) e o poliestireno (PS) (KOH; ZHANG; HE, 2018).

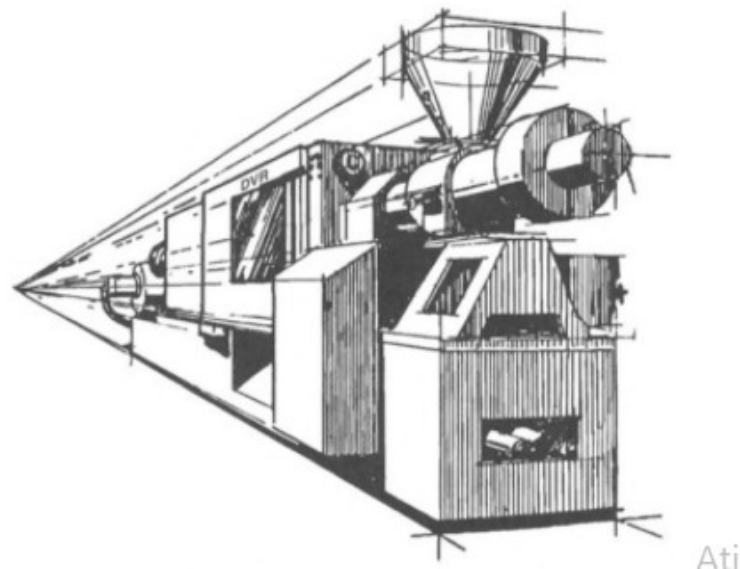
A taxa de biodegradação do PLA é baixa comparada com outros polímeros naturais como o amido, desta forma materiais produzidos a partir de blendas de amido e PLA têm taxas de biodegradação maiores que a do PLA

puro. Além disso, há uma redução do custo do material, uma vez que o PLA tem um custo mais alto que o amido e que os polímeros convencionais.

3.4 INJEÇÃO TERMOPLÁSTICA

A injeção termoplástica é um processo para produção de peças em grandes volumes que ganhou grande destaque nas últimas duas décadas, onde a mesma unidade de peça pode ser criada milhares ou milhões de vezes em sucessão sendo esta alta repetibilidade a sua grande vantagem, além dos custos menores, baixo desgaste de equipamento para o processamento, alta produção e tempos menores de ciclo, sendo utilizado em um amplo campo de aplicações de blendas poliméricas (ROGERS, 2015; ZHONG; LI 2005), podendo ser adotado para o PLA e o amido termoplástico. Existem diferentes tipos de injetoras permitindo assim maiores variações quanto aos tipos de produtos produzidos e seu desempenho, variando conforme o equipamento a eficiência e produtividade do processo (ROSATO; ROSATO, 2012). A Figura 06 representa um desenho esquemático comum de injetora.

Figura 3 - Desenho esquemático injetora



Fonte: Adaptado de Rosato (2012).

Para um funcionamento adequado, esses equipamentos (Figura 07) em geral realizam quatro processos importantes:

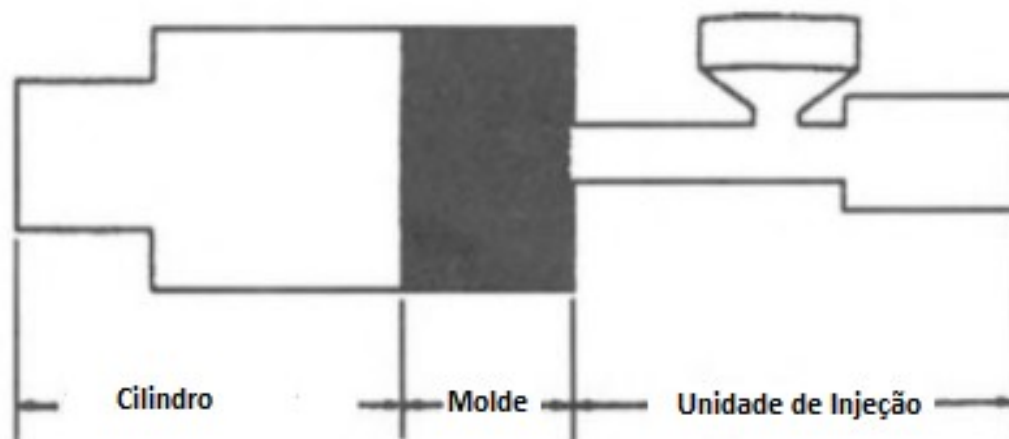
- Plasticização, ou seja, aquecimento e derretimento do plástico (blendas de ATp/PLA) em um setor aquecido da injetora (unidade de injeção);

- Injeção sob pressão de um volume controlado de amostra para o molde fechado, solidificando-a na forma respectiva escolhida;

- Pós-enchimento, onde o material após ser injetado necessita de uma pressão por um tempo especificado para evitar refluxos ou defeitos durante a solidificação da amostra no molde;

- Liberação da peça moldada, fechando ou abrindo o molde (cilindro) para iniciar um novo ciclo (ROSATO; ROSATO, 2012).

Figura 4 - Setores principais de injetora termoplástica

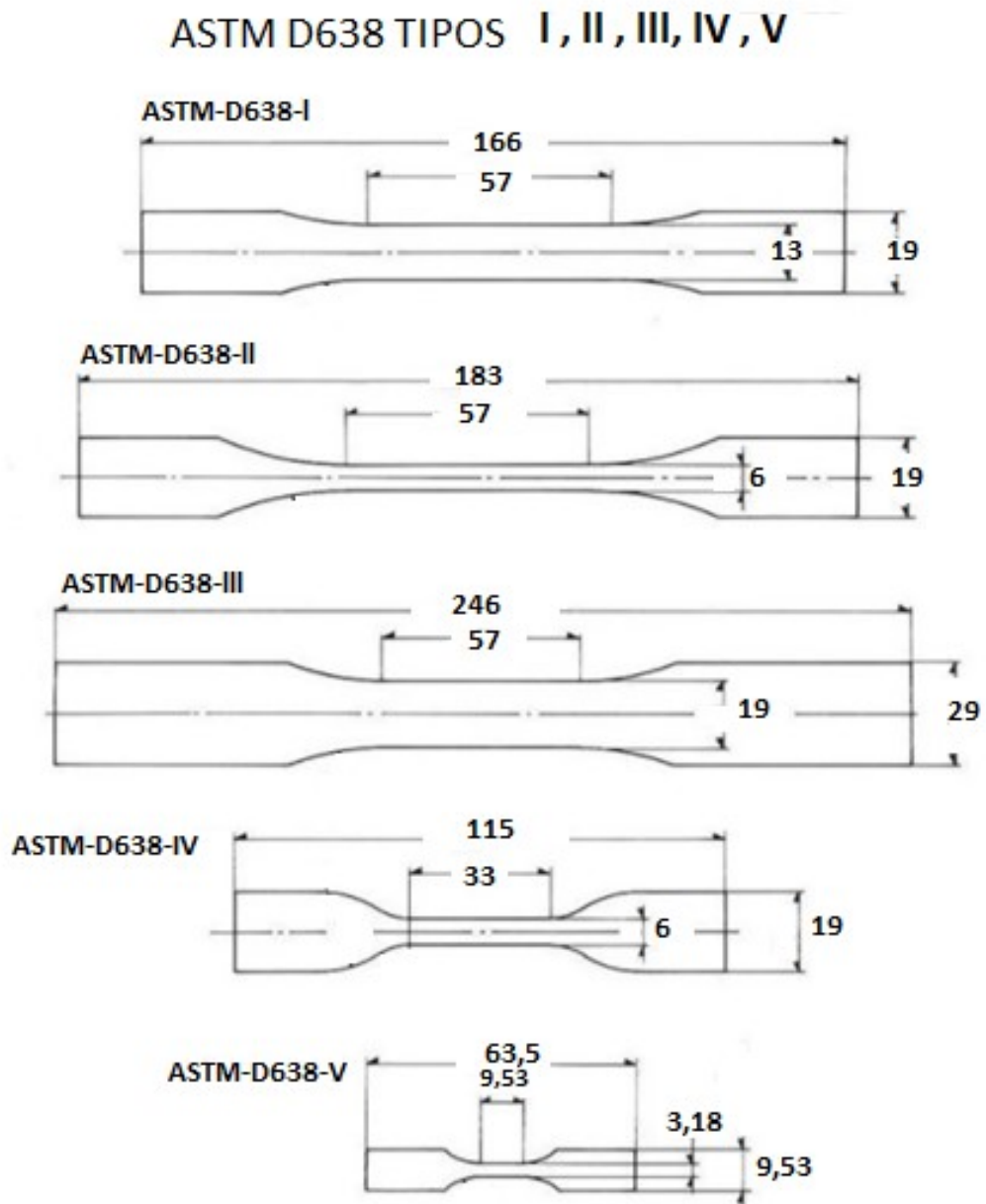


Fonte: Adaptado de Rosato e Rosato (2012).

As normas ASTM D638-14 (2014) desenvolvidas para testes para corpos de prova são úteis para caracterização qualitativa e para pesquisa e desenvolvimento de novos materiais promissores, produzindo dados para a realização dos ensaios mecânicos e para o controle e especificação de novos materiais plásticos para futuras aplicações. Este método utiliza corpos de prova em formas conhecidas como "osso de cachorro" ou "gravata" (Figura 08) com

dimensões pré-definidas em diferentes tipos e tamanhos, necessitando essencialmente de uma Máquina Universal de Ensaio para realização completa do teste (ensaio de tração).

Figura 05 - Desenho dos Padrões Tipo I - V (1-5) contendo as dimensões (mm) para o ensaio de tração ASTM D638



Fonte: adaptado de Znanzhu (2017) e ASTM D638 (2014).

3.5 AGENTES PLASTIFICANTES

Os agentes plastificantes são essenciais para a formação de variadas blendas poliméricas, sendo necessária sua utilização a fim de garantir a estabilidade e superar a rigidez do material, devido às fortes interações intermoleculares. Os plastificantes conseguem reduzir essas interações por meio do aumento na mobilidade de cadeias poliméricas, beneficiando em questões de flexibilidade e extensibilidade o material (CAZON et al., 2017), sendo adotados normalmente compostos com caráter hidrofílico como polióis (sorbitol, glicerol, xilitol, açúcar e maltitol) (MARAN et al., 2013). Polióis tendem a adsorver água devido a sua massa molecular e o número de grupos hidroxila, podendo ser utilizados adicionalmente com componentes contendo nitrogênio (ureia, amônia etc.) ou por ácidos não voláteis como o cítrico e o tartárico (KENNEDY et al., 2018).

O glicerol, devido ao seu pequeno tamanho, pode ter fácil acesso entre as cadeias de polissacarídeos e ligações de hidrogênio, conseguindo reduzir as interações intermoleculares entre as cadeias, diminuindo a tensão interfacial entre as cadeias do amido (JIMENEZ et al., 2012). Em um estudo (BASIAK; ANDRZEJ; DEBEAUFORT, 2018) utilizando o glicerol em filmes de amido, os autores relataram que com o aumento de sua concentração houve uma diminuição na tensão superficial, tornando-o menos quebradiço. Filmes contendo aproximadamente 33% de glicerol apresentaram menor teor de sorção de umidade se comparados com os de concentrações maiores, justamente devido às interações que ocorrem nos grupamentos C-O e OH entre o amido, glicerol e água (BASIAK; ANDRZEJ; DEBEAUFORT, 2018). Maiza e colaboradores (2014) utilizaram acetil tributil citrato (ATBC) e trietil citrato (TEC) como agentes plastificantes para o PLA, aumentando a cristalinidade do material, diminuindo a temperatura de transição vítrea (T_g) e aumentando a flexibilidade das zonas amorfas do PLA. Esmaeli e colaboradores (2019) avaliaram as propriedades de blendas de PLA e amido utilizando glicerol e sorbitol como plastificantes. De acordo com os autores, o glicerol devido ao seu pequeno tamanho, possui maior facilidade para migrar e se solubilizar e causar a plasticização no PLA e no amido durante a etapa de

extrusão ou “fusão” da blenda, podendo reduzir processos de retrogradação do material, e em proporções adequadas de PLA e ATp pode promover um aumento considerável no alongamento de ruptura, deixando o material mais flexível.

3.6 AGENTES COMPATIBILIZANTES

Os agentes compatibilizantes são responsáveis por melhorar as propriedades funcionais de blendas heterogêneas, promovendo adesão e afinidade entre componentes, resultando em uma maior estabilidade nas regiões interfaciais poliméricas (SUBRAMANIAN; VARADE, 2017). Adição de compatibilizantes como anidrido maleico (RIGOLIN et al., 2019), ácido cítrico (SILVIANA; BRANDON; SILAWANDA, 2018), polietileno glicol (ORTEGATORO et al., 2016), entre outros, são métodos conhecidos para melhorar a adesão interfacial entre a matriz adotada e uma fase dispersa, melhorando as propriedades mecânicas e térmicas, assim como diminuindo os espaços vazios dentro da morfologia das estruturas (GONZÁLES-LOPEZ et al., 2018).

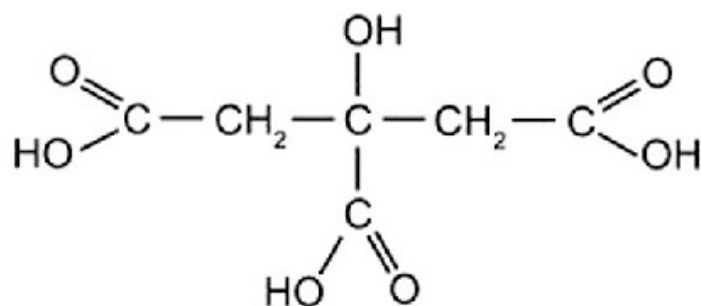
Outra vantagem dos compatibilizantes está no custo, uma vez que pequenas quantidades são suficientes para modificar as características da blenda em comparação com o plastificante, por exemplo, que necessita ser adicionado em quantidades maiores para ter efeito. O método de compatibilização é uma estratégia efetiva para melhorar o desempenho de blendas de polímeros, sendo necessário um melhor entendimento sobre fatores como as interações interfaciais poliméricas, temperatura de processo, morfologia, comportamento reológico, composição, entre outros para obter uma estabilidade efetiva e alcançar uma processabilidade em escala industrial viável economicamente para uma blenda (TOMIC; MARINKOVIC, 2020).

3.6.1 ÁCIDO CÍTRICO

O ácido cítrico (AC) é um ácido fraco, tendo a forma molecular $C_6H_8O_7$, sendo uma molécula pequena e possuindo aplicações em materiais

biodegradáveis devido a sua capacidade de atuar como compatibilizante. Sua acidez é proveniente dos três grupos carboxílicos (-COOH) localizados nas extremidades da molécula (Figura 09).

Figura 6 - Estrutura do ácido cítrico



Fonte: Sodhi e Kaur (2016).

Em filmes produzidos por Shirai et al. (2016) com amido termoplástico e PLA utilizando ácido cítrico em diferentes concentrações, notou-se uma melhora das propriedades mecânicas (alongamento na ruptura e resistência à tração) devido à maior quantidade de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas aprimorando sua compatibilidade, também apresentando melhores propriedades de barreira ao vapor de água e maior cristalinidade nas blendas em relação ao controle (sem compatibilizante). O ácido cítrico, devido a sua estrutura multicarboxílica, consegue formar grupamentos ésteres nas estruturas do amido, beneficiando sua compatibilidade com polímeros menos hidrofílicos, ao mesmo tempo em que realiza ligações cruzadas entre os materiais, reforçando sua estrutura e reduzindo a sua hidrofilicidade (OLIVATO et al., 2012). A utilização do ácido cítrico em chapas de PLA e amido termoplástico em trabalho realizado por Ibrahim, AbWahab e Ismail (2017) melhorou a adesão interfacial das duas fases, o que foi verificado na análise microscópica eletrônica de varredura (MEV), onde os autores notaram uma diminuição na formação de espaços vazios na matriz do PLA, porém, conforme a concentração de ácido aumentava, maior era a degradação e perda de massa destas blendas, necessitando mais estudos sobre a concentração

adequada de ácido e dos outros componentes da blenda para uma compatibilização mais efetiva. Os autores também afirmam que blendas contendo AC na formulação apresentaram perdas de peso maior na análise de biodegradação, devido a sua capacidade de causar a hidrólise de algumas cadeias do ATp, resultando em maiores quantidades de grupamentos hidroxilas livres, facilitando a sua interação com O₂ do solo, acarretando reações de degradação mais aceleradas por parte dos microrganismos presentes no solo que atacam enzimas ou radicais do polímero.

Em filmes a base de amido, a adição de 2-3% de ácido cítrico consegue reduzir o módulo de Young (MY), além de garantir uma compatibilidade do amido na fração polimérica com outro material e melhorar as propriedades de barreira, sorção de umidade e solubilidade das blendas. No entanto, aumentando demasiadamente o teor de ácido pode resultar em uma maior mobilidade das cadeias, diminuindo a viscosidade e aumentando a fluidez, formando espaços vazios entre as cadeias devido à inclusão do ácido cítrico livre residual, aumentando a permeabilidade ao vapor de água e diminuindo a resistência à tração, comprovando que as propriedades físicas são influenciadas fortemente pela concentração de ácido (MARTINS; FRACASSI; SANTANA, 2014; GHANBARZADEH; ALMASI; ENTEZAMI, 2011; FOURATI et al., 2018).

Em outro estudo com filmes produzidos com ATp/PBAT e AC como compatibilizante (GARCIA et al., 2011), os autores obtiveram uma diminuição nos valores de permeabilidade ao vapor de água, resultado possivelmente dos grupamentos ésteres formados na estrutura do amido, assim como a formação de uma estrutura mais uniforme, gerando maior compatibilidade devido á maior hidrofobicidade entre os dois biopolímeros atingida.

Wang e colaboradores (2017) avaliaram as propriedades e características de injetados produzidos a partir de diferentes concentrações de PLA/ATp e AC. De acordo com os autores, nas concentrações adequadas de PLA e AC houve uma melhora significativa nas propriedades mecânicas (resistência a tração), pela ação do AC em fazer novas ligações de hidrogênio com as hidroxilas livres do amido, reduzindo a permeabilidade ao vapor de

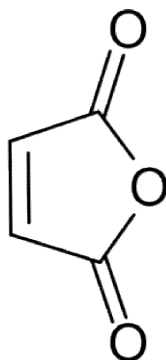
água. Contudo os autores relatam que o AC não influenciou na cristalinidade dos materiais.

Carmona e colaboradores (2015) produziram blendas de ATp/PLA/policaprolactona (PCL) utilizando o AC, anidrido maleico (AM) e metileno difenil diisocianato (MDI) como agentes compatibilizantes e afirmaram que o AC e o AM induziram uma maior cristalinidade ao PLA puro, porém os materiais com MDI apresentaram as melhores propriedades mecânicas, atingindo uma melhora de até 90 % na resistência à tração e de 1.000 % no alongamento da ruptura em relação ao controle (ATp/PLA/PCL apenas). De acordo com os autores, pela análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV), as blendas contendo MDI apresentaram maior adesão interfacial entre os biopolímeros e as formulações com AC ou AM não apresentaram mudanças significativas em relação ao controle.

3.6.2 ANIDRIDO MALEICO (AM)

O anidrido maleico (AM) é um anidrido cis-butenodioico, sendo um sólido branco e higroscópico. Estruturalmente ele apresenta duas carbonilas, além de uma ligação insaturada na base de sua estrutura (Figura 10).

Figura 7 - Estrutura molecular do AM



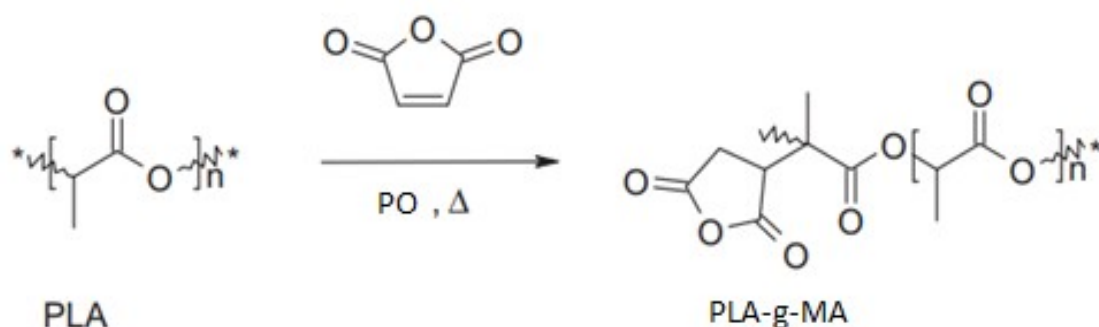
Fonte: Reid (2019).

O AM, assim como alguns derivados de outros componentes como amidas, imidas, ésteres e nitrilas, é um monômero polifuncional, sendo

aplicado principalmente como enxertos (síntese de copolímeros), a fim de viabilizar a utilização de polímeros termoplásticos (SIQUEIRA et al., 2018). Reações de enxertia são processos químicos que promovem modificação nos polímeros com o objetivo de melhorar suas propriedades químicas e físicas e deixá-los mais compatíveis com outros componentes na blenda. O polímero irá reagir com um monômero durante a etapa de extrusão com aquecimento e cisalhamento, devendo o monômero conter uma ligação dupla, possibilitando a copolimerização.

A reação entre o AM e o PLA pode ser iniciada por meio de um radical livre como um peróxido orgânico, sendo aplicável potencialmente em grande escala através da extrusão (HUNEAULT; LI, 2007). O processo pode ser feito de duas formas, sendo a primeira através de um iniciador (peróxidos) (Figura 11) criando sítios reativos na estrutura do PLA (abstraindo o hidrogênio do carbono terciário), possibilitando uma nova ligação com o AM (pela sua ligação dupla na base estrutural), formando o copolímero com o PLA (PLA-g-MA) que terá compatibilidade com amido através das ligações de hidrogênio dos grupos OH presentes na glicose (unidades repetidas do amido) com o AM enxertado na estrutura do PLA (GONZÁLEZ-LOPEZ et al., 2018; CLASEN; MÜLLER; PIRES, 2015).

Figura 8 - Mecanismo de enxerto em extrusão reativa de anidrido maleico (AM) com iniciador em PLA.

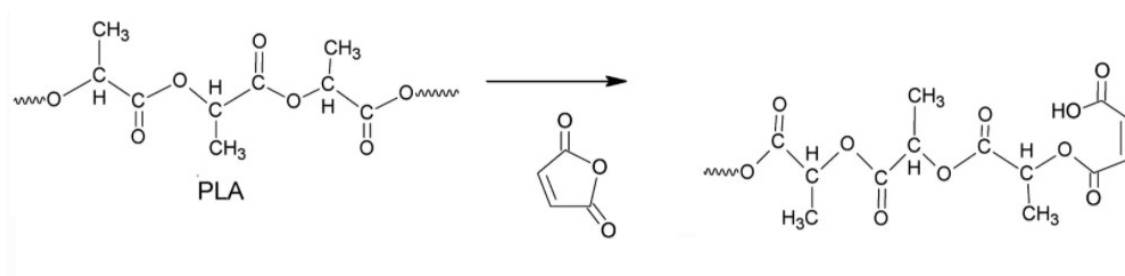


Fonte: adaptado de Hassouna et al. (2012).

A segunda forma (Figura 12) ocorre na ausência do peróxido, onde reações de condensação acontecem entre os grupamentos de ácido

carboxílicos presentes no AM com os grupamentos hidroxilas do PLA (RIGOLIN et al., 2019), porém mais estudos são necessários para esclarecer as possíveis rotas de reações entre o AM e o PLA, assim como os efeitos na compatibilização.

Figura 9 - Mecanismo de reação do AM com o PLA de condensação (ausência de peróxidos)



Fonte: adaptado de Rigolin et al. (2019).

A massa molar é reduzida durante ambos os processos (com ou na ausência de peróxido), facilitando a difusão das cadeias na interface dos componentes, melhorando adesão interfacial, ao mesmo tempo em que pode degradar o PLA devido a reações de hidrólise catalisadas por essas condições mais ácidas, promovidas pelo compatibilizante (RIGOLIN et al., 2019). Esta degradação ou perda de massa molar pode apresentar efeitos negativos, uma vez que a despolimerização acarreta no aumento de grupos contendo hidroxilas livres, aumentando a polaridade e possivelmente facilitando novas interações com a água, prejudicando as propriedades de barreira (CLASEN; MÜLLER; PIRES, 2015). Além disso, a presença deste compatibilizante pode promover mais interações com o glicerol (plastificante), limitando a quantidade de plastificante livre no meio e levando a valores ainda maiores de permeabilidade ao vapor de água (OLIVATO et al., 2012).

Rigolin e colaboradores (2019) em estudo com fibras de coco, PLA e AM relatam que a degradação da matriz polimérica do PLA é causada pelas condições mais ácidas, resultado de reações laterais do AM e da água presente nas fibras, provocando uma redução significativa das propriedades

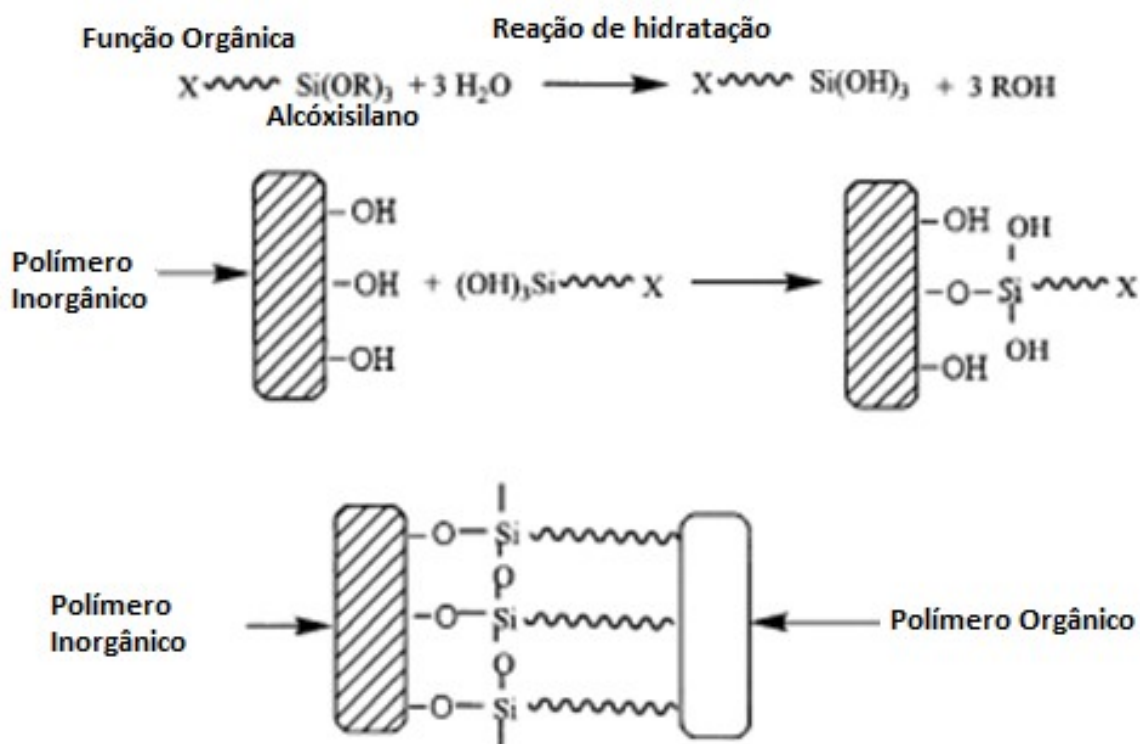
mecânicas dos compósitos produzidos, apesar da boa compatibilidade e adesão interfacial entre os componentes da blenda, provando-se que mais estudos são necessários quanto à quantidade de AM adotado assim como o grau de funcionalização mais adequado para cada blenda estudada.

Zhang e Sun (2004) produziram injetados de PLA/ATp utilizando do AM como compatibilizante e avaliaram uma leve melhoria dos materiais nas propriedades mecânicas de alongamento na ruptura (4,1%) e resistência à tração (52.4 MPa), sendo valores próximos ao do PLA puro, além de uma melhora significativa na adesão interfacial da blenda. Em outra aplicação (SAILAJA; CHANDA, 2001) do AM como compatibilizante em blendas de ATp e poli estileno de alta densidade (HDPE), notou-se que ao adicionar o AM houve uma melhora na morfologia das estruturas não demonstrando fraturas ou cavidades garantindo ao amido uma melhor dispersão na matriz do HDPE e assim uma adesão maior interfacial, além de um aprimoramento na ductilidade da blenda. Outros estudos (RAJ; SAMUEL; PRASHANTHA, 2020; PIVSA-ART et al., 2016) abordaram a utilização do AM em diferentes blendas contendo PLA, porém em nenhum ocorreu alteração na temperatura de cristalização, sendo um sinal de que o compatibilizante não influenciou em questões de cristalinidade os materiais.

3.6.3 3-METACRILÓXIPROPILTRIMETOXISILANO (KH 570)

O 3-metacrilóxi-propil-trimetoxissilano (KH-570) é um metacrilóil-silano, um líquido incolor com baixa viscosidade, com poucas aplicações relatadas na literatura em blendas de polímeros e amido termoplástico, porém apresenta propriedades de adesão entre interfaces, modificadores de superfície, agente de reticulação, entre outras, sendo adotado principalmente para materiais como borrachas, plásticos, pinturas, revestimentos, adesivos e próteses (NANJINGALCHEMISTCHEMICAL CO. LTD, 2019), além de ser um dos polímeros foto polimerizáveis mais utilizados na área da odontologia em alguns tratamentos (VOUVOUDI; SIDERIDOU, 2014). Sua estrutura molecular contém ligações duplas, conforme demonstrado na Figura 13. Cehavir (2017) relata

Figura 11 - Mecanismo de ligação do agente silano entre duas fases (inorgânica e orgânica).



Fonte: adaptado de Kumudine (2001).

Antes do agente silano ser adotado na blenda, é necessária uma reação de hidratação dos grupamentos alcoxissilanos, possibilitando um maior número de hidroxilas para se ligar com os polímeros. Após esta etapa, o grupamento agora reativo, consegue realizar fortes ligações com o polímero inorgânico, enquanto a fração orgânica (X) interage com o polímero orgânico (EBNESAJJAD, 2014; KUMUNDINIE, 2001). A reação de hidratação na preparação do agente KH-570 foi estudada por Wu e colaboradores (2018), relatando que este agente ao reagir apenas com a água pode resultar na estratificação, liberando produtos como o metanol e outros grupamentos alcoóis, prejudicando a efetividade e força do compatibilizante. Devido a isso, os autores sugerem a aplicação do etanol junto com a água em concentrações adequadas, para promover a dissolução completa do KH-570, aumentando a fração hidratada do mesmo.

Em blendas de polipropileno com amido termoplástico (PP/ATp) realizadas por Chen et al. (2016), o KH-570 teve melhores efeitos que o monoestearato de glicerol (GMS) e trietoxissilano (KH-550), além de apresentar uma ação adicional como plastificante, possivelmente por reações de esterificação com o ATp, resultando em maior estabilidade com polipropileno na superfície polimérica garantindo melhores propriedades mecânicas. Uma das características observadas por alguns autores (JARIYASAKOOLROJ; CHIRACHANCHAI, 2014; ROHANA; SALMAH; KAMARUDIN, 2010) avaliando os agentes silanos é de que eles não aumentaram o alongamento na ruptura das blendas, mas melhoraram a adesão entre os componentes, tornando-os mais resistentes e rígidos, além de apresentarem propriedades melhoradas de barreira ao vapor de água.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Para produção das blendas utilizou-se amido de milho (14% umidade) da Apti (Brasil), ácido cítrico, anidrido maleico e KH-570 adquiridos da Sigma-Aldrich (Alemanha), glicerol (Dinâmica, Brasil) como plastificante e PLA Ingeo 4043D (NatureworksLLC, Cargill, EUA) (Tabela 1). O solo (39% umidade) para análise de biodegradabilidade foi obtido do Sítio Suzuki em Londrina-PR. Sílica e álcool etílico foram da marca Synth (Brasil).

Tabela 1- Ficha técnica do PLA *Ingeo 4043D*TM

Propriedades Mecânicas	
Resistência à Tração (MPa)	53
Alongamento na ruptura (%)	6
Modulo de Young (MPa)	3,6
Propriedades Ópticas e Térmicas	
Claridade	Transparente
Temperatura de fusão (C°)	145-160
Temperatura de transição vítrea (C°)	55-60

Fonte: NatureworksTM (2020)

4.2 PRODUÇÃO DOS MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS POR INJEÇÃO TERMOPLÁSTICA

De acordo com testes prévios optou-se pelas formulações dos materiais contendo poli (ácido láctico) (PLA), amido, glicerol e compatibilizante (anidrido maleico - AM, ácido cítrico - AC ou 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano - KH) nas seguintes concentrações (Tabela 2).

Tabela 2 – Formulações das amostras com diferentes compatibilizantes

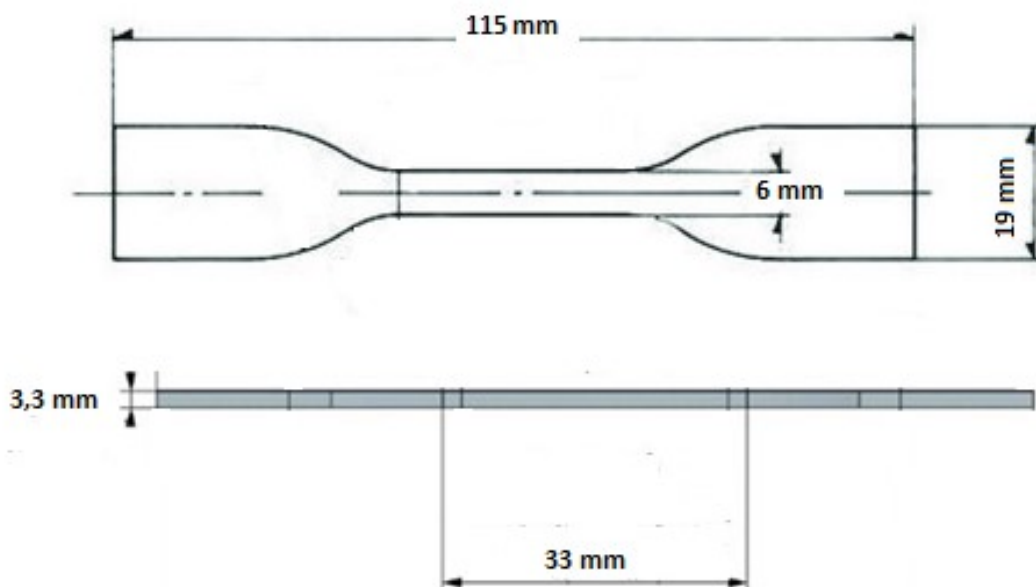
Formulação	Componente (% - m/m)			
	PLA	Amido	Glicerol	Compatibilizante
Controle	40,00	38,40	21,60	0
AM1	40,00	38,08	21,42	0,50
AM2	40,00	37,92	21,33	0,75
AC1	40,00	38,08	21,42	0,50
AC2	40,00	37,92	21,33	0,75
KH1	40,00	38,08	21,42	0,50
KH2	40,00	37,92	21,33	0,75

Formulações contendo AM - anidrido maleico, AC - ácido cítrico e KH3-Metacriloxipropiltrimetoxisilano (20% m/m).

Todos os componentes (PLA, amido, glicerol e compatibilizante) foram misturados manualmente e extrudados em extrusora monorroscas (modelo EL-75, BGM, Brasil), rosca com diâmetro de 25 mm e 700 mm de comprimento, com as temperaturas de 90/155/155/120 °C nas respectivas quatro zonas de aquecimento, com velocidade da rosca de 40 rpm.

Após o processo de peletização, as misturas foram processadas em uma injetora de escala laboratório AX16 III (AX-Plásticos, Brasil), com um perfil de temperatura de 130/150/150 °C do alimentador ao bico, moldado em forma de osso de cachorro (corpo de prova tipo IV) de acordo com a ASTM D638-14 (2014), tendo 115 mm de comprimento, 6 mm de largura e 33 mm no comprimento da seção estreita no corpo de prova, 19 mm de largura das extremidades, além de possuir 3,3 mm de espessura conforme demonstrado na Figura 15.

Figura 12 - Desenho esquemático e dimensões corpos de prova (IV)



Fonte: Adaptado de Reddy, Krishna e Shanker (2017) e Hibbert et al. (2019).

4.2.1 PREPARAÇÃO DO KH-570 (REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO)

O solvente foi feito com água destilada e álcool conforme descrito por Chen et al. (2016). A solução continha 20% de KH-570, 72% de álcool etílico absoluto e 8% de água destilada (m/m). O KH-570 dissolveu-se no etanol absoluto em temperatura ambiente por 10 min sob agitação leve. Em seguida, a água destilada foi colocada na mistura em uma velocidade de 0,2 mL/min até o processo ser finalizado, resultando na mistura final de KH-570 para os experimentos.

4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados de acordo com as normas ASTM D638-14 (American Society for Testing and Material, 2014). O ensaio foi baseado na aplicação de uma carga uniaxial no corpo de prova de maneira crescente até seu rompimento, realizando medições quanto à

resistência do material através das variações em suas dimensões durante a análise de tração. Os corpos de prova foram condicionados, de acordo com as normas ASTM D618-13 (2013) com algumas modificações, à temperatura ambiente sob umidade relativa ($53 \pm 2\%$) durante uma semana antes da análise. Após o condicionamento, os corpos de prova foram presos às garras da Máquina Universal de Ensaio (EMIC, modelo DL 2000, Brasil), realizando o ensaio até o rompimento do material, obtendo-se o módulo de Young (MPa) referente a rigidez do material, resistência à tração (MPa), medindo à capacidade máxima de um material de suportar uma força externa antes de sofrer quebra ou ruptura se mantida esta mesma força e o alongamento na ruptura (%) avaliando sua ductilidade, por meio de dez medidas para cada formulação. Os ensaios foram realizados em intervalos de tempo entre 0,5 e 5 minutos para a ruptura de cada corpo de prova, conforme estabelecido pela norma ASTM D638-14.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As análises da microestrutura do filme foram realizadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura (Philips, modelo FEI Quanta 200, EUA), onde as amostras foram quebradas após imersão em nitrogênio líquido (fratura criogênica) e metalizadas com uma fina camada de ouro utilizando um metalizador (Bal-Tec, model SCD-050, Alemanha). Todas as amostras analisadas utilizaram de um acelerador de voltagem de 20kV e aumento de 2000x.

4.5 DENSIDADE

A densidade foi calculada por meio da obtenção da massa por pesagem em balança semianalítica e a área medida utilizando um paquímetro. Cinco corpos de prova de cada formulação foram primeiramente posicionados em dessecador por uma semana com umidade relativa de 53%, e então foram

pesados e medidos com o paquímetro, obtendo espessura, comprimento e largura.

4.6 ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE

Para determinação das isotermas de sorção, cerca de 0,1 a 0,8 g do material injetado foi colocado em um gerador de isoterma Aquasorp (Decagon Devices, EUA), utilizando o método dinâmico. Os dados de umidade em função da atividade de água foram ajustados utilizando modelo Guggenheim-Anderson-de-Boer (GAB) (Equação 1) por regressão não linear utilizando o *Statistica Software 7.0 (Statsoft, USA)*, onde X_w representa o equilíbrio de umidade (g de água/ g de massa seca), m_o é o teor de água na monocamada, k é o calor da sorção na multicamada e por fim C , que é a constante de *Guggenheim*, representativa do calor na sorção na primeira camada na amostra.

$$X_w = \frac{C.k.m_o.a_w}{(1-k.a_w)(1-k.a_w+C.k.a_w)} \quad (1)$$

4.7 DIFRAÇÃO DE RAIO-X

A cristalinidade relativa (IC) dos materiais biodegradáveis foi determinado através do equipamento X'PertPRO (Panalytical, Philips, Holanda), utilizando radiação de cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) e operando em temperatura ambiente a 40kV. O índice de cristalinidade (IC) foi estimado de acordo com as áreas cristalinas e amorfas, segundo Müller, Laurindo e Yamashita (2011). Utilizou-se a equação 2 (KÖKSEL; SAHBAZ; ÖZBOY, 1993)

para o cálculo do IC, onde A_c é a área cristalina, A_t a área total e A_a a área amorfa.

$$IC = \frac{A_c}{A_t} = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (2)$$

4.8 ANÁLISE DE BIODEGRADAÇÃO

Para avaliação da biodegradabilidade das amostras adotaram-se métodos desenvolvidos por Pachekoswki, Dalmolin e Agnelli (2014) e Pellicano, Pachekoski e Agnelli (2009) com algumas modificações. Primeiramente depositou-se o solo em duas bandejas de plástico. Em seguida os corpos de prova (duplicatas) foram pesados, identificadas conforme sua composição e posicionadas dentro da terra de maneira horizontal em uma profundidade de aproximadamente 3 cm em relação a superfície. As bandejas permaneceram no laboratório junto com as amostras em temperatura ambiente por 120 dias, onde elas foram retiradas a cada 30 dias para avaliação e pesagem. Para cada ciclo de 30 dias, as amostras foram lavadas com água destilada e passaram por secagem em estufa (60 °C) por 24 horas. Realizou-se o registro caso houvesse fragilização total do corpo de prova de acordo com o respectivo ciclo, além da realização de vários registros fotográficos em cada ciclo para cada uma das amostras.

Para o cálculo da perda de massa por biodegradação (%) foi utilizada a Equação 3, onde a massa inicial (antes das amostras serem enterradas) será considerada como M_i , enquanto a massa final será M_f , obtida após cada 30 dias de análise:

$$\text{Perda de massa por biodegradação(\%)} = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} \times 100 \quad (3)$$

4.9 PERDA DE MASSA EM ÁGUA

Os corpos de provas de cada formulação foram secos primeiramente em dessecadores em umidade relativa de 0% por uma semana em temperatura ambiente, em seguida pesaram-se as massas iniciais (M_i) e logo as amostras foram imersas em água destilada, mantendo-se uma proporção 30:1 (m:m) de água e amostra respectivamente, durante 48 h em temperatura ambiente. Em seguida as amostras passaram por uma secagem a 105°C por 4 h para determinar a massa final (M_f). Cada análise foi realizada em triplicata. Para o cálculo da perda de massa em água foi utilizada a Equação 4:

$$\text{Perda de massa em água}(\%) = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} \times 100 \quad (4)$$

4.10 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

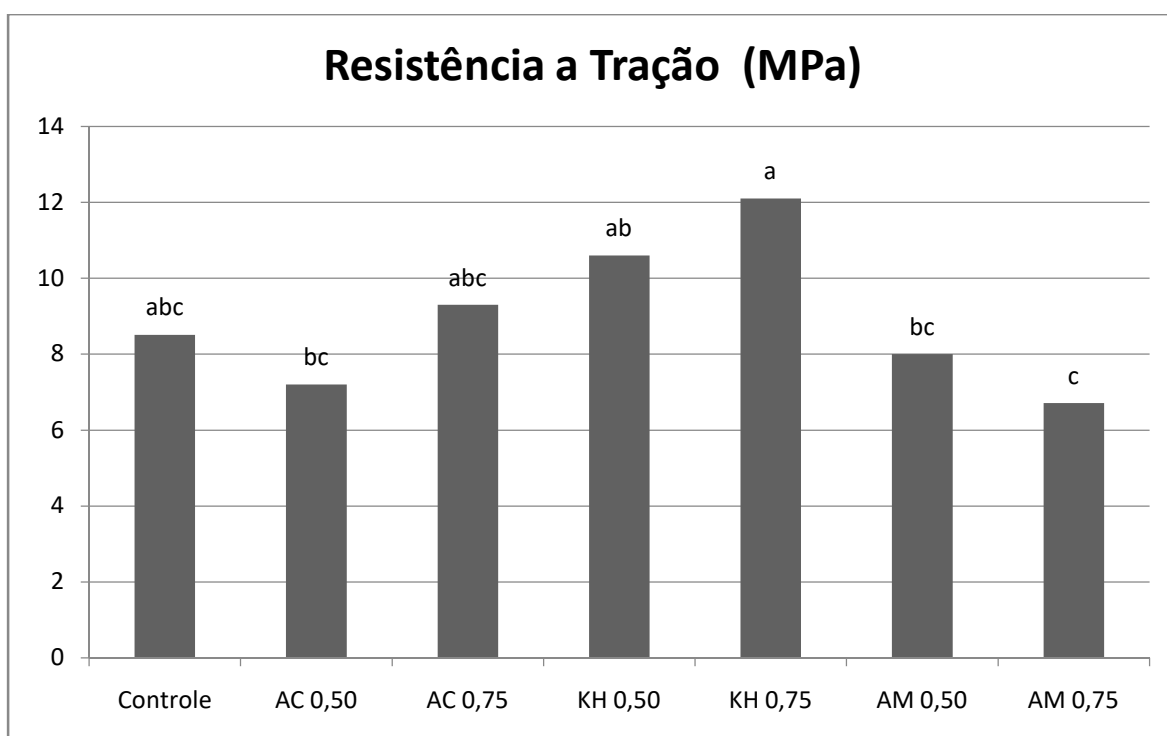
Todos os dados obtidos foram avaliados por meio de análise de variância (ANOVA) e teste de *Tukey* a um nível de 5% de significância ($p < 0,05$) utilizando o software Statistica, versão 7.0 (StatSoft, EUA).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os valores de resistência à tração (Figura 16) dos materiais injetados Controle ($8,51 \pm 3,7$ MPa) e AC-0.75 ($9,39 \pm 5,4$ MPa) foram semelhantes estatisticamente a todas as amostras, enquanto a formulação KH-0.75 ($12,17 \pm 4,6$ MPa) foi significativamente maior do que os injetados AM-0.50 ($8,05 \pm 3,5$ MPa), AC-0.50 ($7,29 \pm 5,0$) e quase 2 vezes mais resistente do que a formulação AM-0.75 ($6,71 \pm 4,4$ MPa), sendo esta última menor do que ambas as formulações contendo o agente silano KH-570. Os materiais contendo KH-570 apresentaram uma maior resistência à tração devido ao efeito do agente silano de reforçar a blenda por meio de novas ligações com os polímeros adotados, seja com o PLA (poliéster insaturado) por meio de ligações covalentes, ou com o amido por reações de esterificação (CEHAVIR, 2017; CHEN et al., 2016).

Figura 13 - Resistência à Tração para as blendas de PLA/ATp



Letras diferentes representam diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as formulações pelo teste de Tukey.

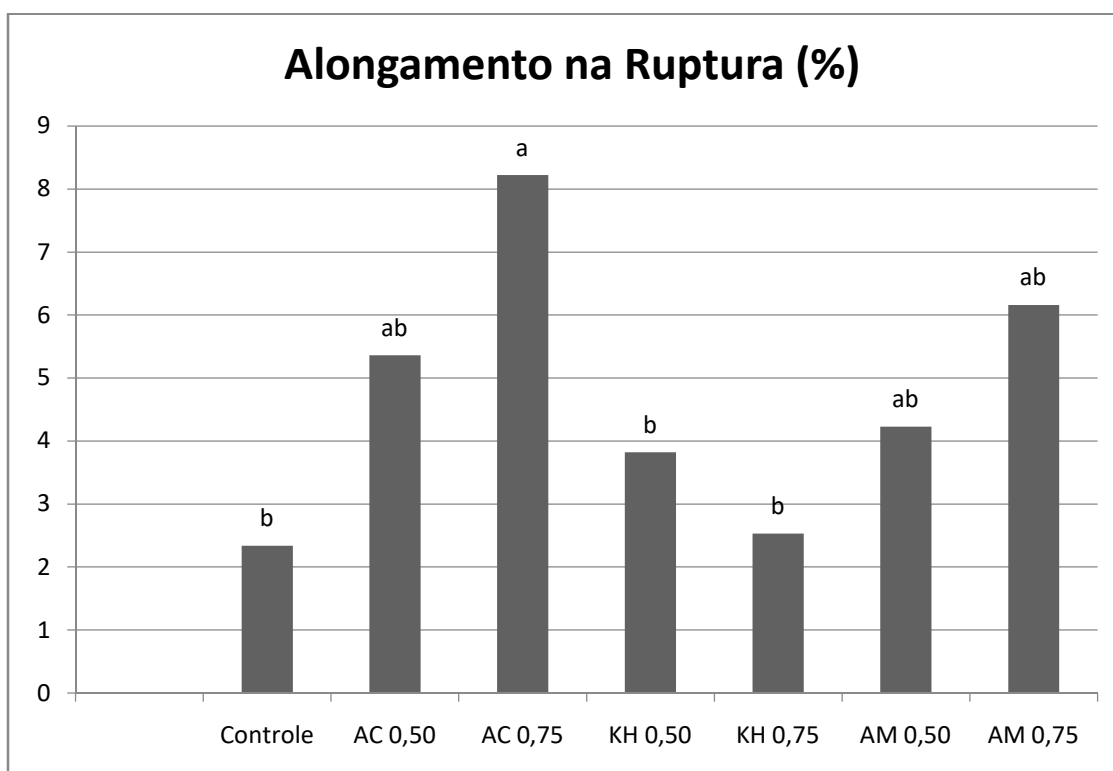
Geralmente um agente silano é utilizado para aumentar a interação entre componentes, além de conseguir remover a umidade e melhorar a distribuição de cargas em uma matriz polimérica, resultando em uma maior estabilidade dimensional (TAIB; JULKAPLI, 2019). Em estudo com compatibilizantes realizado por Chen (2016) e colaboradores em blendas de polipropileno (PP) e ATp, as amostras contendo KH-570 apresentaram melhores propriedades mecânicas, devido a reações de esterificação do compatibilizante com o ATp, resultando em modificações na superfície polimérica e uma melhor dispersão do polissacarídeo no PP, aumentando a estabilidade da blenda. Compósitos de PP/etileno propileno dieno (EPDM) (ROHANA; SALMAH; KAMARUDIN, 2010) contendo agente silano 3-aminopropiltriétoxisilano apresentaram um aumento nos valores de resistência à tração (5~7 MPa) em relação à formulação contendo anidrido maleico, assim como um maior módulo de Young (MY) das formulações contendo o agente silano (~ 1.050 MPa) em relação às amostras com anidrido (~ 800 MPa). De acordo com os autores esse aumento é devido as ligações de hidrogênio entre os grupos silanóis e a amina primária do compatibilizante, garantindo maior compatibilidade e força aos materiais, no entanto não houve aumento do alongamento na ruptura.

Em filmes produzidos por Jariyasakoolroj e Chirachanchai (2014) de PLA e amido modificado por diferentes agentes silanos, foi observado que os filmes contendo 3-cloropropiltrimetoxisilano apresentaram aumento do MY (2.270 ± 0.2 MPa) e na resistência à tração ($39,40 \pm 2.3$ MPa) em comparação especificamente com o controle ($1.910 \pm 0,1$ MPa e $23,94 \pm 4,0$, MY e resistência à tração, respectivamente). Os autores justificam o bom desempenho do compatibilizante pelas ligações covalentes que o 3-cloropropiltrimetoxisilano realizou com PLA, no entanto também foi observado que nenhuma formulação contendo o agente silano apresentou melhoras no alongamento na ruptura. O PLA puro possui uma alta resistência à tração, porém um baixo valor de alongamento na ruptura, em contraste com ATp que apresenta valores maiores de alongamento na ruptura e menores de MY. Quanto maior a concentração de ATp na blenda, maior a tendência de

diminuição do MY e da resistência à tração, além de uma maior permeabilidade ao vapor de água (IBRAHIM; ABWAHAB; ISMAIL, 2017; LIN et al., 2012).

No alongamento na ruptura (Figura 17), os valores dos injetados AC-0.75 (8,22 %) foram maiores estatisticamente do que as formulações KH-0.50 (3,82 %), KH-0.75 (2,53 %) e do Controle (2,34 %), sendo até três vezes mais flexíveis do que os dois últimos. O AC-0.75 não diferiu dos demais materiais com compatibilizantes como o AC-0.50 (5,36 %), AM-0.50 (4,23 %) e AM-0.75 (6,16 %). Sugere-se que nas blendas de PLA/ATp o KH-570 apresente um efeito de reforçar as ligações e deixar o material mais forte e rígido (valores maiores de resistência a tração e MY) o que pode prejudicar em questões de flexibilidade o material. Alguns autores (JARIYASAKOOLROJ; CHIRACHANCHAI, 2014; ROHANA; SALMAH; KAMARUDIN, 2010) que trabalharam com agentes silanos em blendas de biopolímeros também relataram efeitos similares ao do presente estudo, ocorrendo melhoras significativas no MY e na resistência, porém deixando as blendas mais rígidas e pouco flexíveis.

Figura 14 - Alongamento na Ruptura para as blendas PLA/ATp



Letras diferentes representam diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as formulações pelo teste de Tukey.

A formulação AC-0.75 apresentou o maior alongamento, possivelmente pelo efeito plastificante do ácido assim como pelas novas ligações cruzadas formadas na estrutura entre os polímeros, beneficiando a compatibilidade. Blendas produzidas por Shirai e colaboradores (2016) com ATp/PLA e AC como compatibilizante demonstraram melhores propriedades mecânicas de alongamento na ruptura e resistência à tração devido ao aumento na quantidade de ligações cruzadas e pelo efeito plastificante nas concentrações adequadas deste agente. A acidez promovida pelo AC consegue hidrolisar parcialmente a estrutura do ATp, aumentando a flexibilidade e acelerando o processo de fragmentação do grânulo de amido, portanto elevadas concentrações deste agente assim como quantidades maiores de ATp nas blendas podem aumentar consideravelmente o alongamento ao custo de diminuir a resistência à tração, MY e barreira ao vapor de água (IBRAHIM; ABWAHAB; ISMAIL, 2017; WANG et al., 2007).

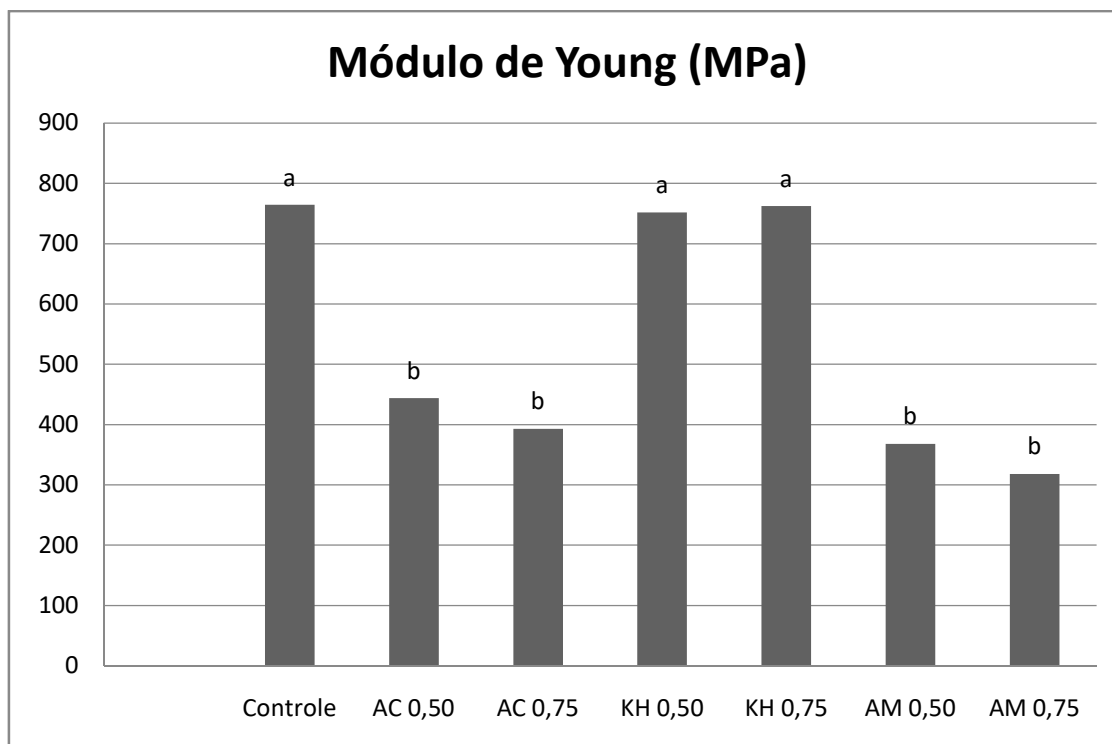
Os valores do alongamento na ruptura dos materiais injetados com anidrido maleico foram próximos aos encontrados na literatura (2.5 ~ 4.5 %) em blendas de PLA e ATp (ZHANG; SUN, 2004; HWANG et al. 2013) e não diferiram do controle, contudo notou-se uma tendência de aumento na flexibilidade dos materiais conforme o aumento nas concentrações de AM e de AC.

A processabilidade dos materiais Controle, KH-0.50 e KH-0.75 durante a injeção foi ruim, uma vez que a blenda fundida causava entupimento do canal de injeção, os corpos-de-prova eram muito rígidos e difíceis de serem retirados do molde e a produtividade era baixa. Tais problemas não ocorreram para as demais formulações contendo AC e AM, onde as etapas de produção apresentaram boa processabilidade. O PLA é reconhecido por ser um polímero vítreo com baixo alongamento na ruptura (<10%) sendo adotados diferentes plastificantes para melhorar a processabilidade diminuindo a temperatura de transição vítrea (KOH; ZHANG; HE, 2018; SUBRAMANIAN; VARADE, 2017; SIN; TUEEN; 2019). Fatores como concentração dos componentes, polímeros adotados, método de extrusão e produção dos materiais, velocidade da rosca, quantidade de água no material, entre outros podem influenciar

diretamente nas propriedades e nas características de um material (NING et al., 2010; DUAN et al., 2019; OLIVATO et al., 2012).

Em relação ao Módulo de Young (MY) (Figura 18), que está relacionado com a rigidez do material, os materiais injetados Controle (764 MPa), KH-0.50 (751 MPa) e KH-0.75 (762 MPa) apresentaram os maiores valores, não diferindo estatisticamente entre si, enquanto as demais AC-0.50 (443 MPa), AC-0.75 (393 MPa), AM 0,50 (368 MPa) e AM-0.75 (318 MPa) apresentaram valores inferiores, sendo em porcentagem uma redução média de 50~55% aproximadamente. Esta diferença de comportamento pode ser explicada pelo efeito plastificante de agentes compatibilizantes como AC (NING et al., 2010) e o AM (CLASEN; MÜLLER, PIRES, 2015), diminuindo a rigidez dos materiais, devido a reduções nas interações entre as cadeias poliméricas (KOH; ZHANG; HE, 2018).

Figura 15 - Módulo de Young para as blendas de PLA/ATp



Letras diferentes representam diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as formulações pelo teste de Tukey.

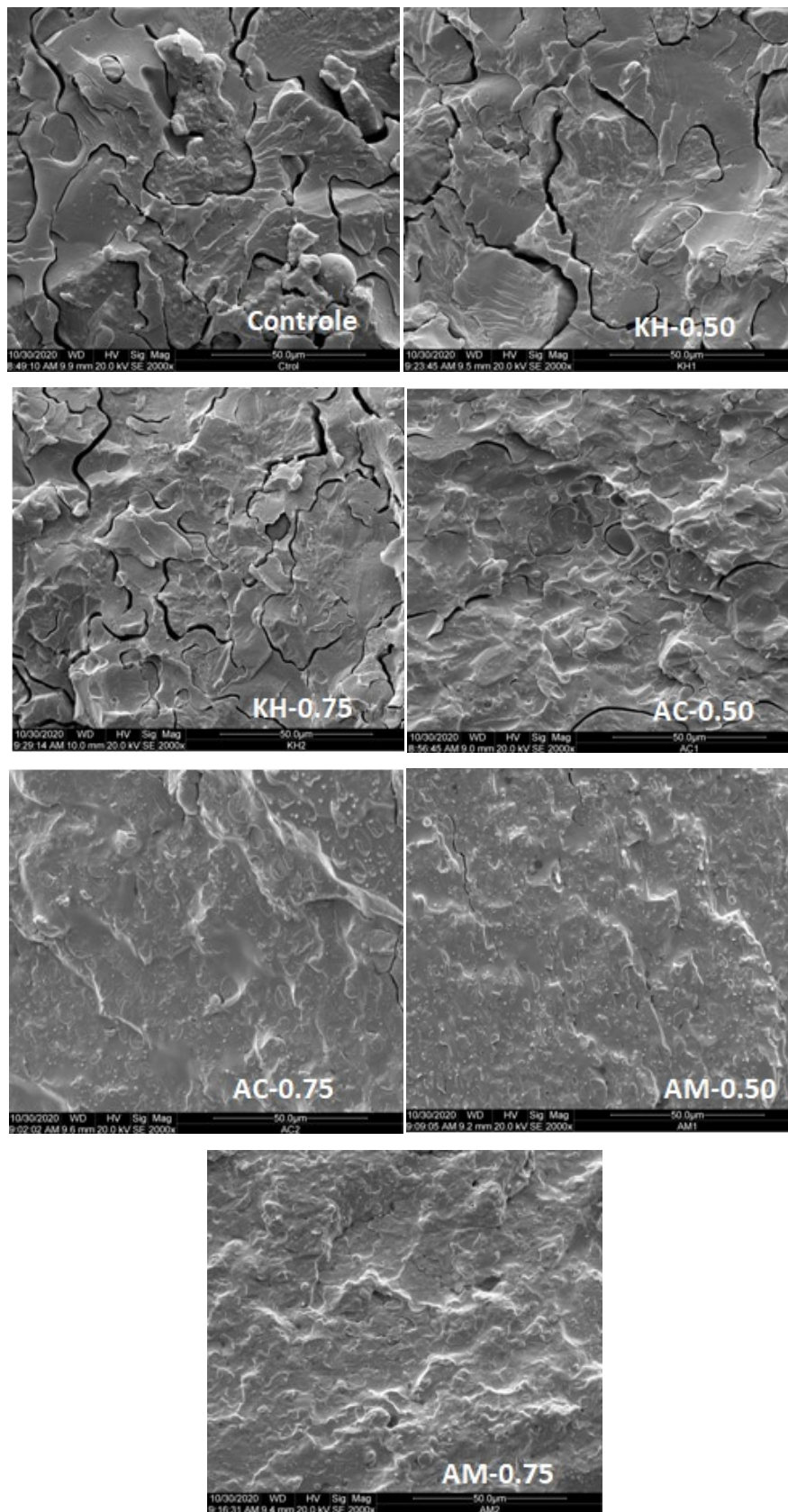
Este comportamento também foi relatado por outros autores (HUNEAULT; LI, 2007; MARTIN; AVEROUS, 2001) em estudos envolvendo blendas de ATp/PLA. Akrami e colaboradores (2016) em blendas de ATp/PLA com AM e polietileno glicol também observaram a redução no MY com o uso dos compatibilizantes, por causa de uma possível gelatinização e pela ausência de grânulos de amido na estrutura.

De acordo com Perego e Cella (2010), o alto valor do MY e a rigidez são características intrínsecas do PLA devido a sua estrutura química, onde as distribuições regulares das ligações polares nos grupamentos ésteres afetam as interações físico-químicas das cadeias poliméricas, reduzindo a possibilidade de dobras ou quebras durante uma deformação, além do alto valor da temperatura de transição vítrea ($T_g \sim 60^\circ\text{C}$) do próprio polímero, que em temperatura ambiente se encontra em estado vítreo, diferente de outros biopolímeros que possuem T_g com valores muito menores, permitindo maior flexibilidade.

5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As formulações Controle, KH-0.50 e KH-0.75 apresentaram espaços vazios e uma superfície com fraturas e cavidades de acordo com as micrografias obtidas por MEV (Figura 19), provavelmente devido a imiscibilidade entre o ATp e o PLA, uma vez que o ATp é um material de natureza hidrofílico enquanto o PLA é mais hidrofóbico, resultando em pobre adesão interfacial (ZAABA; ISMAIL, 2019; AKRAMI et al., 2016).

Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura dos materiais produzidos a partir de blendas de PLA/ATp com compatibilizantes



Os materiais produzidos com as formulações AC-0.50, AC-0.75, AM-0.50 e AM-0.75 apresentaram maior uniformidade, com superfície mais lisa, ausência de fraturas e rachaduras, indicando maior adesão interfacial e compatibilidade entre os componentes. Em blendas de ATp/PLA produzidas por Ibrahim, AbWahab e Ismail (2017) contendo AC, foi observado que os grânulos do amido se tornaram menos visíveis em relação ao controle, possivelmente devido a uma melhor dispersão e fusão destes grânulos na matriz do PLA, resultando em uma fase contínua. O AC possui a capacidade de acelerar o processo de fragmentação do grânulo de amido na etapa da extrusão, beneficiando assim a entrada de mais glicerol na estrutura molecular do polissacarídeo, atingindo maior plastificação, assim como uma leve despolimerização do PLA e do ATp (WANG et al., 2007).

De acordo com Clasen, Müller e Pirez (2015), o AM não enxertado no PLA também pode atuar como um plastificante em blendas de PLA/ATp, pois houve uma redução na rigidez dos filmes se comparado com a formulação contendo somente AM enxertado. Na presença do AM, o tamanho dos grânulos do amido é diminuído drasticamente, beneficiando a dispersão do ATp no PLA (WANG et al., 2007). Apesar de não ter sido utilizado iniciador para enxerto do AM na estrutura do PLA neste presente estudo, houve uma dispersão do amido, não sendo possível identificar os grânulos, ocorrendo também à formação de uma fase contínua sem rachaduras, diferente do que foi avaliado por Zhang e Su (2004), onde somente com iniciadores de radicais livres foi possível promover adesão entre o PLA e o ATp.

5.3 PERDA DE MASSA EM ÁGUA

Os resultados para a perda de massa em água dos materiais biodegradáveis injetados de ATp/PLA estão expressos na Tabela 3. Os materiais produzidos com as formulações Controle, AC-0.75, KH-0.50 e KH-0.75 foram os que apresentaram menores perdas de massa em água, em torno de 22%, diferindo estatisticamente de AC-0.50 e AM-0.75, ambas com perdas próximas a 40%.

Tabela 3 – Perda de massa em água das blendas de ATp/PLA

Amostra	Perda de Massa em Água (%)
Controle	24,0 ± 1,5 ^b
AC 0,50	39,0 ± 1,3 ^a
AC 0,75	23,4 ± 4,2 ^b
KH 0,50	21,2 ± 4,0 ^b
KH 0,75	21,3 ± 0,6 ^b
AM 0,50	30,4 ± 5,2 ^{ab}
AM 0,75	38,2 ± 0,8 ^a

Letras diferentes representam diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as formulações pelo teste de Tukey.

A maior perda de massa em água da formulação AM-0.75 pode estar relacionada a uma degradação parcial do PLA, pois os injetados obtidos com AM apresentaram coloração mais escura tendendo para o marrom (sinal de reações secundárias) (GONZÁLES-LÓPEZ, et al., 2018), tornando o material mais hidrofílico devido a uma possível despolimerização do PLA, característica de blendas contendo AM com PLA (CLASEN; MÜLLER;PIRES, 2015). As amostras contendo o agente silano KH-570 e a formulação AC.0-75 podem ter realizado ligações de esterificação com o amido, formando mais grupos hidrofóbicos e, no entanto eles não diferiram do controle (CHEN et al., 2016; GARCIA et al., 2011).

O KH-570 não aumentou a perda de massa do material, ao contrário dos compatibilizantes AC e AM nas formulações AC-0.50 e AM-0.75, que tiveram maior perda de massa que o controle. O KH-570, conforme avaliado nas imagens do MEV (Figura 19) e pelo seu alto valor de MY (Figura 18), se comparado com os outros dois agentes não teve efeito plastificante, sendo em morfologia e em algumas propriedades semelhantes ao próprio controle.

5.4 ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE

As isotermas de sorção de umidade dos materiais de PLA/ATp contendo diferentes compatibilizantes foram modelados utilizando o modelo de *Guggenheim-Anderson-de-Boer* (GAB) e os parâmetros e coeficientes de determinação estão na Tabela 04.

Tabela 04- Parâmetros do modelo GAB para as isotermas das blendas

Formulação*	Parâmetros GAB			
	m_o (g/100 g)	k	C	R ²
Controle	4,05	0,89	16.045	0,94
AC-0.50	4,98	0,80	2.903	0,99
AC-0.75	4,61	0,86	1.921	0,97
KH-0.50	4,95	0,82	5.564	0,98
KH-0.75	3,72	0,83	6.678	0,98
AM-0.50	5,75	0,83	7.524	0,97
AM-0.75	5,15	0,83	5.693	0,98

* Formulação contendo anidrido maleico (AM), ácido cítrico (AC) e 3-Metacriloxipropiltrimetoxisilano (KH).

Os valores de m_o (relacionados ao teor de água na monocamada dos materiais poliméricos) foram maiores para as formulações AM-0.50 (5,75 g/100 g) e AM-0.75 (5,15 g/100 g). Estes valores junto com os resultados da análise de perda de massa em água (Tabela 03) demonstram que ambas as formulações contendo anidrido apresentaram uma maior afinidade com a água, seja por uma possível despolimerização do PLA (reações causadas pelo AM) ou pela sua interação com o glicerol (diminuindo plastificante disponível no meio), contribuindo para uma maior hidroflicidade (RIGOLIN et al., 2019; OLIVATO et al., 2012). Clasen, Muller e Pirez (2015) produziram filmes de PLA/ATp e as isotermas, modeladas pelo modelo de GAB, dos materiais contendo anidrido maleico apresentaram os maiores valores de m_o e de permeabilidade ao vapor de água, apesar da melhor compatibilidade entre os polímeros.

Materiais que apresentam interações maiores com a água podem ser prejudicados em algumas propriedades térmicas, mecânicas (acelera mecanismos de despolimerização do PLA) e, principalmente, de barreira ao vapor de água, limitando suas possíveis aplicações em embalagens de alimentos, uma vez que pode acelerar processos de degradação (microrganismos, atividade enzimática e preservação dos aspectos sensoriais) devido a sua suscetibilidade a grandes variações de umidade (NING et al., 2010; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; MOGHADDAM; RAZAVI; JAHANI, 2018).

A formulação KH-0.75 (3,72 g/100g) obteve o menor valor de m_o entre as analisadas. Apesar de sua morfologia ter apresentado separação de fases e várias cavidades, conforme avaliado no MEV (Figura 19), uma maior hidrofobicidade foi atingida, sendo também na análise de perda de massa em água (Tabela 04) uma das formulações que menos perdeu massa. Diversos autores (CEHAVIR 2017; CHEN et al., 2017; JARIYASAKOOLROJ; CHIRACHANCHAI, 2014) relatam que agentes silanos, como o KH-570, podem influenciar diretamente nas superfícies poliméricas, melhorando adesão entre os componentes e garantindo maior hidrofobicidade em blendas contendo amido devido a ligações covalentes por parte do grupamento silanol.

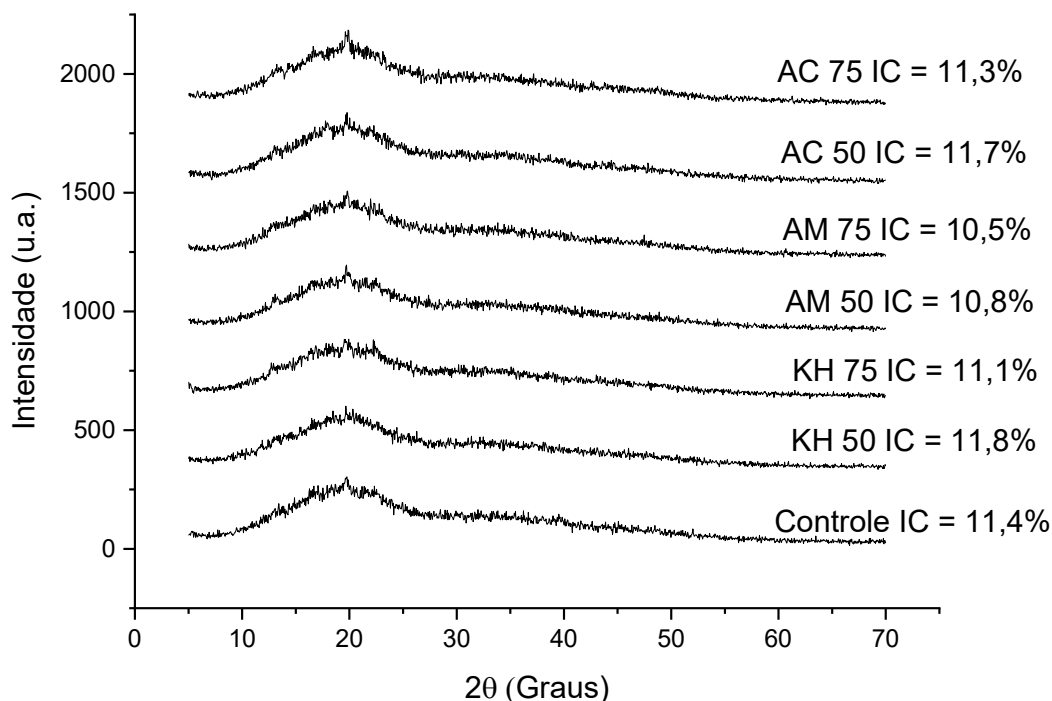
De acordo com Moghaddam, Razavi e Jahani (2018), outros fatores como a polaridade e concentração dos polímeros adotados na blenda podem influenciar diretamente na afinidade da blenda com a água, promovendo alterações nos valores obtidos do m_o . Os autores produziram blendas contendo PLA e ATp em diferentes concentrações, resultando em grande variância nos valores do m_o nas isotermas, reportando que conforme o aumento da quantidade de ATp e redução do PLA maior era o m_o obtido, justamente pela hidrofiliabilidade do amido. Outro estudo (MÜLLER; PIRES; YAMASHITA, 2012) com filmes de PLA e ATp, também demonstrou que conforme o acréscimo de PLA na blenda menores eram os valores de m_o , possivelmente pela maior hidrofobicidade que ele promove para o material, melhorando as propriedades de barreira ao vapor de água em até 30% nas concentrações adequadas.

Os parâmetros k (calor da sorção na multicamada) e m_0 foram semelhantes aos obtidos na literatura (MOGHADDAM; RAZAVI; JAHANI, 2018; CLASEN; MULLER; PIREZ, 2015; MÜLLER, PIRES, YAMASHITA, 2012), enquanto o C (calor da sorção na primeira camada), não foi semelhante, além de não apresentar efeito significativo nas isotermas. Não se detectou também influência do parâmetro k nas amostras em relação aos compatibilizantes e suas diferentes concentrações.

5.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os difratogramas do controle e das formulações contendo compatibilizantes estão demonstrados na Figura 20. Todos eles apresentaram picos no mesmo ângulo ($2\Theta = 19^\circ$), o que significa que os compatibilizantes não tiveram influência sobre a cristalinidade das blendas. De acordo com Palsikowski e colaboradores (2018), em filmes produzidos com PLA/PBAT, foram identificados picos em $2\Theta = 19^\circ$ também, sendo estes característicos da fase cristalina do PLA, indicando baixa cristalinidade devido ao rápido resfriamento do polímero após a etapa de extrusão (KE; SUN, 2001; TÁBI et al., 2010; CARRASCO et al., 2010).

Figura 17 – Difratoograma e índice de cristalinidade (IC) das blendas de PLA/ATp com diferentes compatibilizantes



Nos difratogramas foram identificadas grandes frações de regiões amorfas, onde os picos (área cristalina) não são facilmente identificados visualmente. O amido pode apresentar quatro picos relevantes (próximos de $2\theta = 15,0^\circ, 17,3^\circ, 20,0^\circ$ e $23,0^\circ$), no entanto, no presente estudo eles estão ausentes, possivelmente pela formação dessas zonas amorfas pela adição do PLA (blenda) e do glicerol (plastificante), além de outros fatores como o processamento, temperatura e adição de outros componentes (HU; WANG; TANG, 2013; PALSIKOWSKI et al., 2018).

A baixa cristalinidade pode ser explicada pela destruição da estrutura granular semicristalina do amido durante o processo de extrusão termoplástica, onde o glicerol como plastificante rompe as ligações de hidrogênio e aumenta a mobilidade das cadeias, resultando nas formações de zonas amórficas nas estruturas (AKRAMI et al., 2016; REIS et al., 2016; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; PHETWAROTAI; POTIYARAJ; AHT-ONG, 2012). Materiais contendo PLA obtidos por injeção termoplástica também possuem

uma tendência de apresentarem menor cristalinidade e maior formação de áreas amorfas devido a questões de orientação molecular, e para reverter este efeito uma etapa de recozimento seria necessária para aumentar o grau de cristalinidade, no entanto este processo seria inviável economicamente em ciclos de injeção de grande volume (NANTHANANON et al., 2015; HARRIS; LEE, 2008). A cristalinidade pode influenciar diretamente nas propriedades mecânicas, ópticas, de barreira ao vapor de água, e na estabilidade dos materiais em longos períodos de tempo, seja com o amido termoplástico (rearranjo molecular da amilose e da amilopectina leva ao aumento da cristalinidade) ou com o PLA, de acordo com sua estrutura isomérica, pois o PLA amorfo possui taxas maiores de degradação em relação a um PLA mais cristalino (KALE et al., 2007; MALI; GROSSMAN; YAMASHITA, 2010; ZHANG et al., 2008).

O Índice de Cristalinidade (IC) para as amostras apresentou pouca variação entre o Controle (11,4%) e as demais formulações com compatibilizantes. Raj, Samuel e Prashantha (2020) produziram corpos de prova por injeção termoplástica a partir de uma blenda entre PLA/Poliamida 12 (PA12) com anidrido maleico como compatibilizante e observaram que formulações contendo este agente não apresentaram alterações significativas nas propriedades térmicas e na cristalinidade, visto que não houve alteração na temperatura de cristalização (97°C), melhorando apenas as propriedades mecânicas e a compatibilização das estruturas. Este fato também ocorreu em blendas de PLA/Polipropileno (PP) com anidrido maleico realizado por Pivsa-art e colaboradores (2016), onde a temperatura de cristalização também não foi alterada com a adição do compatibilizante.

5.6 DENSIDADE

Na Tabela 05 estão os resultados referentes à densidade dos corpos-de-prova com diferentes compatibilizantes e não houve diferença significativa entre as amostras estudadas.

Tabela 05 – Análise de densidade das blendas

Formulação	Densidade (g/cm³)*
Controle	1,22 ± 0,02
AC 0,50	1,28 ± 0,02
AC 0,75	1,28 ± 0,02
KH 0,50	1,25 ± 0,03
KH 0,75	1,23 ± 0,03
AM 0,50	1,26 ± 0,02
AM 0,75	1,25 ± 0,03

* Não houve diferença significativa ($p \leq 0.05$) entre as formulações com o teste de Tukey.

A densidade dos corpos-de-prova variou de 1,22 a 1,28 g cm³, e são semelhantes aos de filmes de PLA/ATp e ácido cítrico obtidos por Shirai e colaboradores (2016) por extrusão plana e calandragem. Fatores como plastificantes adotados, métodos de revestimentos, etapas de produção, concentração dos polímeros adotados, podem influenciar a densidade de filmes ou corpos-de-prova (BERGEL; DA LUZ; SANTANA, 2018; SHIRAI et al., 2013; LAY et al., 2019). A densidade também é influenciada pela cristalinidade do material ou da blenda, visto que nas regiões cristalinas há grandes cadeias moleculares compactadas de maneira densa em um arranjo ordenado (BARROS; BRANCIFORTI; 2018). Com os resultados do DRX (Figura 20) é possível afirmar que os compatibilizantes não influenciaram diretamente em questões de densidade ou cristalinidade os materiais obtidos

5.7 ANÁLISE DE BIODEGRADAÇÃO

Os resultados para a análise de biodegradabilidade estão na Tabela 06. Os corpos de prova das formulações controle e KH-0.50 se fragmentaram no menor período de tempo, entre os 30 aos 60 primeiros dias, seguida pelas formulações KH-0.75 entre o ciclo de 60 a 90 dias e pelas amostras AC-0.50 e AM-0.50 entre os ciclos de 90 a 120 dias. A degradação do PLA pode ocorrer por muitos mecanismos, principalmente pela hidrólise na estrutura dos grupamentos ésteres, levando em conta fatores como cristalinidade, massa molecular, microrganismos, presença de enzimas, blendas com outros polímeros, distribuição da água no polímero e também a morfologia (IWATA; ABE; KIKKAWA, 2010; TSUJI, 2010).

Tabela 06– Análise de biodegradabilidade (perda de massa %) das blendas

Formulação	30 dias	60 dias	90 dias	120 dias
Controle	22,50 ± 0,6 ^a	*	*	*
AC 0,50	22,31 ± 7,2 ^a	29,2 ± 5,6 ^a	41,4 ± 4,9 ^a	*
AC 0,75	22,87 ± 5,7 ^a	29,3 ± 8,3 ^a	30,7 ± 8,6 ^a	35,0 ± 7,1 ^a
KH 0,50	18,42 ± 6,4 ^{ab}	*	*	*
KH 0,75	15,29 ± 0,6 ^{ab}	19,6 ± 0,5 ^a	*	*
AM 0,50	10,66 ± 3,2 ^{ab}	30,7 ± 3,1 ^a	32,2 ± 3,9 ^a	*
AM 0,75	02,40 ± 2,6 ^b	29,2 ± 1,3 ^a	33,0 ± 1,8 ^a	36,7 ± 1,4 ^a

Formulação com anidrido maleico (AM), ácido cítrico, (AC) e KH3-Metacriloxipropiltrimetoxisilano (KH)

* amostra totalmente fragmentada.

Após 60 dias, o material preparado com a formulação KH-0.75 (Tabela 5, Figura 21) apresentou perda de massa de 19,6% antes de se fragmentar, não diferindo das demais amostras estatisticamente. Apesar de ser um material mais hidrofóbico pela ação do KH-570 (TAIB; JULKAPLI, 2019; CEHAVIR, 2017), esta possivelmente não foi uma característica que impediu a fragilização total do corpo de prova logo nos primeiros 60 dias, ou nos 30 primeiros com a formulação KH-0.50.

Figura 18 - Imagem dos corpos de prova dos materiais produzidos com a formulação KH-0.75, após 30 e 60 dias de ensaio de biodegradação

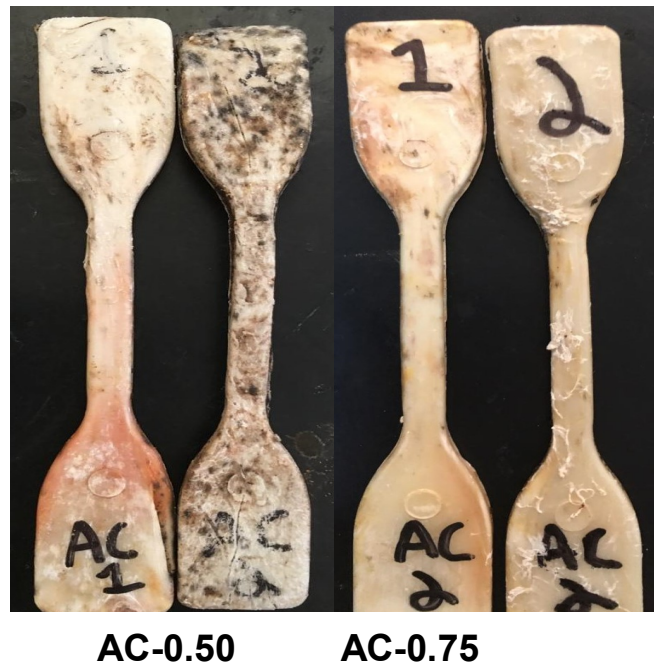


Fonte: Próprio autor (2020)

Os autores Ibrahim, AbWahab e Ismail (2017) realizaram experimentos de biodegradabilidade com chapas de PLA/ATp e notaram que blendas contendo AC como compatibilizante aceleraram consideravelmente a taxa de degradação dos materiais, devido a uma maior quantidade de grupamentos OH, o que facilita ligações com o O₂ do solo, acarretando reações de degradação mais aceleradas. Apesar dos autores afirmarem que uma quantidade maior de AC pode acelerar a degradação, o contrário foi observado neste estudo, uma vez que a formulação de AC-0.75 não se fragmentou após 120 dias, também apresentando perda de massa igual se comparado com a formulação AC-0.50, sugerindo-se que a concentração do compatibilizante na blenda AC-0.75 foi adequada para produção de um material mais coeso e uniforme, com estrutura estável e com maior ductilidade, o que dificultaria a fragmentação e reduziria a taxa de perda de massa logo nos primeiros ciclos de condicionamento.

Após 60 dias (Figura 22) foi possível comparar com maiores detalhes as diferenças nos corpos de prova dos materiais mais deteriorados, AC-0.50 e AC-0.75.

Figura 19 - Imagem dos corpos de prova dos materiais produzidos com a formulação AC-0.50 e AC-0.75 após 60 dias de ensaio de biodegradação

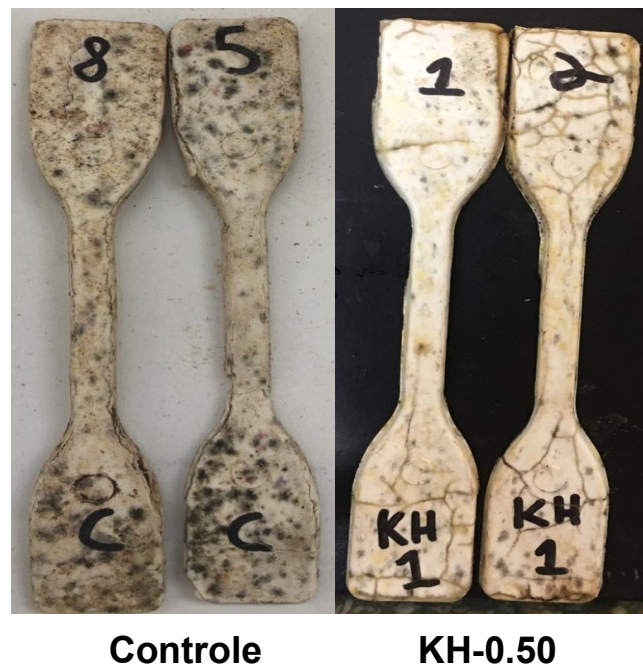


Fonte: Próprio autor (2020)

A morfologia dos materiais pode mudar drasticamente conforme o avanço nas reações de degradação. De acordo com Akrami e colaboradores (2016) em estudo envolvendo blendas de PLA/ATp, comparando a superfície das amostras antes e após a degradação (cerca de 3 meses), os autores relataram a presença de cavidades e outros danos nas amostras, sugerindo que a presença e a penetração dos microrganismos nas estruturas poliméricas como sendo o maior fator para a degradação acelerada. Além disso, o PLA puro não demonstrou alteração considerável durante os três meses se comparado com outras formulações contendo amido, que é um polissacarídeo rico em substratos para os microrganismos (TSUJI, 2010). Microrganismos possuem a capacidade de colonizar superfícies poliméricas, produzindo

enzimas e atacando radicais livres presentes nos polímeros, o que pode ocasionar fraturas, cavidades, perda de massa e principalmente na fragilização das estruturas e da perda de propriedades mecânicas (IBRAHIM; ABWAHAB; ISMAIL, 2017). Rogovina e Aleksanyan (2019) estudaram a biodegradabilidade de filmes de PLA/ATp no solo e relataram a presença de um revestimento cinza nos filmes devido aos esporos típicos de *Apergillus brasiliensis*, notável produtor da enzima amilase. Este revestimento cinza também foi observado no presente estudo em todos os corpos de prova em algum momento até sua fragmentação. Na Figura 23 é possível visualizar grande presença de colônias e esporos nas amostras dos materiais controle e KH-0.50, além de rachaduras em toda a estrutura do KH-0.50.

Figura 20 - Imagem dos corpos de prova dos materiais produzidos com a formulação Controle e KH-0.50 após 30 dias de ensaio de biodegradação



Fonte: Próprio autor (2020)

O contrário ocorreu para os materiais contendo AM (Figura 24), onde cavidades ou rachaduras não foram encontradas, apenas notando-se manchas nos materiais da formulação AM-0.50, contudo a formulação AM-0.75 não apresentou alteração significativa em sua aparência.

Figura 21 - Imagem dos corpos de prova dos materiais produzidos com a formulação AM-0.50 e AM-0.75 após 30 dias de ensaio de biodegradação



AM-0.50 AM-0.75

Fonte: Próprio autor (2020)

Após 30 dias de ensaio de biodegradação, a formulação AM-0.75 apresentou a menor perda de massa se comparado com as formulações controle, AC-0.50 e AC-0.75 (Tabela 03), no entanto nos ciclos seguintes (60 e 90 dias) as perdas aumentaram, se assemelhando as demais amostras.

Apesar dos materiais contendo AM terem apresentado grandes perdas de massa em água (Tabela 03), o que poderia acelerar o processo de degradação, eles demonstraram uma diminuição na perda de massa nos 30 primeiros dias (Tabela 06) e mudanças sutis na superfície dos corpos de prova (Figura 24), provavelmente devido ao AM, que apresentou inicialmente um efeito bacteriostático, retardando o crescimento de alguns microrganismos. Majeed e colaboradores (2020) em testes envolvendo resinas modificadas com AM, afirmam que o AM teve efeito bacteriostático e inibitório contra alguns gêneros bacterianos. Em outro trabalho (BÁTORI et al., 2019) envolvendo a produção de filmes com bagaço de laranja, as amostras contendo AM

apresentaram uma taxa de degradação menor em um ciclo de 25 dias, sugerindo-se uma possível influência do compatibilizante.

Após 120 dias (Figura 25) apenas restaram às formulações AC-0.75 e AM-0.75, ainda perdendo massa, notando-se já avançada ação dos microrganismos nas duas amostras, como alteração na coloração, presença de grandes fissuras e cavidades nos corpos de prova contendo AC, enquanto nos corpos de prova AM-0.75 não foi detectada presença de fissuras ou irregularidades, apenas a alteração na coloração e pigmentos pretos. Ambas as formulações possuem as maiores concentrações de compatibilizantes, além de que as amostras contendo tanto o AC ou AM em diferentes concentrações levaram mais de 90 dias para se fragmentar por completo, diferente do KH-0.50 e do KH-0.75.

Figura 22 - Imagem dos corpos de prova dos materiais produzidos com a formulação AC-0.75 e AM-0.75 após 120 dias de ensaio de biodegradação.



Fonte: Próprio autor (2020)

Este fato possivelmente ocorreu pela maior homogeneidade das estruturas poliméricas, o que significa maior compatibilidade entre o ATP e o PLA conforme avaliado no MEV(Figura 19) devido ao efeito plastificante e

compatibilizante dos dois agentes (CLASEN; MÜLLER, PIRES, 2015; NING et al., 2010; AKRAMI et al., 2016), aumentando a coesão destas blendas e, conseqüentemente, uma biodegradação mais lenta em relação as formulações controle e as contendo KH-570.

6. CONCLUSÃO

Neste presente estudo foram investigados os efeitos de diferentes compatibilizantes (3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, ácido cítrico e anidrido maleico) sobre as propriedades funcionais de materiais biodegradáveis de amido e poli (ácido láctico) (PLA) produzidas por extrusão e injeção termoplástica. O ácido cítrico é o melhor compatibilizante para estes materiais, pois melhora a processabilidade em relação à formulação sem compatibilizante e os materiais apresentam propriedades adequadas para aplicações onde são exigidas boa resistência mecânica e menor velocidade de biodegradação. Além disso, os materiais contendo ácido cítrico e anidrido maleico são mais uniformes, do ponto de vista morfológico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, A. H. D.; FIKRIYYAH, A. K.; PUTRI, O. D.; ASRI, P. P. P. Fabrication and characterization of poly lactic acid (PLA)-starch based bioplastic composites. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, p. 012052, 2019.

AKRAMI, M.; GHASEMI, I.; AZIZI, H.; KARRABI, M.; SEVENDABADI, M. A new approach in compatibilization of the poly (lactic acid)/thermoplastic starch (PLA/TPS) blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 144, p. 254-262, 2016.

AMERICAN SOCIETY STANDARD TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D618-13**. Standard practice for conditioning plastics for testing. **ASTM Standard**. **ASTM International: West Conshohocken PA**, 2013.

AMERICAN SOCIETY STANDARD TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D638-14** Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.

AMERICAN SOCIETY STANDARD TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D6400-19**: Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities. West Conshohocken, PA. 2019.

BARROS, R. M.; BRANCIFORTI, M. C. Correlação entre orientação molecular, cristalinidade e permeabilidade de filmes biaxialmente orientados de polietileno linear de baixa densidade. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 1, 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, p. 412, 2018.

BÁTORI, V.; LUNDIN, M.; ÅKESSON, D.; LENNARTSSON, P. R.; TAHERZADEH, M. J. & ZAMANI, A. The Effect of Glycerol, Sugar, and Maleic Anhydride on Pectin-Cellulose Thin Films Prepared from Orange Waste. **Polymers**, v. 11, n. 3, p. 392, 2019.

BERGEL, B. F.; DA LUZ, L. M.; SANTANA, R. M. C. Effect of poly (lactic acid) coating on mechanical and physical properties of thermoplastic starch foams from potato starch. **Progress in Organic Coatings**, v. 118, p. 91-96, 2018.

CALDERÓN-CASTRO, A.; VEGA, M.; ZAZUETA-MORALES, J. J.; FITCH-VARGAS, P. R. Effect of extrusion process on the functional properties of high amylose corn

- starch edible films and its application in mango (*Mangifera indica* L.) cv. Tommy Atkins. **Journal of Food Science and Technology**, v. 55, n. 3, p. 905-914, 2018.
- CARMONA, V. B.; CORRÊA, A. C. ; MARCONCINI, J. M., & MATTOSO, L. H. C. Properties of a biodegradable ternary blend of thermoplastic starch (TPS), poly (ϵ -caprolactone) (PCL) and poly (lactic acid)(PLA). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 23, n. 1, p. 83-89, 2015.
- CARRASCO, F.; PAGÈS, P.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; SANTANA, O. O.; MASPOCH, M. L. Processing of poly (lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer Degradation and stability**, v. 95, n. 2, p. 116-125, 2010.
- CASTRO-AGUIRRE E.; IÑIGUEZ-FRANCO F.; SAMSUDIN H.; FANG X.; AURAS R. Poly (lactic acid) - Mass production, processing, industrial applications, and end of life. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 333-366, 2016.
- CAZÓN, P., VELAZQUEZ, G., RAMÍREZ, J. A, & VÁZQUEZ, M. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 136-148, 2017.
- CEHAVIR A. Glass fibers. M. In: **Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites** Özgür Seydibeyoğlu, Amar K. Mohanty, Manjusri Misra, Woodhead Publishing, 2017, Pages 99-121.
- CHEN, L.; WANG, Y.; FEI, P.; JIN, W.; XIONG, H.; WANG, Z. Enhancing the performance of starch-based wood adhesive by silane coupling agent (KH570). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 137-144, 2017.
- CHEN, X.; LEIYONG Z.; XIAOMEI P.; JINHUI H.; YIXING H.; SHANSHAN, W. Effect of different compatibilizers on the mechanical and thermal properties of starch/polypropylene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 17, 2016.
- CLASEN, S. H.; MÜLLER, C. M.; PIRES, A.T.N. Maleic anhydride as a compatibilizer and plasticizer in TPS/PLA blends. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 8, p. 1583-1590, 2015.
- DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Starch granules structure and its regards with physicochemical properties. **Ciência rural**, v. 39, n. 3, p. 945-954, 2009.

DUAN, Q.; MENG, L.; LIU, H.; YU, L.; LU, K.; KHALID, S.; CHEN, L.. One-step extrusion to minimize thermal decomposition for processing PLA-based composites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 1, p. 158-164, 2019.

EBNESAJJAD, S. Chapter 12 – Adhesion In: EBNESAJJAD, Sina; EBNESAJJAD, Cyrus. **Surface treatment of materials for adhesive bonding**. 2 ed., William Andrew Publishing, 2014, Pages 301-329,

ELSAWY, M. A.; KIM, K. H.; PARK, J. W. & DEEP, A. Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 1346-1352, 2017.

ESMAEILI, M.; PIRCHERAGHI, G.; BAGHERI, R. ; ALTSTÄDT, V. Poly (lactic acid)/coplasticized thermoplastic starch blend: effect of plasticizer migration on rheological and mechanical properties. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 30, n. 4, p. 839-851, 2019.

FAKHOURI, F. M.; COSTA, D.; YAMASHITA, F.; MARTELLI, S. M.; JESUS, R. C.; ALGANER, K.; COLLARES-QUEIROZ F. P; INNOCENTINI-MEI, L. H. Comparative study of processing methods for starch/gelatin films. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 2, p. 681-689, 2013.

FOURATI, Y.; TARRÉS, Q.; MUTJÉ, P.; BOUFI, S. PBAT/thermoplastic starch blends: effect of compatibilizers on the rheological, mechanical and morphological properties. **Carbohydrate polymers**, v. 199, p. 51-57, 2018.

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.

GARLOTTA, D. A literature review of poly (lactic acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63-84, 2011.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. **Industrial Crops and products**, v. 33, n. 1, p. 229-235, 2011.

GONZÁLES-LÓPEZ, M. E.; ROBLEDO-ORTÍZ, J. R.; MANRÍQUEZ-GONZÁLES, R.; SILVA-GUZMÁN, J. A.; PÉREZ-FONSECA, A. A. Polylactic acid functionalization with maleic anhydride and its use as coupling agent in natural fiber biocomposites: a review. **Composite Interfaces**, v. 25, n. 5-7, p. 515-538, 2018.

HARRIS, A. M.; LEE, E. C. Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity. *Journal of applied polymer science*, v. 107, n. 4, p. 2246-2255, 2008.

HASSOUNA, F.; RAQUEZ, J. M.; ADDIEGO, F.; TONIAZZO, V.; DUBOIS, P.; RUCH, D. New development on plasticized poly (lactide): chemical grafting of citrate on PLA by reactive extrusion. **European Polymer Journal**, v. 48, n. 2, p. 404-415, 2012.

HIBBERT, K., WARNER, G., BROWN, C., AJIDE, O., OWOLABI, G., & AZIMI, A. The effects of build parameters and strain rate on the mechanical properties of FDM 3D-Printed acrylonitrile Butadiene Styrene. **Open Journal of Organic Polymer Materials**, v. 9, n. 01, p. 1, 2019.

HUBER, K. C; BEMILLER, J. N. Carbohidratos. In: DAMODARAN, Srinivasan; PARKIN, Kirk L. **Química de Alimentos de Fennema**. 5. ed. Porto Alegre: Artmed, 2019. p. 91-174.

HUNEAULT, M. A.; LI, H. Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. **Polymer**, v. 48, n. 1, p. 270-280, 2007.

HU, Y. ; WANG, Q.; TANG, M. Preparation and properties of starch-g-PLA/poly (vinyl alcohol) composite film. **Carbohydrate polymers**, v. 96, n. 2, p. 384-388, 2013.

HWANG, S. W., SHIM, J. K., SELKE, S., SOTO-VALDEZ, H., RUBINO, M.; AURAS, R. Effect of Maleic-Anhydride Grafting on the Physical and Mechanical Properties of Poly (L-lactic acid)/Starch Blends. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 298, n. 6, p. 624-633, 2013.

IBRAHIM, N.; AB WAHAB, M. K.; ISMAIL, H. Physical and Degradation Properties of Polylactic Acid and Thermoplastic Starch Blends—Effect of Citric Acid Treatment on Starch Structures. **BioResources**, v. 12, n. 2, p. 3076-3087, 2017.

IWATA, T.; ABE, H.; KIKKAWA, Y. Enzymatic degradation. **Poly (Lactic Acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**, p. 383-399, 2010.

JAIN, V.; RAI, B.; WAGHMARE, U. V.; TAMMISHETTI, V. Processing of alumina-rich iron ore slimes: is the selective dispersion–flocculation–flotation the solution we are looking for the challenging problem facing the Indian iron and steel industry. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 66, n. 5-6, p. 447-456, 2013.

JARIYASAKOOLROJ, P.; CHIRACHANCHAI, S. Silane modified starch for compatible reactive blend with poly (lactic acid). **Carbohydrate polymers**, v. 106, p. 255-263, 2014.

JIMÉNEZ, A.; FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Edible and biodegradable starch films: a review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 6, p. 2058-2076, 2012.

KALE, G.; AURAS, R.; SINGH, S. P.; NARAYAN, R. Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions. **Polymer testing**, v. 26, n. 8, p. 1049-1061, 2007.

KE, T.; SUN, X. Effects of moisture content and heat treatment on the physical properties of starch and poly (lactic acid) blends. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 81, n. 12, p. 3069-3082, 2001.

KENNEDY, J.; BAHRUJI, H.; BOWKER, M.; DAVIES, P. R.; BOULEGHLIMAT, E.; ISSARAPANACHEWIN, S. Hydrogen generation by photocatalytic reforming of potential biofuels: Polyols, cyclic alcohols, and saccharides. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 356, p. 451-456, 2018.

KOH, J. J.; ZHANG, X.; HE, C. Fully biodegradable poly (lactic acid)/starch blends: A review of toughening strategies. **International journal of biological macromolecules**, v. 109, p. 99-113, 2018.

KÖKSEL, H.; SAHBAZ, F.; ÖZBOY, O. Influence of wheat-drying temperatures on the birefringence and X-ray diffraction patterns of wet-harvested wheat starch. **Cereal Chem.**, v. 70, p. 481-483, 1993.

KUMUDINIE, C., *Polymer–Ceramic Nanocomposites: Interfacial Bonding Agents*, Editor(s): K.H. Jürgen Buschow, Robert W. Cahn, Merton C. Flemings, Bernhard Ilshner, Edward J. Kramer, Subhash Mahajan, Patrick Veyssi re, **Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier**, 2001, Pages 7574-7577.

LANDIM, A. P. M.; BERNARDO, C. O.; MARTINS, I. B. A.; FRANCISCO, M. R.; SANTOS, M. B.; DE MELO, N. R. Sustentabilidade quanto   embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 26, p. 82-92, 2016.

- LASPRILLA, A. J.; MARTINEZ, G. A.; LUNELLI, B. H.; JARDINI, A. L.; MACIEL FILHO, R. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices - A review. **Biotechnology advances**, v. 30, n. 1, p. 321-328, 2012.
- LAY, M.; THAJUDIN, N. L. N.; HAMID, Z. A. A.; RUSLI, A.; ABDULLAH, M. K.; SHUIB, R. K.. **Comparison of physical and mechanical properties of PLA, ABS and nylon fabricated using fused deposition modeling and injection molding**. *Composites Part B: Engineering*, v. 176, p. 107341, 2019.
- LIN, S.; GUO, W.; CHEN, C.; MA, J.; WANG, B. Mechanical properties and morphology of biodegradable poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends compatibilized by transesterification. **Materials & Design (1980-2015)**, v. 36, p. 604-608, 2012.
- MAIZA, M., BENANIBA, M. T., QUINTARD, G., & MASSARDIER-NAGEOTTE, V. Biobased additive plasticizing Polylactic acid (PLA). *Polimeros*, v. 25, n. 6, p. 581-590, 2015.
- MAJEED, Z., MUSHTAQ, M., AJAB, Z., GUAN, Q., MAHNASHI, M. H., ALQAHTANI, Y. S., & AHMAD, B. Rosin maleic anhydride adduct antibacterial activity against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*. **Polímeros**, v. 30, n. 2, 2020.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-155, 2010.
- MANGARAJ, S.; MOHANTY, S.; SWAIN, S.; YADAV, A. Development and characterization of commercial biodegradable film from PLA and corn starch for fresh produce packaging. **Journal of Packaging Technology and Research**, v. 3, n. 2, p. 127-140, 2019.
- MARAN, J. P.; SIVAKUMAR, V.; THIRUGNANASAMBANDHAM, K.; SRIDHAR, R. Response surface modeling and analysis of barrier and optical properties of maize starch edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 60, p. 412-421, 2013.
- MARTIN, O.; AVÉROUS, L. Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. **Polymer**, v. 42, n. 14, p. 6209-6219, 2001.
- MARTINS, A. B.; FRACASSI, W.; SANTANA, R. M. C. **Blendas biodegradáveis de amido de milho e polietileno: influência do agente compatibilizante orgânico no**

comportamento mecânico. In: 21° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014. p. 7892-7899, Cuiabá –MT, Brasil. Anais Eletrônicos, 2014.

MARTINS, A. B.; SANTANA, R. M. C. **Tecnologias de obtenção de polímeros biodegradáveis de fontes vegetais.** In: 4° Congresso Internacional de Educação para o Meio Ambiente, 2014. Beto Gonçalves – RS, Brasil. Anais Eletrônicos, 2014.

MOGHADDAM, M. R. A.; RAZAVI, S. M. A.; JAHANI, Y. Effects of compatibilizer and thermoplastic starch (TPS) concentration on morphological, rheological, tensile, thermal and moisture sorption properties of plasticized polylactic acid/TPS blends. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 8, p. 3202-3215, 2018.

MÜLLER, C. M.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 3, p. 605-610, 2011.

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

MULLER, J.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.; CHIRALT, A. Combination of poly (lactic) acid and starch for biodegradable food packaging. **Materials**, v. 10, n. 8, p. 952, 2017.

NANJING ALCHEMIST CHEMICAL CO. LTD. Silane KH-570 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane, 2019. Disponível em: <<http://www.njalchemist.com/Products/KH-570.htm>>. Acesso em 17 jul. 2019.

NANTHANANON, P., SEADAN, M., PIVSA-ART, S., & SUTTIRUENGWONG, S.. Enhanced crystallization of poly (lactic acid) through reactive aliphatic bisamide. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2015. p. 012067.

NING, W.; XINGXIANG, Z.; NA, H.; JIANMING, F. Effects of water on the properties of thermoplastic starch poly (lactic acid) blend containing citric acid. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 23, n. 1, p. 19-34, 2010.

OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; EIRAS, D.; PESSAN, L. A. Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 4, p. 2614-2618, 2012.

ORTEGA-TORO, R.; MUÑOZ, A.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Improvement of properties of glycerol plasticized starch films by blending with a low ratio of polycaprolactone and/or polyethylene glycol. **Food Hydrocolloids**, v. 56, p. 9-19, 2016.

PACHEKOSKI, W. M.; DALMOLIN, C.; AGNELLI, J. A. M. Blendas poliméricas biodegradáveis de PHB e PLA para fabricação de filmes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 4, p. 501-507, 2014.

PALSIKOWSKI, P. A.; KUCHNIER, C. N.; PINHEIRO, I. F.; MORALES, A. R. Biodegradation in soil of PLA/PBAT blends compatibilized with chain extender. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 26, n. 1, p. 330-341, 2018.

PELLICANO, M.; PACHEKOSKI, W.; AGNELLI, J. A. Influência da adição de amido de mandioca na biodegradação da blenda polimérica PHBV/Ecoflex®. **Polímeros**, v. 19, n. 3, p. 212-217, 2009.

PEREGO, G. ; CELLA, G. D. Mechanical properties **In: Poly (Lactic Acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**, p. 141-153, 2010.

PERES, A. M.; PIRES, R. R.; ORÉFICE, R. L. Evaluation of the effect of reprocessing on the structure and properties of low density polyethylene/thermoplastic starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 210-215, 2016.

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

PHETWAROTAI, W.; POTIYARAJ, P.; AHT-ONG, D. Characteristics of biodegradable polylactide/gelatinized starch films: Effects of starch, plasticizer, and compatibilizer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, n. S1, p. E162-E172, 2012.

PIVSA-ART, S., KORD-SA-ARD, J., PIVSA-ART, W., WONGPAJAN, R., NARONGCHAI, O., PAVASUPREE, S., & HAMADA, H. Effect of compatibilizer on PLA/PP blend for injection molding. **Energy Procedia**, v. 89, p. 353-360, 2016.

RAJ, A.; SAMUEL, C.; PRASHANTHA, K.. Role of compatibilizer in improving the properties of PLA/PA12 blends. **Frontiers in Materials**, v. 7, p. 193, 2020.

REDDY, G.; KRISHNA, V.; SHANKER, K. Tensile and water absorption properties of FRP composite laminates without voids and with voids. **Procedia engineering**, v. 173, p. 1684-1691, 2017.

REID, D. Maleic Anhydride: Density & Uses, 2019. **Study.com**. Disponível em: <<https://study.com/academy/lesson/maleic-anhydride-density-uses.html>>. Acesso em: 09 jul. 2019.

REIS, M. M.; SANTOS, Z. I.; UEKI, M. M.; BRITO, G. F. Avaliação do Tipo de Plastificante nas Propriedades de Blendas de Polietileno/Amido Termoplástico. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 3, 2016.

RIGOLIN, T. R.; TAKAHASHI, M. C.; KONDO, D. L.; BETTINI, S. H. P. Compatibilizer Acidity in Coir-Reinforced PLA Composites: Matrix Degradation and Composite Properties. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 5, p. 1096-1104, 2019.

ROHANA, S. I. ; SALMAH, H.; KAMARUDIN, H. Effects of compatibilizer and silane coupling agent on the tensile properties, swelling behaviour and morphology study of polypropylene (pp)/ethylene propylene diene terpolymer (epdm)/calcium carbonate (caco3) composites. In: **National Symposium on Polymeric Materials–NSPM**. 2010. p. 8-10.

ROGERS, T. Everything You Need To Know About Injection Molding. **Creative Mechanisms**. Disponível em: <<https://www.creativemechanisms.com/blog/everything-you-need-to-know-about-injection-molding>>. Acesso em 18 nov. 2021.

ROGOVINA, S. Z.; ALEKSANYAN, K. V. Biodegradable Composites Based on Polylactide and Starch. **Fibre Chemistry**, v. 51, n. 3, p. 170-174, 2019.

ROSATO, D. V.; ROSATO, M. G. **Injection molding handbook**. Springer Science & Business Media, 2012.

SAILAJA, R. R. N.; CHANDA, M. Use of maleic anhydride-grafted polyethylene as compatibilizer for HDPE-tapioca starch blends: effects on mechanical properties. **Journal of applied polymer science**, v. 80, n. 6, p. 863-872, 2001.

SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, L.; ARAB-TEHRANY, E.; CHÁFER, M.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C; CHIRALT, A. Active edible and biodegradable starch films. **Polysaccharides: Bioactivity and Biotechnology**, p. 717-734, 2015.

SANTANA, L.; ALVES, J. L.; NETTO, S.; DA COSTA, A.; MERLINI, C. A comparative study between PETG and PLA for 3D Printing through thermal, chemical and mechanical characterization. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 4, 2018.

SILVIANA, S.; BRANDON, P. B.; SILAWANDA, B. A. Preparation of cassava bagasse starch-based biodegradable film reinforced with chicken feet gelatin, citric acid as crosslinker, and glycerol as plasticizer. **Indonesian Journal of Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 688-695, 2018.

SHIRAI, M. A.; OLIVATO, J. B.; GARCIA, P. S.; MÜLLER, C. M. O.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Thermoplastic starch/polyester films: effects of extrusion process and poly (lactic acid) addition. *Materials Science and Engineering: C*, v. 33, n. 7, p. 4112-4117, 2013.

SHIRAI, M. A.; ZANELA, J.; KUNITA, M. H.; PEREIRA, G. M.; RUBIRA, A. F.; MÜLLER, C. M.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Influence of carboxylic acids on poly (lactic acid)/thermoplastic starch biodegradable sheets produced by calendering–extrusion. **Advances in Polymer Technology**, v. 37, n. 2, p. 332-338, 2016.

SIN T. L.; TUEEN B. S. Mechanical Properties of Poly(Lactic Acid), Editor(s): Lee Tin Sin, Bee Soo Tueen, In: **Plastics Design Library, Polylactic Acid (Second Edition)**, William Andrew Publishing, 2019, Pages 167-202,

SINGH, N.; BELTON, P. S.; GEORGET, Dominique MR. The effects of iodine on kidney bean starch: films and pasting properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 45, n. 2, p. 116-119, 2009.

SIQUEIRA, D.D; LUNA; C.B.B.; MORAIS, D. D. S.; ARAÚJO, E. M.; FRANÇA, D. C.; WELLEN, R. M. R. Efeito das variáveis reacionais na síntese de um polímero biodegradável funcionalizado: PCL-g-MA. **Revista Matéria**, v. 23, n. 4. 2018.

SODERGARD, A. STOLT, M. Industrial Production of High Molecular Weight Poly (Lactic Acid). In: AURAS, R. A.; LIM, L. T.; SELKE, S. E.; TSUJI, H. **Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2011, v. 10, p. 43-48.**

SODHI, G. S.; KAUR, J. Physical developer method for detection of latent fingerprints: A review. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, v. 6, n. 2, p. 44-47, 2016.

SUBRAMANIAN, V.; VARADE, D. Thermoelectric Properties of Biopolymer Composites. In: SADASIVUNI, K. K.; CABIBIHAN, J. J.; PONNAMMA, D.; ALMAADEED, M. A.; KIM, J. **Biopolymer Composites in Electronics. Elsevier, 2016, p. 163.**

TÁBI, T.; SAJÓ, I. E.; SZABÓ, F.; LUYT, A. S.; KOVÁCS, J. G. Crystalline structure of annealed polylactic acid and its relation to processing. **Express Polymer Letters**, v. 4, n. 10, 2010.

TAIB, M. N. A. M.; JULKAPLI, N. M. Dimensional stability of natural fiber-based and hybrid composites. In: **Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites**. Woodhead Publishing, 2019. p. 61-79.

TOMIĆ, N. Z.; MARINKOVIĆ, A. D. Compatibilization of polymer blends by the addition of graft copolymers. In: **Compatibilization of Polymer Blends**. Elsevier, 2020. p. 103-144.

TSUJI, H. Hydrolic degradation. **Poly (Lactic Acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**, Wiley: Hoboken. P 343-381 NJ, USA, 2010.

VOUVOUDI, E. C.; SIDERIDOU, I. D. Dental light-cured polymer nanocomposites: A brief review of experimental results obtained from the study of some physicochemical properties. **Journal of Composites and Biodegradable Polymers**, v. 2, p. 46-55, 2014.

WANG, D. W.; KUO, M. C.; YANG, L.; HUANG, C. Y.; WEI, W.; HUANG, C. M.; YEH, J. T. Strength retention and moisture resistant properties of citric acid modified thermoplastic starch resins. *Journal of Polymer Research*, v. 24, n. 12, p. 234, 2017.

WEBER, F. H.; COLLARES-QUEIROZ, F.P.; CHANG, Y. K. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Food Science and Technology**, v. 29, n. 4, p. 748-753, 2009.

WU, C. Z., LIANG, Y. H., YIN, Y. C., CAI, M. F., NIE, J. H., & SHEN, S. C. Characterization of Hydrolysis Process of a Silane Coupling Agent KH-570. In: **Key Engineering Materials**. Trans Tech Publications Ltd, 2018. p. 279-285.

YANG, C.; ZHOU, M.; LIN, Y.; CHENG, C.; CHENG, F.; LIU, W.; ZHU, P. Super-tough poly (l-lactide) materials: Reactive blending with maleic anhydride grafted starch and poly (ethylene glycol) diacrylate. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 136. p. 1069-1075, 2019.

ZAABA, N. F.; ISMAIL, H. A review on tensile and morphological properties of poly (lactic acid)(PLA)/thermoplastic starch (TPS) blends. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, v. 58, n. 18, p. 1945-1964, 2019.

ZHANG, J. ; SUN, X. Mechanical properties of poly (lactic acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride. *Biomacromolecules*, v. 5, n. 4, p. 1446-1451, 2004.

ZHANG, X.;ESPIRITU, M.;BILYK, A.; KURNIAWAN, L. Morphological behaviour of poly (lactic acid) during hydrolytic degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 10, p. 1964-1970, 2008.

ZHONG, G.; LI, Z. Injection molding-induced morphology of thermoplastic polymer blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 45, n. 12, p. 1655-1665, 2005.

ZNANZHU. Standard Testile Test ASTM D638 Specimen Type I - V (1-5). Thingiverse, 2017. Disponível em:<<https://www.thingiverse.com/thing:2332-080>>. Acesso em: 10 mar. 2021.