



**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA**

---



**JULIANA DOS SANTOS**

**Desenvolvimento de materiais biodegradáveis a base de  
amido e poli(succinato de butileno)**

---

Londrina

2022

**JULIANA DOS SANTOS**

**Desenvolvimento de materiais biodegradáveis a base de  
amido e poli(succinato de butileno)**

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  
2022

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

D722d dos Santos, Juliana.

Desenvolvimento de materiais biodegradáveis a base de amido e poli(succinato de butileno) / Juliana dos Santos. - Londrina, 2022.  
60 f.

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, 2022.

Inclui bibliografia.

1. Filme biodegradável - Tese. 2. Amido termoplástico - Tese. 3. PBS - Tese. 4. Embalagem - 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

**JULIANA DOS SANTOS**

**Desenvolvimento de materiais biodegradáveis a base de amido e poli(succinato de butileno)**

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. Fabio Yamashita  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Profa. Dra. Michele Rigon Spier  
Universidade Federal do Paraná

---

Dra. Fabíola Azanha de Carvalho  
Universidade Estadual de Londrina

Londrina, 11 de agosto de 2022.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais pela paciência e o apoio durante os estudos na pandemia e sempre fizeram de tudo para que eu pudesse me concentrar nos estudos.

Ao meu orientador Prof. Fábio Yamashita, pelos conselhos, ensinamentos, paciência e parceria.

Aos colegas do grupo de filmes, em especial à Natália de Camargo L. Beluci, Fabíola A. de Carvalho e Bruno Matheus Simões, pela troca de conhecimento in loco e on line e pelas risadas.

Aos colegas de aula do mestrado, que tornavam as aulas à distância melhores.

Aos colegas de trabalho da AD Foods e aos meus irmãos que ouviram inúmeras vezes que eu tinha que “mexer na dissertação”.

Aos professores do programa de pós-graduação em ciências dos alimentos da UEL, pelo ensinamento e pela paciência com a minha câmera aberta e com as diversas perguntas.

Aos laboratórios multiusuários da UEL, em especial ao de Raio X, de Espectrometria e de Microscopia Eletrônica, pela disponibilidade e pelas análises prestadas.

DOS SANTOS, J. **Desenvolvimento de materiais biodegradáveis a base de amido e poli(succinato de butileno)** – 2022. 60f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2022.

## RESUMO

A busca por materiais biodegradáveis que tenham propriedades mecânicas e de barreira satisfatórias para serem utilizados industrialmente como materiais alternativos ao plástico tem sido objeto de diversos estudos. A utilização do amido como principal componente da matriz polimérica é uma alternativa para tornar os materiais biodegradáveis economicamente mais acessíveis. O amido é uma matéria-prima de fonte renovável, biodegradável e de baixo custo, entretanto materiais compostos apenas de amido termoplástico são altamente hidrofílicos e com propriedades mecânicas inadequadas para uso comercial. A mistura com poliésteres biodegradáveis tem sido usada como alternativa. O poli(succinato de butileno) (PBS) é um desses poliésteres, pois os materiais produzidos com este polímero possuem boas propriedades mecânicas e de barreira, boa processabilidade e biodegradabilidade, mas têm um alto custo. O objetivo do trabalho foi desenvolver materiais biodegradáveis flexíveis adequados para utilização industrial a partir de blendas de amido termoplástico e PBS. A produção de filmes flexíveis biodegradáveis por extrusão sopro-balão a partir de blendas de PBS com altas concentrações de amido foi possível com a utilização de glicerol e sorbitol como plastificantes e de ácido cítrico como compatibilizante. Blenda contendo 48,23% (m/m) de amido, 30% de PBS (m/m), plastificantes em igual proporção (10,85% m/m) e ácido cítrico (0,07% m/m), foi a que resultou em um filme com propriedades mais compatíveis com um filme comercial. O uso de sorbitol promoveu caráter mais hidrofóbico ao material, característica desejada devido à alta hidrofiliabilidade da matriz. O ácido cítrico auxiliou na estabilização da blenda. Os filmes apresentam potencial para o uso como embalagem biodegradável para alimentos.

**Palavras-chave:** filmes, extrusão, biodegradável, PBS

DOS SANTOS, J. Development of biodegradable materials based on starch and poly(butylene succinate) – 2022. 60f. Dissertation (Master's degree in Food Science) - State University of Londrina, Londrina. 2022.

#### ABSTRACT

The search for good mechanical and barrier properties of biodegradable materials to be used industrially as alternative materials to plastic has been the subject of several studies. Using starch as the main component of the polymeric matrix is an alternative to make biodegradable materials more affordable. Starch is a renewable, biodegradable, and low-cost raw material; however, materials composed only of thermoplastic starch are highly hydrophilic and present inadequate mechanical properties for commercial use. The blend with biodegradable polyesters has been an alternative. Poly(butylene succinate) (PBS) is one of these polyesters, as it has good mechanical and barrier properties, processability, and biodegradability, but it has a high cost. This work aimed to develop flexible biodegradable materials from blends of starch and PBS with characteristics suitable for industrial use. The production of biodegradable flexible films by blow extrusion using blends of PBS with high starch content was possible due to glycerol and sorbitol as plasticizers and citric acid as compatibilizers. A blend containing 48.23% (m/m) of starch, 30% of PBS (m/m), plasticizers in equal proportion (10.85% m/m), and citric acid (0.07% m/m) resulted in a film with properties more compatible with a commercial film. The use of sorbitol promoted a more desired hydrophobic character to the material due to the high hydrophilicity of the matrix. Citric acid aided in stabilizing the blend. The films produced showed potential for use as food packaging.

**Keywords:** films, extrusion, biodegradable, PBS

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Microscopia eletrônica do grânulo de amido de milho (100 $\mu$ m).....	10
Figura 2: Estrutura química do poli(succinato de butileno).....	11
Figura 3: Estruturas químicas do glicerol (a) e do sorbitol (b).....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 4:Esquema das possíveis ligações entre amido e glicerol (a) e amido e sorbitol (b).....	14
Figura 5: Representação da reação do ácido cítrico e do amido.....	16
Figura 6: Processos produtivos para fabricação de transformados plásticos.....	17
Figura 7: Representação do processo de produção de filmes por extrusão-sopro em balão.....	18
Figura 8: Esquema representativo de uma extrusora monorroscas (sopro-balão).....	20
Figura 9: Resistência máxima à tração das blendas de PBS/ATp.....	25
Figura 10: Alongamento na ruptura das blendas de PBS/ATp.....	25
Figura 11: Módulo de Young das blendas de PBS/ATp.....	26
Figura 12: Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies das blendas de PBS/ATp.....	30
Figura 13: Micrografias eletrônicas de varredura das áreas fraturadas das blendas de PBS/ATp.....	31
Figura 14: Isotermas obtidas para as blendas de PBS/ATp.....	34
Figura 15: Curvas de perda de massa das blendas de PBS/ATp.....	36
Figura 16: Derivadas das curvas de perda de massa das blendas de PBS/ATp.....	37
Figura 17: Pico endotérmico de fusão das blendas de PBS/ATp.....	39
Figura 18: Difratoformas de raios-X das blendas de PBS/ATp.....	41
Figura 19: Espectro no infravermelho das blendas de PBS/ATp.....	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição dos filmes produzidos por extrusão (%).....	20
Tabela 2: Parâmetros de cor obtidos nas blendas de PBS/ATp.....	28
Tabela 3: Opacidade e diferença global de cor das blendas de PBS/ATp.....	28
Tabela 4: Capacidade de absorção de água (CAA) e permeabilidade ao vapor de água (PVS) das blendas de PBS/ATp.....	32
Tabela 5: Parâmetros de ajuste do Modelo GAB para as isotermas de sorção das blendas de PBS/ATp.....	34
Tabela 6: Dados de perda de massa das blendas de PBS/ATp sob aquecimento.....	37
Tabela 7: Dados de temperaturas e de entalpia de fusão ( $\Delta H$ ) para as blendas de PBS/ATp.....	39
Tabela 8: Índice de cristalinidade das blendas de PBS/ATp.....	41

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>6</b>
2.1	Objetivo geral .....	6
2.2	Objetivos específicos.....	6
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>6</b>
3.1	Materiais Biodegradáveis .....	6
3.2	Amido de Milho .....	9
3.3	Poli(succinato de butileno) (PBS).....	11
3.4	Plastificantes .....	12
3.5	Processo de produção de filmes por extrusão .....	15
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>18</b>
4.1	Material.....	18
4.2	Produção dos Filmes Biodegradáveis .....	19
4.3	Caracterização dos Filmes .....	20
4.3.1	Ensaio mecânicos .....	20
4.3.2	Opacidade aparente e cor.....	21
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	21
4.3.4	Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	21
4.3.5	Capacidade de absorção de água (CAA).....	22
4.3.6	Isotermas de sorção.....	22
4.3.7	Análise Termogravimétrica (TGA).....	23
4.3.8	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	23
4.3.9	Difração de Raios-X (DRX) .....	23
4.3.10	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ...	23
4.3.11	Análise Estatística.....	24
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>24</b>
5.1	Propriedades Mecânicas .....	24
5.2	Cor e Opacidade .....	28
5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	29

5.4	Capacidade de absorção de água e permeabilidade ao vapor de água.....	31
5.5	Isotermas de sorção .....	32
5.6	Análise termogravimétrica .....	35
5.7	Calorimetria Exploratória Diferencial .....	37
5.8	Difração de Raios-X .....	38
5.9	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	40
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>42</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>44</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O uso de plásticos está presente nas atividades mais rotineiras do dia a dia até nas aplicações mais complexas. Os plásticos com ciclo curto de vida, usados e descartados em até um ano, representam 39,6% do total e são encontrados em perfumaria, descartáveis, alimentos, bebidas, entre outros. Deste montante, 27,3% correspondem a plásticos utilizados para alimentos e bebidas (ABIPLAST, 2021).

Entre as dez resinas mais consumidas no Brasil em 2020, oito são utilizadas, entre outras aplicações, na elaboração de embalagens para uso na cadeia de alimentos. O polipropileno (PP – 20,1%), policloreto de vinila (PVC – 14,9%) e polietileno de alta densidade (PEAD – 12,5%), são as resinas (base petróleo) mais utilizadas, principalmente como componentes de filmes flexíveis (ABIPLAST, 2021).

Somente 36% do valor do plástico é reaproveitado e a perda com o não aproveitamento do restante do material atinge entre US\$ 80 bilhões e US\$ 120 bilhões. O redesenho de produtos e serviços, a viabilização de condições sistêmicas e a criação de modelos de negócio inovadores são caminhos que permitem alcançar importantes resultados (ABIPLAST, 2019).

O mercado dos biopolímeros apresenta tendência de crescimento devido ao consumo hiperbólico de plástico e à má gestão de resíduos (CARNEIRO, SILVA e GUENTHER, 2021). Os polímeros biodegradáveis têm ganhado atenção considerável, pois sua proposta sustentável dialoga com a busca por materiais ambientalmente corretos (MESSIN *et al.*, 2020).

Poliésteres que podem ser completamente ou parcialmente obtidos de fontes renováveis têm chamado a atenção, entre eles o poli(succinato de butileno) (PBS), que apresenta boa resistência mecânica, mas tem um valor mais elevado quando comparado aos plásticos convencionais. Apresenta um ótimo potencial para compor blendas com outros polímeros biodegradáveis de custo mais atrativo (FAHRNGRUBER *et al.*, 2020).

Materiais biodegradáveis compostos por poliésteres e amido têm sido uma alternativa para torná-los mais acessíveis economicamente, já que o amido é biodegradável, de baixo custo, abundante e obtido de fonte renovável (LU, D. R.; XIAO, C. M.; XU, S. J., 2009). Uma das desvantagens dos polímeros amiláceos é apresentar uma característica hidrofílica dominante, tornando as propriedades

mecânicas muito sensíveis ao conteúdo de umidade e difíceis de processar sem utilizar aditivos plastificantes, além do elevado índice de degradação (YU, L.; DEAN, K.; LI, L., 2006).

O amido, além da alta hidrofiliabilidade, apresenta forte polaridade enquanto o PBS é hidrofóbico com polaridade relativamente fraca (BAI *et al.*, 2018); essa diferença com relação à polaridade pode levar a uma separação de fases, o que prejudica o desempenho do filme, sendo necessário o uso de aditivos, tais como compatibilizantes e plastificantes (ZHANG *et al.*, 2019a).

O amido precisa ser plastificado para diminuir as interações intermoleculares e aumentar sua processabilidade (LIU *et al.*, 2015). A plastificação pode ocorrer com uso de calor, de cisalhamento e de plastificantes, como o glicerol e sorbitol, entre outros, transformando o amido em amido termoplástico (ATp) (NAZRIN *et al.*, 2020, ESMAEILI, M.; BAGHERI, R.; PIRCHERAGHI, G., 2017).

A extrusão sopro em balão é um dos processos mais utilizados pela indústria para produzir filmes poliméricos comerciais. No entanto, esse procedimento com ATp é mais complexo, devido a processos múltiplos, como gelatinização, fusão, decomposição e recristalização (LI *et al.*, 2011).

Estudos realizados combinando ATp e PBS, como os realizados por Zhang (2019a) e Fahrngruber (2020), utilizaram PBS reativo para melhorar a imiscibilidade dos polímeros. Já Messin (2020), combinou PBS com outros poliésteres biodegradáveis, como o PLA, melhorando as propriedades mecânicas do filme obtido.

A busca pela melhor proporção a ser utilizada entre amido, poliésteres biodegradáveis como o PBS e aditivos é um dos desafios na obtenção de materiais biodegradáveis com propriedades mecânicas e de barreiras adequadas para aplicação no acondicionamento de alimentos, além da produção destes materiais em escala industrial.

Este estudo visa trabalhar com altas proporções de ATp, utilizando mais de um tipo de plastificante (sorbitol e glicerol) e ácido cítrico como agente de compatibilização, combinado com PBS, em processo de extrusão sopro em balão. Não foram encontrados estudos que combinassem estes elementos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Desenvolver materiais biodegradáveis flexíveis produzidos por extrusão sopro em balão a partir de blendas de amido termoplástico, poli(succinato de butileno) e combinações de plastificantes (glicerol e sorbitol) e que tenham propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água adequadas para futuras aplicações industriais.

### 2.2 Objetivos específicos

- Produzir blendas utilizando diferentes proporções de amido, glicerol, sorbitol, ácido cítrico e poli(succinato de butileno);
- Produzir filmes flexíveis por extrusão-sopro em balão a partir das blendas e caracterizá-los à capacidade de interação com a água e suas propriedades mecânicas, térmicas e características morfológicas;
- Avaliar o efeito das diferentes combinações dos materiais através dos resultados de caracterização.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Materiais Biodegradáveis

O plástico possui diversas propriedades que permitem que ele esteja inserido nas múltiplas demandas da sociedade. Sua durabilidade, leveza, segurança, assepsia e baixo custo permitem inúmeras possibilidades de uso (ABIPLAST, 2019). O plástico é utilizado em embalagens, nos meios de transporte, na construção civil e na área biomédica, por exemplo (MESSIN *et al.*, 2020). Entretanto, o plástico convencional é um material problemático, uma vez que devido à sua boa resistência à oxidação leva um longo tempo para decomposição natural, causando acúmulo nos descartes e consequente poluição (AYU *et al.*, 2018).

Em relação às embalagens, os polímeros sintéticos a base de petróleo, uma fonte não renovável, são amplamente utilizados para confeccionar itens, na maioria das vezes, de uso único (MAREK *et al.*, 2018). O grande volume de produção, unida à baixa efetividade dos mecanismos de gestão de resíduos e a resistência à

degradação destes materiais são algumas das razões pelas quais a maioria dos plásticos acaba poluindo o meio ambiente. Uma vez concluído seu ciclo de vida útil, somente 17% do plástico produzido mundialmente é reciclado e a reutilização pode se repetir, no máximo, três vezes (CRAWFORD, C. B.; QUINN, B., 2017).

Nos últimos anos, o microplástico tem surgido como um dos principais desafios nas agendas político-ambientais. Microplásticos foram detectados até na região Antártica e já fazem parte da cadeia alimentar de diversos animais (OLIVER, 2020), sendo urgente substituir parte dos materiais plásticos atuais por similares biodegradáveis, principalmente àqueles provenientes de embalagens (AYU *et al.*, 2018).

Bioplásticos compõem uma família de plásticos que permitem aplicações distintas. Existem algumas definições usadas para bioplásticos: aqueles fabricados a partir de uma fonte renovável, aqueles que são biodegradáveis ou aqueles que possuem essas duas propriedades simultaneamente. De acordo com a definição da IUPAC, bioplásticos são "polímeros de base biológica derivados de biomassa ou emitidos a partir de monômeros derivados de biomassa e que em algum estágio de seu processamento pode ser moldado por fluxo" (VERT *et al.*, 2012). Apesar da IUPAC desencorajar o uso, preferindo que seja substituído por "polímero de base biológica", o termo bioplástico é amplamente utilizado em pesquisas e comercialmente.

Os plásticos fabricados por meio de fonte renovável são aqueles produzidos a partir de insumos como beterraba, cana-de-açúcar e batata (ABIPLAST, 2019). Os materiais biodegradáveis são aqueles que sob determinadas condições físicas (temperatura, estrutura), químicas (pH, umidade, constituição) e biológicas (ação de microrganismos e de enzimas) sofrem processo de degradação (AZEVEDO *et al.*, 2017).

O amido é um importante polímero biodegradável e provém de fontes renováveis. É um material de grande interesse, pois, além de alimento, fornece matéria-prima para a elaboração de materiais que atendem demandas nas áreas agrícola, médica, biomédica, farmacêutica, de produção de embalagens, entre outras (LUMDUBWONG, 2019).

O grânulo de amido é composto por dois tipos de moléculas, a amilose e a amilopectina, sendo esta última responsável pela semicristalinidade do amido. Para

melhorar a processabilidade de materiais a base amido, é necessário converter as zonas semicristalinas em amorfas (LUMDUBWONG, 2019).

A conversão consiste no rompimento dos grânulos e posterior fusão das moléculas, transformando o amido em amido termoplástico (ATp). A etapa envolve aditivos plastificantes, altas temperaturas e forças mecânicas (GRAAF, R.; KARMAN, A. P.; NOBEL, A., 2003; BRANDELERO *et al.*, 2011). Outras tecnologias, como modificações químicas, também permitem melhorar o desempenho do amido para produção de materiais biodegradáveis (AYU *et al.*, 2018).

Apesar de ser uma matéria-prima barata, abundante, renovável e biodegradável, utilizar apenas amido na composição de um material não é suficiente para reproduzir as características dos plásticos convencionais, como o polietileno e o polipropileno. O amido termoplástico é hidrofílico, difícil de processar e quebradiço e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas dos materiais formados são frágeis e estes materiais são suscetíveis à umidade (YU, L.; DEAN, K.; LI, L., 2006). Para compensar essas desvantagens, o amido pode ser combinado com outros polímeros (AZEVEDO *et al.*, 2017).

Estudos prévios (OLIVATO *et al.*, 2012a; OLIVATO *et al.*, 2012b) observaram que ácidos orgânicos como os ácidos cítrico, málico e tartárico podem melhorar a compatibilidade de fases poliméricas, produzindo estruturas mais homogêneas. O glicerol, por sua vez, age como aditivo plastificante: por ser uma molécula hidrofílica, se aloja entre as moléculas do amido, formando ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila da amilose e amilopectina (LAOHAKUNJIT, N.; NOOMHORM, A., 2004).

A combinação de polímeros naturais hidrofílicos com poliésteres alifáticos hidrofóbicos pode levar ao desenvolvimento de uma nova gama de materiais poliméricos biodegradáveis. Poliésteres alifáticos têm sido reconhecidos por sua biodegradabilidade e sua susceptibilidade à degradação hidrolítica, contudo, o elevado preço em relação aos polímeros convencionais limita sua aplicação (YU, L.; DEAN, K.; LI, L., 2006).

A maior parte das pesquisas de bioplásticos está concentrada no uso de poli(ácido láctico) (PLA), poli(hidroxiclcanoato) (PHA) e poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) (ZHANG *et al.*, 2019b). O poli(succinato de butileno) (PBS) pode ser derivado tanto de fontes fósseis quanto de fontes renováveis e é comercialmente disponível; tem excelente termoestabilidade, biodegradabilidade e processabilidade,

sendo suas propriedades mecânicas comparáveis ao do polipropileno isostático. Contudo as fracas propriedades de barreira à umidade, alta transmitância de luz e os altos custos de produção limitam a sua aplicação (WU *et al.*, 2016; YOKOHARA, T.; YAMAGUCHI, M., 2008; HWANG, S. Y.; YOO, E. S.; IM, S. S., 2012).

Considerando a preparação de um filme com custo mais acessível e ambientalmente sustentável, o PBS exibe potencial para compor um filme biodegradável combinado com o amido termoplástico. O desafio a ser superado é a imiscibilidade termodinâmica dos polímeros: diferentes viscosidades e tensão interfacial gerada pelas diferenças de polaridade (LI *et al.*, 2013; SUCHAO-IN, K.; KOOMBHONGSE, P.; CHIRACHANCHAI, S., 2014; ZENG *et al.*, 2011), pode gerar fraca adesão entre os dois componentes aplicação (YU, L.; DEAN, K.; LI, L., 2006) e posterior delaminação do filme.

### **3.2 Amido de Milho**

O milho é utilizado em diversos segmentos da indústria alimentícia. Em torno de 65% do milho produzido é utilizado para alimentação animal, 25% para fins técnicos e quase 20% para diversos tipos de produção de alimentos. Em termos de uso das tecnologias avançadas de processamento, a indústria produz amido, glúten e germes (SHAPOVALENKO, O.; KUSTOV, L. , 2019). O amido de milho representa mais de 85% de amido produzido globalmente (ABOTBINA *et al.*, 2021).

No Brasil, em virtude da alta disponibilidade do cereal, da facilidade para estocagem pós-colheita, da melhor adequação às condições climáticas, do aproveitamento de praticamente todas as partes do grão (óleo, fibra, proteína e amido) e principalmente, pelo alto percentual de amido contido no grão, o milho é uma das fontes mais utilizadas (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2015).

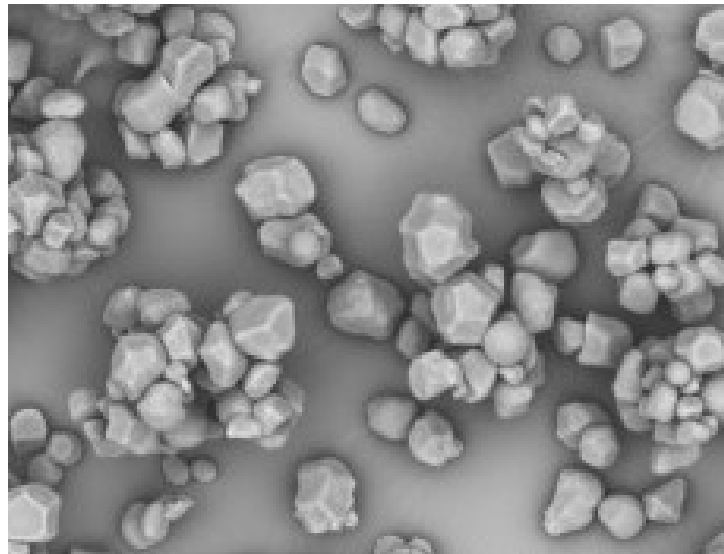
A extração do amido de milho é realizada em sua grande maioria, pelo processo de moagem via úmida, cuja finalidade é o aumento de eficiência na separação das partes que compõe o grão de milho: gérmen, endosperma e pericarpo (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2015). O amido compõe aproximadamente 75% de sua matéria seca, que se acumula no tecido do endosperma. (YU, J. K. e MOON, Y. S., 2022).

O amido é matéria-prima para inúmeros tipos de produtos alimentícios e não alimentícios, e filmes à base de amido são um dos produtos que têm despertado

grande interesse. Apesar de ainda existir desafios em relação às propriedades mecânicas e à barreira à água quando comparadas aos materiais plásticos convencionais, películas de palha para uso agrícola, filmes de suporte externo em cirurgia para fins médicos, filmes para liberação controlada de fármacos e materiais para embalagens de alimentos são exemplos de diversas aplicações de materiais à base de amido (LUMDUBWONG , 2019; ABOTBINA *et al.*, 2021).

O amido semicristalino representa cerca de 70% do total da massa no grânulo de milho, o restante é composto de outros carboidratos, proteínas, óleo e cinzas (ABOTBINA *et al.*, 2021). Os grânulos são polígonos irregulares com facetas côncavas (Figura 1), cuja estrutura cristalina predominante é do tipo A. É importante que essa estrutura seja rompida, através da quebra das ligações glicosídicas e/ou de hidrogênio, das dupla-hélices da amilopectina e das cadeias simples de amilose (DOME *et al.*, 2020).

Figura 1: Microscopia eletrônica do grânulo de amido de milho (100 $\mu$ m)



Fonte: DOME (2020)

A temperatura de fusão do amido (220-240°C) é acima de sua temperatura de degradação (220°C), não podendo este ser processado pelas tecnologias convencionais utilizadas para polímeros termoplásticos, como a extrusão e a injeção (REIS *et al.*, 2016). Para melhorar a processabilidade do amido, a organização molecular dos grânulos deve ser destruída. Através de aquecimento e mistura do amido com plastificantes, ocorre um processo de conversão da estrutura molecular

em amido termoplástico (ATp): grande parte do amido muda de um cristalino para uma estrutura amorfa (ZULLO, R.; IANNACE, S., 2009).

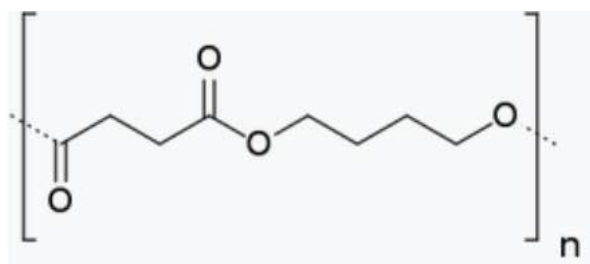
A gelatinização é um processo endotérmico que ocorre quando uma suspensão aquosa de grânulos de amido é aquecida acima de certa temperatura e os grânulos sofrem perda de cristalinidade (WANG *et al.*, 2018). Os grânulos, agora constituídos principalmente por amilopectina, colapsam, e permanecerão localizados entre as cadeias de amilose, formando um gel (REIS *et al.*, 2016).

Já durante a retrogradação, a amilose forma associações helicoidais duplas, enquanto a cristalização da amilopectina ocorre por reassociação dos ramos curtos mais externos. Tanto a amilose quanto a amilopectina são capazes de retrogradar, contudo, a amilopectina parece ser a maior responsável por mudanças de qualidade a longo prazo nos alimentos (SANDHU, K. S.; SINGH, N., 2007).

### 3.3 Poli(succinato de butileno) (PBS)

Poliésteres obtidos de elementos naturais, completa ou parcialmente, têm chamado a atenção recentemente, devido aos seus perfis renováveis. Segundo Xu & Guo (2010), o poli(succinato de butileno) (PBS) (Figura 2) se decompõe naturalmente em água e CO<sub>2</sub> e sua utilização pode ser uma alternativa biodegradável aos plásticos convencionais.

Figura 2: Estrutura química do poli(succinato de butileno)



Fonte: Tiken (2021)

O PBS é um poliéster alifático comercialmente disponível, com conteúdo de carbono entre 35-50% (FAHRNGRUBER *et al.*, 2020). É obtido por policondensação direta do ácido succínico e do 1,4 butano-diol (BDO) ou por fermentação de açúcar (MAREK *et al.*, 2018). Possui boas propriedades físicas e mecânicas, boa processabilidade e biodegradabilidade, sendo adequado para diversas aplicações

(AYU *et al.*, 2018), como filmes para acondicionar alimentos, para cobertura de solo e sacolas (WANG *et al.*, 2013).

Seu ponto de fusão está na faixa entre 110 e 116°C (TIKEN, 2021) e, sob fluxo de nitrogênio, é estável a temperaturas abaixo de 220°C, com índice de perda de massa atingindo um máximo a 390°C. Sua estabilidade térmica é melhor do que a do PLA, que atinge o máximo a 365-385°C. Além disso, a flexibilidade da sua estrutura e a presença de ligações de ésteres hidrolisáveis, que estão propensas à ação catalítica por microrganismos ou enzimas, causam processo de degradação visível a partir de 20 dias (AYU *et al.*, 2018; FAHRNGRUBER *et al.*, 2020).

Comparado aos plásticos convencionais, como o polietileno (PE) e o polipropileno (PP), o PBS apresenta alto custo (HUANG *et al.*, 2014), de 5 a 7 vezes maior que os polímeros convencionais, o que restringe a sua aplicação. Misturar polímeros biodegradáveis de baixo custo é uma estratégia efetiva para resolver este problema (ZHANG *et al.*, 2019b). Considerando apenas a resina, um material feito com 100% de PBS pode custar em torno de R\$79/kg, enquanto o custo de material de uma blenda de ATp e 30% de PBS é reduzido para, aproximadamente, R\$26/kg (valores novembro/22).

O PBS possui potencial para blendas com amido termoplástico, mas como ocorre nas combinações de ATp e PBS, a produção de materiais de alta qualidade de ATp e PBS é dificultada devido à imiscibilidade dos dois polímeros, que podem ser causadas pelas diferenças na viscosidade e na tensão superficial (SUCHAO-IN, K.; KOOMBHONGSE, P.; CHIRACHANCHAI, S., 2014; LI *et al.*, 2013; ZENG *et al.*, 2011).

### **3.4 Plastificantes**

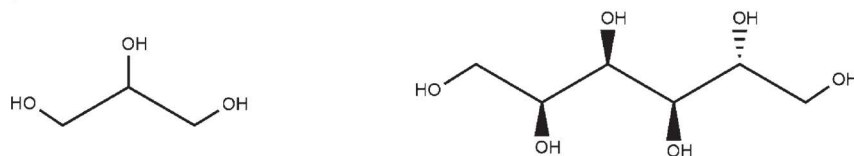
Plastificantes são substâncias que aumentam a flexibilidade do filme devido à sua capacidade de reduzir as forças intermoleculares das cadeias poliméricas enquanto aumenta o espaço molecular, resultando assim em materiais com menores temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) (MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F., 2010). Os plastificantes geralmente se assemelham, estruturalmente, ao polímero que plastificam. Eles evitam rachaduras do filme durante o manuseio e armazenamento (GONTARD, N., GUILBERT, S.; CUQ, J. L, 1993), afetam as permeabilidades de vapor de água, gases e solutos (BANKER, 1966) e características de sorção (MALI *et al.*, 2005).

A produção de blendas de amido associadas a polímeros sintéticos, como PBAT, PLA e PBS, tem ganhado atenção. Contudo, a baixa adesão interfacial entre as camadas, em consequência das características hidrofílicas do amido e hidrofóbicas dos poliésteres, é um obstáculo a ser superado (OLIVATO *et al.*, 2013b).

Os plastificantes mais comuns incluem a água, os polióis e as amidas funcionalizadas, como ureia e formamida (ESMAEILI, M.; BAGHERI, R.; PIRCHERAGHI, G., 2017). A água é um plastificante adequado para o amido, mas para aplicações que visam embalagens, plastificantes com maior ponto de ebulição, como o glicerol (290°C) e o sorbitol (295°C) são preferíveis, uma vez que melhoram a estabilidade e a resistência à água (HONGBO, L.; HUNEALT, M., 2011).

Compostos hidrofílicos como polióis (glicerol e sorbitol) (Figura 3) são comumente utilizados em filmes com amido. Galdeano (2009) estimou a quantidade de plastificante, por 100 g de amido, a ser utilizada para produzir, no mínimo, filmes à base de amido sem fissuras ou rachaduras: 20 g de glicerol, 25 g de sorbitol e 23 g de glicerol e sorbitol (1:1).

Figura 3: Estruturas químicas do glicerol e do sorbitol



Fonte: ESMAEILI, BAGHERI, PIRCHERAGHI (2017)

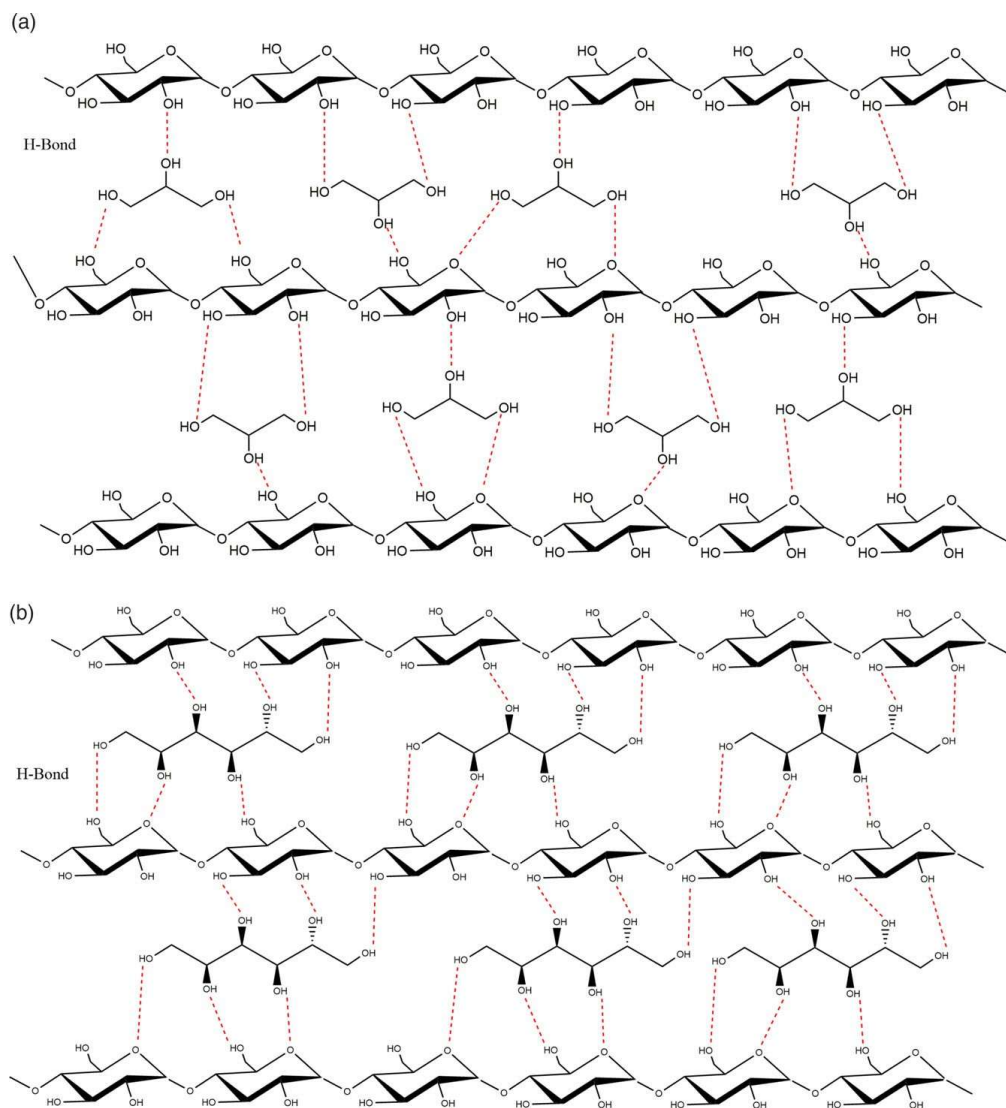
O amido é transformado em amido termoplástico (ATp) através da destruição da estrutura cristalina do amido nativo na presença de um plastificante (processo de gelatinização/fusão) (HONGBO, L.; HUNEALT, M., 2011). Segundo estudo de Fahrngruber *et al.* (2020), o amido desestruturado na forma de ATp apresenta uma superfície de interação maior entre a amilose, amilopectina e o PBS e provavelmente também entre o glicerol e o PBS, permitindo uma melhor homogeneização durante a composição da blenda em relação ao amido não desestruturado. Sua pesquisa resultou em um material de filme com resistência mecânica adequada para produção de embalagens leves de uso único.

Combinações de diferentes plastificantes têm sido investigadas para sobrepor ou reduzir problemas como a retrogradação do amido, migração do plastificante ao

longo do tempo e fragilidade do ATP. A combinação de plastificantes pode melhorar a resistência à água e as propriedades de tração dos materiais (HONGBO, L.; HUNEALT, M., 2011). Algumas combinações estudadas foram formamida/ureia, sorbitol/glicerol e glicerol/maltose (MA, X. F.; YU, J. G.; MA, Y. B., 2005; GALDEANO *et al.*, 2009; ESMAEILI, M.; BAGHERI, R.; PIRCHERAGHI, G., 2017; FOLLAIN *et al.*, 2006).

Esmaeili, Baheri e Pircheraghi (2017) esquematizaram como seria a interação de amido com glicerol e com sorbitol: as moléculas de sorbitol tendem a formar mais ligações de hidrogênio com o amido do que o glicerol (Figura 4).

Figura 4:Esquema das possíveis ligações entre amido e glicerol (a) e amido e sorbitol (b)



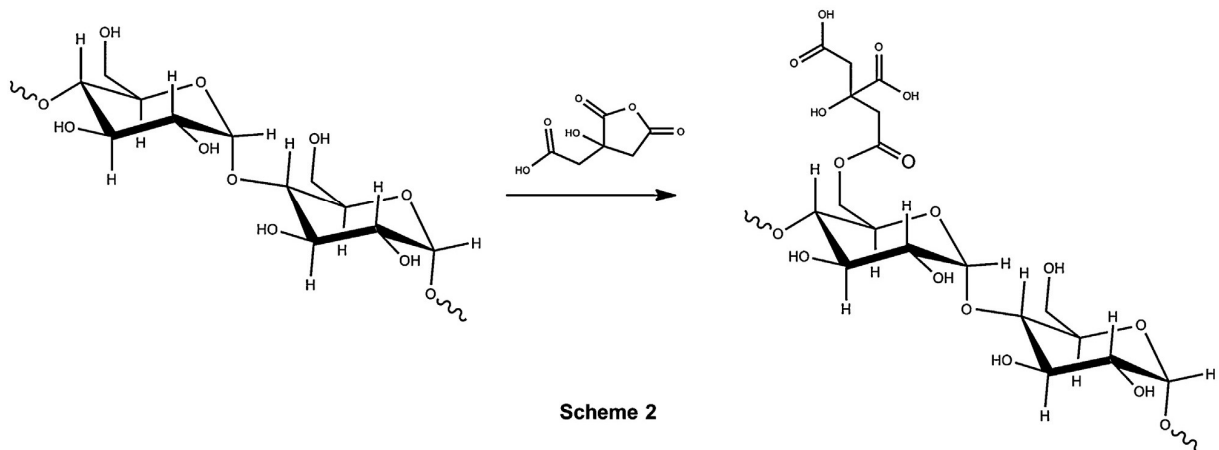
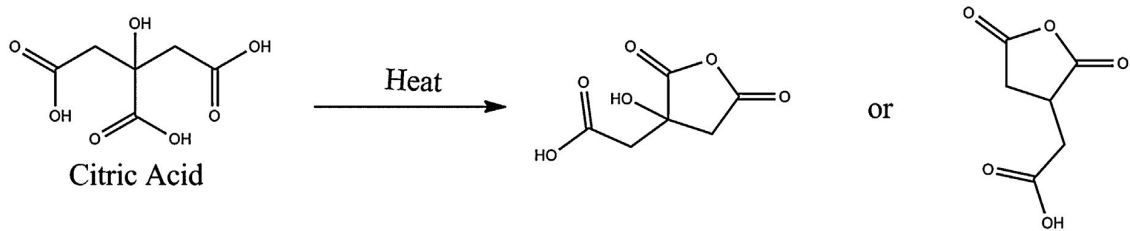
FONTE: ESMAEILI, BAGHERI, PIRCHERAGHI (2017)

Galdeano *et al.* (2009) estudaram a mistura de amido de aveia com diferentes plastificantes: glicerol, sorbitol, ureia, sacarose, glicerol e sorbitol (1:1). Os autores verificaram que, em geral, houve decréscimo na tensão de ruptura e no módulo de Young e aumento no alongamento com o aumento da umidade relativa.

Ácidos carboxílicos, como o cítrico, o tartárico e o maleico, agem como agentes de hidrólise e de esterificação. Na sua forma livre, podem ainda agir como plastificantes (GARCIA *et al.*, 2014). No estudo realizado por Olivato *et al.* (2013a), que produziram filmes de amido/PBAT por extrusão sopro em balão, a interação do glicerol e do ácido cítrico promoveu aumento do alongamento, evidenciando a atuação do ácido cítrico como plastificante em adição à ação de compatibilizante.

O amido termoplástico (ATp) pode recristalizar (retrogradar) durante o armazenamento e, para prevenir esse problema, o uso de ácido cítrico pode ser interessante. Comparado ao glicerol, os grupos carboxila no ácido cítrico podem formar interações de hidrogênio mais fortes com os grupos hidroxila do amido. A parte do ácido cítrico que reage com o amido pode ser considerada como um plastificante interno, melhorando a compatibilidade com outros poliésteres (Figura 5) (SHI *et al.*, 2007; GARCIA *et al.*, 2014).

Figura 5: Representação da reação do ácido cítrico e do amido.



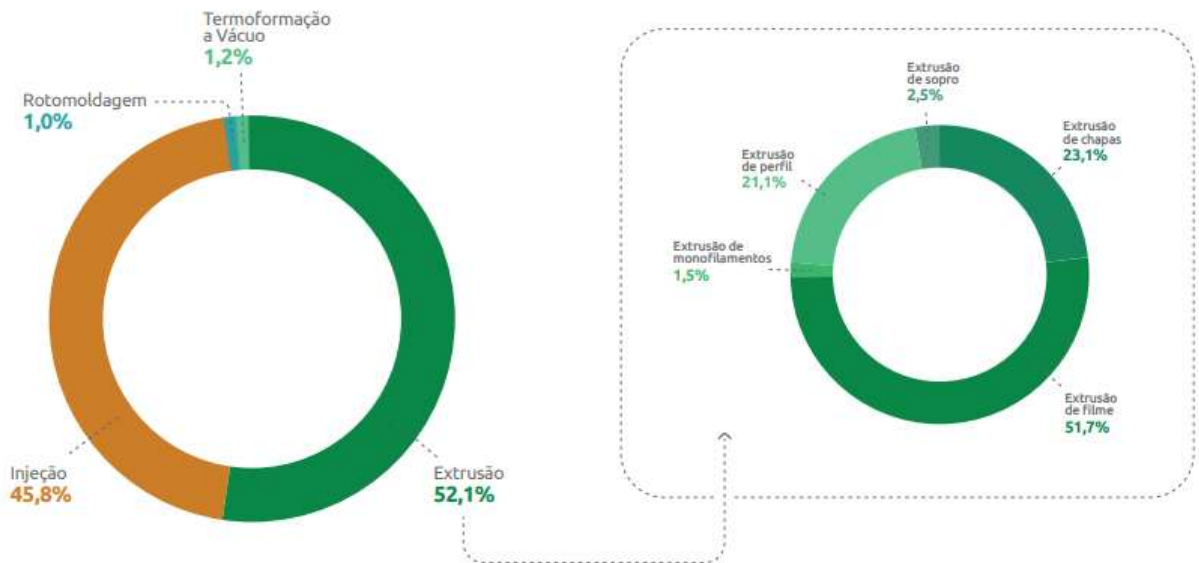
Fonte: GARCIA (2014)

### 3.5 Processo de produção de filmes por extrusão

Metodologias que sejam eficientes energeticamente e altamente produtivas são desejadas para a produção de materiais biodegradáveis de uma maneira adequada, e é preferível que tais processos sejam baseados em tecnologias já disseminadas. *Casting*, extrusão, moldagem por injeção, calandragem são algumas das técnicas que podem ser empregadas na produção de materiais biodegradáveis (THUNWALL *et al.*, 2008).

De acordo com o relatório divulgado pela ABIPLAST (2021), o processo produtivo mais utilizado é a extrusão, que responde por 52,1% da transformação das resinas poliméricas, seguido por injeção (45,8%), transformação a vácuo (1,2%) e rotomoldagem (1,0%). Entre os processos de extrusão, a extrusão de filmes é quase metade dos processos executados (Figura 6). Os filmes extrudados são, na sua maioria, destinados para o uso de embalagens comerciais (KHUMKOMGOOL, A.; SANELUKSANA, T.; HARNKARNSUJARIT, N., 2020).

Figura 6: Processos produtivos para fabricação de transformados plásticos.

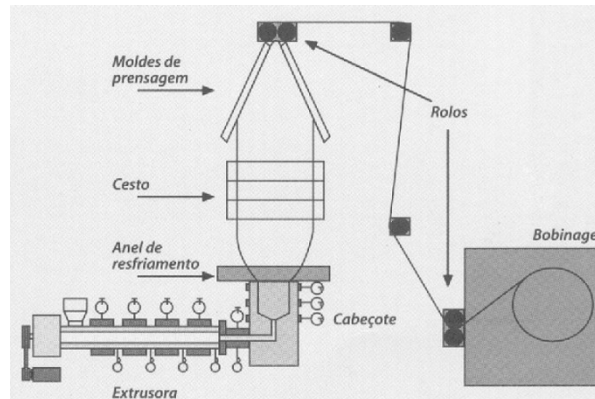


Fonte: Perfil 2021 ABIPLAST

O processo de extrusão consiste em forçar a passagem controlada do material plástico fundido através de um cilindro e na sua saída, o material é comprimido em uma matriz com a forma desejada do produto. Por meio desse processo são fabricados, por exemplo, chapas, perfis ou filmes, para posterior acabamento (ABIPLAST, 2020).

A extrusão sopro em balão é um dos métodos tradicionais de processamento de filmes comerciais, incluindo os utilizados para fazer sacolas e embalagens comumente usadas para molhos e refis (KHUMKOMGOOL, A.; SANELUKSANA, T.; HARNKARNSUJARIT, N., 2020). Os *péletes* de polímeros são fundidos e extrudados através de uma abertura em uma matriz. Um tubo oco é formado e então é expandido por um sistema de sopro (Figura 7).

Figura 7: Representação do processo de produção de filmes por extrusão-sopro em balão



Fonte: Dow Química (2000)

O amido pode gerar produtos de diferentes formas, incluindo filmes por extrusão (THUNWALL *et al.*, 2008), mas o processo de extrusão para materiais a base de amido é mais complexo do que para plásticos convencionais, devido à existência de diversas fases de transição, como gelatinização, fusão, decomposição e recristalização (LI *et al.*, 2011). A alta hidrofiliçidade dos polímeros amiláceos limita sua estabilidade e processabilidade, pois estes materiais são mais aderentes e formam camadas permanentemente fundidas (PANRONG, T.; KARBOWIAK, T.; HARNKARNSUJARIT, N., 2020; PELISSARI, F. M.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E., 2010).

No processo de extrusão sopro em balão, quando os péletes de ATP são extrudados, o material fundido não tem plasticidade suficiente para uma expansão adequada do balão, formando filmes espessos. Podem também ser formados filmes com dupla parede, devido à ocorrência de extrudados pegajosos (THUNWALL *et al.*, 2008; ZULLO, R.; IANNACE, S., 2009; LI *et al.*, 2011; LÓPEZ *et al.*, 2013; LUMDUBWONG, 2019).

A função primária do material usado em embalagem para alimentos é satisfazer os requisitos da indústria e as necessidades do consumidor. O material deve ainda fornecer proteção contra influências químicas, biológicas e físicas, como, por exemplo, exposição a gases, barreira a microrganismos ou danos mecânicos, respectivamente (KHAN *et al.*, 2016). Os plásticos fazem muito sucesso no mercado de embalagens, devido à sua grande combinação de flexibilidade, resistência, transparência, estabilidade, permeabilidade e facilidade de esterilização, o que os torna adequados

para armazenar alimentos (MULLER, J.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.; CHIRALT, A., 2017).

Polímeros de carboidratos, como amido, celulose, gomas, quitosana e pectinas, tornaram-se boas opções para aplicações de embalagens de alimentos (LÓPEZ *et al.*, 2013; MULLER, J.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.; CHIRALT, A., 2017). A mistura dos polímeros naturais hidrofílicos, como o amido, e de biodegradáveis sintéticos hidrofóbicos, como o PBS, é de grande interesse, uma vez que poderia levar ao desenvolvimento de uma nova gama de materiais poliméricos biodegradáveis para embalagens de alimentos (YU, L.; DEAN, K.; LI, L., 2006).

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

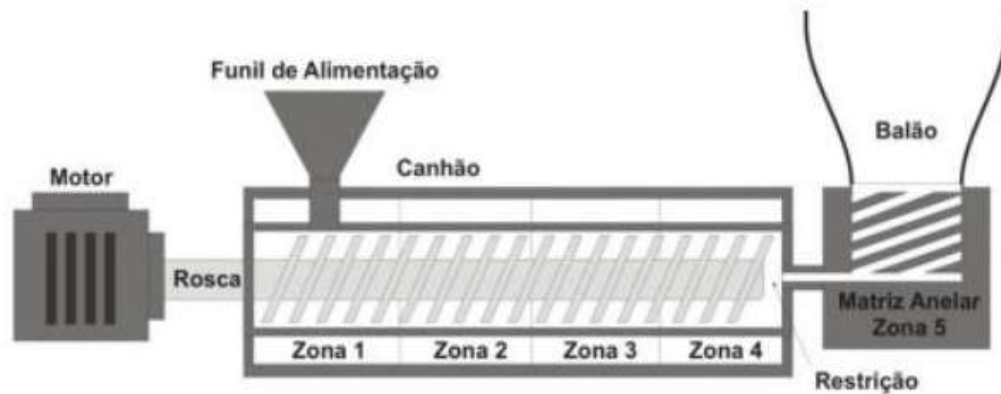
### **4.1 Material**

Para a produção das blendas biodegradáveis foram utilizados: amido de milho comercial da Apti (Brasil), poli(succinato de butileno) TK-Bio® PBS (Tunhe, China), glicerol (Alphatec, Brasil), sorbitol 70% (Synth, Brasil) e ácido cítrico (Dinâmica, Brasil) de grau analítico.

### **4.2 Produção dos Filmes Biodegradáveis**

Os filmes foram produzidos por extrusão-sopro em balão em extrusora monorroscas (Figura 8) de escala piloto (modelo EL-25, BGM, Brasil), composto por uma rosca (diâmetro: 25 mm; comprimento: 700 mm), caixa de alimentação refrigerada por água, motor de 10 CV com inversor de frequência, quatro zonas de aquecimento, sistema de ar interno para formação do balão e anel de ar externo para resfriamento, duas bobinas de acionamento pneumático, controladores e indicadores de temperatura digital microprocessado com controle proporcional integral derivativo (PID) das zonas de aquecimento e refrigeração da torre de resfriamento, bobinador automático e granulador com regulador de velocidade.

Figura 8: Esquema representativo de uma extrusora monorroscas (sopro-balão).



FONTE: SANTOS (2010)

A produção dos filmes foi feita em duas etapas. A primeira foi a produção dos *péletes* de PBS/ATp (Tabela 1) e a segunda etapa foi a produção dos filmes por extrusão-sopro.

Inicialmente, os plastificantes (glicerol e sorbitol) foram pesados e colocados em um mesmo recipiente. O ácido cítrico foi então pesado e misturado aos plastificantes. O próximo passo consistiu em pesar e adicionar o PBS à mistura, homogeneizando, para garantir que todos os *péletes* de PBS estivessem recobertos de glicerol, sorbitol e ácido cítrico. Por fim, foi pesado o amido e incorporado ao sistema.

Com a mistura homogeneizada, foi feita a alimentação da extrusora. As temperaturas utilizadas nas zonas de aquecimento foram de 90°C (zona 1), 120°C (zonas 2 e 3) e 115°C (zona 4), a rotação da rosca foi de 40 rpm e foi utilizada uma matriz com dois orifícios de 2 mm de diâmetro. Os perfis cilíndricos foram cortados em um granulador na forma de *péletes*.

Tabela 1: Composição dos filmes produzidos por extrusão (%).

Formulação	PBS	AMIDO TERMOPLÁSTICO (ATp)			
		AMIDO	GLICEROL (G)	SORBITOL (S)	AC. CÍTRICO (AC)
TPS70G	30,00	49,00	21,00	0,00	0,00
Controle	30,00	49,00	21,00	0,00	0,00
TPS70GAC	30,00	48,23	21,70	0,00	0,07
TPS80GAC	20,00	55,12	24,80	0,00	0,08
TPS70GSAC	30,00	48,23	10,85	10,85	0,07

TPS80GSAC	20,00	55,12	12,40	12,40	0,08
-----------	-------	-------	-------	-------	------

A segunda etapa consistiu na utilização dos *péletes* para produzir filmes por extrusão-sopro em balão. No processo foram utilizadas cinco zonas de aquecimento: as três primeiras com temperaturas idênticas às utilizadas para fazer *péletes*, a quarta zona a 130°C e a quinta zona a 134°C. A velocidade da rosca foi de 40 rpm e uma matriz circular de 50 mm de diâmetro com fluxo interno de ar foi usada para formar os balões.

### 4.3 Caracterização dos Filmes

#### 4.3.1 Ensaios mecânicos

A resistência máxima à tração (MPa), o alongamento na ruptura (%) e o Módulo de Young (MPa) foram determinados de acordo com o método ASTM D882, com modificações (ASTM, 2018), utilizando uma Máquina Universal de Ensaios (EMIC, modelo DL2000, Instron, Brasil). Cinco amostras de cada formulação foram cortadas na direção longitudinal (100 mm x 25 mm) e condicionadas a UR 53% por 7 dias a 25°C antes do teste. Foi utilizada célula de carga de 500 N, com uma distância entre as garras de 60 mm e velocidade de tração de 50 mm s<sup>-1</sup>.

#### 4.3.2 Opacidade aparente e cor

Opacidade e cor foram determinadas nos filmes utilizando um colorímetro CR-400 (Konica Minolta, Japão), com ângulo visual de 10° e iluminante D65 (luz do dia). Foram realizadas 5 medidas em contraste em fundo preto e 5 em contraste em fundo branco. As variáveis obtidas foram L\*, a\*, b\*.

A opacidade foi determinada como o índice entre a luminosidade da amostra no padrão preto e a luminosidade no padrão branco (Equação 1).

$$Y = \left( \frac{L_p^*}{L_b^*} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde: L<sub>p</sub>\* é a luminosidade medida sobre fundo preto e L<sub>b</sub>\* é a luminosidade sobre fundo branco.

A diferença global de cor ( $\Delta E$ ) foi calculada de acordo com a Equação 2.

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (2)$$

Onde:  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$  são as diferenças entre a medida obtida da amostra no padrão branco e o padrão branco sozinho.

#### 4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As microscopias eletrônicas de varredura das superfícies e das fraturas foram realizadas em um microscópio FEI Quanta 200 (EUA). As amostras foram condicionadas por 5 dias em dessecador com  $\text{CaCl}_2$  anidro e posteriormente fraturadas em nitrogênio líquido, fixadas em suportes de alumínio (*stubs*) e revestidas com uma fina camada de ouro antes do escaneamento. A análise foi realizada a 30kV e aumento de 1600 vezes.

#### 4.3.4 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade de vapor da água foi determinada por gravimetria de acordo com padrão ASTM E96/E96M (ASTM, 2016), com modificações. As amostras foram condicionadas previamente sob umidade relativa (UR) de 53% por 7 dias a 25°C. As medidas foram realizadas em triplicata, usando gradiente de UR de 33 – 64%.

#### 4.3.5 Capacidade de absorção de água (CAA)

As análises foram realizadas de acordo com o método padrão ASTM D570 (98/2018), com modificações. As amostras (25 mm x 38 mm) foram secas em estufa (modelo TE-394/2, Tecnal, Brasil) a 50°C por 24 h. Na sequência foram imersas em erlenmeyers com água destilada (1:100 m:m) e acondicionadas em estufa DBO (modelo TE 371, Tecnal, Brasil) a 25°C por 24 h. Após este período foram retiradas da água e pesadas ( $M_i$ ) para então serem secas em estufa a 50°C por 24 h, sendo pesadas novamente ( $M_f$ ). As análises CAA foram realizadas em triplicata e o resultado foi calculado utilizando a equação 3 (ZENG *et al.*, 2011).

$$CAA(\%) = \left[ \frac{M_i - M_f}{M_i} \right] \times 100 \quad (3)$$

#### 4.3.6 Isotermas de sorção

As amostras foram cortadas e condicionadas previamente em dessecador com  $\text{CaCl}_2$  por 7 dias. As isotermas de sorção foram geradas utilizando o aparelho Aquasorp (Decagon Devices, EUA). As análises foram realizadas com câmara a 25°C,

3 curvas (2 de dessorção e 1 de sorção), variando a atividade de água de 0,25 a 0,75. As amostras foram posteriormente secas em estufa a 105°C até massa constante.

Os dados de umidade em função da atividade de água foram ajustados utilizando modelo Guggenheim-Anderson-de-Boer (GAB) (equação 4) por regressão não linear utilizando o programa Statistica 7.0 (Statsoft, EUA).

$$X_w = \frac{G.k.m_o.a_w}{(1-k.a_w)(1-k.a_w+G.k.a_w)} \quad (4)$$

Onde:

$X_w$  : equilíbrio de umidade (g de água/ g de massa seca);

$m_o$ : teor de água na monocamada;

$k$ : calor de sorção na multicamada;

$G$ : constante de Guggenheim, representativa do calor na sorção na primeira camada na amostra.

#### 4.3.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos filmes foi determinada por um analisador termogravimétrico TGA-50 (Shimadzu, Japão) com detector TA-60WS. As amostras foram moídas e condicionadas por 7 dias em dessecador com  $\text{CaCl}_2$  anidro e analisadas sob atmosfera de nitrogênio a taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>, temperatura inicial de 25°C e temperatura final de 500°C. A estabilidade térmica dos filmes foi avaliada através de curvas de TG e DTG.

#### 4.3.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada em um calorímetro modelo DSC-60 (Shimadzu, Japão). As amostras foram moídas, condicionadas por 7 dias em dessecador com  $\text{CaCl}_2$  anidro e submetidas a temperaturas de 25°C a 250°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de nitrogênio. Foi realizada uma varredura de aquecimento para cada amostra.

#### 4.3.9 Difração de Raios-X (DRX)

Padrões de difração de raios-X foram obtidos por difratômetro X'Pert PRO (Malvern PANalytical, Holanda) usando radiação de cobre  $K(\alpha) = 0,5456$  e operando

em temperatura ambiente a 40kV e 30mA. As amostras foram condicionadas por 7 dias em dessecador com CaCl<sub>2</sub> anidro. As medidas de intensidade de difração foram realizadas entre  $2\theta = 5^\circ$  e  $2\theta = 70^\circ$ , com passo de  $0,05^\circ$  e velocidade  $3^\circ \text{ min}^{-1}$ , dotado de monocromador de feixe secundário de grafite.

O índice de cristalinidade relativo (ICR) foi calculado como a taxa entre a área das regiões amorfas (AA) e a soma das áreas das regiões cristalina e amorfa (AT) (Equação 5).

$$ICR = \left[ 1 - \left( \frac{AA}{AT} \right) \right] \times 100 \quad (5)$$

#### 4.3.10 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram moídas, condicionadas por 7 dias em dessecador com CaCl<sub>2</sub> anidro e comprimidas em tabletes com brometo de potássio. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier IR Prestige-21 (Shimadzu, Japão), abrangendo a faixa espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com a resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  e 64 varreduras de cada amostra.

#### 4.3.11 Análise Estatística

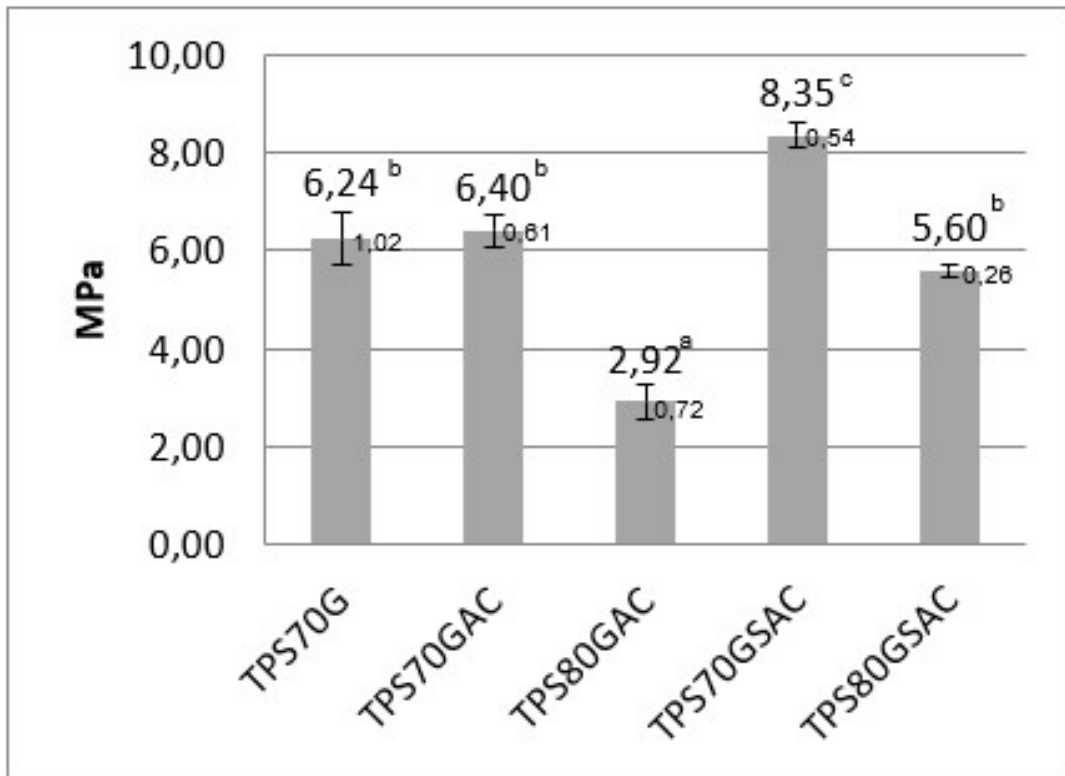
A análise estatística dos resultados obtidos foi realizada no programa STATISTICA 7.0 (StatSoft, EUA) com análises de variância (ANOVA) e teste de Tukey a 5% de significância.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Propriedades Mecânicas

Os resultados referentes às propriedades mecânicas dos filmes biodegradáveis produzidos de acordo com as formulações da Tabela 1 estão representados nas Figuras 9, 10 e 11.

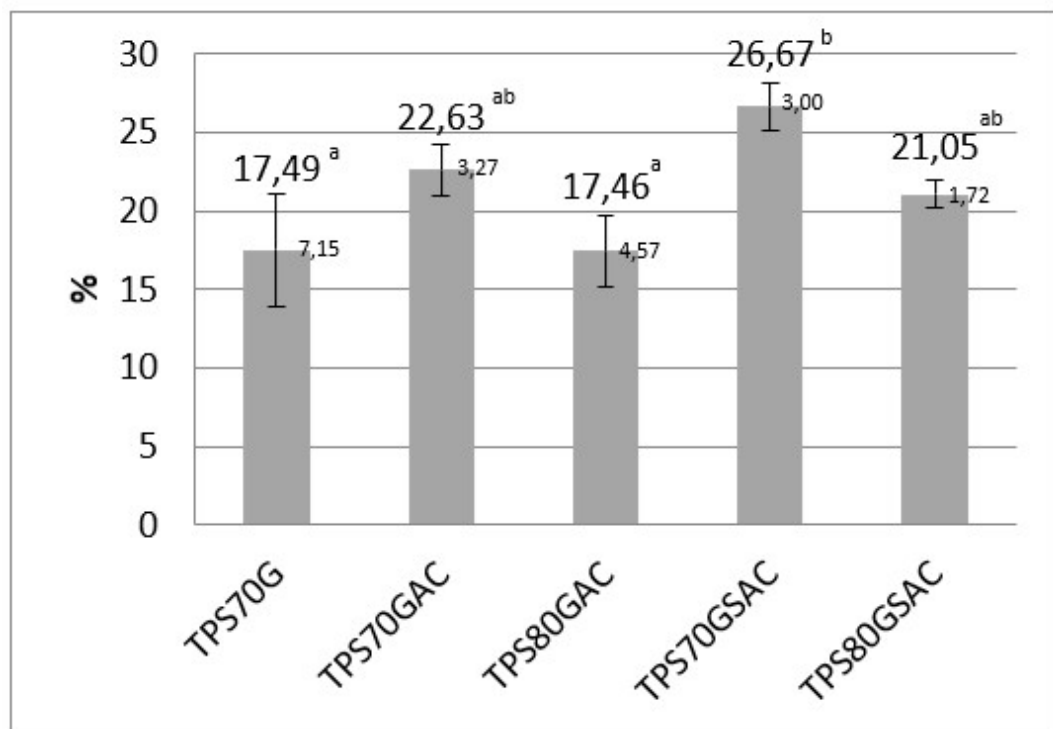
Figura 9: Resistência máxima à tração das blendas de PBS/ATp.



Resultados expressos em média  $\pm$  desvio padrão.

<sup>a,b,c</sup> Diferentes letras na mesma coluna indicam diferença significativa (Teste de Tukey  $p \leq 0.05$ ).

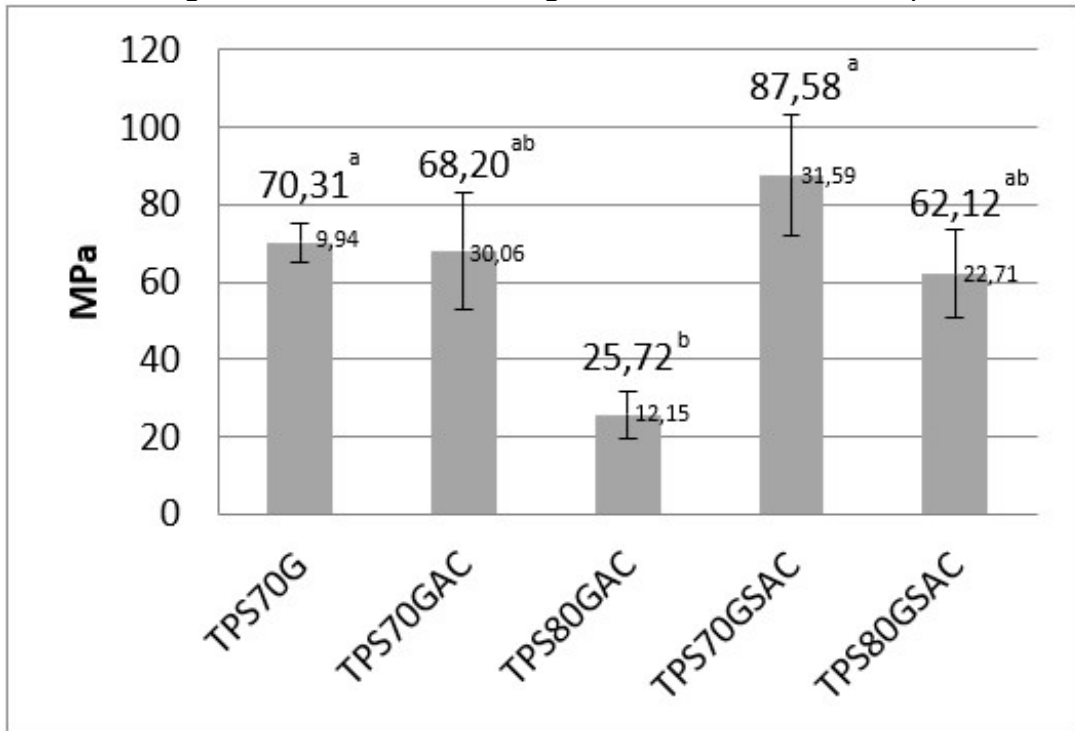
Figura 10: Alongamento na ruptura das blendas de PBS/ATp.



Resultados expressos em média  $\pm$  desvio padrão.

<sup>a,b</sup> Diferentes letras na mesma coluna indicam diferença significativa (Teste de Tukey  $p \leq 0.05$ ).

Figura 11: Módulo de Young das blendas de PBS/ATp.



Resultados expressos em média  $\pm$  desvio padrão.

<sup>a,b</sup> Diferentes letras na mesma coluna indicam diferença significativa (Teste de Tukey  $p \leq 0.05$ ).

De forma geral, o filme que apresentou as melhores propriedades mecânicas foi o TPS70GSAC, que continha 30% de PBS e uma combinação de dois tipos de plastificantes (sorbitol e glicerol) em proporções iguais. A mistura de glicerol e sorbitol aumentou a resistência à tração (Figura 9) quando comparamos o filme TPS70GSAC com o TPS70GAC e o filme TPS80GSAC com o TPS80GAC, ou seja, filmes cuja diferença é apenas a substituição de 50% do glicerol por sorbitol. Além disso, apresentou um efeito plastificante igual ao do glicerol, quando comparamos o alongamento na ruptura destes filmes (TPS70GAC comparado com TPS70GSAC; TPS80GAC comparado com TPS80GSAC) (Figura 10).

A resistência à tração dos filmes foi menor do que os relatados na literatura (ZHANG *et al.*, 2018; MOGHADDAM, M. R. A.; RAZAVI, S. M. A.; JAHANI, Y., 2018). Os autores citados utilizaram baixos percentuais de ATp (de 40 a 70% de biopolímero PBS; PLA na blenda com amido), em relação ao presente trabalho, que utilizou de 70 a 80% de ATp, componente da blenda menos resiliente.

O sorbitol melhorou a compatibilidade entre o amido e o PBS sem alterar significativamente o efeito plastificante do glicerol que, de acordo com a literatura, é o melhor plastificante para blendas contendo amido termoplástico (ATp). As moléculas

de glicerol, menores e com alta capacidade para interagir com as moléculas de amido, apresentam característica de maior afinidade com a água do que as moléculas de sorbitol (SOTHORNVIT, R.; KROTCHA, J. M., 2001). Contudo, de acordo com Esmaeili, Bagheri e Pircheraghi (2017), as moléculas de sorbitol tendem a formar mais ligações de hidrogênio com o amido do que o glicerol, o que explica o efeito do sorbitol nas análises mecânicas.

As amostras com percentual de ATp fixo e diferença na presença de ácido cítrico, TPS70GAC e TPS70G, não apresentaram diferença significativa em relação às propriedades mecânicas. Os percentuais utilizados na literatura em relação à adição de ácidos orgânicos à matriz de amido ficam abaixo de 5% (Zhang *et al.*, 2018; OLIVATO *et al.*, 2014; GARCIA *et al.*, 2014; DUC, V. M.; GIANG, N. C.; 2021). A baixa concentração de ácido cítrico utilizada no presente estudo (<0,1%) não resultou em melhora das propriedades mecânicas.

O alongamento na ruptura do filme TPS70GSAC (Figura 10) (26,67%) diferiu significativamente dos demais (17,46 – 22,63%). A combinação de plastificantes na proporção ATp/PBS 70/30 e a adição do ácido orgânico apresentou melhor interação entre os componentes da blenda. A ductilidade dos filmes TPS80GAC e TPS70G não apresentou diferença significativa entre si, ou seja, o ácido cítrico em uma matriz 80% ATp/glicerol permitiu que o material se comportasse como o controle.

O presente estudo utilizou concentrações de ATp mais altos e os valores absolutos de alongação foram semelhantes aos obtidos por Zhang *et al.* (2019a) (17,8 - 36,7%), que formulou materiais de PBS/ATp na proporção 70/30, com adição de ácido tartárico (1 a 3%).

Os valores encontrados para o Módulo de Young (MY) (Figura 11) apresentaram maior dispersão dos resultados em relação à média. A amostra TPS80GAC diferiu significativamente das demais e foi o material mais rígido entre as formulações testadas, confirmando que 80% de ATp plastificado com glicerol não apresenta interações adequadas para características desejadas de flexibilidade. Os filmes TPS70GSAC e TPS70G apresentaram maior flexibilidade. A primeira demonstrou que a interação de sorbitol e glicerol com amido e PBS pode ser uma combinação interessante para a formação de materiais, enquanto a última sustenta o padrão mais conhecido de formação de materiais (ATp/biopolímeros 70/30 m:m).

Os valores encontrados por Esmaeili, Bagheri e Pircheraghi (2017) (200 a 1900 MPa) para o MY em uma concentração de plastificante no material (30%) mais próxima às utilizadas neste estudo (21 a 24,8%) são consideravelmente maiores que os valores encontrados nas análises (25,72 a 87,58 MPa). Ayu *et al.* (2018) encontraram valores ainda mais elevados: enquanto os percentuais variaram de 40/60 para 60/40 (ATp/PBS), o MY das amostras foi de 378,69 a 3188,48 MPa. A interação interfacial entre a matriz de ATp e o PBS gerada pelo glicerol, sorbitol e/ou ácido cítrico não foi efetiva para aumentar a elasticidade no material.

## 5.2 Cor e Opacidade

Os parâmetros de cor e opacidade dos filmes biodegradáveis produzidos por extrusão estão apresentados nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2: Parâmetros de cor obtidos nas blendas de PBS/ATp.

Formulação	Parâmetro de cor		
	a*	b*	L*
TPS70G	-1,50 <sup>c</sup> ± 0,04	4,79 <sup>b</sup> ± 0,30	94,68 <sup>b</sup> ± 0,27
TPS70GAC	-1,75 <sup>bc</sup> ± 0,18	5,32 <sup>b</sup> ± 0,56	94,30 <sup>b</sup> ± 0,56
TPS80GAC	-2,33 <sup>a</sup> ± 0,19	7,25 <sup>a</sup> ± 0,62	91,71 <sup>a</sup> ± 0,84
TPS70GSAC	-1,80 <sup>b</sup> ± 0,15	5,10 <sup>b</sup> ± 0,43	94,68 <sup>b</sup> ± 0,37
TPS80GSAC	-1,81 <sup>b</sup> ± 0,09	5,24 <sup>b</sup> ± 0,34	94,76 <sup>b</sup> ± 0,30

Resultados expressos em média ± desvio padrão.

<sup>a,b,c</sup> Diferentes letras na mesma coluna indicam diferença significativa (Teste de Tukey  $p \leq 0.05$ ).

Tabela 3: Opacidade e diferença global de cor das blendas de PBS/ATp.

Formulação	Opacidade média (Y, %)	Diferença global de cor média ( $\Delta E^*$ )
TPS70G	62,60 <sup>d</sup> ± 0,10	1,31 <sup>b</sup> ± 0,40
TPS70GAC	62,56 <sup>d</sup> ± 1,10	2,00 <sup>b</sup> ± 0,79
TPS80GAC	65,19 <sup>a</sup> ± 1,05	5,18 <sup>a</sup> ± 1,04
TPS70GSAC	59,63 <sup>b</sup> ± 0,45	1,68 <sup>b</sup> ± 0,56
TPS80GSAC	56,32 <sup>c</sup> ± 0,90	1,78 <sup>b</sup> ± 0,41

Resultados expressos em média ± desvio padrão.

<sup>a,b,c,d</sup> Diferentes letras na mesma coluna indicam diferença significativa (Teste de Tukey  $p \leq 0.05$ ).

Analisando os dados obtidos na Tabela 2, observou-se que não houve diferença significativa entre as formulações, quando comparado ao controle. A exceção foi o filme TPS80GAC, que apresentou menor processabilidade.

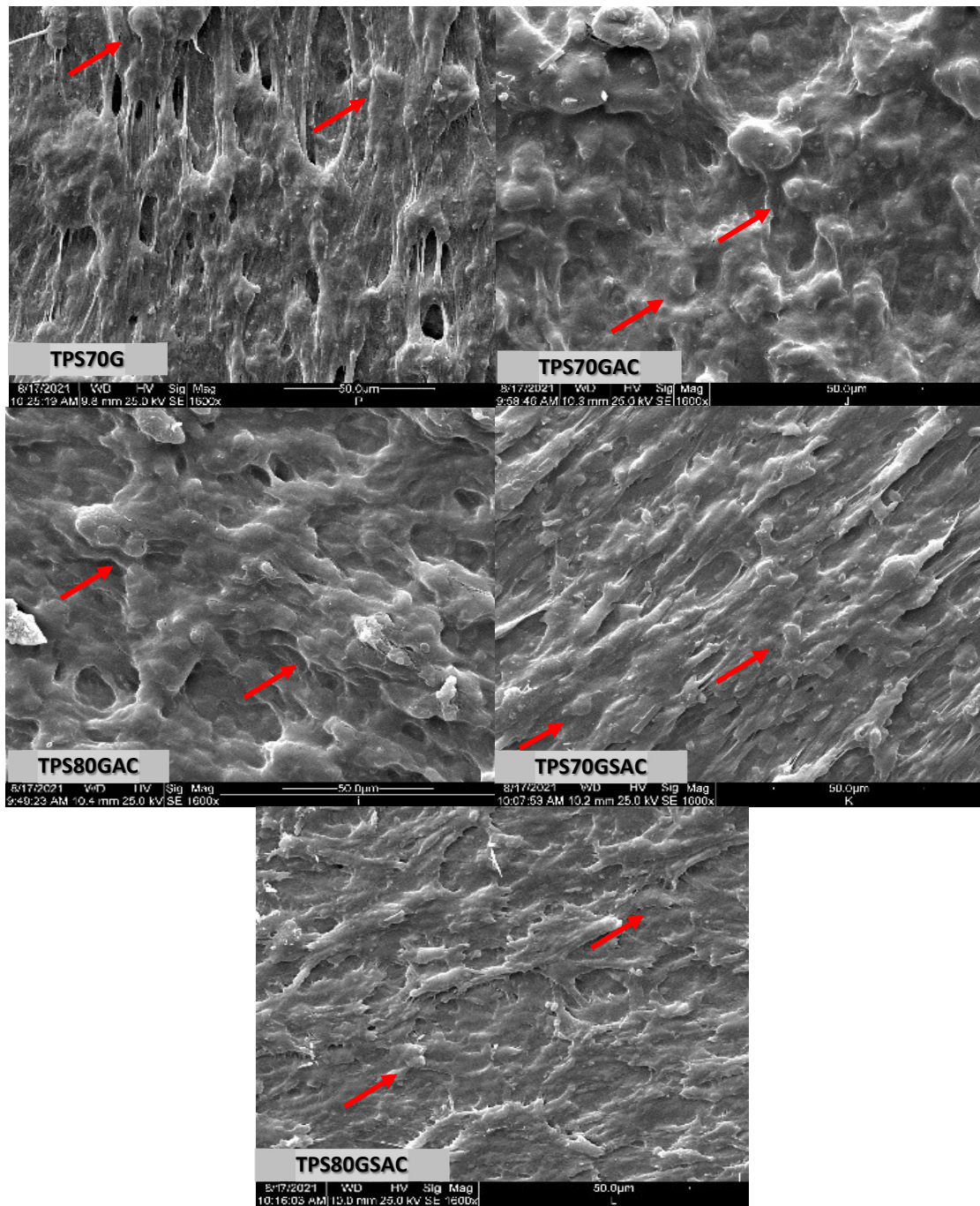
Os parâmetros de cor  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  apresentaram pouca variação entre os filmes, o que é confirmado pela diferença global de cor média (Tabela 3). Os materiais produzidos eram opacos, apresentando opacidade entre 56,32 e 65,19% (Tabela 3) e apresentaram diferença significativa entre si, com exceção dos filmes TPS70G e TPS70GAC. A utilização de amido em embalagens sempre induz a opacidade em materiais destinados à embalagem (FARHRNGRUBER *et al.*, 2019).

A opacidade média foi menor para as amostras que continham sorbitol, pois o aumento na concentração de glicerol reduz a transparência de materiais produzidos com amido (BANGAR *et al.*, 2021). As moléculas de sorbitol, maiores do que as de glicerol, possibilitam uma estrutura mais dispersa, com maior penetração da luz/transparência. De acordo com Dias (2020), filmes extrudados de amido e poliésteres são opacos devido ao processo de cristalização e os valores de opacidade encontrados em filmes com PBAT e ATp (58 a 64%) semelhantes aos aqui relatados.

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

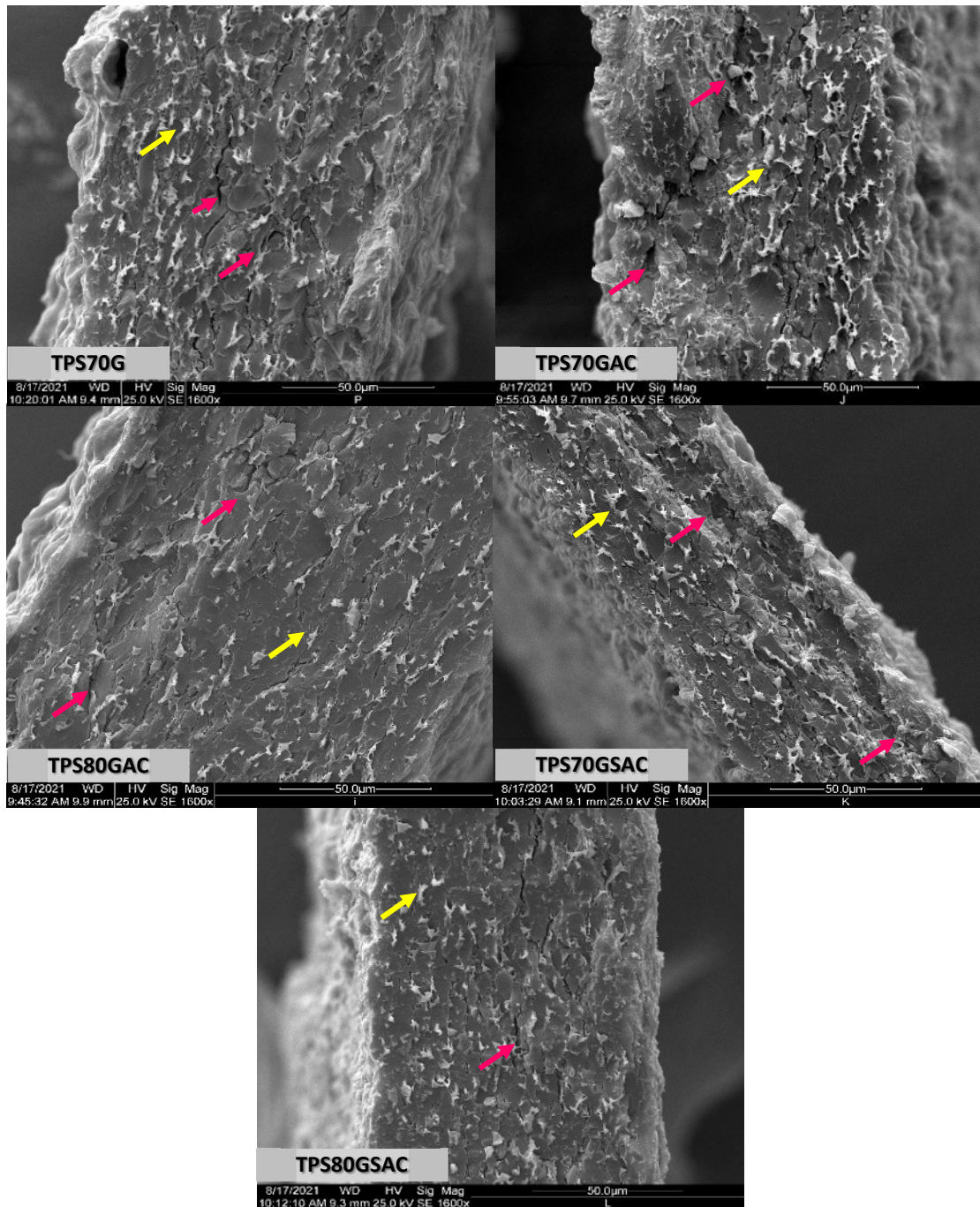
As micrografias obtidas por MEV das superfícies e fraturas dos filmes estão apresentadas nas Figuras 12 e 13.

Figura 12: Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies das blendas de PBS/ATp.



Legenda: Setas vermelhas indicam grânulos de amido não plastificados ou plastificados parcialmente.

Figura 13: Micrografias eletrônicas de varredura das áreas fraturadas das blendas de PBS/ATp.



Legenda: Setas amarelas indicam filamentos de PBS e as setas rosas indicam fissuras na matriz.

Nas imagens da superfície dos materiais produzidos (Figura 12), foi possível visualizar superfícies descontínuas e rugosas e a presença de grânulos de amido não totalmente plastificados. Bilck, Yamashita e Marzano-Barreda (2021) e Olivato *et al.* (2013) relataram comportamento similar em materiais com alto teor de ATp.

A formulação TPS80GSAC, com maior percentual de ATp e contendo glicerol e sorbitol, foi a que apresentou superfície mais homogênea, indicando que a plastificação da matriz de amido com PBS foi mais adequada para a formação do material. A superfície do filme TPS70GSAC, que utilizou os mesmos plastificantes, apresentou-se menos homogênea que a do TPS80GSAC e semelhante à superfície do material TPS70G.

Em estudos de materiais de amido e poliésteres extrudados (OLIVATO *et al.*, 2014; GARCIA *et al.*, 2014), ácidos orgânicos como o tartárico e o cítrico melhoraram a compatibilização das blendas, tornando as estruturas mais homogêneas ao melhorar a dispersão entre as fases. Apesar da quantidade de ácido cítrico neste estudo (0,07-0,08%) ser inferior à utilizada nos estudos citados (0,5 a 1,1%), o resultado que pode ser visualizado nas imagens de MEV indica que o ácido cítrico auxiliou na compatibilização e possível co-plastificação, pois o filme TPS70G, o único sem ácido cítrico, apresentou a superfície menos homogênea.

As imagens de fratura (Figura 13) mostraram áreas com poucas irregularidades, evidenciando o PBS disperso na matriz, mas não completamente fundido. Esses filamentos podem ser os causadores das fissuras que interferiram nas propriedades mecânicas. As superfícies fraturadas das formulações TPS70G, TPS70GSAC e TPS70GAC (com maior percentual de PBS na composição) apresentaram-se mais rugosas e descontínuas.

#### 5.4 Capacidade de absorção de água e permeabilidade ao vapor de água

Na Tabela 4 observa-se os valores das capacidades de absorção de água e das permeabilidades ao vapor de água dos filmes biodegradáveis.

Tabela 4: Capacidade de absorção de água (CAA) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) das blendas de PBS/ATp.

Formulação	CAA (%)		PVA ( $\times 10^6$ ) ( $\text{g m}^{-1} \text{ dia}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ )	
	MÉDIA	DP	MÉDIA	DP
TPS70G	17,56 <sup>b</sup>	$\pm 1,37$	3,29 <sup>b</sup>	$\pm 0,31$
TPS70GAC	18,80 <sup>b</sup>	$\pm 1,95$	2,87 <sup>b,c</sup>	$\pm 0,38$
TPS80GAC	41,01 <sup>a</sup>	$\pm 0,53$	5,20 <sup>a</sup>	$\pm 0,83$
TPS70GSAC	13,85 <sup>c</sup>	$\pm 0,85$	1,57 <sup>c</sup>	$\pm 0,45$

TPS80GSAC	16,67 <sup>b,c</sup> ± 1,59	2,10 <sup>b,c</sup> ± 0,29
-----------	-----------------------------	----------------------------

Resultados expressos em média ± desvio padrão.

a,b,c Diferentes letras na mesma coluna indicam diferença significativa (Teste de Tukey  $p \leq 0.05$ ).

De modo geral, não foi verificada diferença estatística significativa nos valores de capacidade de absorção de água (CAA) e de permeabilidade ao vapor de água (PVA). Considerando a alta hidrofiliabilidade de uma matriz com alto teor de amido, baixos valores de CAA eram desejados.

O material TPS80GAC teve a maior CAA, em torno de 41% (Tabela 4), quando comparado aos demais filmes. Tanto o amido quanto o glicerol têm características higroscópicas (OLIVATO *et al.*, 2014) e este filme era o que continha a maior concentração destas matérias-primas. As amostras contendo sorbitol apresentaram as menores médias de absorção e, de acordo com Esmaeili, Bagheri e Pircheraghi (2017), isso se justificou pelo movimento das cadeias de amido ser restrito devido a interações de hidrogênio intermoleculares causadas pelas moléculas do sorbitol.

Em estudo sobre CAA (ZENG *et al.*, 2011), as amostras com resultados próximos ao deste trabalho (menor que 30%), continham maior concentração de PBS (modificado - 40-50%). A diferença pode ser devido ao método de preparo (o PBS modificado adquire maior afinidade com a água) e ao método de trabalho (amostras foram injetadas).

As PVAs dos filmes variaram de 1,57 a  $5,20 \times 10^{-6} \text{ g m}^{-1} \text{ dia}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  (Tabela 4), característico de materiais de baixa barreira ao vapor de água. O alto conteúdo de amido termoplástico (70-80%) foi determinante para os resultados encontrados, pois de acordo com Olivato *et al.* (2013), materiais produzidos com matérias primas hidrofílicas, como o amido e glicerol, resultam em maior afinidade da matriz polimérica pela água e em permeabilidade ao vapor de água mais elevada.

O filme TPS80GSAC, que continha sorbitol, não apresentou diferença estatística significativa para o filme TPS70GAC. Segundo Lumdubwong (2019), o sorbitol deveria proporcionar maior barreira ao vapor, mas a combinação de glicerol, ácido cítrico e alto teor de amido compensou as características hidrofóbicas do sorbitol.

As diferentes concentrações (20-30%) de PBS, componente mais hidrofóbico, não afetou a PVA, pois a permeabilidade depende de diversos fatores como a presença de poros/canais e do perfil de fluxo, entre outros, e a introdução de

componentes hidrofóbicos nas formulações não necessariamente afetará esses fatores (FAHRNGRUBER *et al.*, 2020).

### 5.5 Isotermas de sorção

As isotermas de sorção dos filmes biodegradáveis produzidos com ATp e PBS estão na Figura 14 e na Tabela 5 estão os parâmetros do modelo de GAB.

Figura 14: Isotermas obtidas para as blendas de PBS/ATp.

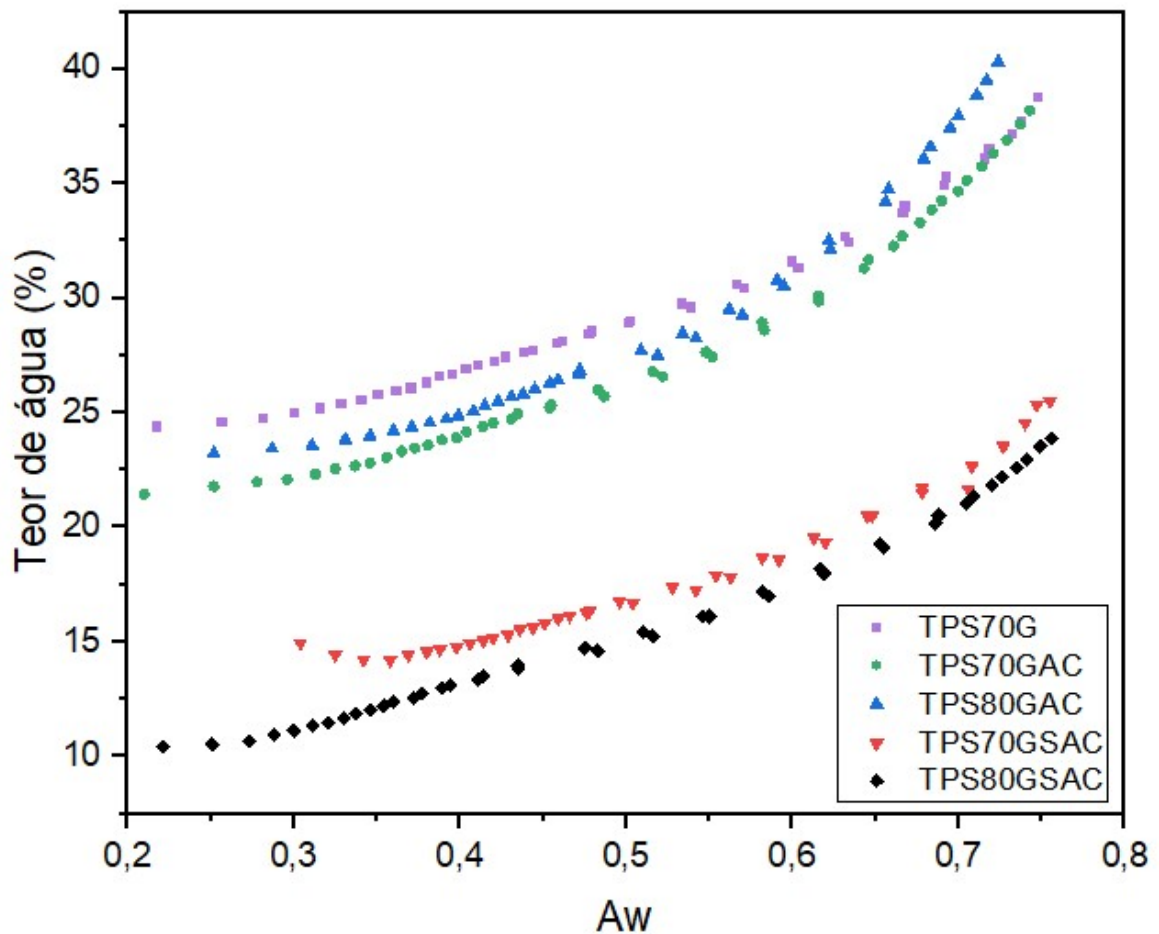


Tabela 5: Parâmetros de ajuste do Modelo de GAB para as isotermas de sorção das blendas de PBS/ATp.

Formulação	Parâmetro do modelo de GAB			
	C	K	$m_0$ (g 100 g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
TPS70G	1,74E+42	0,62	20,13	> 0,99
TPS70GAC	7,34E+42	0,73	16,98	> 0,99
TPS80GAC	6,98E+43	0,76	17,32	0,97
TPS70GSAC	2,10E+42	0,78	10,24	> 0,99

TPS80GSAC	90,40696	0,83	8,88	> 0,99
-----------	----------	------	------	--------

As isotermas de todos os filmes (Figura 14) apresentaram comportamento semelhante ao de materiais com alto teor de amido (SANTOS *et al.*, 2014; BILCK, A. P.; YAMASHITA, F.; MARZANO-BARREDA, L. A., 2021). As formulações que não continham o sorbitol na composição apresentaram umidade mais elevada em atividade de água de 0,3 e apresentaram maior variação de absorção de água ao longo da isoterma. A formulação TPS70GSAC apresentou a menor variação de absorção de água, o que indica a existência de uma matriz polimérica mais estável. O sorbitol utilizado na composição contribuiu para a estabilidade frente à água, já que apresenta comportamento mais hidrofóbico que o glicerol.

Considerando as altas concentrações de amido nas formulações testadas e os comportamentos semelhantes à isoterma tipo II, utilizou-se o modelo de GAB para se ajustar aos valores experimentais. Peng (2007) considerou o modelo de GAB para as curvas de sorção de amido de milho como mais adequado e Al-Muhtaseb, McMinn e Magee (2004) reportou o modelo como representativo para isotermas de altos conteúdos de amilose e amilopectina. O modelo de GAB se ajustou bem aos dados experimentais das isotermas dos filmes, todos com  $R^2$  acima de 0,96 (Tabela 5).

Os valores da monocamada ( $m_0$ ) (Tabela 5) foram semelhantes quanto se considera os tipos de plastificantes utilizados: os filmes com glicerol (TPS70G, TPS70GAC e TPS80GAC) apresentaram valores similares ( $16,98 < m_0 < 20,13 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ ). Mesmo comportamento foi verificado nos filmes com sorbitol e glicerol (TPS70GSAC e TPS80GSAC) ( $8,88 < m_0 < 10,24 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ ). As moléculas de glicerol, menores e com alta capacidade para interagir com as moléculas de amido, apresentam característica de maior afinidade com a água do que as moléculas de sorbitol (SOTHORNVIT, R; KROCHTA J. M., 2001).

O parâmetro K é um fator de correção relacionado com o calor de sorção da região multicamada e, geralmente, é menor que 1 (BILCK, A. P.; YAMASHITA, F.; MARZANO-BARREDA, L. A., 2021). Todos os materiais apresentaram K entre 0,62 e 0,83 (Tabela 5). De acordo com Mali, Grossmann e Yamashita (2005), o K é independente da composição do material, mas tem relação direta com a temperatura.

Todos os valores do parâmetro C (Tabela 5) verificados nesse estudo são altos, da ordem de  $10^{42}$ , sugerindo que as moléculas de água são ligadas com a mesma energia (SMITH, 2017). Supõe-se que a ampla diferença entre as sorções pode indicar

que as camadas não se comportaram da mesma forma quando expostas à umidade e uma possível deficiência na integridade do material possa vir a ocorrer. A única exceção foi a formulação TPS80GSAC, que apresentou menor valor (90,4), mas ainda assim elevado quando comparado ao mesmo parâmetro de outros materiais com alto teor de amido (80%), como o observado por Olivato *et al.* (2017) (C=0,6).

## 5.6 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas e suas derivadas estão apresentadas na Figura 15.

Figura 15: Curvas de perda de massa das blendas de PBS/ATp.

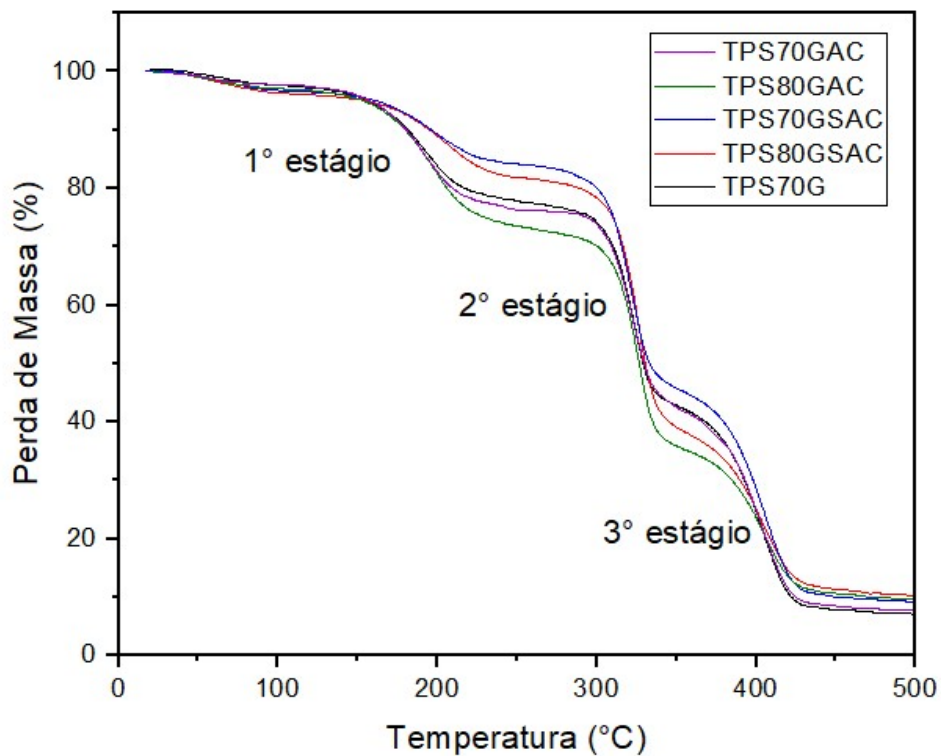


Figura 16: Derivadas das curvas de perda de massa das blendas de PBS/ATp.

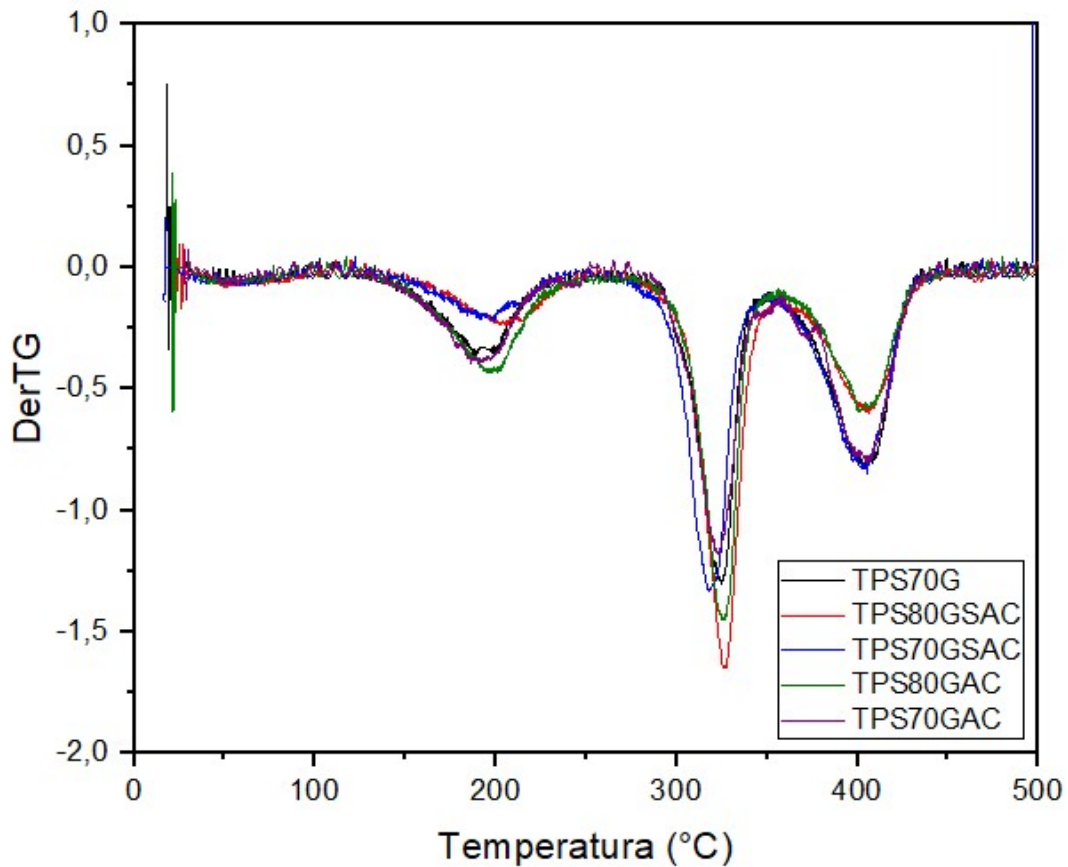


Tabela 6: Dados de perda de massa das blendas de PBS/ATp sob aquecimento.

Formulação	$T_{10\%}$ (°C)	Estágio	Decomposição			Perda máxima de massa (%)	Resíduo em 500°C (%)
			$T_i$ (°C)	$T_{pico}$ (°C)	$T_f$ (°C)		
TPS70G	181	1	144	195	219	19,5	8,5
		2	300	325	338	35,9	
		3	365	406	429	33,2	
TPS70GAC	180	1	142	194	222	21,2	9,0
		2	297	324	339	33,0	
		3	377	402	428	34,2	
TPS80GAC	180	1	150	196	230	24,2	10,9
		2	304	324	342	38,3	
		3	371	407	427	23,5	
TPS70GSAC	196	1	133	195	236	11,8	10,9
		2	294	320	336	38,7	
		3	320	407	427	34,9	
TPS80GSAC	196	1	140	206	248	14,0	12,8

2	303	328	340	43,3
3	328	405	431	25,4

A estabilidade térmica é uma característica relevante para o processamento, uma vez que sua temperatura de produção não pode ocasionar a degradação do material (SAENG-ON, J.; ANHT-ONG, D., 2018) e de acordo com as análises termogravimétricas, foram observados três estágios de degradação (Figura 15) em todos os filmes. O primeiro estágio ocorreu entre 133 e 248°C e pode ser atribuído à perda de massa de voláteis de baixa massa e ao residual de água (AZEVEDO *et al.*, 2017). O segundo estágio (entre 294 e 342°C) foi relacionado com a evaporação dos plastificantes e com a degradação do amido plastificado por eles (ESMAEILI, M.; BAGHERI, R.; PIRCHERAGHI, G., 2017; AYU *et al.*, 2018; DIAS, 2020). O terceiro estágio (entre 320 e 431°C) começa quando o segundo estágio termina e tem relação com a degradação do PBS, que é um polímero estável (AYU *et al.*, 2018), e com a degradação de resíduos carbonáceos gerados no segundo estágio (AZEVEDO *et al.*, 2017).

As amostras com proporção ATp/PBS 70/30 apresentaram percentuais de perda de massa semelhantes entre os estágios 2 e 3, em torno de 35%, indicando maior estabilidade térmica do material. As amostras TPS80GAC e TPS80GSAC (ATp/PBS) apresentam maior perda de massa nas temperaturas correspondentes ao 2° estágio.

$T_{10\%}$  é a temperatura na qual ocorre perda de massa correspondente a 10% do valor inicial e é usado como indicador de estabilidade térmica. A  $T_{10\%}$  dos materiais contendo glicerol, sorbitol e ácido cítrico (TPS70GSAC e TPS80GSAC) atingiu maiores temperaturas (196°C) do que a  $T_{10\%}$  das amostras compostas de glicerol e ácido cítrico (TPS70GAC e TPS80GAC), que foi de aproximadamente 180°C. De acordo com Esmaeili, Bagheri e Pircheraghi (2017), interações mais fortes são criadas com ATp/sorbitol do que com ATp/glicerol, devido à diferença de volatilidade dos plastificantes e das interações com a matriz de amido.

Os valores residuais a 500°C apresentaram valores diferentes entre si. Mantendo fixa a proporção ATp/PBS em 70/30 (TPS70G, TPS70GAC e TPS70GSAC), observou-se que a massa residual aumentou quando houve adição de sorbitol e de ácido cítrico ao sistema. Comparando os filmes 80/20 (TPS80GAC e TPS80GSAC) verificou-se que o resíduo de massa aumenta com a adição de sorbitol.

Estudos indicaram que a adição de ácido cítrico melhora a estabilidade térmica de blendas de ATp, através da despolimerização das cadeias e consequente aceleração da plastificação do amido (WANG, N.; YU, J.; HAN, C., 2007; GARCIA *et al.*, 2014).

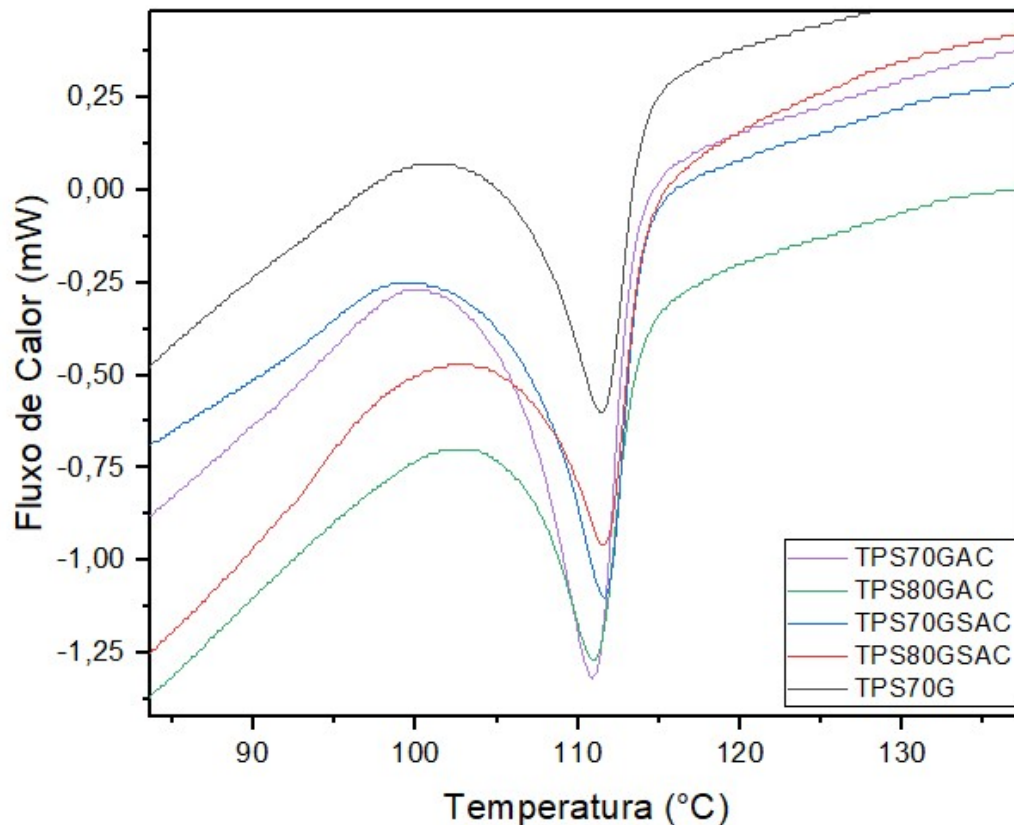
### 5.7 Calorimetria Exploratória Diferencial

A Tabela 7 e a Figura 16 apresentam os dados e termogramas dos filmes, respectivamente.

Tabela 7: Dados de temperaturas e de entalpia de fusão ( $\Delta H$ ) para as blendas de PBS/ATp.

Formulação	Temperatura de fusão			$\Delta H_{\text{fusão}} \text{ (J g}^{-1}\text{)}$
	$T_i \text{ (}^\circ\text{C)}$	$T_{\text{pico}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	$T_f \text{ (}^\circ\text{C)}$	
TPS70G	106	112	114	13,5
TPS70GAC	105	111	114	15,2
TPS80GAC	105	111	114	10,6
TPS70GSAC	105	112	114	18,3
TPS80GSAC	105,5	111,5	114	8,2

Figura 17: Pico endotérmico de fusão das blendas de PBS/ATp.



Na faixa de temperatura na qual foi realizada a análise de DSC (25 a 250°C), não foi possível observar o pico de cristalização dos materiais. Quanto aos picos endotérmicos de fusão, todas as amostras apresentaram a mesma temperatura de pico (114°C) (Tabela 7). Os valores são próximos ao ponto de fusão do PBS (116°C), indicando influência do biopolímero no perfil de fusão dos materiais extrudados. A ocorrência de um único intervalo de fusão está relacionada com homogeneidade e miscibilidade semelhante entre os componentes dos materiais (AZEVEDO *et al.*, 2017).

Aziman *et al.* (2021) produziu filmes de PBS (100%) e de PBS/ATp (60/40 m:m) sem uso de plastificantes e as amostras com ATp apresentaram menor energia requerida para fusão (51,5-62,2 J g<sup>-1</sup>) quando comparada à amostra de PBS puro (69,42 J g<sup>-1</sup>). No presente estudo, verificou-se que as entalpias de fusão seguiram comportamento semelhante: os filmes TPS80GAC e TPS80GSAC, com mais ATp, apresentaram menores valores de entalpia de fusão. A utilização de plastificantes e de maiores concentrações de ATp frente ao PBS podem ter influenciado a magnitude dos valores, uma vez que os valores encontrados por Aziman *et al.* (2021) para a entalpia foram mais elevados.

De acordo com Esmaeili, Bagheri e Pircheraghi (2017), é necessário mais de 30% dos plastificantes sorbitol e glicerol na composição do material para que o perfil dos cristais do amido seja alterado, aumentando a mobilidade das moléculas. Os valores de  $\Delta H$  de fusão para os materiais não apresentaram diferença de magnitude. Pode ser observado dois grupos: amostras TPS80GAC e TPS80GSAC (10,6 e 8,2 J g<sup>-1</sup>), com maior percentual de ATp na composição, e as amostras de maior teor de PBS (TPS70G, TPS70GAC e TPS70GSAC), que se mostraram mais estáveis ao aumento de temperatura ( $\Delta H = 13,5; 15,2$  e  $18,3$  J g<sup>-1</sup>, respectivamente).

Para Esmaeili, Bagheri e Pircheraghi (2017), a quantidade de plastificante nas formulações dos materiais (30 a 42%) e a proporção de sorbitol:glicerol (0:3 a 3:0) influenciaram nas curvas coletadas por DSC. O mesmo comportamento não foi verificado neste estudo.

## 5.8 Difração de Raios-X

O perfil de difração de raios-X e os índices de cristalinidade relativos dos filmes biodegradáveis estão ilustrados na Figura 17 e na Tabela 8.

Figura 18: Difratoogramas de raios-X das blendas de PBS/ATp.

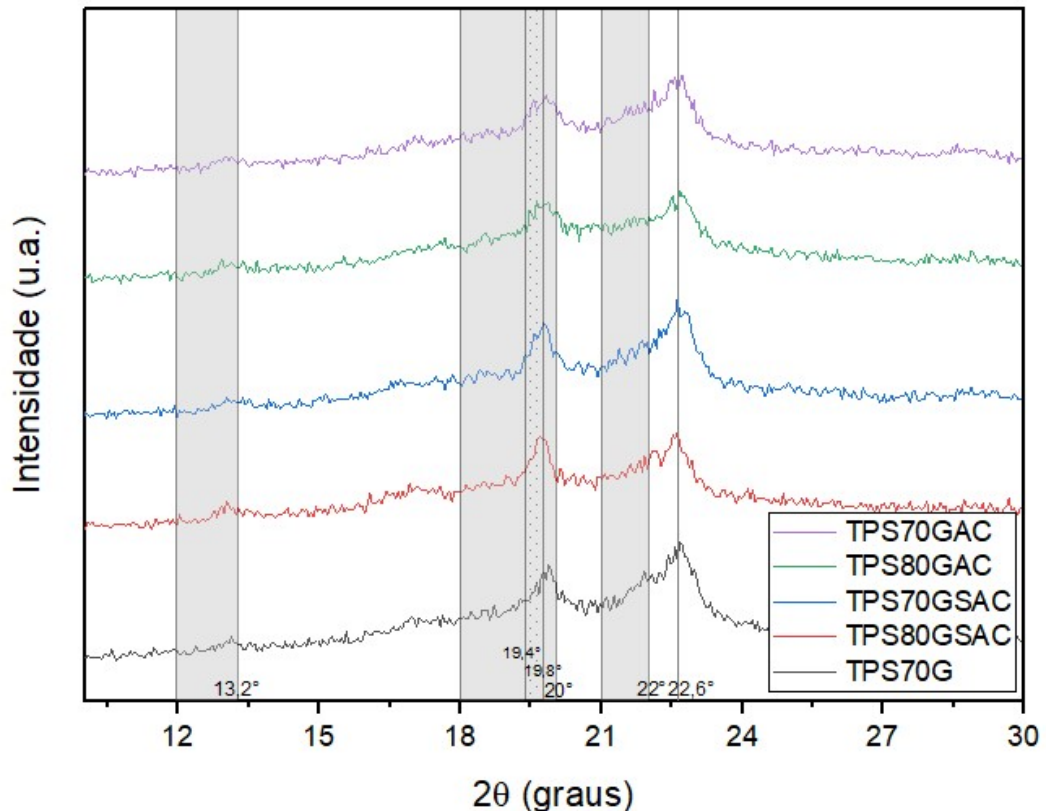


Tabela 8: Índice de cristalinidade relativa das blendas de PBS/ATp.

Formulação	TPS70G	TPS70GAC	TPS80GAC	TPS70GSAC	TPS80GSAC
ICR (%)	19,40	17,16	17,88	18,05	19,05

Analisando a Figura 17 é possível observar que os filmes produzidos a partir de ATp e PBS apresentaram picos característicos observados nas matérias primas utilizadas.

Segundo Hu (2016) e Zhang (2019a), o PBS apresenta 3 padrões de difração: o primeiro entre 19,4 e 19,8°, o segundo entre 21,9 e 22,0° e o terceiro em 22,6°, correspondentes aos planos (020), (021) e (110), respectivamente. Na Figura 17, pode-se observar picos mais intensos na faixa de 18 a 20°, principalmente para os

filmes TPS80GSAC e TPS70GSAC, que apresentam sorbitol na composição. O sorbitol intensifica alguns padrões do ATP, possivelmente devido ao maior número de interações de hidrogênio com as cadeias de amido. O padrão em  $22,6^\circ$  é mais intenso para os materiais com 30% de PBS e confirma um dos padrões do biopolímero.

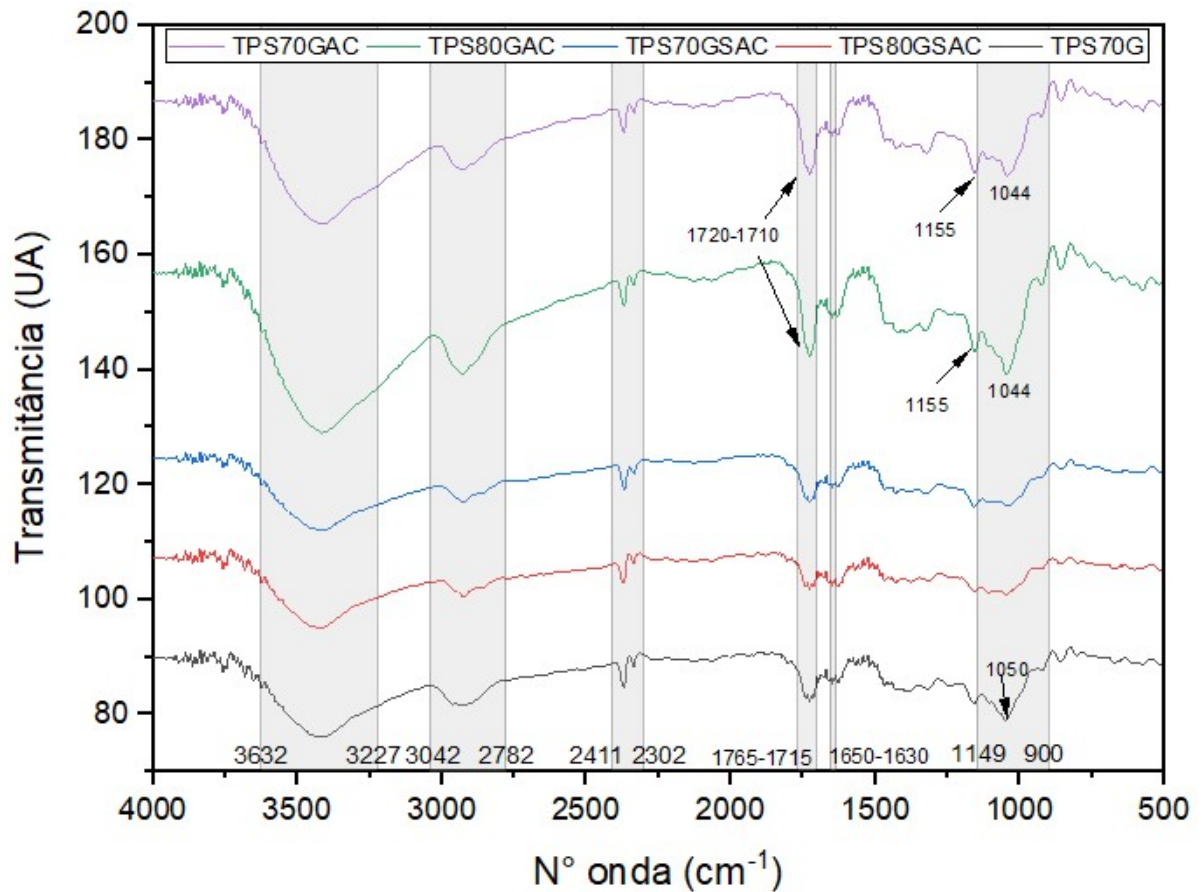
Os padrões dos picos de difração do ATP estão nas regiões de  $2\theta$  de  $12-13,2^\circ$ ,  $18-20^\circ$  e  $21-22^\circ$  (ESMAEILI, M.; BAGHERI, R.; PIRCHERAGHI, G., 2017; FLOREZ, J. P.; FAZELI, M.; SIMÃO, R.A, 2019). A utilização de glicerol como único agente de plastificação permite a retrogradação do ATP ao longo do tempo (ESMAEILI, M.; BAGHERI, R.; PIRCHERAGHI, G., 2017). Os padrões sem sorbitol apresentaram picos menos intensos e um processo de retrogradação pode acompanhar essa menor intensidade.

Analisando o índice de cristalinidade relativa dos gráficos (Tabela 8), a miscibilidade dos materiais não pareceu ser alterada pela quantidade de ATP utilizada. Os ICR foram mais pronunciados quando foram utilizados sorbitol e glicerol do que os observados com glicerol. O ácido cítrico diminuiu a formação dos cristais, comportamento similar ao encontrado por Zhang *et al.* (2019a) para o ácido tártarico (utilizado de 1 a 3% na composição do ATP) sobre o PBS (70% na composição dos filmes).

## **5.9 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

A Figura 18 apresenta o espectro dos filmes biodegradáveis produzidos.

Figura 19: Espectro no infravermelho das blendas de PBS/ATp.



A região das impressões digitais do amido, entre 800 e 1500  $\text{cm}^{-1}$  (AYU *et al.*, 2018), pode ser verificada em todas as amostras. Bandas entre 3600 e 3200  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às vibrações de estiramento do grupamento O-H. As formulações que continham glicerol como o principal plastificante, TPS70G, TPS70GAC e TPS80GAC, apresentaram maior intensidade nessa região, assim como as bandas no espectro 1765-1715  $\text{cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento vibracional da carbonila (C=O) (AYU *et al.*, 2018).

Segundo Ayu *et al.* (2018), blendas compostas de amido e de PBS apresentam impressões digitais de ésteres, cetonas e álcoois, com diferentes grupos funcionais contendo oxigênio: OH (3400–3200  $\text{cm}^{-1}$ ), C=O (1765–1715  $\text{cm}^{-1}$ ), e C–O–(H) (1050  $\text{cm}^{-1}$ ). O espectro pode indicar esterificação, mas de acordo com Zhang (2018), o processo de extrusão não fornece o tempo necessário para que uma reação de esterificação.

A região de 2782 a 3042  $\text{cm}^{-1}$  é descrita como região de estiramento de grupos C-H. Os materiais com glicerol e ácido cítrico, TPS70GAC e TPS80GAC,

apresentaram bandas mais pronunciadas, o que indica boa ação plastificante. A banda entre 1710 e 1720  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença de ligações C=O, presentes no PBS (AYU *et al.*, 2018) e no ácido cítrico. Os materiais TPS80GSAC e TPS70GSAC, que apresentavam sorbitol na composição, apresentam bandas menos intensas.

A região entre 900 e 1149  $\text{cm}^{-1}$  é associada com o estiramento de C-O em material de amido com PBS (AYU *et al.*, 2018) e os filmes com sorbitol, TPS80GSAC e TPS70GSAC, apresentaram bandas menos intensas nesta região devido à maior interação do sorbitol com o PBS e não com a matriz polimérica. Adicionalmente, Ayu *et al.* indicou que a banda localizada em 1153  $\text{cm}^{-1}$  é associada com a flexão de ligação C-O dos grupos hidroxila. Nas amostras TPS70GAC e TPS80GAC encontra-se a banda, que é vista nas outras amostras com menor intensidade.

A banda de transmitância observada entre 1630 e 1650  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à absorção de água de hidroxilas nas moléculas de amido (ZHANG *et al.*, 2018) e a intensidade da banda é semelhante em todos os filmes.

## 6 CONCLUSÃO

A produção de filmes biodegradáveis por extrusão sopro-balão a partir de blendas de PBS com altas concentrações de amido foi possível pela utilização de glicerol e sorbitol como plastificantes e de ácido cítrico como compatibilizante. O uso de sorbitol promoveu caráter mais hidrofóbico ao material, característica desejada devido à alta hidrofiliabilidade da matriz. O ácido cítrico auxiliou na estabilização da blenda. Os filmes apresentaram potencial para uso como embalagem de alimentos. O desenvolvimento de filmes biodegradáveis para embalagens, principalmente as descartáveis, é necessário e há possibilidades de melhoria para futuros estudos. A variação da proporção dos plastificantes, o incremento no uso do ácido cítrico e o aumento da velocidade da rosca de extrusão do processo são fatores que podem levar a um material com melhores características mecânicas e físico-químicas.

## 7 REFERÊNCIAS

ABOTBINA, W.; SAPUAN, S.M.; SULTAN, M.T.H.; ALKBIR, M. F. M.; ILYAS, R. A. Development and Characterization of Cornstarch-Based Bioplastics Packaging Using a Combination of Different Plasticizers. **Polymers**, v. 13, n. 20, 2018. DOI: 10.3390/polym13203487.

AYU, R. S.; KHALINA, A.; HARMAEN, A. S.; ZAMAN, K.; JAWAID, M.; LEE, C. H. Effect of modified tapioca starch on mechanical, thermal, and morphological properties of PBS blends for food packaging. **Polymers**, [S. l.], v. 10, n. 11, 2018. DOI: 10.3390/polym10111187.

AZIMAN, N.; KIAN, L. K.; JAWAID, M.; SANNY, M.; ALAMERY, S. Morphological, Structural, Thermal, Permeability, and Antimicrobial Activity of PBS and PBS/TPS Films Incorporated with Biomaster-Silver for Food Packaging Application. **Polymers**, v. 13, n. 3, p. 1-15, 2021. DOI: 10.3390/polym13030391

AZEVEDO, V. M.; BORGES, S. V.; MARCONCINI, J. M.; YOSHIDA, M. I.; NETO, A. R. S.; PEREIRA, T. C.; PEREIRA, C. F. G. Effect of replacement of corn starch by whey protein isolate in biodegradable film blends obtained by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 157, p. 971–980, 2017. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.10.046.

BAI, Zhenhui; LIU, Yun; SU, Tingting; WANG, Zhanyong. Effect of hydroxyl monomers on the Enzymatic degradation of poly(ethylene succinate), poly(butylene succinate), and poly(hexylene succinate). **Polymers**, [S. l.], v. 10, n. 1, 2018. DOI: 10.3390/polym10010090.

BANGAR, S. P.; PUREWAL, S. S.; TRIF, M.; MAQSOOD, S.; KUMAR, M.; MANJUNATHA, V.; RUSU, A. V. Functionality and Applicability of Starch-Based Films: An Eco-Friendly Approach. **Foods**, v. 10, n. 9, p. 2181, 2021. DOI: 10.3390/foods10092181

BANKER, G. S. Film coating, theory and practice. **Journal of Pharmaceutical Science**, 55, 81, 1966.

BILCK, A. P.; YAMASHITA, F.; MARZANO-BARREDA, L. A. Characterization and application of starch/polyester packaging produced by blown extrusion. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, v. 2, 2021. DOI: 10.1016/j.carpta.2021.100088.

BRANDELERO, R. P. H.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Effect of the method of production of the blends on mechanical and structural properties of biodegradable starch films produced by blown extrusion. *[S. l.]*, v. 86, p. 1344–1350, 2011. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.06.045.

CARNEIRO, T. M. Q. A.; SILVA, L. A.; GUENTHER, M. **Revista Brasileira de Educação Ambiental**, v. 16, n 6, p. 285-300, 2021.

CRAWFORD, C. B.; QUINN, B. Plastic production, waste and legislation. In *Microplastic pollutants*. Amsterdam: Elsevier. (p. 39–56), 2017 doi: 10.1016/C2015-0-04315-5.

DIAS, A. P. Desenvolvimento de filmes biodegradáveis multicamadas para embalagens ativas de alimentos. 2020, 112p. Tese (Doutorado em Ciências dos Alimentos) - **UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA, LONDRINA**.

DOME, Karina.; PODGORBUNSKIKH, Ekaterina; BYCHKOV, Aleksey; LOMOVSKY, Oleg. Changes in the Crystallinity Degree of Starch Having Different Types of Crystal Structure after Mechanical Pretreatment. **Polymers**, v. 12, n. 03, 2020. DOI: 103390/polym12030641.

DUC, V. M.; GIANG, N. C. Morphology and properties of polybutylene succinic and cassava starch blend: Effect of esterification catalysts on graft copolymer formation. **Vietnam Journal of Chemistry**, v. 59, n. 1, p. 90-97, 2021. DOI: 10.1002/vjch.202000127.

FAHRNGRUBER, Barbara; FORTEA-VERDEJO, Marta; WIMMER, Rupert;

MUNDIGLER, Norbert. Starch/Poly(butylene succinate) Compatibilizers: Effect of Different Reaction-Approaches on the Properties of Thermoplastic Starch-Based Compostable Films. **Journal of Polymers and the Environment**, [S. l.], v. 28, n. 1, p. 257–270, 2020. DOI: 10.1007/s10924-019-01601-0.

FICHA TÉCNICA PBS. Tiken, 2021.

FLOREZ, J. P.; FAZELI, M.; SIMÃO, R.A. **International journal of Biological Macromolecules**, v. 123, p. 609-621, 2019. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.11.070.

FOLLAIN, N.; JOLY, C.; DOLE, P.; ROGE, B.; MATHLOUTHI, M. Quaternary starch based blends: Influence of a fourth component addition to the starch/water/glycerol system. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, n. 3, p. 400-407, 2006. DOI: 10.1016/j.carbpol.2005.09.008.

GALDEANO, M. C.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; GARCÍA, M. A. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. **Materials Science and Engineering C**, [S. l.], v. 29, n. 2, p. 532–538, 2009. DOI: 10.1016/j.msec.2008.09.034.

GARCIA, P. S.; GROSSMANN, M. V. E.; SHIRAI, M. A.; LAZARETTI, M. M.; YAMASHITA, F.; MULLER, C.M. O.; MALI, S. Improving action of citric acid as compatibiliser in starch/polyester blown films. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 52, p. 305–312, 2014. DOI: 10.1016/j.indcrop.2013.11.001.

GRAAF, R. A. De; KARMAN, A. P.; NOBEL, A. Material Properties and Glass Transition Temperatures of Different Thermoplastic Starches After Extrusion Processing Research Paper. [S. l.], v. 55, p. 80–86, 2003.

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

HONGBO, L.; HUNEAULT, M. A. Comparison of Sorbitol and Glycerol as Plasticizers for Thermoplastic Starch in TPS/PLA Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 119, 2439–2448, 2011. DOI: 10.1002/app.32956

HUANG, J.; LU, X.; ZHANG, N.; YANG, L.; YAN, M.; LIU, H.; ZHANG, G.; QU, J. Study on the Properties of Nano-TiO<sub>2</sub>/Polybutylene Succinate Composites Prepared by Vane Extruder. **Polymer Composites**, v. 35, p.53-59, 2014. DOI: doi.org/10.1002/pc.22633

HWANG, S. Y.; YOO, E. S.; IM, S. S. The synthesis of copolymers, blends and composites based on poly ( butylene succinate ). *[S. I.]*, n. June, p. 1179–1190, 2012. DOI: 10.1038/pj.2012.157.

KHAN, B.; BILAL KHAN NIAZI, M.; SAMIN, G.; JAHAN, Z. Thermoplastic Starch: A Possible Biodegradable Food Packaging Material—A Review. *Journal of Food Process Engineering*, v. 40, n. 3, 2016. DOI: 10.1111/jfpe.12447.

KHUMKOMGOOL, A.; SANELUKSANA, T.; HARNKARNSUJARIT, N. Active meat packaging from thermoplastic cassava starch containing sappan and cinnamon herbal extracts via LLDPE blown-film extrusion. **Food Packaging and Shelf Life**, *[S. I.]*, v. 26, n. June, 2020. DOI: 10.1016/j.fpsl.2020.100557.

LAOHAKUNJIT, N.; NOOMHORM, A. Effect of Plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of Rice Starch Film. *[S. I.]*, p. 348–356, 2004. DOI: 10.1002/star.200300249.

LI, J.; LUO, X.; LIN, X.; ZHOU, Y. Comparative study on the blends of PBS / thermoplastic starch prepared from waxy and normal corn starches. *[S. I.]*, p. 831–839, 2013. DOI: 10.1002/star.201200260.

LI, M.; LIU, P.; ZOU, W.; YU, L.; XIE, F.; PU, H.; LIU, H.; CHEN, L. Extrusion processing and characterization of edible starch films with different amylose contents. *[S. I.]*, v. 106, p. 95–101, 2011. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2011.04.021.

LIU, D.; QI, Z.; ZHANG, Y.; XU, J.; GUO, B. Poly ( butylene succinate ) ( PBS )/ ionic

liquid plasticized starch blends : Preparation, characterization, and properties. *[S. l.]*, p. 802–809, 2015. DOI: 10.1002/star.201500060.

LU, D. R.; XIAO, C. M.; XU, S. J. Starch-based completely biodegradable polymer materials. *[S. l.]*, v. 3, n. 6, p. 366–375, 2009. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2009.46.

LUMDUBWONG, Namfone. Applications of Starch-Based Films in Food Packaging. **Reference Module in Food Science**, *[S. l.]*, 2019. DOI: 10.1016/b978-0-08-100596-5.22481-5.

LÓPEZ, O.V.; ZARITZKY, N.E.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCÍA, M.A. Acetylated and native corn starch blend films produced by blown extrusion. **J. Food Eng.** 116 (2), 286–297, 2013.

MA, X. F.; YU, J. G.; MA, Y. B. Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic wheat flour. **Carbohydrate Polymers**, v.60, n. 1, p 111-116, 2005. DOI: 10.1016/j.carbpol.2004.11.029

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Starch films: Production, properties and potential of utilization. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 3, p.283-289, 2005. DOI: 10.1016/j.carbpol.2005.01.003.

MALI, S.; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Semina:Ciencias Agrarias**, v. 31, n.1, p.137-156, 2010. DOI: 10.5433/1679-0359.2010v31n1p137

MAREK, Adam A.; VERNEY, Vincent; TOTARO, Grazia; SISTI, Laura; CELLI, Annamaria; LEROUX, Fabrice. Composites for « white and green » solutions: Coupling UV resistance and chain extension effect from poly(butylene succinate) and layered double hydroxides composites. **Journal of Solid State Chemistry**, *[S. l.]*, v. 268, n. July, p. 9–15, 2018. DOI: 10.1016/j.jssc.2018.08.026. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.08.026>.

MESSIN, Tiphaine; MARAIS, Stéphane; FOLLAIN, Nadège; GUINAULT, Alain; GAUCHER, Valérie; DELPOUVE, Nicolas; SOLLOGOUB, Cyrille. Biodegradable PLA/PBS multilayer membrane with enhanced barrier performances. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 598, n. November 2019, 2020. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117777.

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. DOI: 10.1007/s10924-018-1206-7.

MULLER, J.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.; CHIRALT, A. Combination of Poly(lactic) Acid and Starch for Biodegradable Food Packaging. **Materials (Basel)**, v. 10, n. 8, 2017. DOI: 10.3390/ma10080952.

NAZRIN, A.; SAPUAN, S. M.; ZUHRI, M. Y. M.; ILYAS, R. A.; SYAFIQ, R.; SHERWANI, S. F. K. Nanocellulose Reinforced Thermoplastic Starch (TPS), Polylactic Acid (PLA), and Polybutylene Succinate (PBS) for Food Packaging Applications. **Frontiers in Chemistry**, [S. l.], v. 8, n. April, 2020. DOI: 10.3389/fchem.2020.00213.

O amido e suas propriedades para o setor alimentício. **Food Ingredients Brasil**, nº 35, p. 41-44 (2015). Disponível em: [https://revista-fi.com.br/upload\\_arquivos/201606/2016060302306001466693820.pdf](https://revista-fi.com.br/upload_arquivos/201606/2016060302306001466693820.pdf). Acesso em 13 fev 2021.

OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E.; BILCK, A. P.; YAMASHITA, F. Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch / polyester blown films. [S. l.], v. 90, p. 159–164, 2012. a.

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. *[S. I.]*, v. 87, p. 2614–2618, 2012. b. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.11.035.

OLIVATO, J. B.; NOBREGA, M. M.; MÜLLER, C. M. O.; SHIRAI, M. A.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Mixture design applied for the study of the tartaric acid effect on starch/polyester films. **Carbohydrate Polymers**, *[S. I.]*, v. 92, n. 2, p. 1705–1710, 2013. a. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.11.024.

OLIVATO, Juliana Bonametti; MÜLLER, Carmen Maria Oliveira; YAMASHITA, Fábio; GROSSMANN, Maria Victoria Eiras; NOBREGA, Marcelo Medre. Study of the compatibilizer effect in the properties of starch/polyester blends. **Polimeros**, *[S. I.]*, v. 23, n. 3, p. 346–351, 2013. b. DOI: 10.4322/polimeros.2013.014.

OLIVATO, J. B.; MÜLLER, C. M. O.; CARVALHO, G. M.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Physical and structural characterisation of starch/polyester blends with tartaric acid. **Materials Science and Engineering C**, *[S. I.]*, v. 39, n. 1, p. 35–39, 2014. DOI: 10.1016/j.msec.2014.02.020.

OLIVATO, J. B.; MARINI, J.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E.; AVÉROUS, L. Sepiolite as a promising nanoclay for nano-biocomposites based on starch and biodegradable polyester. **Materials Science and Engineering**, v. 70, p. 296-302, 2017. DOI: 10.1016/j.msec.2016.08.077.

OLIVER, Balma Albalat. Microplastic pollution in the marine environment. **Métode Science Studies Journal**, Valencia vol. 1, n° 104, 2020. Disponível em: <https://metode.org/issues/article-revistas/drowning-in-plastic.html>. Acesso em 10 jan. 2021.

PANRONG, Theeraphorn; KARBOWIAK, Thomas; HARNKARNSUJARIT, Nathdanai. Effects of acetylated and octenyl-succinated starch on properties and release of green tea compounded starch/LLDPE blend films. **Journal of Food Engineering**, *[S. I.]*, v. 284, n. April, 2020. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2020.110057.

PELISSARI, Franciele M.; YAMASHITA, Fabio; GROSSMANN, Maria Victoria E. Original article Extrusion parameters related to starch/chitosan active films properties. *[S. l.]*, n. 1990, p. 702–710, 2011. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2010.02533.x.

PENG, G.; CHEN, X.; WU, W.; JIANG, X. Modeling of water sorption isotherm for corn starch. **Journal of Food Engineering**, v. 80, n.2, p. 562-567, 2007. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2006.04.063.

**Perfil 2019 ABIPLAST.** São Paulo:2019. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/publicacoes/perfil2019/>. Acesso em 28 dez. 2020.

**Perfil 2020 ABIPLAST.** São Paulo:2020. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/publicacoes/perfil2020/>. Acesso em 11 ago. 2021.

**Perfil 2021 ABIPLAST.** São Paulo:2022. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2022/10/Perfil-2021-PT-vs2.pdf>. Acesso em 12 nov. 2022.

REIS M. M. S.; SANTOS, Z. I. G.; 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, p. 130-135, 2016. 130–135

SAENG-ON, J; AHT-ONG, D. Compatibility of banana starch nanocrystals/poly (butylene succinate) bio-nanocomposite packaging films. **Journal of Applied Polymer**, 2018. DOI: 10.1002/app46836.

SANDHU, K. S.; SINGH, N. Some properties of corn starches II: Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties. **Food Chemistry**, 101, 4, 2007. DOI: 10.1016/j.foodchem.2006.01.060

SANTOS, R.A.L. **Aplicação de nanoargilas no desenvolvimento de filmes biodegradáveis.** 2010. 94p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) –

Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

SANTOS, R. A.L.; MULLER, C. M.O.; GROSSMANN, M. V.E.; Mali, S.; YAMASHITA, F. Starch/poly (butylene adipate-co-terephthalate)/montmorillonite films produced by blow extrusion. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 937-942, 2014. DOI: 10.5935/0100-4042.20140170

SHAPOVALENKO, O.; KUSTOV, L. Features of the corn consumption in the food production Industry. **Grain Products and Mixed Fodder's**. v. 19, n. 1, p. 28-36, 2019. DOI: 10.15673/gpmf.v19i1.1318

SMITH, J. R. S. A contribution of understanding the stability of commercial PLA films for food packaging and its surface modifications. Other. Université Bourgogne Franche-Comté, 2017. English. ffNNT : 2017UBFCK004ff. fftel-01763061f

Sopro de Filmes: Solução para Possíveis Problemas Decorrentes da Extrusão, PE NEws America Latina n°9, Dow Química, Fevereiro, 2000.

SOTHORNVIT, R.; KROTCHA, J. M. Plasticizer effect on mechanical properties of b-lactoglobulin films. **Journal of Food Engineering**, v. 50, n. 3, p. 149–155, 2001. DOI: 10.1016/S0260-8774(00)00237-5.

SUCHAO-IN, Kanitporn; KOOMBHONGSE, Piyawit; CHIRACHANCHAI, Suwabun. Starch grafted poly ( butylene succinate ) via conjugating reaction and its role on enhancing the compatibility. *[S. I.]*, v. 102, p. 95–102, 2014.

THUNWALL, Mats; KUTHANOVÁ, Vanda; BOLDIZAR, Antal; RIGDAHL, Mikael. Film blowing of thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, *[S. I.]*, v. 71, n. 4, p. 583–590, 2008. DOI: 10.1016/j.carbpol.2007.07.001.

VERT, Michel; DOI, Yoshiharu; HELLWICH, Karl Heinz; HESS, Michael; HODGE, Philip; KUBISA, Przemyslaw; RINAUDO, Marguerite; SCHUÉ, François. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC recommendations 2012). **Pure and**

**Applied Chemistry**, [S. l.], v. 84, n. 2, p. 377–410, 2012. DOI: 10.1351/pac-rec-10-12-04.

WANG, N.; YU, J.; HAN, C. Influence of citric acid on the properties of glycerol-plasticised cornstarch extrusion blends. **Polymers and Polymer Composites**, v. 15, n. 7, p. 545-552, 2007. DOI: 10.1177/096739110701500704.

WANG S.J., COPELAND, L. Molecular disassembly of starch granules during gelatinization and its effect on starch digestibility: a review. *Food Function*, 2013, 4:1564–80.

WANG, K.; JIAO, T.; WANG, Y.; LI, M.; LI, Q.; SHEN, C.. The microstructures of extrusion cast biodegradable poly(butylene succinate) films investigated by X-ray diffraction. **Materials Letters**, v. 92, p. 334–337, 2013. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.10.121.

WANG, S. (a); CHAO, C.; XIANG, F.; ZHANG, X.; Wang, S (b); COPELAND, L. New insights into gelatinization mechanisms of cereal endosperm starches. **Scientific Reports**, v. 8, n.12, 2018. DOI:10.1038/s41598-018-21451-5

WU, Y.; XIONG, W.; ZHOU, H.; LI, H.; XU, G.; ZHAO, J.; DEGRADATION, **Polymer**, 2016. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.01.009.

XU, J.; GUO, B.-H. Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly(butylene succinate), and Applications. **Microbiology Monographs**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2010. v. 14p. 347–388.

YOKOHARA, Tadashi; YAMAGUCHI, Masayuki. Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS, **European Polymer Journal**, v. 44, p. 677–685, 2008. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.01.008.

YU, Ju Kyung; MOON, Yong Sun. Corn Starch: Quality and Quantity Improvement for Industrial Uses. **Plants**, v. 11, n. 1, 2022. DOI: 10.3390/plants11010092.

YU, Long; DEAN, Katherine; LI, Lin. Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, [S. l.], v. 31, n. 6, p. 576–602, 2006. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.03.002.

ZENG, Jian Bing; JIAO, Ling; LI, Yi Dong; SRINIVASAN, Madhusudhan; LI, Tao; WANG, Yu Zhong. Bio-based blends of starch and poly(butylene succinate) with improved miscibility, mechanical properties, and reduced water absorption. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 83, n. 2, p. 762–768, 2011. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.08.051.

ZHANG, Shuidong; HE, Yan; YIN, Yue; JIANG, Guo. Fabrication of innovative thermoplastic starch bio-elastomer to achieve high toughness poly(butylene succinate) composites. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 206, p. 827–836, 2019. a. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.11.036. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.036>.

ZHANG, Yan; ZHOU, Shumin; FANG, Xiangchen; ZHOU, Xin; WANG, Jingya; BAI, Fudong; PENG, Shaozhong. Renewable and flexible UV-blocking film from poly(butylene succinate) and lignin. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 116, n. April, p. 265–274, 2019. b. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2019.04.003.

ZULLO, R.; IANNACE, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. **Carbohydr. Polym.** v. 77, n.2, p. 376–383, 2009.