CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS

Ingrid Amélia Dos Santos Matusinho

INFLUÊNCIA DO TIPO DE AMIDO E RETICULAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE BLENDAS BIODEGRADÁVEIS CONTENDO POLI (BUTILENO-ADIPATO- CO-TEREFTALATO)

BELO HORIZONTE
2023

INGRID AMÉLIA DOS SANTOS MATUSINHO

INFLUÊNCIA DO TIPO DE AMIDO E RETICULAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE BLENDAS BIODEGRADÁVEIS CONTENDO POLI (BUTILENO-ADIPATO- CO-TEREFTALATO)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profª Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício

BELO HORIZONTE

2023

Matusinho, Ingrid Amélia dos Santos.
M445i Influência do tipo de amido e reticulação nas propriedades de blendas biodegradáveis contendo poli (butileno-adipato-co-tereftalato) / Ingrid Amélia dos Santos Matusinho. – 2023.
73 f. : il.
Orientadora: Patrícia Santiago de Oliveira Patricio.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2023.
Bibliografia.

1. Amido. 2. Batata doce. 3. Mandioca. 4. Blendas. 5. Polímeros - Biodegradação. I. Patricio, Patrícia Santiago de Oliveira. II. Título.
CDD: 668.413

Ficha elaborada pela Biblioteca - *campus* Nova Suíça - CEFET-MG
Bibliotecária: Rosiane Maria Oliveira Gonçalves - CRB6-2660

ÍNGRID AMÉLIA DOS SANTOS MATUSINHO

INFLUÊNCIA DO TIPO DE AMIDO E RETICULAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE BLENDAS BIODEGRADÁVEIS CONTENDO POLI(BUTILENO-ADIPATO-CO-TEREFTALATO)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Belo Horizonte, 18 de agosto de 2023.

Aprovado pela Banca Examinadora:

Profa. Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patricio (Orientadora)

Prof. Dra. Eliane Ayres

Prof. Dr. Joao Paulo Campos Trigueiro

RESUMO

MATUSINHO, I. A. S.; PATRÍCIO, P. S. O. Influência do tipo de amido e reticulação nas propriedades de blendas biodegradáveis contendo poli (butileno-adipato- co-tereftalato).

A preocupação com questões ambientais na sociedade tem aumentado, principalmente, em relação aos resíduos plásticos e à poluição ambiental associada a eles. Esses resíduos podem ocasionar grandes impactos ao meio ambiente devido à contaminação do solo, dos recursos hídricos e dos danos aos ecossistemas. O desenvolvimento de materiais totalmente biodegradáveis tem sido motivado pela necessidade de minimizar os impactos ambientais desses resíduos. Uma alternativa em longo prazo para contornar esse problema é substituir polímeros convencionais por polímeros biodegradáveis na fabricação de embalagens descartáveis e materiais de curta vida útil. Portanto, pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de materiais baseados em polímeros biodegradáveis têm sido crescentes. Um grupo extenso de materiais está sendo estudado para essa aplicação, e entre eles, os polímeros a base de amido tem apresentado um interesse crescente. Um exemplo disso, é a elaboração de blendas à base de amido e poli (butileno-adipato-co-tereftalato)-PBAT, no que se refere ao uso de polímeros biodegradáveis. No entanto, o amido em sua forma nativa apresenta várias limitações e baixa processabilidade, que podem ser superadas por meio de modificações, que possibilitam a conversão do amido em um material termoplástico. Porém, esse material é altamente hidrofílico e possui baixo desempenho mecânico. Para superar essas características, diversas técnicas têm sido empregadas, incluindo reações de reticulação, adição de carga e mistura com polímeros menos polares. Ademais, é importante compreender as diferenças entre fontes de amido distintas, a influência dos seus principais componentes, amilose e a amilopectina, e as alterações que estes e outros constituintes podem proporcionar nas suas propriedades e características. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da origem do amido nas propriedades de blendas poliméricas à base de amido reticulado e PBAT, bem como seu impacto em algumas características morfológicas, estruturais, térmicas e mecânicas. As blendas foram produzidas por extrusão, variando-se o tipo de amido e a quantidade de PBAT. No sistema polimérico em questão, foram utilizadas fécula de mandioca e fécula de batata doce como fonte de amido. Destaca-se como vantagens do sistema proposto a compreensão do tipo de amido e a sua influência nas propriedades das blendas. As caracterizações dos materiais desenvolvidos foram realizadas por análise termogravimétrica, Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), Espectroscopia UV-visível, difração de raios-X (DRX), ângulo de contato, ensaio de tração e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Em relação à análise comparativa dos grânulos de amido de mandioca e batata doce, os resultados revelaram diferenças significativas, incluindo o teor de amilose, tamanho e forma. A presença do ácido cítrico desencadeou uma reação de reticulação, como indicado pelas alterações observadas no espectro de FTIR do Amido Termoplástico Reticulado (TPSR) em comparação com o do Amido Termoplástico não reticulado (TPS). Além disso, os resultados obtidos forneceram informações importantes sobre a influência da fonte de amido nas propriedades das blendas de Amido termoplástico reticulado (TPSR) e poli (butileno-adipato-co-tereftalato)-PBAT. A adição de PBAT aumentou a estabilidade térmica, com exceção das amostras com 10% de PBAT, que mostraram comportamento distinto. As blendas TPSR apresentaram maior intumescimento em comparação com o TPS não reticulado, enquanto o aumento do teor de PBAT resultou em menor intumescimento e inchamento, sendo que as blendas elaboradas com amido de batata doce apresentam um menor grau de intumescimento quando comparadas com pares de blendas elaboradas com amido de mandioca com o mesmo teor de PBAT. A fonte de amido exerceu influência nas propriedades mecânicas, resultando em maior resistência à tração e rigidez nas blendas elaboradas com amido de batata doce. Em conclusão, os resultados obtidos neste estudo revelaram alterações nas propriedades das blendas TPSR/PBAT em relação à fonte de amido e o teor de PBAT. As blendas elaboradas com amido de batata doce, demonstraram melhores resultados em termos de absorção de água e propriedades mecânicas. Especialmente aquelas com 30%m/m de PBAT, exibiram menor grau de intumescimento e inchamento, além de maior rigidez e resistência em comparação às blendas TPSR-M/PBAT produzidas com 30 e 40%m/m de PBAT. Essas características tornam este material atrativo, considerando a influência direta do teor de PBAT no preço final e nas aplicações. Diante do interesse crescente em alternativas com menor teor desse componente, buscando equilibrar desempenho e viabilidade econômica das blendas biodegradáveis para aplicações na fabricação de embalagens descartáveis e materiais de curta vida útil.

Palavras-chave: *Amido, batata doce, mandioca, blendas, PBAT.*

Abstrat

MATUSINHO, I. A. S.; PATRÍCIO, P. S. O. The influence of starch type and crosslinking on the propertiesof biodegradable blends with poly (butylene adipate-co-terephthalate).

Concern about environmental issues in society has been increasing, particularly regarding plastic waste and the environmental pollution associated with it. These wastes can cause significant impacts on the environment due to soil contamination, water resource pollution, and damage to ecosystems. The development of fully biodegradable materials has been motivated by the need to minimize the environmental impacts of these wastes. A long-term alternative to tackle this problem is to replace conventional polymers with biodegradable polymers in the production of disposable packaging and materials with a short useful life. Therefore, research related to the development of materials based on biodegradable polymers has been increasing. An extensive group of materials is being studied for this application, and among them, starch-based polymers have been presenting growing interest. An example of this is the preparation of blends based on starch and poly(butylene adipate-co-terephthalate)–PBAT, regarding the use of biodegradable polymers. However, native starch presents several limitations and low processability, which can be overcome through modifications that enable the conversion of starch into a thermoplastic material (TPS). However, this material is highly hydrophilic and has low mechanical performance. To overcome these characteristics, several techniques have been employed, including modification reactions, addition of fillers, and blending with less polar polymers. Furthermore, it is important to understand the differences between different sources of starch, the influence of their main components, amylose, and amylopectin, and the changes that these and other constituents can impart to their properties and characteristics. In this context, the present study aims to evaluate the effect of the origin of starch on the properties of polymeric blends based on modified starch and PBAT, as well as its impact on some morphological, physicochemical, and mechanical characteristics. The blends were produced by extrusion, varying the type of starch and the amount of PBAT. In the polymer system in question, cassava starch and sweet potato starch were used as sources of starch. It is highlighted as advantages of the proposed system the understanding of the type of starch and its influence on whether there is variation or not in the properties of the blends. The characterizations of the developed materials were carried out through thermogravimetric analysis, Infrared Absorption Spectroscopy (FTIR), UV-visible Spectroscopy, X-ray Diffraction (XRD), contact angle, tensile testing, and scanning electron microscopy (SEM). Regarding the comparative analysis of cassava and sweet potato starch granules, the results revealed significant differences, including amylose content, size, and shape. The presence of citric acid triggered a crosslinking reaction, as indicated by the changes observed in the FTIR spectrum of Crosslinked Thermoplastic Starch (TPSR) compared to Thermoplastic Starch (TPS). Furthermore, the obtained results provided important information about the influence of the starch source on the properties of Crosslinked Thermoplastic Starch (TPSR) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blends. The addition of PBAT increased thermal stability, with the exception of samples with 10% PBAT, which exhibited distinct behavior. TPSR blends showed greater swelling compared to non-crosslinked TPS, while the increase in PBAT content led to reduced swelling and expansion. Blends made with sweet potato starch demonstrated a lower degree of swelling when compared to pairs of blends made with cassava starch at the same PBAT content. The starch source exerted influence on mechanical properties, resulting in higher tensile strength and rigidity in blends formulated with sweet potato starch. In conclusion, the results obtained in this study revealed alterations in the properties of TPSR/PBAT blends concerning the starch source and PBAT content. Blends formulated with sweet potato starch demonstrated better results in terms of water absorption and mechanical properties. Especially those with 30% PBAT by mass showed a lower degree of swelling and expansion, as well as higher rigidity and resistance compared to TPSR-M/PBAT blends produced with 30% and 40% PBAT by mass. These characteristics make this material attractive, considering the direct influence of PBAT content on the final price and applications. Given the increasing interest in alternatives with a lower content of this component, aiming to balance the performance and economic viability of biodegradable blends for applications in the production of disposable packaging and materials with a short useful life.

Palavras-chave: *Starch, sweet potato, cassava, blends, PBAT.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema representativo da unidade monomérica do amido. Fonte: (OJOGBO, E.; OGUNSONA, E. O.; MEKONNEN, T. H.,2020 [22]). 15

Figura 2. Representação da estrutura química da: (a) amilose, (b) amilopectina. Fonte: (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015 [33]). 17

Figura 3. Esquema representativo da estrutura da amilopectina, modelo de "cluster: A, B e C, são os tipos de cadeias; as linhas representam as cadeias formadas por unidades de glicose, unidas por ligações α-(1, 4), a seta representa a ligação α-(1,6) no ponto de ramificação. Fonte: (TESTER; KARKALAS, 2004 [7]). 19

Figura 4. Esquema representativo da estrutura organizacional do amido em níveis: **(a)** Anéis de crescimento**. (b)** Blocklets em anéis semicristalinos (preto) e amorfos (cinza); **(c)** Lamelas cristalinas e amorfas formadas por dupla hélice (cilindros) e segmentos ramificados de amilopectina (linhas pretas), as moléculas de amilose (linhas vermelhas); **(d)** Três duplas hélices de amilopectina, as unidades glicosil são simbolizadas por círculos pretos; **(d-1)** Cristais alomórficos do tipo A; **(d-2)** Cristais alomórficos do tipo B; **(e)** Unidades glicosil. (Adaptado de TETLOW; BERTOFT, 2020 [38]) 19

Figura 5. Representação esquemática do processo de obtenção do TPS: (a) Água e aquecimento; (b) Água e fornecimento de energia (térmica e/ou mecânica); (c) Adição de plastificantes. (Adaptado de MALAFATTL, et al., 2021 [14]). 22

Figura 6. Estrutura química do glicerol. 23

Figura 7. Representação esquemática do processo gelatinização do grânulo de amido: (a) grânulos de amido nativo; (b) grânulos inchados; (c) rompimento dos grânulos e lixiviação da amilose; (d) grânulos colapsados dispersos em uma matriz de amilose. (Adaptado de PRABHU; PRASHANTHA, 2018 [47]) 24

Figura 8. Representação esquemática do processo de transição do amido durante a retrogradação. (Adaptado de YU; CHRISTIE, 2005 [48]) 24

Figura 9. Representação do amido reticulado com ácido cítrico. (OLSSON, E. et al., 2013 [53]) 26

Figura 10. Mecanismo proposto da reticulação do amido com ácido cítrico (Adaptado de KAHAR; ISMAIL;OTHMAN, 2012 5). 27

Figura 11. Representação esquemática da estrutura química do PBAT. 28

Figura 12. Fotografia dos materiais: (a) Fécula de batata doce; (b) Fécula de mandioca; (c) Pellet de PBAT. 32

Figura 13. Esquema representativo do corte transversal dos filamentos.....36
Figura 14. Imagens obtidas por MEV da Fécula: (a) de mandioca e: (b) de batata doce.....38
Figura 15. Curva de distribuição: tamanho dos grânulos. 39
Figura 16. Curva de calibração do teor de Amilose. 40
Figura 17. Espectros de absorção na região do infravermelho do: (a) PBAT, (b) Glicerina, (c) Ácido cítrico, (d) Fécula de batata doce, (e) Fécula de mandioca.....41
Figura 18. Difratogramas das féculas de mandioca e de batata doce. 43
Figura 19. Curvas de TGA (a) e DTG (b) obtidas para: fécula de mandioca, fécula de batata doce, PBAT. 44
Figura 20. Fotografia dos materiais: (a)TPS-M, (b)TPSR -M, (c)TPS-B, (d)TPSR-B.....46
Figura 21. Imagens da superfície externa dos filamentos de (A) TPS-B;(B) TPSR-B; (C)TPS-M; (D) TPSR-M. 46
Figura 22. Espectros de absorção na região do Infravermelho TPS, TPSR e Blendas. 47
Figura 23. Difratogramas de raios-X das amostras de: (a) TPS-B e TPSR-B; (b) TPS-M e TPSR-M (c) Blendas TPSR-B/PBAT e (d) Blendas TPSR-M/PBAT. 49
Figura 24. Valores dos ângulos de contato com a água dos materiais elaborados. 51
Figura 25. Gráfico de colunas da absorção de água em função do tempo de imersão de 30 e 60 minutos dos materiais elaborados a partir de TPS e PBAT puros. 52
Figura 26. Inchamento dos materiais elaborados após 60 min de imersão. 53
Figura 27. Curvas de TGA a) e c) e DTG b) e d) obtidas para as blendas de TPSR/PBAT produzidas a partir de Féculas de batata doce (B) (superior) e mandioca (M) (inferior). 54
Figura 28. Curvas de deformação versus tensão obtidas a partir do amido: (a) de batata doce; (b) de mandioca. 57
Figura 29. Gráfico de tendência da variação da (A) Tensão máxima e (B) Módulo de Young para as amostras de TPS, TPSR e blendas de amidos de mandioca e batata doce e com variação dos teores de PBAT nas blendas. 58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características dos grânulos de amidos. Fonte: (Adaptado de TESTER; KARKALAS; QI, 2004 [7; 19; 20]) 15

Tabela 2. Proporção Amilose: Amilopectina no amido de milho; arroz, batata doce e mandioca. Fonte:(OATES, 1997 [10]) 18

Tabela 3. Co-relação entre a nomenclatura e teores de PBAT nas blendas TPSR/PBAT..... 33

Tabela 4. Dados da variação do tamanho dos grânulos de amidos de mandioca e batata doce. 39

Tabela 5. Resultados de absorbância e teor de amilose das amostras. 40

Tabela 6. Proporção de amilose: amilopectina presentes no amido de mandioca e batata doce 41

Tabela 7. Parâmetros experimentais obtidos pela análise termogravimétrica (TGA). 45

Tabela 8. Atribuições das principais bandas de absorção identificadas nos espectros de FTIR das blendas TPSR/PBAT. 47

Tabela 9. Índice de cristalinidade obtido a partir da análise de DRX das amostras. 49

Tabela 10. Parâmetros experimentais obtidos pela análise termogravimétrica (TGA) para as Blendas. 56

Tabela 11. Valores das propriedades mecânicas das blendas TPSR /PBAT. 57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC- Ácido cítrico
DRX-Difração de raio-X
DSC-Calorimetria exploratória diferencial
FTIR-Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
MEV-Microscopia Eletrônica de Varredura
min-Minutos
mm-Milímetro
nm-Nanômetro
P.A.-Puro para Análise
PBAT-Poli (butileno-adipato-*co*-tereftalato)
PBAT-Poli(butileno adipato co-tereftalato)
rpm: rotação por minuto
TGA-Análise Termogravimétrica
MO-Microscopia Òtica
Tg-Transição vítrea
TPSR-Amido termoplástico reticulado
TPS-*Thermoplastic Starch* (Amido termoplástico)
UNEP-*United Nations Enviroment Programme*
WWF-*World Wildlife Fund* (Fundo Mundial da Natureza)
Xc: Índice de cristalinidade
θ: Teta
µm: Micrômetro
∅:Diâmetro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 11

2 OBJETIVO 14

2.1 Objetivo geral 14

2.2 Objetivos específicos 14

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 15

3.1 Amido 15

3.1.1 Cristalinidade e morfologia 19

3.2 Amido modificado 21

3.2.1 Plastificação 21

3.2.2 Gelatinização/Retrogradação 23

3.2.3 Reticulação 25

3.3 Poli(butileno-adipato- co-tereftalato) 27

3.3.1 Breve histórico / Características 27

3.3.2 Blendas (PBAT/TPS) 29

4 MATERIAIS E MÉTODOS 32

4.1 Materiais 32

4.2 Preparação amido termoplástico-TPS e amido termoplástico reticulado-TPSR 32

4.3 Preparação das blendas TPSR/PBAT 33

5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS 34

5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura 34

5.2 Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível 34

5.2.1 Preparo padrão 34

5.2.2 Curva de calibração 35

5.3 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho 35

5.4 Análise Termogravimétrica 35

5.5 Difração de raios-X (DRX) 35
5.6 Microscopia Óptica 35
5.7 Ângulo de contato 36
5.7.1 Teste de hidrofilicidade 36
5.7.2 Intumescimento 37
5.8 Ensaio de tração 37
6 RESUTADOS E DISCUSSÕES 38
6.1 Caracterização dos materiais de partida 38
6.2 Caracterização dos materiais preparados 45
6.2.1 Caracterizações físicas e morfológicas das blendas TPSR/PBAT 45
6.2.2 Caracterizações estruturais dos materiais elaborados 47
6.2.3 Avalição da hidrofobicidade 51
6.2.4 Avaliação das propriedades térmicas e mecânicas 54
7 CONCLUSÕES 60
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 62
APÊNDICE A- ANÁLISE MICROSCÓPICA DOS GRÂNULOS 67
APÊNDICE B- DETERMINAÇÃO DO TEOR DE AMILOSE 68
APÊNDICE C - IMAGENS MICROSCOPIA ÓPTICA 69
APÊNDICE D- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) 70
APÊNDICE E- IMAGENS DO ENSAIO DE INTUMESCIMENTO 71

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, questões ambientais têm ficado evidenciadas na sociedade, principalmente as relacionadas aos resíduos plásticos e a poluição ambiental. [1] De acordo com estudos realizados pelo WWF (Fundo Mundial para a Natureza), o Brasil é o 4º país que mais gera lixo plástico no mundo, produzindo cerca de 11,3 milhões de toneladas de resíduos, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, China e Índia. [2] Como consequência da gestão inadequada desses resíduos, estima-se que um terço de todo o lixo plástico foi descartado de forma incorreta na natureza, ocasionando na poluição terrestre, de água doce e marinha. O consumo acelerado de materiais poliméricos não biodegradáveis, sem descarte adequado ou reciclagem representativa, tem impactado negativamente na qualidade do ar, nos sistemas hídricos e nas condições do solo. [2]

Por outro lado, os polímeros biodegradáveis apresentam-se como uma alternativa para contribuir com a redução desse problema. [3] Além disso, podem ser inseridos como uma alternativa sustentável de longo prazo para substituir os polímeros convencionais na fabricação de embalagens descartáveis e materiais de baixa vida útil, como por exemplo, embalagens, sacos de lixo, recipientes para alimentos, produtos de higiene, compostagem industrial, entre outros. [4; 2] Polímeros biodegradáveis apresentam várias vantagens em relação à preservação ambiental, incluindo a capacidade de se decompor em um período de tempo relativamente curto. Esses polímeros podem ser classificados em duas categorias principais: polímeros naturais e polímeros sintéticos. Os polímeros naturais são extraídos da natureza, podem ser obtidos a partir de fontes renováveis e recursos biológicos. Já os polímeros sintéticos são obtidos por meio de sínteses, podendo ser derivados de fontes não renováveis como o petróleo e os combustíveis fósseis.[3; 4] Polímeros provenientes de fontes naturais, como o amido, é uma alternativa promissora em relação à substituição parcial de materiais poliméricos convencionais devido ao seu baixo custo, alta disponibilidade e biodegradabilidade. [4; 5]

Dentre os polímeros naturais, o amido, apresenta-se como um bom candidato para substituição de polímeros sintéticos. Ele está disponível em abundância na natureza, como reserva energética de diversas espécies vegetais, encontrados em grãos de cereais, raízes, tubérculos, frutos e sementes.[6;7] Amilose e a amilopectina são polissacarídeos constituintes estruturalmente do amido, que por sua vez, são formadas a partir de um grande número de unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas.[3; 8; 9]

A amilopectina é formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas em α-1,4 e α-1,6, formando uma cadeia ramificada.[9] Já a amilose é formada por unidades de glicose unidas predominantemente por ligações em α-1,4, originando uma cadeia linear.[9] Em conjunto, a amilose e a amilopectina são os polímeros responsáveis pela formação do grânulo de amido. Suas cadeias são estruturadas por ligações de hidrogênio, que se organizam em camadas alternadas formadas por regiões cristalinas e amorfas, o que confere ao grânulo de amido característica semicristalina. [3; 8; 9]

A proporção entre a amilose e a amilopectina nos grânulos de amidos variam entre 20-30% de amilose e entre 70-80% de amilopectina, estas quantidades se diferem entre suas diversas fontes, e apresentam propriedades diferentes. [3; 8; 9] As principais fontes vêm do trigo, batata, batata doce, milho, arroz, mandioca, ervilha e milho ceroso. [6] Dentre estas fontes, no Brasil destaca-se a mandioca, outra fonte promissora para a obtenção de amido é o tubérculo de batata doce. O teor de amilose no amido de mandioca e no amido de batata doce é de respectivamente, 18% e 26%.[10]

Na sua forma nativa, o amido tem baixa processabilidade, por apresentar uma temperatura de fusão maior que a sua temperatura de degradação, porém modificações químicas e físicas podem ser realizadas para moldar suas propriedades. [11; 12; 13] Uma alternativa é a conversão do grânulo de amido em amido termoplástico (TPS) a partir de um processo de plastificação.[11] Empregando técnicas de processamento de plástico, em que os grânulos são submetidos sob alta pressão, elevadas temperaturas e taxa de cisalhamento na presença de plastificante se transformando em um material fundido, com propriedades termoplásticas. Neste, a estrutura semicristalina do grânulo é destruída, originado uma fase homogênea, contínua e viscosa. [6; 14; 15] No entanto, o TPS apresenta algumas limitações em função do seu alto caráter hidrofílico e pobres propriedades mecânicas.

Para superar essas limitações, várias alternativas vêm sendo empregadas, isto inclui reações de modificação, adição de carga e mistura com polímeros menos polares. [3; 5; 8] Uma das estratégias mais empregada é a desenvolvimento de blendas a partir da mistura por processamento do TPS com diferentes tipos de polímeros. [3] Misturas entre o TPS e poliésteres biodegradáveis, como o poli(butileno adipato-co-tereftalato)-PBAT, é uma proposta sustentável de contornar estas limitações. [15; 16] Entretanto, as blendas produzidas a partir de TPS/PBAT são termodinamicamente imiscíveis e apresentam baixa compatibilidade entre seus componentes, devido a hidrofilicidade do amido e a hidrofobicidade do PBAT.[3] Diante disso, agentes compatibilizantes, agentes reticulantes, plastificantes podem ser adicionados

com o intuito de melhorar o desempenho da mistura e a adesão entre as fases da blenda. Diante disso, agentes compatibilizantes, como o ácido cítrico, podem ser adicionados com o intuito de promover reações de reticulação nos grupos hidroxila do amido e aumentar a compatibilidade com o PBAT. [3; 15; 17] Por outro lado, a influência da estrutura do amido devido a sua fonte de origem é pouco explorada no estudo de blendas.

O objetivo deste trabalho é produzir e caracterizar blendas de amido termoplástico reticulado e poli (butileno-adipato-co-tereftalato) a partir de amido proveniente de batata doce e mandioca. Além disso, pretende-se avaliar a variação dos teores de PBAT nas porcentagens de 10, 20, 30 e 40% em massa nas propriedades das blendas elaboradas. As blendas foram produzidas por processo de extrusão, seguido de prensagem para o preparo dos corpos de prova. As propriedades estruturais, térmicas e mecânicas das blendas foram estudadas por técnicas e comparadas entre si para os materiais obtidos com féculas provenientes das duas fontes vegetais.

2 OBJETIVO

2.1 *Objetivo geral*

Produzir e caracterizar blendas de amido termoplástico reticulado (TPSR) e poli (butileno-adipato-co-tereftalato) -PBAT, tendo como fontes de amido Fécula de batata doce e Fécula de mandioca.

2.2 *Objetivos específicos*

- Produzir amido termoplástico (TPS), obtidos de diferentes fontes de amido: batata doce e mandioca;
- Produzir blendas de TPSR/PBAT por extrusão reativa;
- Avaliar o efeito da variação dos teores de PBAT nas porcentagens de 10, 20, 30 e 40% m/m nas blendas produzidas;
- Estudar o efeito da origem do amido nas propriedades nas blendas produzidas;
- Realizar a caracterização das propriedades térmicas, estruturais, mecânicas e morfológicas dos materiais por: Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR); Análise termogravimétrica (TGA); Microscopia ótica (MO); Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-vis); Difração de raios-X (DRX); Ângulo de contato, Ensaio de tração e Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 *Amido*

O Amido é um polímero natural disponível em abundância na natureza em diversas espécies vegetais, como carboidrato de reserva, sendo encontrados em grãos de cereais, raízes, tubérculos, frutos e sementes. Sintetizado nos amiloplastos, organelas intracelulares específicas do citoplasma celular, o amido é armazenado na forma de grânulos. [7] Estes apresentam formatos variados (esférico, lenticular, poligonal), tamanho de partículas entre 1-100 µm de diâmetro e uma distribuição de tamanho de partícula unimodal, bimodal ou trimodal, estas características se diversificam de acordo com sua origem botânica.[7; 18]

Na Tabela 1 está representando a variação das características dos grânulos de diferentes fontes de amido. Os grânulos de amido são constituídos principalmente por polissacarídeos e podem apresentar componentes menores, que se distribuem na superfície ou no interior dos grânulos como, proteínas, lipídeos, aminoácidos, ácidos nucleicos, minerais e umidade.[7; 18]

Tabela 1. Características dos grânulos de amidos. Fonte: (Adaptado de TESTER; KARKALAS; QI, 2004 [7; 19; 20])

Fonte de amido	Tipo	Formato	Tamanho (µm)
Milho	Cereal	Poliédrico	8,0-15
Arroz	Cereal	Poliédrico	3-8
Batata	Tubérculo	Lenticular	30-100
Batata doce	Tubérculo	Esférico, poliédrico,	5-25
Mandioca	Raiz	Esférico, lenticular	11-18

O amido é um polímero de condensação composto por unidades monoméricas de glicose (D-glucopiranose), como mostrado na Figura 1, que se ligam através de ligações acetais. A estrutura química amido possui muitos grupos hidroxilas, o que o torna suscetível a modificações químicas e enzimáticas. [21]

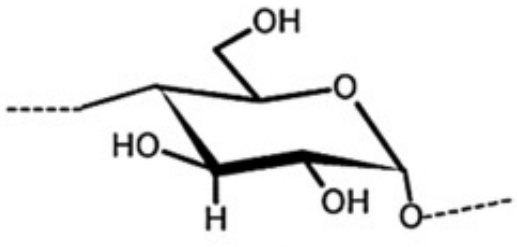


Figura 1. Esquema representativo da unidade monomérica do amido. Fonte: (OJOGBO, E.; OGUNSONA, E. O.; MEKONNEN, T. H.,2020 [22]).

O amido é uma das fontes mais importantes de carboidratos na alimentação humana correspondendo a cerca de 25% do total de energia diário consumido em uma dieta balanceada. [23] Também é utilizado de muitas outras formas por ser uma matéria prima renovável, de baixo custo e passível de modificações química, física e biológica para a obtenção de propriedades tecnológicas desejáveis.

Em consequência disso, é aplicado industrialmente em diversas áreas apresentando diferentes utilizações nos setores alimentício, químico, de medicamentos, papelaria entre outros, sendo principalmente empregado na indústria alimentícia como ingrediente ou aditivo no processo de fabricação, o amido é responsável pelo controle e alteração de características como; textura, coloração, aparência, umidade, consistência, estabilidade, entres outras.[24; 25]

As principais fontes de amido são os cereais e as raízes, como por exemplos, o arroz, o milho, a batata, a mandioca e o trigo. [6] Dentre estas fontes, no Brasil destaca-se a mandioca, outra fonte promissora para a obtenção de amido é o tubérculo de batata doce.

A batata doce (*Ipomoea batatas L*) é originária da América latina, sendo cultivada principalmente na África e na Ásia. É uma raiz pertencente à família Convolvulácea, apresenta variedades com diversas cores de pele e polpa, variando de branco ao amarelo, laranja e roxo profundo. Cultivada em regiões tropicais e temperadas quentes, pode crescer em altitudes que variam do nível do mar 2.500 metros, necessitando de poucos insumos e mão de obra em comparação a outras culturas. A batata doce apresenta um curto tempo de cultivo que abrange cerca de 4-6 meses. O interesse na sua produção vem apresentando um crescimento constante de produtividade e área plantada por causa do seu potencial de oferta em amido ser grande e de baixo custo. [13; 26]

A mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) pertence à família das Euphorbiaceae, também é conhecida popularmente como macaxeira ou aipim. Originária da América do Sul é cultivada em uma faixa tropical estreita perto do Equador, seus maiores produtores são a Nigéria, o Brasil e a Tailândia. Devido a sua fácil adaptação, a mandioca é cultivada em praticamente todos os estados brasileiros, situando-se entre os dez principais produtos agrícolas do país. Apresenta um tempo de cultivo de 10 a 12 meses é uma planta de fácil adaptação em solos com baixa fertilidade e contém resistência a pragas e doenças.[27; 28] De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), no Brasil a produção anual de batata doce e mandioca em 2020 foram de, respectivamente, 847 mil e 18 milhões de toneladas produzidas. Sendo as principais regiões produtoras da batata doce o Nordeste, o Sudeste e o Sul, para a mandioca o Norte, o Sul e o Nordeste.[29]

A mandioca e a batata doce contêm um alto teor calórico, sendo o amido o principal carboidrato presente. De acordo com a caracterização de tuberosas amiláceas realizada por *Leonel e Cereda (2002)*[30], a composição físico-química das tuberosas amiláceas (batata doce e mandioca) em % base úmida é de 70,0% e 62,0% de umidade, 0,61% e 1,3% de fibras, 26,0% e 34,0% de carboidrato e 1,1% de cinzas para a batata doce e para a, respectivamente.[30]

Os produtos de amido são comercializados como "amido" ou "fécula", sendo classificado como amido o produto amiláceo extraído das partes aéreas comestíveis dos vegetais (sementes), etc e a fécula é o produto amiláceo extraído das partes subterrâneas comestíveis dos vegetais (tubérculos, raízes e rizomas).[31]

Os grânulos de amido são constituídos principalmente por base seca, cerca de 98 a 99%, por dois tipos de polissacarídeos: a amilose e a amilopectina

A amilose é formada por unidades de glicose unidas predominantemente por ligações glicosídicas α-(1,4), originando uma cadeia majoritariamente linear. Uma fração das moléculas de amilose é linear, cerca de 99%, enquanto a outra parte é ramificada devido a presença de ligações α-(1,6). [7] A amilose apresenta uma massa molar entre 10^5 a 10^6 g.mol^{-1}, o seu grau de polimerização médio é por volta de 320 a 4920, contém aproximadamente 9 a 20 centros de ramificação correspondendo a 3–11 cadeias por molécula. Cada cadeia contém aproximadamente 200-700 resíduos de glicose. [18; 32]

Já na amilopectina as unidades de glicose formam ligações α- (1,4) e α-(1,6), originando uma estrutura ramificada composta por centenas de cadeias curtas α-(1,4) interligadas por ligações α- (1,6). A amilopectina possui massa molar na ordem de 10^6 a 10^9 g.mol^{-1} e grau de polimerização médio em torno de 8-13.10^3, as cadeias unitárias de amilopectina apresentam um amplo padrão de distribuição apresentando um comprimento médio de cerca de 18-25 unidades de glicose. [7; 18]A representação das estruturas químicas da amilose e da amilopectina é mostrada na Figura 2.

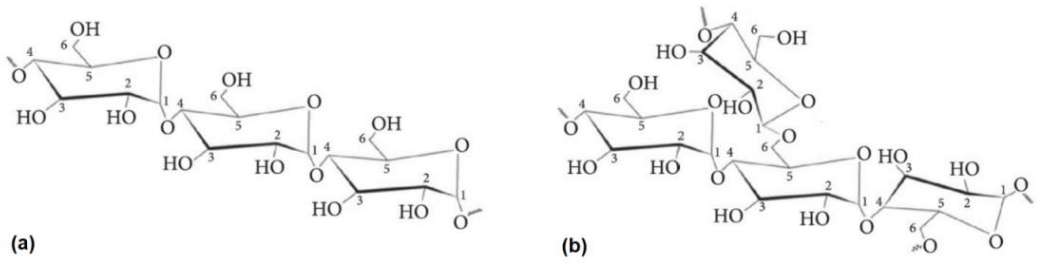


Figura 2. Representação da estrutura química da: (a) amilose, (b) amilopectina. Fonte: (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015 [33]).

A proporção entre a amilose e a amilopectina nos grânulos de amido alteram-se entre suas diversas fontes, de acordo com sua origem botânica, variedades de uma mesma espécie, podendo se diversificar em uma mesma variedade de acordo com o grau de maturação da planta, formas de cultivo entre outros, na Tabela 2 estão exemplos do teor de amilose e amilopectina em diferentes variedades de mandioca e batata doce. Nos tipos mais comuns de amidos as percentagens de amilose e amilopectina variam entre 72 e 82% de amilopectina e 18 e 33% de amilose. No entanto, alguns amidos apresentam teor de amilose alterado, como por exemplo, os amidos cerosos o teor de amilose é muito baixo (8-1%), podendo ser considerado vitualmente ausente em algumas espécies. Já amidos com alto teor de amilose podem apresentar cerca de 80 %. [18; 34; 35]

Tabela 2. Proporção Amilose: Amilopectina no amido de milho; arroz, batata doce e mandioca. Fonte:(OATES, 1997 [10])

Fonte de amido	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho	28	72
Batata	20	80
Arroz	18	82
Batata doce	26	74
Mandioca	18	82

Com relação à estrutura da amilopectina suas cadeias apresentam uma estrutura básica de organização, através de um modelo que se baseia em cachos ou clusters (Figura 3), que se origina de forma distinta e é classificada como tipo A, B e C. O tipo A é composto por cadeias externas, não-redutora, de glicoses unidas por ligações α-(1,4) sem ramificações, conectadas as cadeias tipo B através da sua porção final redutora por meio de ligações α-(1,6). As do tipo B são compostas por glicoses ligadas em α-(1,4) e α-(1,6), se ligam a outras cadeias B a partir da porção redutora (grupo hidroxila primário), conectadas a uma ou várias cadeias tipo A. Já a cadeia do tipo C é uma cadeia única, composta por ligações α-(1,4) e α-(1,6), e carrega o grupamento terminal redutor. Além disso, as cadeias unitárias de amilopectina podem apresentar uma distribuição poli modal das cadeias B, distribuídas de acordo com seu comprimento, sendo classificadas em B1, B2, B3.[7; 18; 34; 36]

Na Figura 3, está a representação esquemática da organização estrutural das cadeias de amilopectina de acordo com o modelo de cluster.

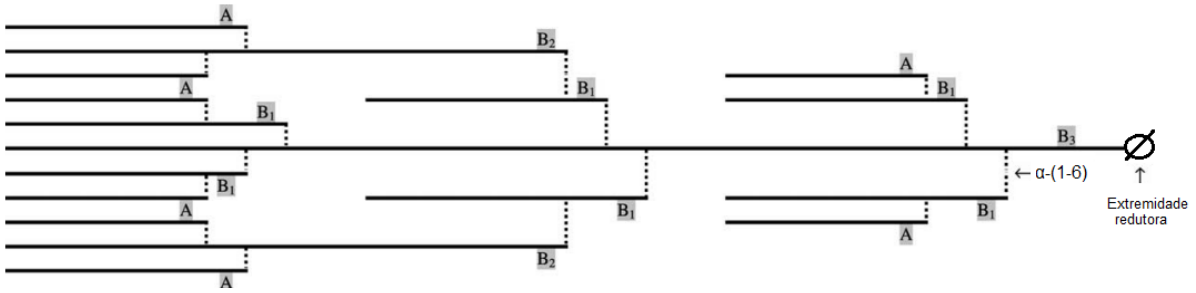


Figura 3. Esquema representativo da estrutura da amilopectina, modelo de "cluster: A, B e C, são os tipos de cadeias; as linhas representam as cadeias formadas por unidades de glicose, unidas por ligações α-(1, 4), a seta representa a ligação α-(1,6) no ponto de ramificação. Fonte: (TESTER; KARKALAS, 2004 [7]).

3.1.1 Cristalinidade e morfologia

Em conjunto, a amilose e a amilopectina são os polímeros responsáveis pela formação do grânulo de amido. Suas cadeias são estruturadas por ligações de hidrogênio, que se organizam em camadas alternadas formadas por regiões cristalinas e amorfas, o que confere ao grânulo de amido característica semicristalina. [3; 8; 9 7]

A estrutura interna dos grânulos de amido é bastante complexa e apresenta diferentes classes de organização estrutural, sendo classificadas em vários níveis de estruturas. [34; 37; 38] Na Figura 4 está esquematizada a estrutura organizacional do grânulo de amido.

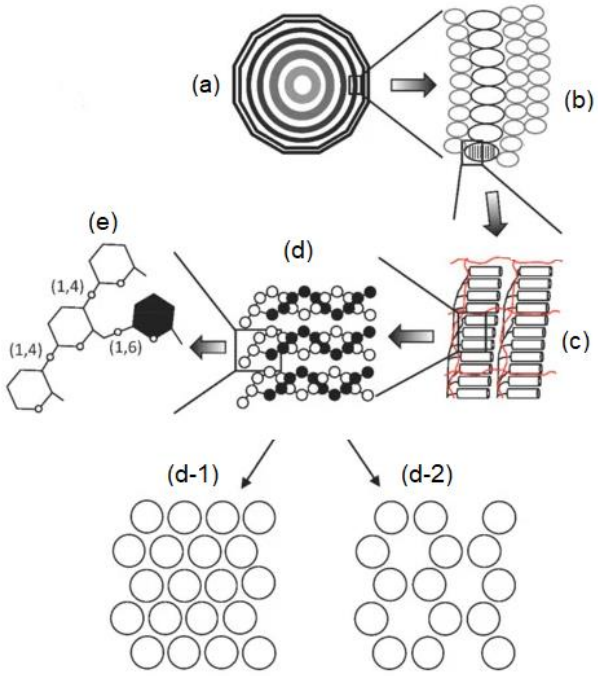


Figura 4. Esquema representativo da estrutura organizacional do amido em níveis: **(a)** Anéis de crescimento**. (b)** Blocklets em anéis semicristalinos (preto) e amorfos (cinza); **(c)** Lamelas cristalinas e amorfas formadas por dupla hélice (cilindros) e segmentos ramificados de amilopectina (linhas pretas), as moléculas de amilose (linhas vermelhas); **(d)** Três duplas hélices de amilopectina, as unidades glicosil são simbolizadas por círculos pretos; **(d-1)** Cristais alomórficos do tipo A; **(d-2)** Cristais alomórficos do tipo B; **(e)** Unidades glicosil. (Adaptado de TETLOW; BERTOFT, 2020 [38])

Os grânulos correspondem ao nível mais baixo da organização estrutural do amido. São formados a partir de um centro de crescimento constituído por um núcleo amorfo, denominado como Hilum, que é composto por cadeias desorganizadas de amilose e amilopectina, apresentando grandes proporções de extremidades redutoras. Os terminais não redutores de amilose e amilopectina se organizam de forma radial em direção à superfície, formando anéis de crescimento (Figura 4-a) que se desenvolvem pela adição de resíduos de glicose nas cadeias de amilopectina. [10; 37]

Os anéis de crescimento apresentam entre 100 e 400 nm de espessura e são organizados em regiões cristalinas e amorfas de forma alternada. As regiões semicristalinas são constituídas por duplas hélices das cadeias paralelas A e B da amilopectina, sendo regiões mais compactadas. Já as regiões amorfas são menos ordenadas e apresentam ramificação das cadeias laterais de amilopectina e possivelmente alguma amilose. [10; 34]

Posteriormente aos anéis de crescimento na organização estrutural do amido estão os elementos estruturais de blocos (blocklets) (Figura 4-b). Essas estruturas apresentam a organização das lamelas de amilopectina, variam em tamanho de 20-100 nm de acordo com sua localização no grânulo e origem botânica. Os Blocklets menores podem apresentar tamanho de aproximadamente 25 nm e se localizam principalmente nos anéis de crescimento amorfo. Já os blocos maiores com cerca de 80 a 100 nm encontram-se nos anéis de crescimento semicristalino. [34; 37]

Os blockets são constituídos por pilhas de lamelas alternadas com uma distância de repetição de cerca de 9 a 10 nm. As lamelas com domínios cristalinos e amorfos são constituídas por dupla hélices e seguimentos ramificados de amilopectina. A cristalinidade dos grânulos de amido se deve basicamente à molécula de amilopectina, que forma regiões amorfas e cristalinas no grânulo. O amido nativo apresenta em torno de 15-45 % de material cristalinos.[36.]

Os domínios cristalinos são constituídos por duplas hélices de amilopectina, já os amorfos apresentam segmentos ramificados de amilopectina apresentando pontos de ramificação α-(1,6). Além disso, é possível observar (Figura 4-c) moléculas de amilose (representadas por linhas vermelhas) intercaladas entre as moléculas de amilopectina.[38] As duplas hélices (Figura 4-d), consistem em duas cadeias poliglicosil, têm um diâmetro de 1,05 nm e cada uma das fitas paralelas apresenta cerca de 2,1 nm correspondente a seis unidades de glicosil. Elas são organizadas na forma de cristais alomórficos do tipo A (Figura 4-d1), ou B (Figura 4-d), as quais detêm sua classificação de acordo com configuração de empacotamento

de duplas hélices. [38] O halo amorfo A contém duplas hélice mais compactas e geralmente, são encontrados na maioria dos amidos de cereal. Já o halo amorfo B é menos denso, e normalmente é encontrado em tubérculos e raízes. [38]

3.2 *Amido modificado*

Os grânulos de amido possuem propriedades hidrofílicas devido à presença de grupos hidroxila (-OH) ao longo de sua cadeia, que proporciona fortes interações intermoleculares do tipo interações de hidrogênio. Isto ocasiona na formação de uma estrutura com alta temperatura de fusão, que no caso do amido, está acima de sua temperatura de degradação dificultando assim o seu processamento. [39]

Como os filmes confeccionados exclusivamente por amido são quebradiços e contêm baixa processabilidade, ou seja, apresentam características e propriedades indesejáveis para sua aplicação como matéria-prima na confecção de plásticos, modificações químicas e físicas podem ser realizadas para diversificar suas propriedades com a finalidade de promover uma maior aplicabilidade industrial e tecnológica. [12; 13]

Visto isto, para a aplicação de materiais a base amido é necessária à seleção de algumas características, por meio de modificações ou a mistura do amido com outros compostos com a finalidade de melhorar e/ou aumentar suas propriedades, características originais e processabilidade. [39]

3.2.1 Plastificação

O amido na sua forma granular é um material pouco flexível, quebradiço e não contêm características necessárias para conferir plasticidade ao material final. Nesse contexto, a inserção de aditivos plastificantes, como por exemplo, a água, o glicerol, o sorbitol entre outros, é uma alternativa para transformar o amido em um material termoplástico, o amido plastificado, denominado amido termoplástico, no inglês *thermoplastic starch* –TPS. [6; 10; 39.]

A adição de plastificantes ocorre durante o processamento, na fase de gelatinização (Tópico 3.2.2). No processo de elaboração do amido termoplástico, o amido na presença de um plastificante é submetido sob alta pressão, ao cisalhamento contínuo em altas temperaturas se transformando em um material fundido. Neste, a estrutura semicristalina do grânulo é destruída, originado uma fase homogênea, contínua e viscosa, geralmente são empregadas técnicas de processamento de plástico como, por exemplo, a extrusão, a injeção e a moldagem por compressão. [6; 14; 15]

Quando o grânulo de amido é aquecido a temperaturas maiores que a temperatura de gelatinização, na presença, ele sofre alterações irreversíveis, relacionadas ao processo de

gelatinização. Isto proporciona a desestruturação do grânulo, reduz as interações de hidrogênio inter e intracadeias, mediante o fornecimento de energia, promovendo a abertura e o inchamento do amido. Durante o processo, com a adição de plastificante, os mesmos podem interagir com o amido a partir de interações de hidrogênio, substituindo as fortes interações entre os grupos hidroxila do amido, gerando o amido termoplástico, sem realizar alterações na natureza química do polímero, como observado na Figura 5.[14; 40]

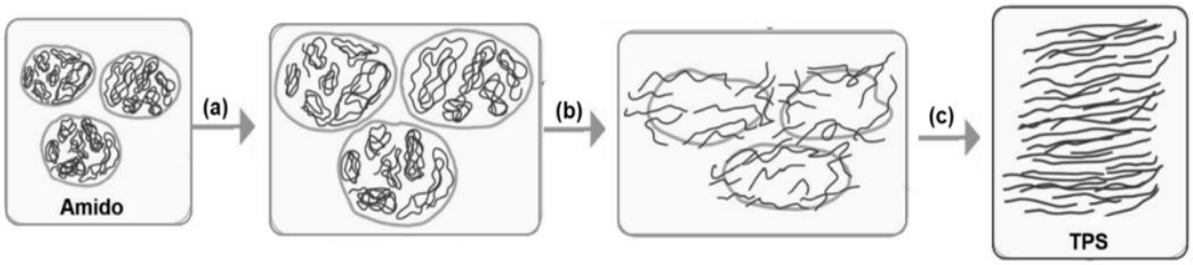


Figura 5. Representação esquemática do processo de obtenção do TPS: (a) Água e aquecimento; (b) Água e fornecimento de energia (térmica e/ou mecânica); (c) Adição de plastificantes. (Adaptado de MALAFATTL, et al., 2021 [14]).

Ao se adicionar materiais plastificantes na matriz polimérica de amido, ocorrem interações por meio da difusão das moléculas de plastificantes entre as cadeias do amido. Estas interações promovem o aumento da mobilidade das cadeias poliméricas devido à redução das interações intermoleculares entre as moléculas de amido. Essas modificações proporcionam a redução das suas temperaturas de fusão (T_m) e transição vítrea (T_g), e a melhoria de sua flexibilidade.[39; 40; 41; 42]

Os plastificantes devem ser compatíveis com o biopolímero e, geralmente são moléculas pequenas e pouco voláteis. Dentre os plastificantes empregados em combinação com os filmes de amido na elaboração do TPS destacam-se os polióis, principalmente o glicerol, o sorbitol e o xilitol, além da ureia, frutose, glicose e sacarose, trietilenoglicol, trietanolamina, entre outros.[41; 42]

Um dos plastificantes de alto interesse na preparação do TPS é o glicerol, chamado comercialmente de glicerina, por ser considerado não tóxico aliado ao baixo custo comparado a outros plastificantes. [12; 43]. Segundo *Thakur et. al.* (2019)[43] a eficiência dos plastificantes está relacionada à semelhança destes com a estrutura do polímero, sendo que os melhores plastificantes utilizados em materiais a base de amido contêm grupos hidroxilas (-OH). Como por exemplo, o glicerol que é um álcool com três hidroxilas, sua estrutura está representada na Figura 6.

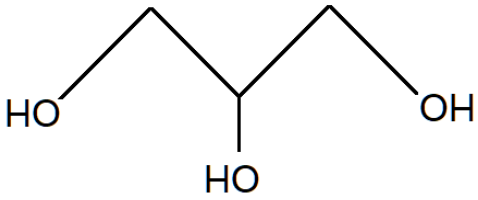


Figura 6. Estrutura química do glicerol.

Como visto anteriormente, a adição de plastificantes é altamente necessária em materiais à base de amido, entretanto, o teor de plastificante adicionado durante o processamento deve ser controlado para garantir melhores propriedades. [12; 16] Além disso, parâmetros como a temperatura de processamento e a fonte de amido influenciam no comportamento reológico do polímero durante o processamento do amido. [39]

3.2.2 Gelatinização/Retrogradação

Para a obtenção do amido termoplástico é necessário que ocorra a desestruturação da estrutura semicristalina do grânulo de amido, um dos processos que proporciona a ruptura desta organização é a gelatinização.[6] A gelatinização proporciona a destruição da organização estrutural do grânulo de amido, transformado o grânulo em uma pasta viscosa pela combinação de aquecimento e excesso de água. [6; 13]

Quando o amido entra em contato com a água fria, os grânulos incham, devido à difusão e absorção das moléculas de água nas regiões amorfas, sendo este processo reversível. Porém quando os grânulos são aquecidos na presença de água, eles incham irreversivelmente. A absorção de água pelas regiões amorfas leva ao inchaço granular, desestabilizando sua estrutura cristalina, resultando na ruptura do grânulo, fusão cristalina e a perda da organização estrutural. [13; 44]

A gelatinização inicia-se mediante a difusão das moléculas de água para o interior dos grânulos, começando no hilum e expandindo rapidamente para as regiões periféricas. [45] Durante este processo, as moléculas de água difundem-se através das regiões amorfas, devido à fragilidade das interações de hidrogênio e, em seguida, expande-se para as fases cristalinas, ocasionando a expansão dos grânulos de amido. O inchamento dos grânulos de amido, promovido pela absorção de água, em conjunto com o contínuo aquecimento provoca a perda da cristalinidade. Isto indica que ocorreu a dissociação de cristalitos, porém não ocasiona no aumento significativo da viscosidade. À medida que os grânulos continuam se expandindo, ocorre a lixiviação dos componentes do grânulo e a amilose transfere-se da fase inter granular para a fase aquosa. Os grânulos intumescem e aumentam de tamanho, até que não seja mais

possível a absorção de água. O inchaço e solubilização excessivos dos grânulos ocasionam na perda completa da integridade estrutural. Ou seja**,** os grânulos rompem-se e, conjuntamente, a amilose é lixiviada de dentro do grânulo, este processo é acompanhado do aumento da viscosidade.[14; 43; 45; 46] A Figura **7** ilustra uma representação esquemática do processo de gelatinização dos grânulos de amido.

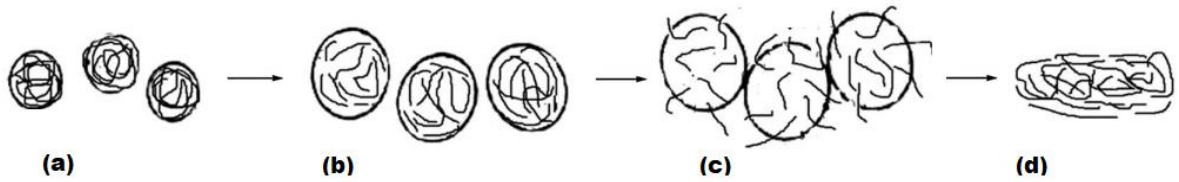


Figura 7. Representação esquemática do processo gelatinização do grânulo de amido: (a) grânulos de amido nativo; (b) grânulos inchados; (c) rompimento dos grânulos e lixiviação da amilose; (d) grânulos colapsados dispersos em uma matriz de amilose. (Adaptado de PRABHU; PRASHANTHA, 2018 [47])

Após o resfriamento e armazenamento, o amido gelatinizado pode sofrer um fenômeno denominado de retrogradação. Neste processo tanto as cadeias de amilose quanto as de amilopectina, começam a se reorganizar em estruturas mais ordenadas,[13;11] o que tende a ocorrer primeiramente com a amilose e, posteriormente, com a amilopectina, devido às diferenças estruturais. [14]

A retrogradarão está relacionada ao processo de recristalização da molécula de amido, isso se deve à tendência em formar ligações de hidrogênio ocasionado pela reorganização das cadeias moleculares, num processo que acontece, seguido de sinérese, ou seja, a água é expulsa devido a diminuição dos espaços intermoleculares.[47] A Figura 8 demonstra como ocorre o processo de retrogradação do amido após a gelatinização.

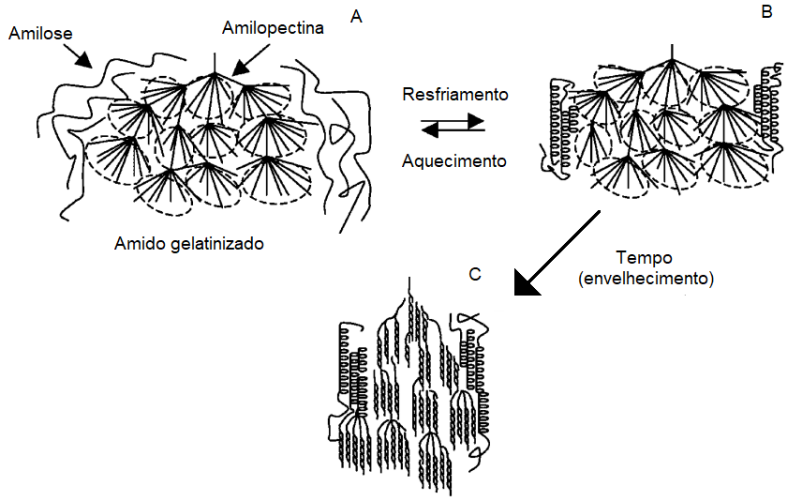


Figura 8. Representação esquemática do processo de transição do amido durante a retrogradação. (Adaptado de YU; CHRISTIE, 2005 [48]).

O processo de retrogradação pode ser dividido em duas etapas: a recristalização da amilose e cristalização irreversível da amilopectina. Inicialmente, ocorre a recristalização rápida das moléculas de amilose com a formação de duplas hélices (Parte B, Figura 8), que ocorre por meio da associação entre a amilose e unidades de glicose. Já as moléculas de amilopectina recristalizam, quando submetido a armazenamento mais longo (Parte C, Figura 8), através da associação de suas pequenas cadeias. [45]

A retrogradação altera as propriedades do material de acordo com o tempo de armazenamento e a extensão em que essas alterações ocorrem depende de diversos fatores, como por exemplo, características do amido, condições de resfriamento e aquecimento de armazenamento, umidade do meio, tempo de armazenamento, presença de aditivos e reforços durante o processo. [13; 14]

3.2.3 Reticulação

A aplicabilidade do TPS apresenta algumas limitações, relacionadas ao seu alto caráter hidrofílico e baixa propriedade mecânica. No entanto, o amido pode ser modificado por processos químicos, por meio do bloqueio ou introdução de grupamentos funcionais em sua cadeia. Dessa maneira, as modificações químicas resultam na alteração de propriedades físico-químicas desejáveis, estendendo assim sua aplicação e ocasionando na melhoria de suas propriedades e desempenho. [5; 8; 49]

As principais reações de modificação empregadas para modificar o amido nativo são: a eterificação, esterificação, oxidação, acetilação e reticulação.[22] Entre estas, a reação de reticulação ou ligação cruzada (do inglês "*Crosslinking*"), tem sido bastante empregada como forma de produzir materiais de baixa sensibilidade à água e alta resistência mecânica. [3; 5; 8; 50]

Os amidos reticulados são amidos cuja modificação química dão origem a produtos com ligações cruzadas.[51] Na reticulação os grupos hidroxilas presentes nas cadeias de amidos adjacentes podem ser substituídos quimicamente por vários grupos funcionais, formando ligações cruzadas, resultando na formação de uma rede tridimensional com fortes ligações químicas. [13 15; 22; 49]

Os compostos normalmente empregados como reagentes de reticulação são, o glutaraldeído, a epicloridrina e o ácido bórico. [50] No entanto, alguns agentes de reticulação apresentam elevado custo, alta toxicidade, limitações de aplicações ou não promovem a obtenção de propriedades desejadas nos materiais reticulados. Como forma de contornar essas desvantagens, aditivos funcionais não tóxicos, como os ácidos policarboxílicos naturais tem

sido empregado como agente reticulantes, como por exemplo, o ácido cítrico, tartárico, maleato e polilático.[50; 49; 52]

O ácido cítrico (2-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxílico) é um ácido carboxílico, com fórmula química igual a $C_6H_8O_7$ e massa molar de 192,12 $g.mol^{-1}$, está presente em frutas cítricas, como a laranja e o limão, como o principal ácido orgânico. [49] Sua utilização como agente de reticulação apresenta vantagens relacionadas ao sua atoxicidade, segurança nutricional e seu baixo custo em relação a outros compostos normalmente utilizados para a reticulação do amido. [49;51]

Devido a sua estrutura, constituída por três grupos carboxila, o ácido cítrico é capaz de reagir com os grupos hidroxila do amido formando ligações intermoleculares covalentes di-éster, formando o amido reticulado, por meio de um mecanismo de reação denominado esterificação de Fischer.[53; 54]. A representação da estrutura do amido reticulado com ácido cítrico está evidenciada na Figura 9.

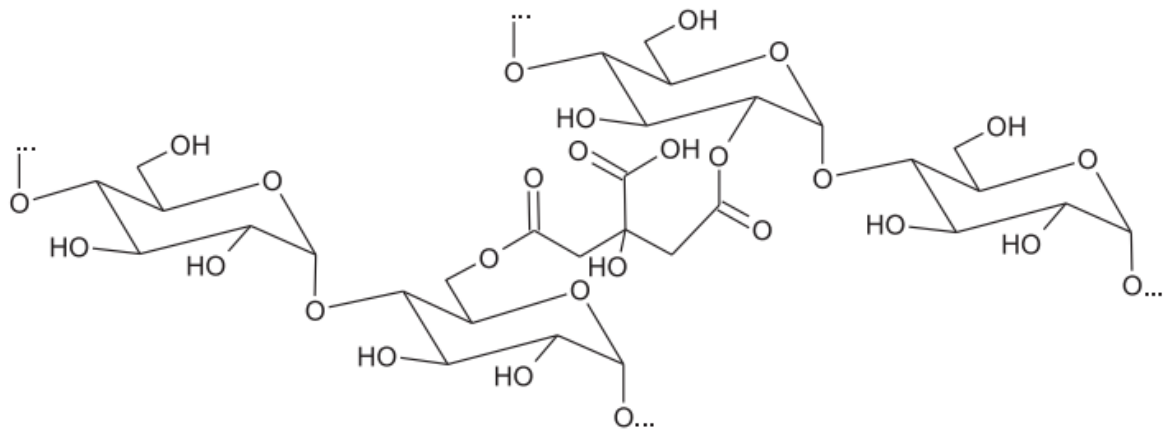


Figura 9. Representação do amido reticulado com ácido cítrico. (OLSSON, E. et al., 2013 [53])

De acordo com *Reddy e Yang* (2010) [51], o processo de reticulação do amido, utilizando ácidos carboxílicos como agentes de reticulação, pode ser explicado de acordo com o mecanismo proposto para a reticulação da celulose com poli(ácidos carboxílicos). Conforme observaram em outros estudos, a reticulação da celulose ocorre por meio de reações entre os grupos hidroxilas da celulose com poli(ácidos carboxílicos). Sendo assim, como a cadeia de amido também é composta por grandes quantidades de grupos hidroxilas, espera-se que o amido também seja reticulado com estes compostos.

O possível esquema da reticulação do amido com ácido cítrico, está representado na Figura 10.

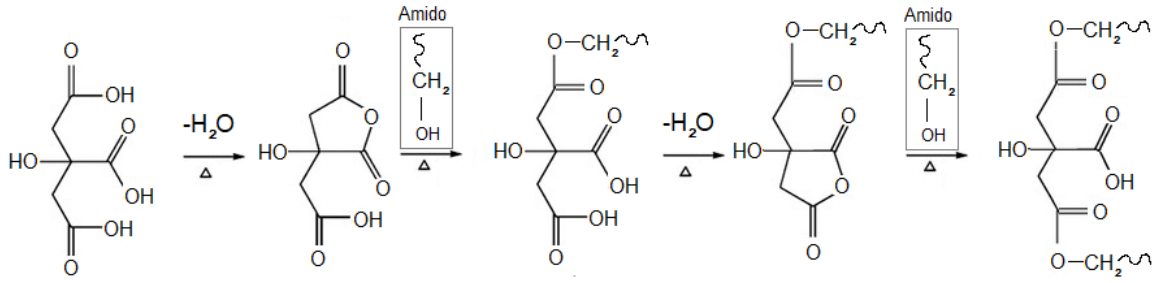


Figura 10. Mecanismo proposto da reticulação do amido com ácido cítrico (Adaptado de KAHAR; ISMAIL;OTHMAN, 2012 5).

No mecanismo de reação para a reticulação do amido (Figura 10), esterificação de Fischer, ocorre entre os grupos ácido carboxílico do ácido cítrico e os grupos hidroxilas do amido ocorrendo duas vezes com a mesma molécula de ácido cítrico. [53] Durante o aquecimento, o ácido cítrico é desidratado, formando o anidrido cítrico, que reage com o amido para formar um derivado de amido-citrato. O aquecimento adicional do meio, resulta novamente na desidratação do ácido, formando um novo anidrido. Este pode reagir com o amido, formando ligações cruzadas entre o ácido e outras cadeias de amido, formando o amido reticulado [5; 49; 53; 55; 56]

O uso da extrusão reativa tem sido uma das técnicas empregadas para promover as reações de reticulação, possibilitando a combinação de vários processos químicos em um processo contínuo sem o uso de solventes. Além disso, possibilita o controle do tempo de residência, e a adição de reagentes e aditivos, como auxiliares de processamento no decorrer do método. [15; 49]

3.3 *Poli(butileno-adipato- co-tereftalato)*

3.3.1 Breve histórico / Características

Estima-se que a introdução dos polímeros biodegradável ocorreu por volta do ano de 1980 e desde então a sua comercialização vem crescendo. Eles podem ser obtidos por diferentes rotas, tendo como origem matéria prima natural ou sintética.[4; 57] O desenvolvimento de polímeros biodegradáveis sintéticos tem ganhado grande dimensão, atualmente, entre os diversos tipos de polímeros biodegradáveis o poli(butileno-adipato-co-tereftalato)- (PBAT) é um dos materiais com maior potencial de aplicação. [4; 58] Este polímero está no mercado a mais de duas décadas pela BASF com nome comercial de ecoflex ®. [2; 59] O PBAT é sintetizado

pela reação de policondesação entre o 1,4-butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico. Esta síntese exige um longo tempo de reação, elevada temperatura de 190 °C, condições necessárias para favorecer as reações de condensação e proporcionar a remoção da água. [4; 58;60] Na Figura 11 está representada a estrutura química do PBAT, um copoliéster alifático-aromático, constituído por duas unidades monoméricas.

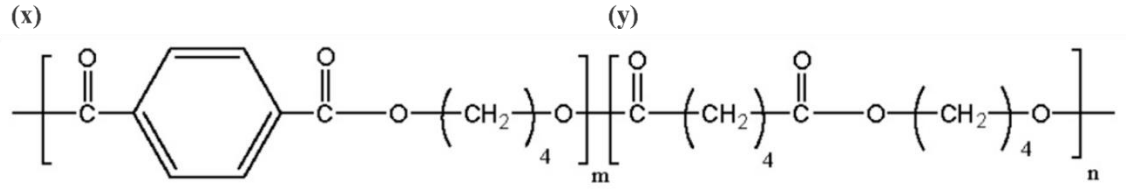


Figura 11. Representação esquemática da estrutura química do PBAT.

O PBAT pode ser descrito por unidades monoméricas, uma aromática (x) constituída pelo butileno tereftalato e outra alifática (y) formada pelo adipato de butileno. A presença destas duas unidades proporciona a este polímero uma eficiente biodegradabilidade e boas propriedades mecânicas.[17] Sua biodegrabilidade pode estar relacionada com a unidade alifática presente na cadeia do polímero, já as boas propriedades mecânicas podem ser relacionadas com a unidade aromática. [17]

Em estudo realizado por *Lee et. al.*(1999) [61], as propriedades de vários copoliésteres alifáticos/aromáticos sintetizados por meio da policondensação de ácido succínico, dimetil tereftalato e 1,4-butandiol, produzidos com diferentes proporções de poli(adipato de butileno)-PBA e poli (butileno tereftalato)- PBT) foram avaliadas. O teor das unidades de PBT contribuem para o aumento do alongamento na ruptura, melhorando as propriedades mecânicas dos copoliésteres. No entanto, elevados teores destas unidades podem proporcionar biodegradabilidade limitada. A composição química dos copoliésteres tem grande influência nas características do material e sua biodegradabilidade, porém, suas propriedades podem ser controladas alterando a composição das duas unidades monoméricas presentes.

Em *Herrera et. al.* (2002)[62], avaliaram as propriedades de biodegradabilidade de copoliésteres de PBAT, com composição de poli(adipato de butileno)-PBA e poli (butileno tereftalato)- PBT variando entre 60/40 e 40/60. De acordo com os resultados, verificaram que a degradabilidade dos copoliésteres dependem fortemente do teor de PBT. Além disso, o módulo de Young aumenta em relação ao teor em unidades de tereftalato, enquanto o alongamento na ruptura diminuiu.

O PBAT contém boas propriedades mecânicas como, uma resistência à tração de 21 MPa, um alongamento na ruptura de 670%, resistência à flexão de 7,5 MPa e o um módulo de flexão de 126 MPa. É um plástico flexível com temperatura de fusão de 115-125 °C e um índice de fluidez a 190 °C (2,16 kg) em torno de 4, o que o torna muito adequado para aplicação de filme soprado e extrusão.[58; 63]

A biodegradação do PBAT é influenciada pela sua estrutura química e condições ambientais em que o polímero se encontra. Esse processo, pode ocorrer principalmente de duas formas, através da ação enzimática de microrganismos, como bactérias, fungos e algas, em conjunto ou não com as reações de degradação não enzimática, como a hidrólise química e a degradação térmica. [4; 64]

Por ser um polímero 100% biodegradável com propriedades mecânicas que podem ser comparadas com filmes de polietileno de baixa densidade (LDPE) o PBAT é um polímero muito promissor. Sendo aplicado em diversos campos industriais, como por exemplo, na fabricação de sacolas, talheres e mulch film. No entanto, o seu alto custo tem dificultado a aplicabilidade como uma alternativa para minimizar os custos e manter a biodegradabilidade dos produtos finais é sua aplicação no desenvolvimento de blendas e compósitos. [58; 63]

3.3.2 Blendas (PBAT/TPS)

Visando a importância do desenvolvimento de materiais sustentáveis, evitando a geração de resíduos plásticos em detrimento da conservação do meio ambiente, uma alternativa viável é a utilização de polímeros biodegradáveis na elaboração de blendas poliméricas. Além do mais, é grande a demanda para o desenvolvimento de novos materiais com características específicas. Esses fatores proporcionaram o crescimento de estudos relacionado a elaboração de blendas com polímeros biodegradáveis.

As blendas poliméricas são sistemas originados da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros diferentes, em que, pode ou não existir interação química entre eles. O objetivo da preparação das blendas é adquirir um novo material com propriedades diversificadas dos que o originaram, visando a obtenção de novas características, melhores propriedades ou requisitos desejados que em geral os polímeros separadamente não apresentariam. Como por exemplo, maiores resistência mecânica, resistência ao impacto, estabilidade térmica, resistência a intempéries, melhores processabilidade, biodegradabilidade, redução de custos, entre outras. [57; 65]

As blendas consistem em uma alternativa para a obtenção de materiais poliméricos, combinando ou inserindo novas propriedades sem a necessidade de investir no

desenvolvimento de novos monômeros, copolímeros ou metodologia de polimerização. Sendo uma alternativa mais econômica para a obtenção de novos materiais com desempenho modificado. [65]

As blendas poliméricas podem ser classificadas de acordo com sua miscibilidade, em outros termos, conforme a capacidade dos seus componentes se misturarem em nível molecular. Conforme o número de fases dentro das misturas as blendas podem ser classificadas em sistemas miscíveis, parcialmente miscíveis ou imiscíveis. O grau de miscibilidade dos componentes da mistura pode ser analisado pela temperatura de transição vítrea (Tg) do material. [3; 65] Nos sistemas miscíveis, a blendas poliméricas contêm apenas uma fase em sua estrutura consistindo em uma mistura unifásica a qual apresenta compatibilidade total entre os seus componentes, contendo apenas um valor de Tg, em torno dos valores das Tg's dos polímeros individuais. Já nos sistemas imiscíveis, as misturas consistem em mais de uma fase, relacionadas ao número de seus componentes, apresentando uma morfologia com separação de fase contendo pouca interação e adesão entre seus componentes e apresenta dois valores de Tg muito próximos ao dos polímeros puros. [3; 65; 66]

No caso das blendas imiscíveis é possível avaliar o grau de interação entre seus componentes pela compatibilidade. Assim, em uma mistura polimérica, os constituintes podem interagir entre si em nível molecular formando um sistema miscível, o qual é constituído em uma única fase ou interagir somente nas interfaces formando um sistema imiscível, composto por mais de uma fase. [57.] Quando a afinidade química é muito pequena, a miscibilidade poder ser melhorada pela adição de um terceiro componente de ação compatibilizante. [65]

Estudos relacionados às blendas de polímeros biodegradáveis com TPS são de interesse uma vez que podem resultar em redução de custos. Porém há baixa compatibilidade entre o amido e poliésteres biodegradáveis sintéticos, devido a diferença de hidrofobicidade. [15] Para contornar essa situação, a adição de ácido cítrico, como agente reticulante, tem sido empregada para promover reações de reticulação nos grupos hidroxila do amido, melhorando assim a compatibilidade e o desempenho das blendas entre PBAT/TPS. [3; 15; 17; 58; 67]

Logo, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas em blendas de TPS com PBAT compatibilizadas com ácido cítrico, em *Olivato, et. al.* (2012)[15] foram elaborados filmes de amido/PBAT por meio de extrusão reativa utilizando anidrido maléico e ácido cítrico como compatibilizantes. Neste estudo, variaram-se as concentrações dos compatibilizantes e avaliaram as propriedades mecânicas, estruturais, ópticas e de barreira dos filmes elaborados.

Observaram que, a adição de compatibilizante permitiram que as formulações superassem à incompatibilidade entre TPS/PBAT, sendo que, uma proporção maior que 1,5 % em peso resulta em materiais mais opacos com maior resistência à tração. Além disso, a inclusão dos compatibilizantes proporcionou a obtenção de filmes com melhores propriedades ópticas e de barreira. Porém, na mesma concentração, o ácido cítrico apresentou maior eficiência como agente de reticulação, proporcionando uma melhor resistência aos materiais que os produzidos com anidrido maléico.

Em *Garcia, et, al.* (2011)[68], filmes de amido/PBAT foram produzidos com concentrações de ácido cítrico variando-se entre 2,5-4,5% m/m. A adição do ácido cítrico proporciona maior resistência ao vapor de água e menor flexibilidade. Menores valores de alongamento à ruptura e a diminuição da resistência do filme ocorreram com o aumento da concentração de ácido. No entanto, a concentração de ácido cítrico pode ser definida de acordo com as características de aplicação do material. Além disso, em outro estudo realizado por *Garcia, et. al.* (2014)[69] avaliaram o efeito da adição de hipofosfato de sódio, como catalisador, na elaboração de filmes de amido/PBAT plastificados com glicerol contendo ácido cítrico com e sem hipofosfito de sódio produzidos por extrusão. A presença de catalisador proporcionou a melhora de algumas propriedades como, por exemplo, a formação de estruturas mais homogêneas com maior brilho e melhor qualidade. Além disso, o catalisador intensificou o efeito do ácido cítrico melhorando as propriedades mecânicas dos filmes, apresentando uma aumentou na resistência à tração e módulos de Young.

Em *Seligra, et. al.* (2016)[67], avaliaram a influência das nanopartículas de amido pela elaboração de blendas de TPS/PBAT compatibilizadas com. ácido cítrico e esteárico, sem e com 0,6 % em peso de nanopartículas. A presença de nanopartículas modificou as interações entre os diferentes componentes do compósito, melhorando a compatibilidade do amido com o PBAT devido ao maior grau de gelatinização do amido durante a extrusão reativa. Além disso, modificaram a estrutura do segmento rígido PBAT (BT), sendo possível observar uma mudança de T_m. E a incorporação de nanopartículas também proporcionou um efeito de reforço na matriz e a melhoria da taxa de biodegradabilidade das blendas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 *Materiais*

Para a obtenção do amido termoplástico reticulado e das blendas, utilizou-se: Fécula de batata doce (Figura 12-a), Fécula de mandioca (Figura 12-b), de origem comercial, poli (butileno-adipato-co-tereftalato)–PBAT da Basf, nome comercial PBAT Ecoflex C 1200 (Figura 12-c), Glicerina P.A. com teor ≥ 99,7% da Neon, Ácido cítrico anidro P.A da Anidrol.

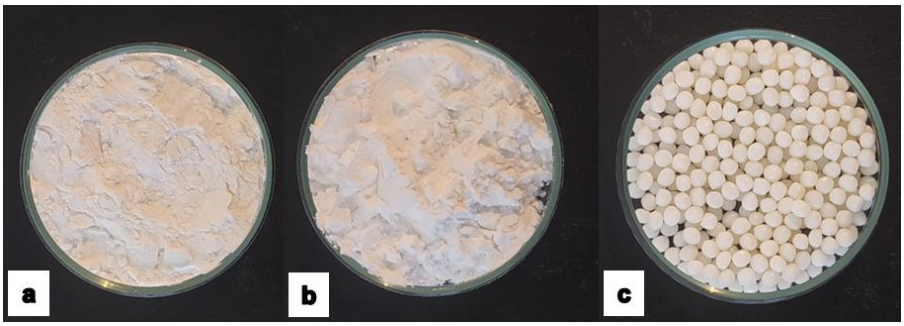


Figura 12. Fotografia dos materiais: (a) Fécula de batata doce; (b) Fécula de mandioca; (c) Pellet de PBAT.

4.2 *Preparação amido termoplástico-TPS e amido termoplástico reticulado-TPSR*

O processo de elaboração do amido termoplástico (TPS) e do amido termoplástico reticulado (TPSR) foi realizado em três etapas, são elas:

1°) Pré-secagem: Secagem das féculas de batata doce, e mandioca, por duas horas, e a pré-secagem da glicerina e do ácido cítrico, por uma hora, ambos a uma temperatura de 100 °C, em uma estufa de secagem da marca SOLAB, modelo SL-100.

2°) Mistura: Na elaboração do TPS o amido foi misturado, manualmente, com 30% m/m de glicerina, até a obtenção de um pó homogêneo. Já para a elaboração do TPSR, acrescentou-se ao amido, 30% m/m de glicerina e 2% m/m de ácido cítrico, homogeneizou-se a mistura, manualmente, até a obtenção de um pó homogêneo.

3°) Processamento: processou-se as misturas em uma extrusora monorrosca da Thermo Scientific, modelo Haake PolyLab QC, com quatro zonas de aquecimento. Os seguintes parâmetros foram utilizados: velocidade de rotação da rosca de 25 rpm, o perfil de temperatura das zonas de aquecimento foi ajustado em 120ºC nas zonas 1, 2 e 3 e em 125ºC na zona 4 (zona de saída ou matriz). Por fim, após o processamento, os materiais foram peletizados, utilizando-se um pelletizador de laboratório da marca Axplástico.

4.3 *Preparação das blendas TPSR/PBAT*

As blendas TPSR/PBAT nas proporções de PBAT de 10, 20, 30 e 40% m/m foram preparadas a partir da adição de 68% em massa de amido, 30% m/m de glicerina, 2% m/m de ácido cítrico. A mistura foi homogeneizada manualmente. Em seguida, realizou-se a incorporação da metade da proporção de PBAT da mistura final. Por exemplo, para a elaboração da blenda entre TPSR e 10% de PBAT, acrescentou-se 5% de PBAT na mistura de amido, glicerina e ácido cítrico.

Em seguida, processou-se as misturas em uma extrusora monorrosca da Thermo Scientific, modelo Haake PolyLab QC, com quatro zonas de aquecimento. Os seguintes parâmetros foram utilizados: velocidade de rotação da rosca de 25rpm, o perfil de temperatura das zonas de aquecimento foi ajustado em 123ºC nas zonas 1, 2 e 3 e de 125ºC na zona 4 (zona de saída ou matriz). Após o processamento, peletizou-se os materiais em um Pelletizador.

Por fim, realizou-se uma segunda extrusão com os pellets obtidos na etapa anterior e a metade restante de PBAT, utilizando-se os mesmos parâmetros de extrusão da etapa anteriormente. As blendas obtidas nas proporções de 10, 20, 30 e 40% m/m de PBAT foram peletizadas.

Para uma melhor identificação dos materiais, as blendas foram rotuladas como TPSR-*X/n*PBAT, onde X identifica à fonte de amido utilizada, sendo a letra B referente à fécula de batata doce, M a fécula de mandioca e o número refere-se ao percentual de PBAT presente na blenda. Desse modo, foram produzidas ao todo oito blendas, além do TPS puro (TPS-B e TPS-M), e do TPS reticulado (TPSR-B e TPSR-M). As nomenclaturas utilizadas para as blendas estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3. Co-relação entre a nomenclatura e teores de PBAT nas blendas TPSR/PBAT.

Nome do material	PBAT (% m/m)
TPSR -B/10PBAT	10
TPSR -B/20PBAT	20
TPSR -B/30PBAT	30
TPSR -B/40PBAT	40
TPSR -M/10PBAT	10
TPSR -M/20PBAT	20
TPSR -M/30PBAT	30
TPSR -M/40PBAT	40

5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS

As seguintes caracterizações foram realizadas: Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-vis), Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), Análise termogravimétrica (TGA), Difração de raio-X (DRX), Microscopia ótica (MO), Ângulo de contato e Ensaio de tração.

5.1 *Microscopia Eletrônica de Varredura*

A análise morfológica das féculas de mandioca, e de batata doce foi realizada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Tescan, modelo Vega 3. Como não são materiais condutores, as féculas foram submetidas ao processo de recobrimento com a deposição carbono. As imagens foram obtidas no MEV, utilizando um detector de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE), a voltagem de 20 kV. A análise foi realizada para avaliar a forma e o tamanho dos grânulos de amido das féculas de mandioca e batata doce. O tamanho foi determinado a partir da medição do diâmetro de 100 grânulos de cada fonte de amido.

5.2 *Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível*

A determinação da razão do teor de Amilose: Amilopectina (Am:Ap) foi realizada por Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-vis), a partir de uma Análise de absorbância colorimétrica baseada na metodologia de *Wuttisela et al* (2008).[70]

5.2.1 Preparo padrão

A partir dos padrões Hylon VII (70%Am: 30%Ap) e Waxy (1%Am: 99 %Ap), foram produzidas misturas nas proporções Am:Ap iguais a 05Am:95Ap; 10Am:90Ap; 15Am:85Ap; 25Am:75Ap; 35Am:65Ap e 40Am:60Ap.

Preparou-se os padrões e as amostras conforme descrito em *Wuttisela et al*, (2008).[70] Em resumo, para o preparo das soluções padrão, dissolveu-se 0,10 g de amido em 1,00 mL de Etanol 95% v/v, e 9,00 mL de uma solução de hidróxido de sódio 2 $mol.L^{-1}$, a mistura foi colocada sob agitação magnética a uma temperatura de 95°C, utilizando um agitador magnético com aquecimento (IKA plate, RCT Digital). Após a completa dissolução do amido, a solução foi diluída em um balão volumétrico de 100,00 mL com água deionizada. Em seguida, transferiu-se uma alíquota de 5,00 mL da solução de amido para um balão volumétrico de 100,00 mL, adicionou-se 2,00 mL de uma solução aquosa de Ácido Acético 1 $mol.\ L^{-1}$, 2,00 mL de uma solução reagente de Iodo e completou-se com água deionizada (O

reagente de Iodo foi preparado dissolvendo 0,10 g de Iodo e 1,00 g de Iodeto de potássio com água deionizada em um balão volumétrico de 50,00 mL.

Repetiu-se o procedimento para cada mistura de padrões e para as amostras (fécula de mandioca e fécula de batata doce).

5.2.2 Curva de calibração

Realizou-se a leitura do padrão de amilose (40 %) efetuando uma varredura na faixa de 400 a 800 nm, utilizando um espectrofotômetro UV-Visível da BEL, modelo UV-M51, e determinou-se o comprimento de onda para absorção máxima. Em seguida, realizou-se a leitura de absorção de todos os padrões e amostras no comprimento de onda estipulado.

5.3 *Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho*

Realizaram-se as medidas de Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) utilizando-se um Espectrofotômetro IRPrestige–21, Shimadzu. As análises das blendas, do TPS, do TPSR, e das matérias primas foram efetuadas sob as seguintes condições: 30 varreduras na faixa de entre 4000 a 400 cm^{-1}.

5.4 *Análise Termogravimétrica*

As análises termogravimétricas (TGA) das Féculas, do PBAT e dos materiais obtidos foram realizadas em um equipamento analisador térmico DTG-60H da marca Shimadzu. Aproximadamente 10,00 mg de cada amostra foram submetidos a um aquecimento da temperatura ambiente até 600°C, com taxa de aquecimento de 10°C.min^{-1}, sob atmosfera de nitrogênio. A partir das curvas de TG obtidas, analisou-se a temperatura na qual ocorre a degradação térmica do material e sua estabilidade térmica.

5.5 *Difração de raios-X (DRX)*

O ensaio de difração de raios-X foi realizado em um Difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-7000. A análise da cristalinidade das amostras pela técnica de DRX foi realizada no intervalo do ângulo de Bragg (2Θ) de 5º a 40º com passo de 0,02º. Avaliou-se a influência dos teores do PBAT e das diferentes fontes de amido no tipo de cristal e na cristalinidade do amido nas amostras.

5.6 *Microscopia Óptica*

As análises de microscopia óptica (MO) foram realizadas utilizando um Microscópio Óptico da Labomed, modelo CXRIII, acoplado a uma câmera de microscópio da marca Hayear, modelo HY-500B, utilizando o software S-EYE (Versão: EYE- 1.4.7.621). Foram

ensaiados filamentos cortados no sentido transversal do filamento, conforme esquema representativo da Figura 13. A análise morfológica das féculas, TPS, TPSR e das blendas TPSR/PBAT foi realizada por meio da fotografia das superfícies dos filamentos secos.

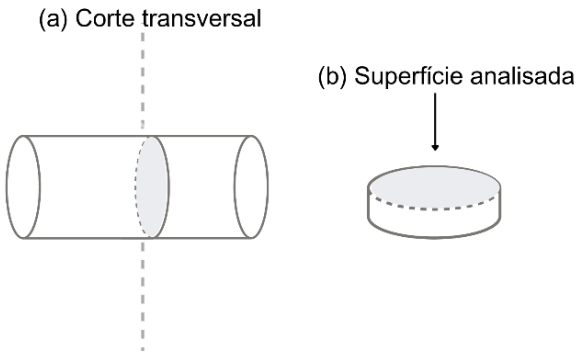


Figura 13. Esquema representativo do corte transversal dos filamentos

Realizou-se o acompanhamento do comportamento das blendas de TPSR-B/40PBAT e TPSR-M/40PBAT em imersão no solvente, com o intuito de avaliar a presença de PBAT na superfície. A análise foi realizada por meio do acompanhamento das alterações superficiais nos materiais quando imersos em clorofórmio durante 10 min, foram feitas as fotografias das superfícies antes e após a imersão.

5.7 *Ângulo de contato*

5.7.1 Teste de hidrofilicidade

Testes de ângulo de contato com água foram aplicados para caracterizar a hidrofilidade/hidrofobicidade dos materiais elaborados. No teste de hidrofilicidade, foram realizadas três medições do ângulo de contato (θ) dos materiais desenvolvidos. Utilizando uma micropipeta, uma gota contendo 10 µL de água destilada foi colocada na superfície dos filmes de cada amostra em uma posição pré-determinada. Todo o procedimento foi registrado utilizando um microscópio digital, a uma temperatura ambiente de 25°C. As medidas do ângulo de contato foram obtidas usando o ângulo formado entre o plano tangente à gota e o plano da superfície da amostra utilizando o programa Image J. O ângulo de contato (θ) foi obtido a partir de pelo menos duas medições de três gotas depositadas em cada filme. Em seguida, foi calculada a média aritmética das medidas, assim como o desvio-padrão.

5.7.2 Intumescimento

O intumescimento ou inchamento do material polimérico foi realizado com um filamento de 2,00 cm de cada amostra. Os filamentos foram submetidos à secagem em estufa, a 100 ^{o}C, por 30 minutos. Em seguida, realizou-se a pesagem, em balança analítica e os mesmos foram submersos em 10 mL de água destilada contida num béquer, à temperatura ambiente de 25 ^{o}C, durante 30 minutos e 60 minutos. Os filamentos foram fotografados antes de entrar em contato com a água com um microscópio digital. Após o período de ensaio, a amostra foi cuidadosamente removida do béquer, superficialmente seca rolando o material sobre uma toalha de papel, e em seguida, foi pesada novamente e fotografada. Os cálculos do intumescimento foram realizados com base na variação de massa dos filamentos, utilizando a Equação (1) a seguir.

$$\mathrm{I} = \frac{W_1 - W_2}{W_2} X\ 100\%$$

Equação 1- Cálculos intumescimento

W1: massa do filamento úmido

W2: massa filamento seco após intumescimento

5.8 *Ensaio de tração*

Os corpos de prova das blendas de amido termoplástico, foram obtidos através do processo de moldagem por prensagem à quente. Após o processamento os materiais foram pelletizados e colocado na cavidade de um molde retangular metálico, cujas dimensões compreende 150 mm de comprimento, 100 mm de largura e 1 mm de espessura. Os pellets foram distribuídos uniformemente no molde, de modo a garantir o preenchimento total na cavidade do molde. Em seguida, o molde juntamente com o material foi colocado em uma prensa térmica hidráulico Solab, modelo SL 11, pré-aquecida a uma temperatura de 115 °C, sem carga de compressão, durante 1 min. O molde foi submetido, a seguinte sequência de prensagem: carga de compressão de 1 tonelada por 1 minutos; 2 toneladas por 1 minutos; 3 toneladas por 1 minutos e 3 toneladas por 5 minutos. Posteriormente, retirou-se o molde da prensa e aguardou-se 45 minutos de resfriamento em temperatura ambiente para a retirada do filme do molde.

Os materiais foram submetidos ao ensaio de tração, efetuados na máquina universal de ensaios Instron, modelo EMIC 23-20, operado em temperatura ambiente (~ 24°C), utilizando-se garras para tração em uma velocidade de ensaio de 50 mm.min^{-1}. O ensaio foi conduzido à temperatura ambiente e os resultados foram obtidos a partir de uma média de 6 corpos de prova ensaiados, para cada composição dos materiais.

6 RESUTADOS E DISCUSSÕES

6.1 *Caracterização dos materiais de partida*

Foram realizadas avaliações das propriedades morfológicas, térmicas e estruturais, dos materiais de partida, com foco nas fontes de amido utilizadas neste trabalho, mandioca e batata doce. Nas imagens de MEV da Figura 14, foi possível observar características específicas das duas fontes, como o tamanho e a forma de seus grânulos.

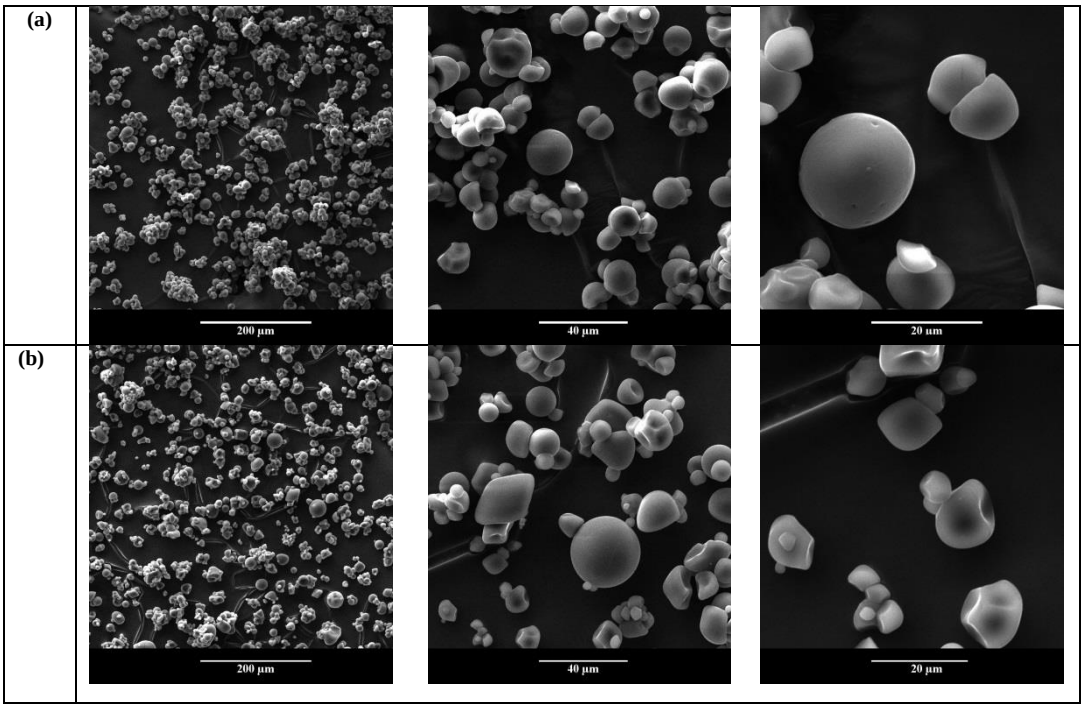


Figura 14. Imagens obtidas por MEV da Fécula: (a) de mandioca e: (b) de batata doce.

De maneira geral, diferentes fontes de amido apresentam tipos de grânulos com características específicas quando visualizados microscopicamente. No amido de mandioca (Figura 14-a), os grânulos apresentam formatos arredondados e irregulares e se encontram menos dispersos, quando comparados aos amidos de batata doce, com uma ou várias faces agrupadas. Já no amido de batata doce (Figura 14-b), observaram-se grânulos com formatos irregulares, esféricos e poliédricos, que se encontram dispersos.

O diâmetro médio e a distribuição de tamanho dos grânulos de amido foram avaliados com o auxílio do programa *ImageJ*. Na Figura 15, está representada o gráfico de distribuição de tamanho obtido para as duas féculas avaliadas. O tamanho dos grânulos do amido de batata doce variou entre 6-30 µm e para o amido de mandioca entre 7-21 µm.

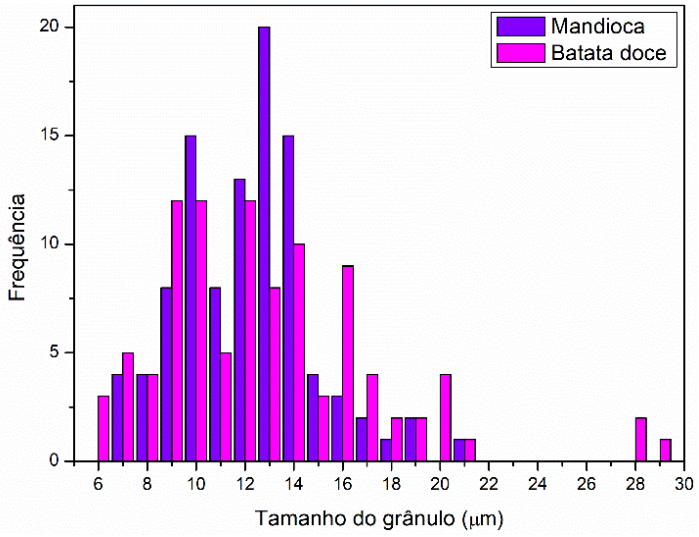


Figura 15. Curva de distribuição: tamanho dos grânulos.

Além disso, os resultados obtidos pela Microscopia ótica (Apêndice A) que mostraram tamanhos dos grânulos entre 7 a 28 μm e 5 a 15 μm, para amidos de batata doce e amido de mandioca, respectivamente. De acordo com a literatura, a variação do tamanho dos grânulos de amido de batata doce é de 5 a 25 μm e para o amido de mandioca é de 11 a 18 μm, valores que são concordantes com resultados apresentados nesse trabalho.[19;20.] Os tamanhos de grãos obtidos por MEV e MO, juntamente com os dados da literatura referenciada, indicaram intervalos mais estreitos de variação de tamanho para a mandioca, quando comparados à batata doce. Na Tabela 4 estão descritas as faixas de tamanho de partícula, a variação do diâmetro (∆ ∅) e média dos dois grãos de amido.

Tabela 4. Dados da variação do tamanho dos grânulos de amidos de mandioca e batata doce.

	BATATA DOCE			**MANDIOCA**		
	Faixa (μm)	**∆ ∅ (μm)**	**Média (μm)**	**Faixa (μm)**	**∆ ∅ (μm)**	**Média (μm)**
MEV	6-30	24	13	7-21	14	12
MO	7-28	21	18	5-15	10	10
Literatura [19;20].	5-25	20	-	11-18	7	-

As imagens obtidas por MO foram apresentadas para indicar a possibilidade de utilização dessa técnica para análises de rotina e pré-seleção de amostras. Há interesse nesse método de análise visto que o mesmo é de fácil acesso e de custo reduzido quando se comparado à MEV. Além disso, quando se trata de filmes de amido e outros polímeros biodegradáveis de origem natural, que são isolantes, há uma dificuldade de obtenção de imagens por MEV, mesmo aplicando revestimentos condutores, mais comumente deposição de uma fina camada de ouro ou fita de carbono. Os filmes apresentam fragilidade mecânica e, quando são submetidos ao feixe de elétrons, podem deformar-se e romper-se. Uma alternativa

para minimizar esse problema é a redução da voltagem aplicada na amostra, o que, por outro lado, reduz a qualidade da imagem obtida.

Outra importante propriedade a ser analisada nos grânulos de amido nativo é a relação de amilose: amilopectina. O teor de amilose e amilopectina presente no grânulo de amido pode variar de acordo com a fonte de amido. Foi utilizada a análise de absorbância colorimétrica (método de iodometria) para a determinação do teor de amilose. O comprimento de onda máximo (λ max) foi selecionado em concordância com os espectros de absorbância dos padrões obtidos dentro de um dado intervalo de 400-800 nm (Apêndice B) com máximo de absorção em 600 nm (λ max). Além disso, de acordo com *McGrance et al.* (1998)[71], esse comprimento de onda é o mais adequado para estimar o teor de amilose em amidos de diferentes fontes. Na Figura 16 está representada a curva de calibração para a determinação do teor de amilose obtida.

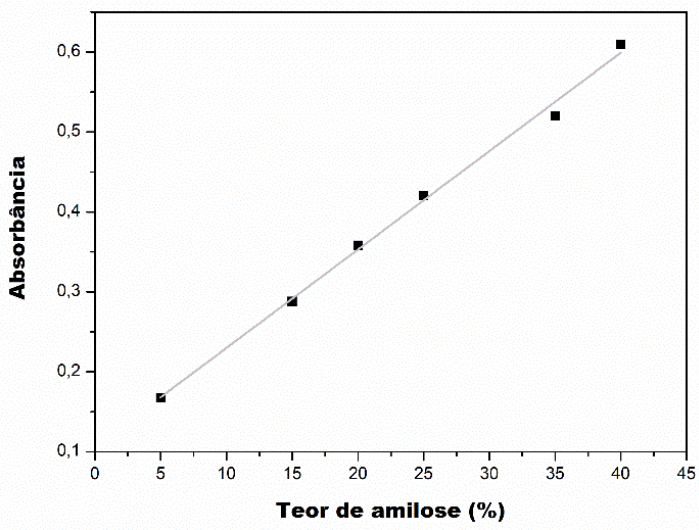


Figura 16. Curva de calibração do teor de Amilose.

Uma relação linear (y=0,01231x+0,10675) foi obtida entre a absorbância e teor de amilose para as misturas de padrões de amilose, com coeficiente de correlação igual a 0,99515. Desta forma, determinou-se o teor de amilose das féculas de mandioca e de batata doce utilizadas neste trabalho, conforme descrito na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados de absorbância e teor de amilose das amostras.

Amostras	Absorbância	Teor de Amilose (%)
Fécula mandioca	0,4233	25,71
Fécula batata doce	0,4950	31,54

As relações de amilose: amilopectina (Am:Ap) para as féculas de mandioca e batata doce são de 26:74 e de 31:69, respectivamente. De acordo com a literatura, no caso da mandioca, a relação amilose:amilopectina (Am:Ap) do amido da mesma fonte com origens diferentes pode variar entre 16–27 Am e de 73-84 Ap. Já para batata doce, a relação pode variar entre 19–31 Am e de 69-81 Ap para batata doce, conforme descrito na Tabela 6.

Tabela 6. Proporção de amilose: amilopectina presentes no amido de mandioca e batata doce

	MANDIOCA		**BATATA DOCE**		
Origem do amido	**Amilose (%)**	**Amilopectina (%)**	**Amilose (%)**	**Amilopectina (%)**	**Referência**
Índia	17,4 - 19,0	82,6 - 81,0	-	-	*Moorthy et. al. (2006)* [72]
Índia	27,0	73,0	-	-	*Maran et. al. (2013)* [73]
Bélgica	17,3	82,7	-	-	*Dries et. al. (2016)* [74]
Tailândia	16,4	83,6	-	-	*Eeerapoprasit; Prachayawarakorn,(2019)* [8]
Brasil	-	-	19,2	80,8	*Gonçalves et. al. (2009)* [75]
China	-	-	23,3-26,5	76,7- 73,5	*Zhu; Wang, (2014)* [13]
China	-	-	24,6-31,0	75,4 - 69,0	*Zhang et. al. (2018)* [76]
China	-	-	20,0-31,5	80,0 - 68,5	*Chen; Schols; Voragen, (2003)* [77]

Os materiais de partida foram analisados por FTIR, visto que é importante conhecer as bandas características, especialmente as que são denominadas como impressão digital. Dessa maneira, estão representados os espectros de FTIR (Figura 17) obtidos para a fécula de mandioca, fécula de batata doce, glicerina, ácido cítrico e PBAT.

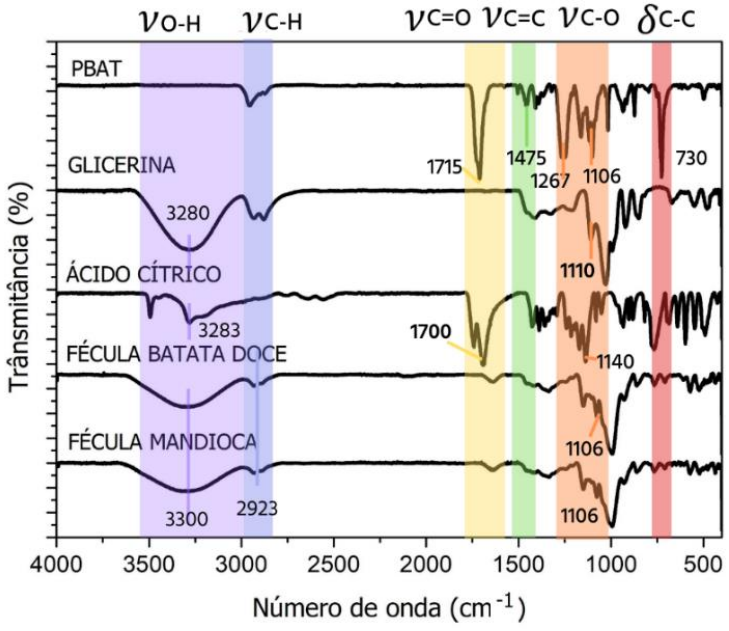


Figura 17. Espectros de absorção na região do infravermelho do: (a) PBAT, (b) Glicerina, (c) Ácido cítrico, (d) Fécula de batata doce, (e) Fécula de mandioca.

Como as féculas de batata doce e mandioca são compostas em sua maior parte por amido (amilose e amilopectina), obtêm-se espectros típicos de amido para ambas, conforme Figura 17-d e Figura 17-e. Os espectros apresentam uma banda larga na região de 3600 a 3000 cm^{-1}, centradas em torno de 3300 cm^{-1}, referente ao estiramento da ligação O-H do grupo hidroxila (νO-H). A banda apresenta-se alargada, devido ao grande número de grupos hidroxila (O-H) nas cadeias de amido.[78] Bandas de menor intensidade também foram observadas na região entre 3000 e 2800 cm^{-1}, centradas em torno de 2923 cm^{-1}, atribuídas à vibração de estiramento da ligação C-H (νC-H). As bandas na região de 1150 a 1070 cm^{-1} correspondem aos estiramentos C-O (νC-O), das ligações do grupo C-O-C das unidades de glicose do amido e compõem à impressão digital do amido. [9; 78; 79]

No espectro obtido para a glicerina (Figura 17-b), podem ser observadas bandas de absorção características da função álcool. Novamente, a banda larga na região de 3600 a 3000 cm^{-1}, centrada em 3280 cm^{-1}, relacionada ao estiramento da ligação O-H (νO-H) dos grupos hidroxila. As bandas de absorção na região de 1110 cm^{-1}, correspondem aos estiramentos da ligação C-O (νC-O).[78]

No espectro do ácido cítrico (Figura 17-c), podem ser verificadas bandas de absorção características da função ácido carboxílico. Observa-se uma banda de absorção de alta intensidade em 1700 cm^{-1}, relacionada à vibração de estiramento do grupo carbonila C=O (νC=O), e uma banda de absorção de intensidade média que ocorre na faixa de 1140 cm^{-1}, correspondente ao estiramento da ligação C-O (νC-O). Também é possível observar uma banda de absorção na região de 3400-3100 cm^{-1}, essa banda está centrada por volta de 3283 cm^{-1}, e corresponde ao estiramento da hidroxila O-H (νO-H) que encobre as bandas de estiramento C-H.[78]

No espectro de FTIR do pellet de PBAT (Figura 17-a), podem ser verificadas bandas de absorção de alta intensidade em 1715 cm^{-1}, referente ao estiramento do grupo carbonila C=O (νC=O), associados aos grupos conjugados com anéis aromáticos, como no caso do PBAT. [69] Em 1475 cm^{-1} tem-se a presença de bandas de absorção relacionadas ao estiramento das ligações C=C de anéis aromáticos (νC=C), presentes nas cadeias do PBAT. Também é possível observar a presença de duas bandas de absorção, uma mais forte e mais larga do que a outra, na faixa de 1300 a 1000 cm^{-1}, centradas em 1267 e 1106 cm^{-1}, que estão relacionadas ao estiramento da ligação C-O do grupo éster (νC-O). Em torno de 730 cm^{-1}, uma banda de absorção referente à deformação da ligação C-H fora do plano (δC-H) presente no anel. [78; 80]

A análise dos espectros de FTIR dos materiais de partida é fundamental para permitir a avaliação das alterações estruturais ocorridas após a reticulação do amido e a elaboração das blendas. Por meio dessa análise, é possível identificar possíveis mudanças estruturais dos materiais, por meio da identificação de novos grupos funcionais. Além disso, a localização das bandas em regiões pré-definidas facilita a comparação e a compreensão das alterações estruturais ocorridas durante o processo.

A Figura 18 contém os difratogramas de raios-X das féculas de batata doce, e de mandioca, com destaques para seus principais picos cristalinos. A partir dos resultados, é possível avaliar as fases cristalinas presentes nos grânulos de amido.

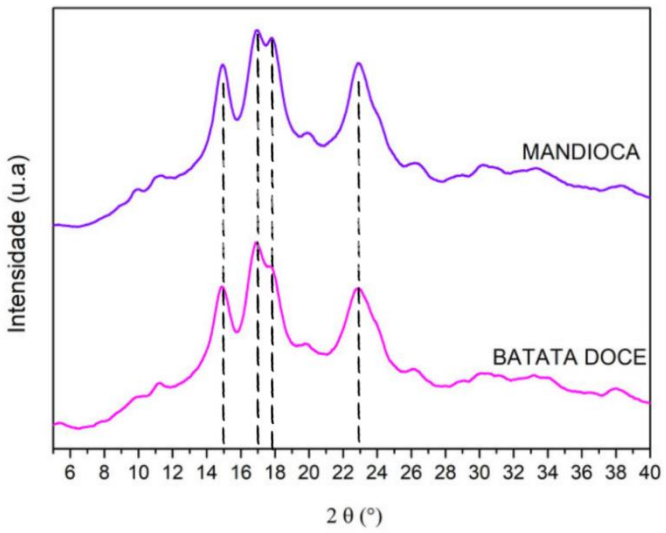


Figura 18. Difratogramas das féculas de mandioca e de batata doce.

Nos difratogramas foi possível observar que tanto a fécula de mandioca quanto a fécula de batata doce apresentam picos de difração nos ângulos de Bragg (2θ) por volta de 14°, um pico duplo entre 17-18° e um terceiro pico em 23°, indicando uma estrutura cristalina característica do tipo A.[81; 82] No entanto, esse resultado não era consistente com o padrão de cristalinidade esperado para amido de tubérculos, sendo classificado como tipo B.[83] Porém, estudos anteriores relataram padrão de cristalinidade do tipo A, em alguns tubérculos, como no amido de mandioca [82] e na batata doce[84]. As estruturas do tipo A possuem uma célula unitária monoclínica altamente condensada. As duplas hélices da amilopectina são empacotadas na forma de células unitárias, onde 12 resíduos de glicose de duas cadeias no sentido anti-horário protegem quatro moléculas de água entre as hélices, formando um empacotamento denso.[85; 86]

Os índices de cristalinidade calculados a partir dos difratogramas da fécula de mandioca e da fécula de batata doce foram de 27,75% e 23,93%, respectivamente. Esses

valores estão dentro da faixa esperada para o amido nativo, que normalmente apresenta de 15% a 45% de cristalinidade.[36.] Com esses resultados pode-se sugerir que a menor quantidade de amilopectina na fécula de batata doce pode favorecer uma menor organização das cadeias de amido em estruturas cristalinas. O maior índice de cristalinidade obtido para o amido de mandioca pode estar associado ao maior teor de amilopectina visto que a amilopectina contribui prioritariamente para a formação da região cristalina dos grânulos.

Em relação as propriedades térmicas dos materiais de partida, pôde-se observar nas curvas termogravimétricas (TGA) da fécula de mandioca e fécula de batata doce (Figura 19-a), a ocorrência de dois eventos térmicos principais. Na derivada da curva termogravimétrica (DTG) mostrada na Figura 19-b, as variações de massa presentes na TGA são evidenciadas pela presença de picos relativos à taxa de perda máxima de massa.

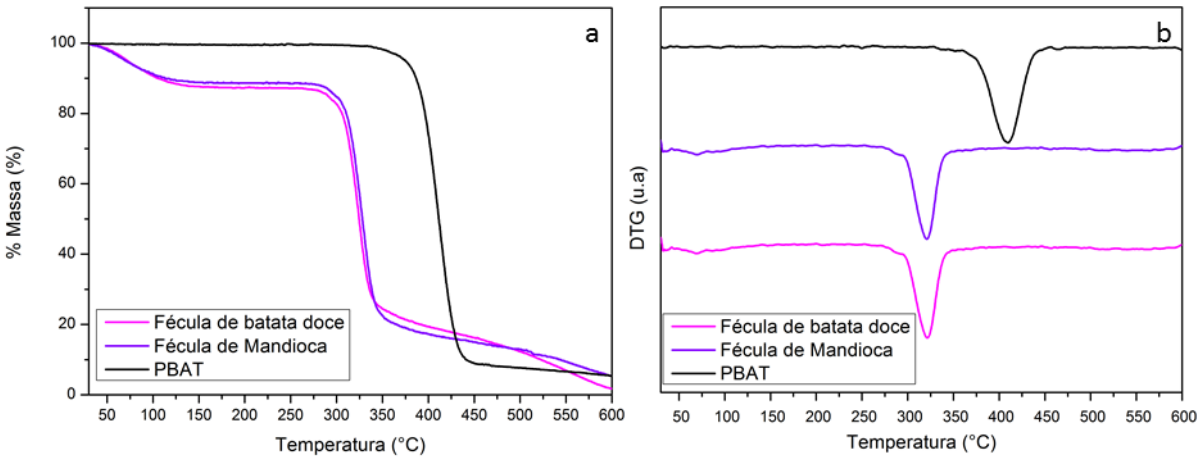


Figura 19. Curvas de TGA (a) e DTG (b) obtidas para: fécula de mandioca, fécula de batata doce, PBAT.

Analisando a curva TGA, observa-se que a primeira etapa apresenta uma perda de massa de 8% para FM e 10% para FD, ocorrendo em torno de 70 e 111°C, relacionada à evaporação da água. Em seguida, na segunda etapa, observa-se um estágio de decomposição em torno de 308 e 337 ºC, com uma perda de massa de 61% FD e 66% para FM, correspondente à decomposição térmica do amido. Na DTG são evidenciados picos relativos à taxa de perda máxima de massa, centrados em torno de 80ºC e 328ºC para FM, e em 72ºC e 326ºC para FD.

A curva TGA do PBAT demonstra um estágio de decomposição térmica em uma etapa, apresentando uma perda de massa de 89%, com taxa máxima de degradação em torno de 409 °C, semelhante ao obtido na literatura. [64;87] No Apêndice C, estão representadas as curvas TGA e DTG obtidas para o PBAT contendo glicerina (G) e ácido cítrico (AC) (PBAT-AC+G), processados nas mesmas condições que as blendas. Observa-se em ambas que o

PBAT-AC+G apresenta comportamento de degradação térmica semelhante ao PBAT puro. Isso sugere que a presença desses aditivos não causa alterações nas propriedades térmicas do PBAT. Na Tabela 7, estão representados os valores das variações de massa (Δm) obtidas para a fécula de mandioca, fécula de batata doce e PBAT.

Tabela 7. Parâmetros experimentais obtidos pela análise termogravimétrica (TGA).

Amostra	**T_{onset} (°C)**	**T_{endset} (°C)**	**Δm_1 (%)**	**T_{onset} (°C)**	**T_{endset} (°C)**	**Δm_2 (%)**
Fécula de mandioca	73	91	8	315	340	66
Fécula de batata doce	70	111	10	311	335	61
PBAT	394	429	89	-	-	-

Em conclusão, foi possível observar diferenças no tamanho e forma dos grânulos de amido das duas fontes. Também foi determinada a relação de amilose:amilopectina, sendo de 26:74 para a mandioca e 31:69 para a batata doce. A análise de FTIR permitiu identificar bandas características nos espectros dos materiais. A partir dos difratogramas de raios-X, verificou-se que ambas as fontes de amido possuem uma estrutura cristalina do tipo A. As análises térmicas por TGA revelaram etapas de perda de massa relacionadas à evaporação de água e à decomposição térmica do amido. Além disso, por meio da análise térmica, observou-se que a adição de ácido cítrico não alterou as propriedades térmicas do PBAT.

6.2 *Caracterização dos materiais preparados*

6.2.1 Caracterizações físicas e morfológicas das blendas TPSR/PBAT

Os materiais produzidos apresentaram diferenças físicas, tanto em termos de coloração quanto de flexibilidade, avaliadas visualmente e pelo tato, respectivamente. Durante o processamento, observou-se maior homogeneidade nos filamentos do material reticulado (TPSR), em comparação aos filamentos do TPS. Essa diferença pode estar relacionada à ocorrência das reações de reticulação.

O TPS apresentou uma coloração que variava de amarelada a esbranquiçada, conforme observado na Figura 20-a e Figura 20-c. Por outro lado, o TPSR apresentou uma coloração mais escura, com tonalidade amarelada tendendo para esverdeada (Figura 20-b; d).

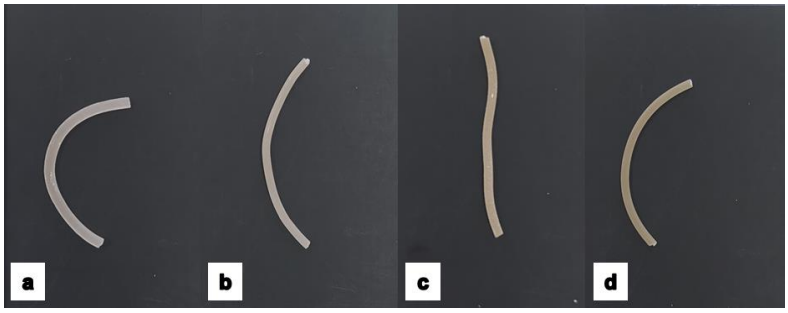


Figura 20. Fotografia dos materiais: (a)TPS-M, (b)TPSR -M, (c)TPS-B, (d)TPSR-B.

A análise morfológica da superfície dos filamentos de TPS e TPSR foi realizada por meio de microscopia óptica (MO). Na Figura 21 estão mostradas as imagens obtidas paras TPS e TPSR, produzidos com amido de mandioca e amido de batata doce.

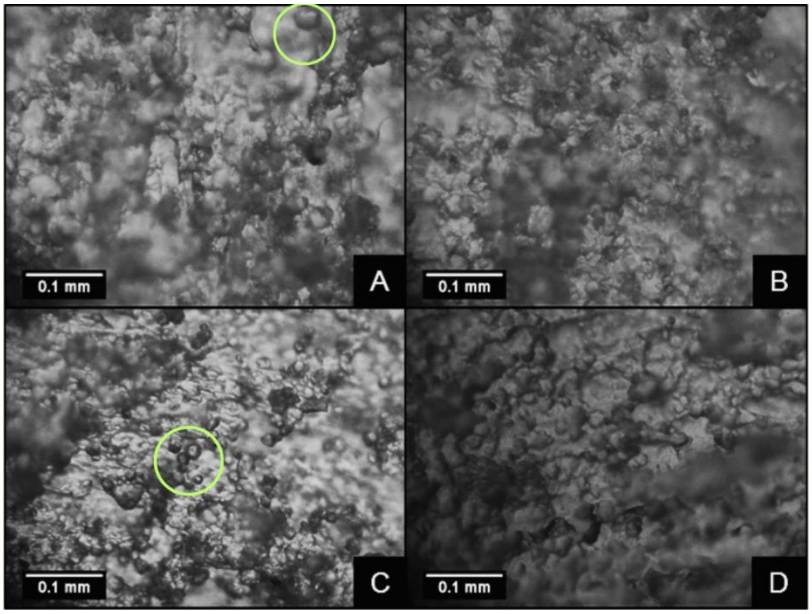


Figura 21. Imagens da superfície externa dos filamentos de (A) TPS-B;(B) TPSR-B; (C)TPS-M; (D) TPSR-M.

Considerando as imagens obtidas das superfícies dos filamentos de TPS-B, TPSR-B, TPS-M e TPSR-M, observou-se que todas elas apresentaram superfície rugosa. Provavelmente, trata-se de amido residual disperso na matriz de amido termoplástico (destacado em verde). Os grânulos apresentam aspectos semelhantes aos grãos de amido observado por MEV e MO. A presença desses grânulos de amido pode indicar um processo de gelatinização incompleta.

Nas imagens obtidas para o TPSR-B (Figura 21-B) e TPSR-M, (Figura 21-D), que contêm ácido cítrico em sua composição, não se observou a presença destes grânulos. A presença do ácido cítrico pode ter contribuído com o processo de gelatinização mais efetivo, que pode ser por efeito da reticulação.[67]

6.2.2 Caracterizações estruturais dos materiais elaborados

As blendas produzidas, bem como os TPS e TPSR, foram analisados por FTIR. As análises de FTIR foram realizadas com o intuito de verificar possíveis alterações na estrutura química dos TPS após processamento com o ácido cítrico. Uma vez ocorrida às reações de reticulação, verificou-se a identificação da presença de novos grupos funcionais relacionados à esterificação do amido.

Na Figura 22 estão representados os espectros obtidos na caracterização dos amidos não reticulados (TPS-B e TPS-M) e reticulados com ácido cítrico (TPSR-B e TPSR-M), além dos espectros das blendas TPSR/PBAT elaborados com amido de batata doce (esquerda), e com amido de mandioca (direita). A Tabela 8 apresenta as principais bandas presentes nestes polímeros e suas atribuições.

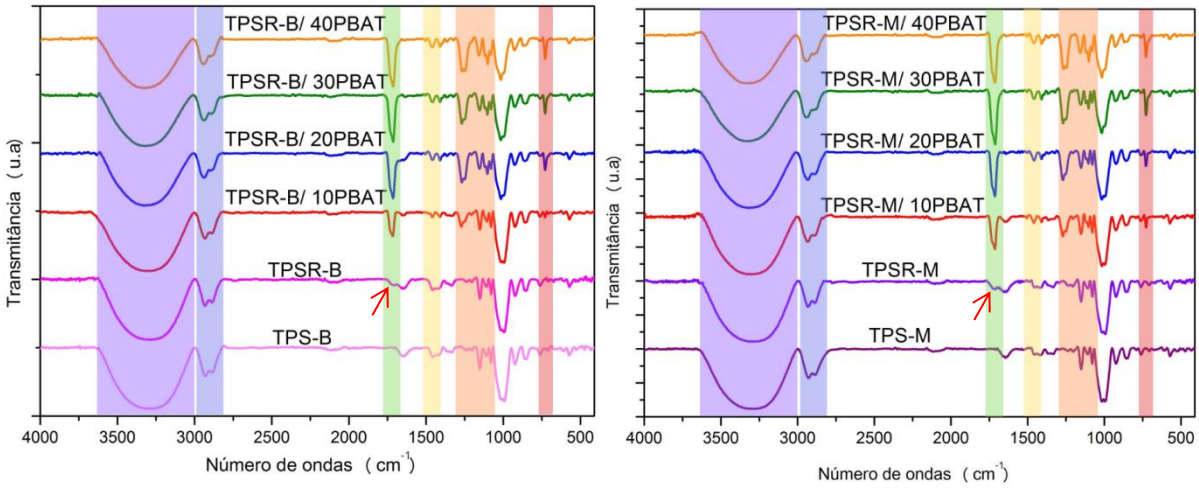


Figura 22. Espectros de absorção na região do Infravermelho TPS, TPSR e Blendas.

Tabela 8. Atribuições das principais bandas de absorção identificadas nos espectros de FTIR das blendas TPSR/PBAT.

Material	Número de onda (cm^{-1})	Tipo de vibração
TPS	3300 a 3000	Estiramento da ligação O-H do grupo hidroxila (νO-H)
	2923 cm^{-1}	Estiramento da ligação C-H (νC-H)
	1020	Estiramentos da ligação C-O (νC-O)
TPSR	3300-3060	Estiramento da ligação O-H do grupo hidroxila (νO-H)
	1720	Estiramento da ligação C=O (νC-O)
	1140	Estiramento da ligação C-O (νC-O)
TPSR/ XPBAT	3300-3060	Estiramento da ligação O-H do grupo hidroxila (νO-H)
	2923	Estiramento da ligação C-H (νC-H)
	1715	Estiramento da carbonila (νC=O)
	1475	Estiramento das ligações C=C do anel aromáticos (νC=C)
	1267 e 1106	Estiramento da ligação C-O do grupo Ester (νC-O)
	730	Deformação da ligação C-H fora do plano (δC-H)

Os espectros do TPS e TPSR apresentam semelhança entre si, exceto pela presença da banda em 1720 cm^{-1} nos materiais reticulados.[52] A banda de absorção na região de 1720 cm^{-1} (indicada por uma seta na Figura 22) é atribuída a vibrações dos grupos carboxila de éster, e pode ser uma evidência da reação de esterificação entre o amido e o ácido cítrico, indicando assim a ocorrência de reticulação. [49; 88]

No espectro de todas as blendas, a presença de bandas nessa mesma região também está associada principalmente à carboxila da ligação éster presente na estrutura do PBAT. É possível observar que ocorreu a sobreposição das bandas de carboxila e o aumento da sua intensidade relativa com o acréscimo do teor de PBAT. As bandas em 1475 cm^{-1} e 730 cm^{-1} identificadas nos espectros das blendas, associadas às vibrações de grupamentos do anel aromático, conforme mencionado anteriormente (Figura 17) para o PBAT, também tem sua intensidade aumentada com o aumento do teor de PBAT nas blendas.

As bandas visualizadas nos espectros de FTIR em 1100 cm^{-1} tem sua intensidade relativa reduzida com o aumento do teor de PBAT. De fato, essas bandas são as mais intensas identificadas nos espectros das féculas (Figura 17). Além disso, observa-se uma mudança no formato das referidas bandas para as blendas com teores maiores ou iguais a 20 % m/m de PBAT. Há uma inversão da intensidade relativa das bandas acopladas nessa região, visto que o PBAT apresenta uma banda com número de onda maior quando comparado ao amido.

É possível concluir que as modificações observadas nos espectros de FTIR das blendas independem do tipo de amido utilizado. As caracterizações físicas e morfológicas também indicaram a mesma tendência. Embora a relação amilopectina: amilose tenha apresentado diferença, não é possível identificá-las por infravermelho. Os grupos químicos são os mesmos e as diferenças nas vizinhanças e arquitetura molecular do amido não são suficientes para alterar as intensidades relativas ou deslocar as bandas.

A difração de raios-X foi usada para estudar a mudança nas estruturas cristalinas do TPS e do TPSR em comparação com amidos nativos das féculas de batata doce, e de mandioca. A Figura 23 apresenta os resultados das análises de difração de raios-X do TPS, TPSR e das blendas TPSR/PBAT. Os valores do índice de cristalinidade das blendas de TPSR/PBAT, TPS, TPSR, PBAT e féculas estão demonstrados na Tabela 9.

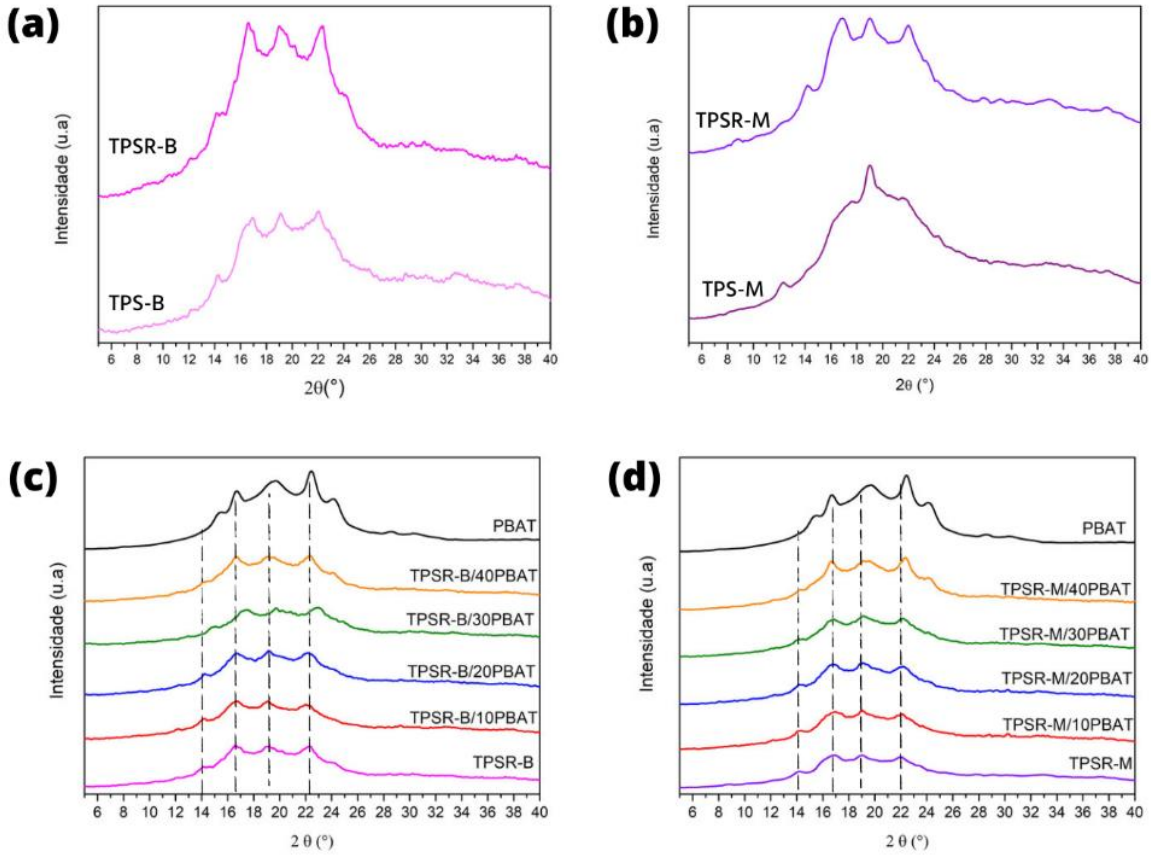


Figura 23. Difratogramas de raios-X das amostras de: (a) TPS-B e TPSR-B; (b) TPS-M e TPSR-M (c) Blendas TPSR-B/PBAT e (d) Blendas TPSR-M/PBAT.

Tabela 9. Índice de cristalinidade obtido a partir da análise de DRX das amostras.

Amostra	**Índice de cristalinidade (%) x= Batata doce**	**Índice de cristalinidade (%) x= Mandioca**
Fécula X	23,93	27,75
TPS-x	18,09	15,89
TPSR-x	20,85	17,80
TPSR-x/PBAT10	23,21	21,45
TPSR-x/PBAT20	16,71	23,88
TPSR-x/PBAT30	17,75	9,50
TPSR-x/PBAT40	19,37	16,88
PBAT	13,55	

Ao analisar os resultados de difração de raios-X do TPS e TPSR apresentados na Figura 23 (a) e (b) é possível notar mudanças na região cristalina após processamento por extrusão para o TPS-M. Em relação aos difratogramas do TPS-B, do TPSR-B e do TPSR-M, foi observada uma redução relativa em suas intensidades em comparação com os amidos nativos, porém não se observou deslocamentos nos picos. Estas alterações podem ser

atribuídas ao processo de plastificação, durante o qual ocorre a ruptura dos grânulos, podendo levar à degradação molecular e resultando em uma perda parcial de cristalinidade.[11]

Em relação ao TPS-M foi observado um difratograma que se aproxima do perfil de cristalinidade denominado tipo V com um pico em 19° mais intenso que os demais. [89] Esses resultados indicam que o processo de plastificação do amido com glicerol por extrusão foi mais efetivo para o amido de mandioca em relação ao de batata doce. No entanto, os difratogramas dos amidos reticulados, TPSR-M e TPSR-B, são semelhantes aos das féculas de mandioca e batata-doce. Os difratogramas apresentam grupos de picos em 2θ iguais a 14,21°, 16,81°, 19,02°, 21,98° para mandioca e 14,21°, 16,94°, 19,01°, 22,35° para batata doce e isso sugere que o perfil cristalino do amido tipo A foi mantida para os amidos processados. Os índices de cristalinidade calculados para o TPSR-M foram de 17,80% e de 20,85% para o TPSR-B, sendo que, ambos apresentaram redução em relação às féculas usadas como reagente de partida com maior efetividade para o amido de mandioca. Esses resultados estão de acordo com os observados por *Mei, J. Q. et al.* (2015)[82], que avaliou a influência de diferentes concentrações de ácido cítrico na reticulação do amido de mandioca. Os autores observaram uma redução dos picos cristalinos de todas as amostras de amido reticulado com o aumento do teor de ácido cítrico, mas sem modificação do padrão de cristalinidade.

Os resultados indicam que a estrutura cristalina do amido foi afetada durante o processamento por extrusão devido à ocorrência de gelatinização, plastificação e reações de esterificação, conforme sugerido pelos resultados de FTIR. Provavelmente, essas modificações podem ocorrer simultaneamente durante a extrusão do amido com os aditivos usados. Além disso, verifica-se que o amido de mandioca é mais susceptível as modificações quando comparado ao amido de batata doce.

Para as blendas TPSR/PBAT, verificou-se que os difratogramas de raios-X exibiram padrões de difração semelhantes, independente da fonte do amido. Os difratogramas indicam contribuições de picos associados às fases cristalinas do TPSR e PBAT, embora os valores de 2θ sejam próximos nos dois polímeros. O difratograma do PBAT apresenta picos em 2θ de 16,68°, 19,62°, 22,38° e 24,10°. Esses picos são característicos da estrutura semicristalina do PBAT, conforme descrito por *Mukherjee et al.* (2014).[90]

Para as blendas contendo 10 e 20 %m/m de TPSR produzidas com amido de mandioca e amido de batata doce, os difratogramas apresentaram um perfil mais aproximado ao difratograma do TPSR, quanto nas blendas TPSR/40PBAT o perfil assemelha-se mais com o PBAT. Nos difratogramas o pico em 2θ igual a 14,21°, associado ao TPSR, tem sua

intensidade diminuída à medida que o teor de PBAT aumenta nas blendas. Por outro lado, o pico em e 24,10°, associado ao PBAT, tem sua intensidade aumentada com a adição de PBAT nas blendas. Isso indica que a presença do PBAT afetou a cristalinidade dos materiais, embora essa alteração não tenha sido proporcional ao teor de PBAT presente nas blendas, conforme evidenciado nos resultados dos índices de cristalinidade.

6.2.3 Avalição da hidrofobicidade

O efeito da adição do ácido cítrico e o teor do PBAT na molhabilidade da superfície das amostras foram observados por medidas de ângulo de contato para avaliar a interação entre a superfície dos materiais com a água. Os valores do ângulo de contato são apresentados na Figura 24 para todas as amostras.

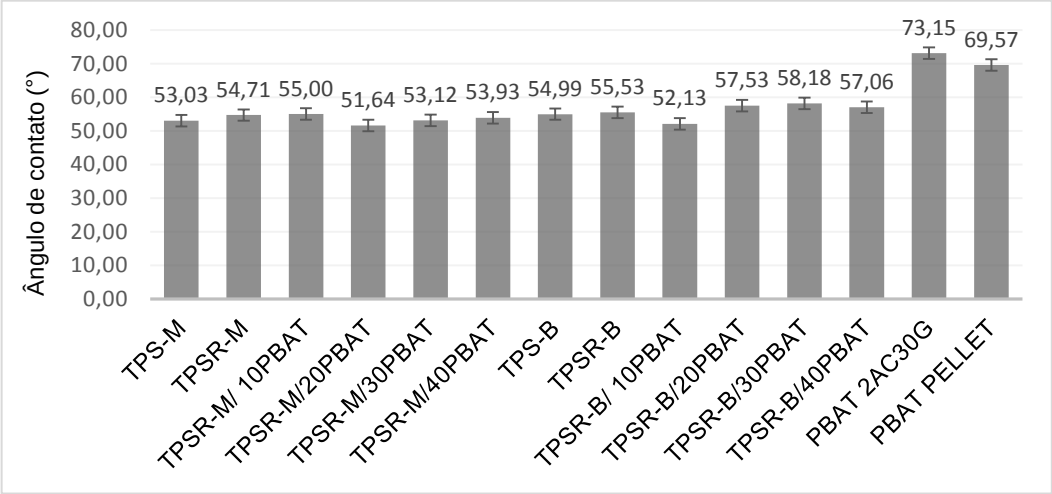


Figura 24. Valores dos ângulos de contato com a água dos materiais elaborados.

Com base nesses resultados, contata-se que todos os materiais analisados apresentaram ângulo de contato médio abaixo de 90° ($\theta < 90°$), indicando características hidrofílicas. A amostra TPS apresenta o menor ângulo de contato quando comparada com a amostra de TPSR para as duas féculas avaliadas. A menor hidrofilicidade observada nos ângulos de contato do TPSR em comparação ao TPS está relacionada à formação de grupos éster durante as reações de reticulação entre o ácido cítrico e o amido. Essa informação é confirmada pela análise de FTIR, que mostra alterações na estrutura química dos materiais devido à presença de grupos carboxilas de éster nos materiais reticulados.

Em estudos anteriores, *Prachayawarakorn e Tamseekhram*, (2019)[91] observaram que a quantidade de grupos hidroxilas livres nas cadeias de amido tende a diminuir em função das reações de esterificação que ocorrem entre o amido e o ácido cítrico. A presença de grupos

ésteres na estrutura do amido reticulado indisponibilizam as hidroxilas, devido à formação de interações intra-cadeia.

Efeito similar foi observado para o PBAT na presença de ácido cítrico, com o aumento do ângulo de contato quando comparado ao pellet de PBAT. Visto que podem ocorrer reações de transesterificação entre o ácido cítrico e o PBAT, pode-se associar a redução do ângulo de contato do poliéster à redução de grupos hidroxilas disponíveis para interagir com as moléculas de água. Além disso, observa-se também que tanto o PBAT em pellet quanto o PBAT-(G-AC) apresentam ângulos de contato maiores em comparação às blendas TPS/PBAT. Para as blendas produzidas tanto com amido de batata doce, quanto de mandioca, as variações nos valores de ângulo de contato não são significativas. O resultado do percentual de água absorvida, intumescimento, dos filamentos de TPS, TPSR, TPSR/PBAT e PBAT imersos em água, está ilustrado na Figura 25.

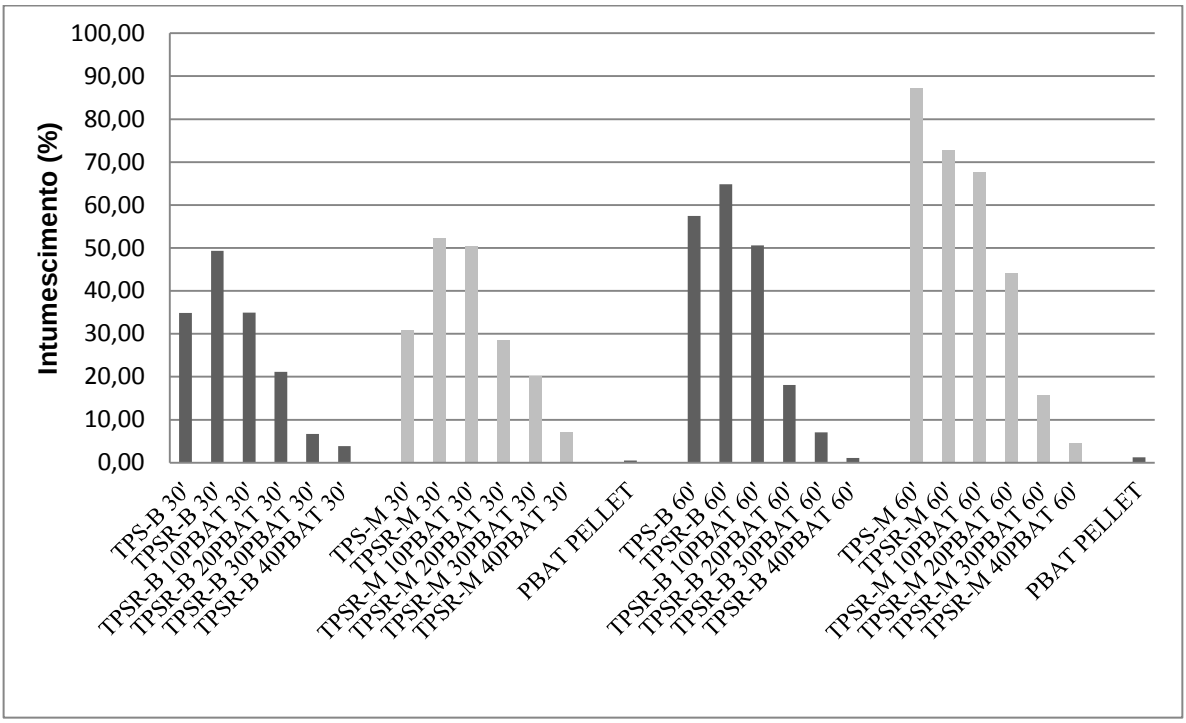


Figura 25. Gráfico de colunas da absorção de água em função do tempo de imersão de 30 e 60 minutos dos materiais elaborados a partir de TPS e PBAT puros.

Analisando os resultados, observaram-se maiores valores de intumescimento para os amidos reticulados (TPSR-B e TPSR-M) em relação aos demais materiais, após 30 minutos de imersão. Observou-se também que, variando-se o tempo de imersão, a amostra sem ácido cítrico foi a que apresentou maior variação de absorção de água, independentemente do tipo de amido. Houve um aumento de 60% no valor de intumescimento do TPS-B 30' para o TPS-B 60' e de mais de 90% do TPS-M 30' para o TPS-M 60'. Já os materiais reticulados

apresentaram um aumento de aproximadamente 30% e 39% para os materiais baseados em amido de batata doce e mandioca, respectivamente.

Em relação às blendas TPSR/PBAT, verificaram-se menores valores de intumescimento à medida que o teor de PBAT aumenta, devido à menor hidrofilicidade do PBAT. O PBAT mostrou-se o material menos propenso a absorver água quando comparado a todos os outros, tanto em 30 quanto em 60 minutos. Tal tendência é corroborada pelos resultados dos valores do ângulo de contato do PBAT.

Comparando os resultados de intumencimento obtidos para as blendas elaboradas com amido de mandioca e de batata doce, verificou-se que de maneira geral, quando comparados pares de blendas com o mesmo teor de PBAT, as blendas produzidas com amido de batata doce possuem menor intumescimento. A quantidade de água absorvida na blenda com 30 %m/m de PBAT e amido de batata doce aproxima-se mais de blenda com 40 %m/m de PBAT e mandioca. Esses resultados mostram que o uso de amido proveniente de batata doce é mais indicado que o de mandioca quando as aplicações demandam materiais mais hidrofóbicos

Na Figura 26, estão representados os valores da variação do diâmetro dos filamentos elaborados, ou seja, o inchamento dos mesmos após 60 minutos de imersão em água.

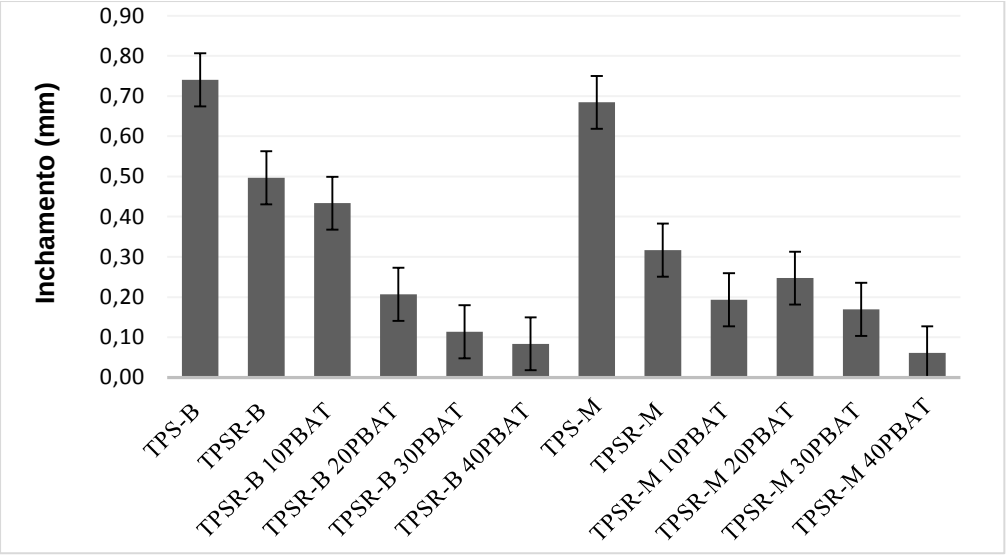


Figura 26. Inchamento dos materiais elaborados após 60 min de imersão.

Os resultados mostram que o TPS apresenta maiores valores de inchamento em comparação ao TPSR e às blendas. Além disso, conforme o teor de PBAT aumenta nas blendas TPSR/PBAT, observa-se uma redução nos valores de inchamento. Isso acontece devido à diminuição da absorção de água em maiores tempos de imersão. Essa variação pode ser explicada pelo fato de que, no material reticulado, as ligações cruzadas em posições aleatórias formadas durante a reticulação do amido com ácido cítrico fortalecem as ligações

simples e, assim, minimizam o inchamento do grânulo. [22; 51] Esses resultados de inchamento mostraram que o uso de ácido cítrico levou à formação de materiais reticulados. No Apêndice E, estão as imagens do filamento durante o ensaio.

6.2.4 Avaliação das propriedades térmicas e mecânicas

Os resultados de caracterizações das propriedades térmicas e mecânicas do TPS e das blendas são mostrados a seguir. A Figura 27 apresenta as curvas de TG e DTG referentes às blendas de TPSR/PBAT, produzidas com as féculas de batata doce e de mandioca.

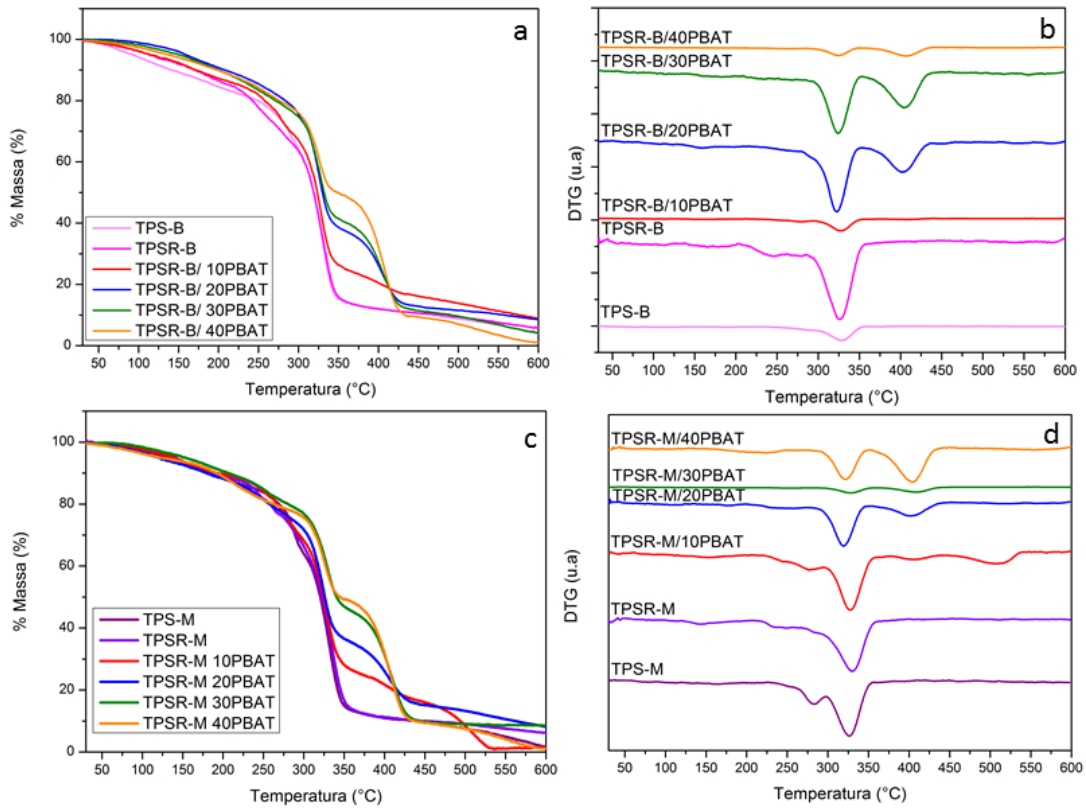


Figura 27. Curvas de TGA a) e c) e DTG b) e d) obtidas para as blendas de TPSR/PBAT produzidas a partir de Féculas de batata doce (B) (superior) e mandioca (M) (inferior).

Observa-se que as curvas TGA de todos os materiais apresentaram perdas de pequenas porcentagens de massa até a temperatura de 200 °C, evidenciadas por meio de pequenos picos nas curvas DTG. Essas perdas são relacionadas à degradação de compostos de baixa massa molecular e à umidade absorvida. De acordo com *Edhirej et. al.* (2016),[42] os eventos térmicos a partir da temperatura de 100 °C até a temperatura inicial de degradação do amido pode estar associada à volatilização da água e dos plastificantes. Conforme observado nas curvas TGA do ácido cítrico e da glicerina (Apêndice *D*), a degradação destes compostos inicia-se em aproximadamente 165 ºC e 175 ºC, respectivamente. Com isso, os eventos nesta temperatura,

observados nas curvas do TPSR-M, TPSR-B foram associados à decomposição desses compostos.

Verificou-se, a partir da análise das curvas TGA das féculas de mandioca e batata doce (Figura 19, Tabela 07), que a porcentagem de umidade associada ao primeiro evento térmico de ambas foi semelhante, em torno de 10 %. No entanto, para as amostras de amido termoplástico, reticulados ou não, verificou-se uma maior perda de massa no primeiro evento térmico em comparação com às féculas não processadas, com exceção do TPS-B. Além disso, destaca-se em todos os materiais a presença de um evento térmico principal, observado por meio da curva DTG, centrado em torno de 325°C, que está relacionado à decomposição térmica do amido.

De maneira geral, o comportamento térmico apresentado pelas blendas de TPSR-M/PBAT e TPSR-B/PBAT é independente do tipo de amido. Nas curvas DTG das blendas TPSR-M/PBAT20, TPSR-B/PBAT20, TPSR-B/PBAT30, TPSR-M/30PBAT, TPSR-M/PBAT40 e TPSR-B/PBAT40 dois eventos térmicos principais são observados, que podem ser associados aos eventos que ocorrem em seus materiais de origem, TPSR e PBAT. O primeiro evento térmico ocorre entre 280 e 350 ºC e está relacionado à degradação do amido. Já a segunda etapa de perda de massa ocorre entre as temperaturas de 370 a 440 ºC, correspondente à degradação do PBAT.

As blendas de TPSR-B/10PBAT e TPSR-M/10PBAT apresentaram um perfil de perda de massa semelhante entre si e diferente das demais blendas. No primeiro evento térmico observado nas curvas dessas blendas, há uma perda de massa no intervalo de temperatura entre 218 ºC e 280 ºC, relacionada à vaporização e degradação de compostos de baixa massa molecular, como a glicerina e o ácido cítrico. O segundo evento térmico ocorre entre 290 e 355 ºC e está relacionado à degradação do amido. Outros dois eventos foram observados na blenda TPSR-M/10PBAT: uma terceira etapa de perda de massa ocorreu entre as temperaturas de 400 a 450 ºC, correspondente, principalmente à degradação do PBAT; e um quarto evento térmico iniciado em torno de 487 ºC com perda de 15% de massa, que pode ser relacionado à degradação de compostos residuais do amido, conforme observado nas curvas TGA das féculas.

Na Tabela 10, estão representados os valores das variações de massa (Δm) obtidas para as blendas TPSR-B/PBAT e TPSR-M/PBAT, a numeração das perdas de massa corresponde às ordens dos eventos na curva DTG.

Tabela 10. Parâmetros experimentais obtidos pela análise termogravimétrica (TGA) para as Blendas.

Blendas	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	Δm_1 (%)	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	Δm_2 (%)	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	Δm_3 (%)	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	Δm_4 (%)	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	Δm_5 (%)
TPS-B	191	258	21				308	341	64	-	-	-	-	-	-
TPSR-B	136	194	14	235	280	17	313	343	53	-	-	-	-	-	-
TPSR-B/PBAT10	99	139	14	270	283	14	317	338	41	-	-	-	-	-	-
TPSR-B/PBAT20	190	270	18	-	-	-	295	309	5	389	420	22	-	-	-
TPSR-B/PBAT30	98	270	21	-	-	-	314	337	35	390	419	26	-	-	-
TPSR-B/PBAT40	201	274	21	-	-	-	311	335	28	389	421	38	-	-	-
TPS-M	57	137	13	281	292	17	317	343	50	-	-	-	-	-	-
TPSR-M	141	167	12	243	267	11	317	346	54	-	-	-	-	-	-
TPSR-M/PBAT10	32	149	12	263	282	19	315	339	40	-	-	-	487	507	15
TPSR-M/PBAT20	184	231	22	-	-	-	312	335	40	392	423	19	-	-	-
TPSR-M/PBAT30	67	100	8	-	-	-	314	339	33	390	424	34	-	-	-
TPSR-M/PBAT40	150	183	9	-	-	-	280	304	14	388	421	37	-	-	-
PBAT	-	-	-	-	-	-	-	-	-	391	428	90	-	-	-

Por meio dos resultados obtidos, verificou-se que a incorporação de PBAT proporciona o aumento da estabilidade térmica das blendas TPSR/PBAT, visto que o PBAT possui maior estabilidade térmica quando comparado ao amido termoplástico. Na amostra com 10% de PBAT foi observada perda de compostos de menor massa molar, especialmente para a blenda preparada com fécula de mandioca. Associando-se esses compostos a umidade, pode-se inferir que as blendas com teor acima de 20% de PBAT retêm menos umidade que os demais materiais, indicando menor hidrofobicidade. Esses resultados estão em conformidade com os testes de intumescimento.

O perfil de degradação térmica da blenda TPSR-M/PBAT10 apresentou maior semelhança com o do TPSR, já que esse material possui maior teor de amido termoplástico na sua composição. A porcentagem de perda de massa na etapa de degradação identificada por Δm_3 diminui com a redução do teor de TPS na blenda, assim como, a porcentagem de massa perdida na etapa seguinte aumenta com o aumento do teor de PBAT. A tendência da

modificação no percentual de perda de cada evento térmico nas blendas é independente do tipo de amido utilizado.

Em relação às propriedades mecânicas, as curvas de tensão versus deformação mais representativas para todos os materiais estão representadas na Figura 32. Na Tabela 11, estão descritas as propriedades mecânicas das blendas TPSR/PBAT em que são apresentados os valores de tensão de máxima e módulo de *Young* obtidos a partir das curvas do ensaio de resistência à tração do TPS, do TPSR e das blendas TPSR/PBAT.

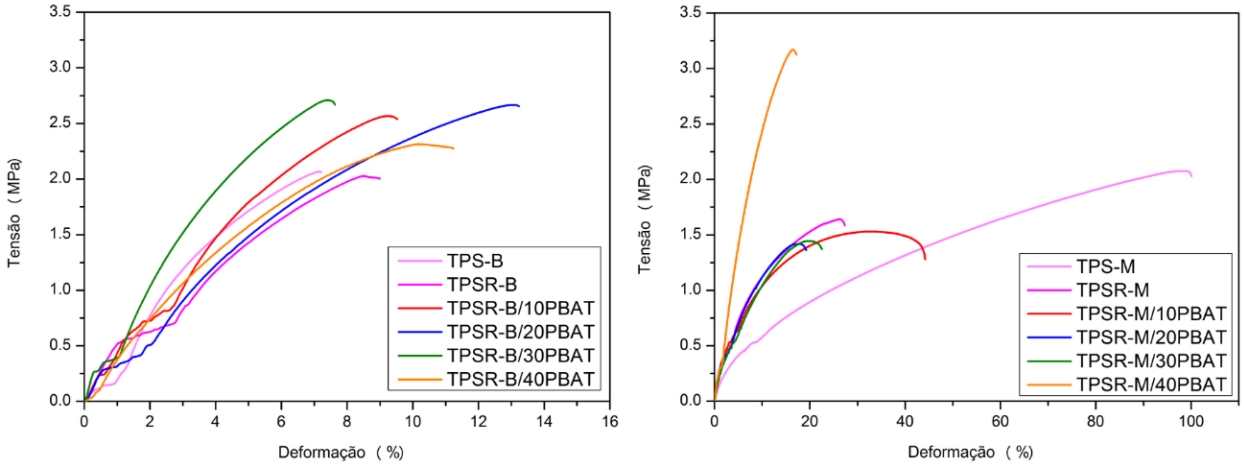


Figura 28. Curvas de deformação versus tensão obtidas a partir do amido: (a) de batata doce; (b) de mandioca.

Tabela 11. Valores das propriedades mecânicas das blendas TPSR /PBAT.

Amostra	**Tensão máxima (MPa) x=B**	**Módulo de Young (MPa) x = B**	**Tensão máxima (MPa) x= M**	**Módulo de Young (MPa) x= M**
TPS-x	2,24±0,44	52,94±7,86	1,82±0,19	7,97±1,12
TPSR-x	2,06±0,38	47,19±8,18	1,79±0,08	25,88±2,78
TPSR-x/10PBAT	2,53±0,23	44,96±5,70	1,49±0,17	24,47±1,49
TPSR-x/20PBAT	2,75±0,39	40,37±3,30	1,51±0,23	24,92±5,07
TPSR-x/30PBAT	2,89±0,55	65,97±4,55	1,53±0,20	19,28±2,18
TPSR-x/40PBAT	2,31±0,51	35,36±5,80	2,64±0,64	32,70±5,28
PBAT	13,65± 3,39	72,61±6,07		

Analisando as curvas de tensão em função da deformação é possível observar que a maioria dos materiais têm um comportamento frágil, sendo o TPSR-M e TPSR-M/10PBAT os mais dúcteis. Isso evidência a maior eficiência do processo de plastificação, como indicado pelos resultados das análises de DRX.

Os valores de tensão máxima à tração e módulo de *Young* foram apresentados em forma de gráficos visando observar a tendência de variação das propriedades nas blendas TPSR/PBAT com o teor de PBAT. Os resultados estão mostrados na Figura 29.

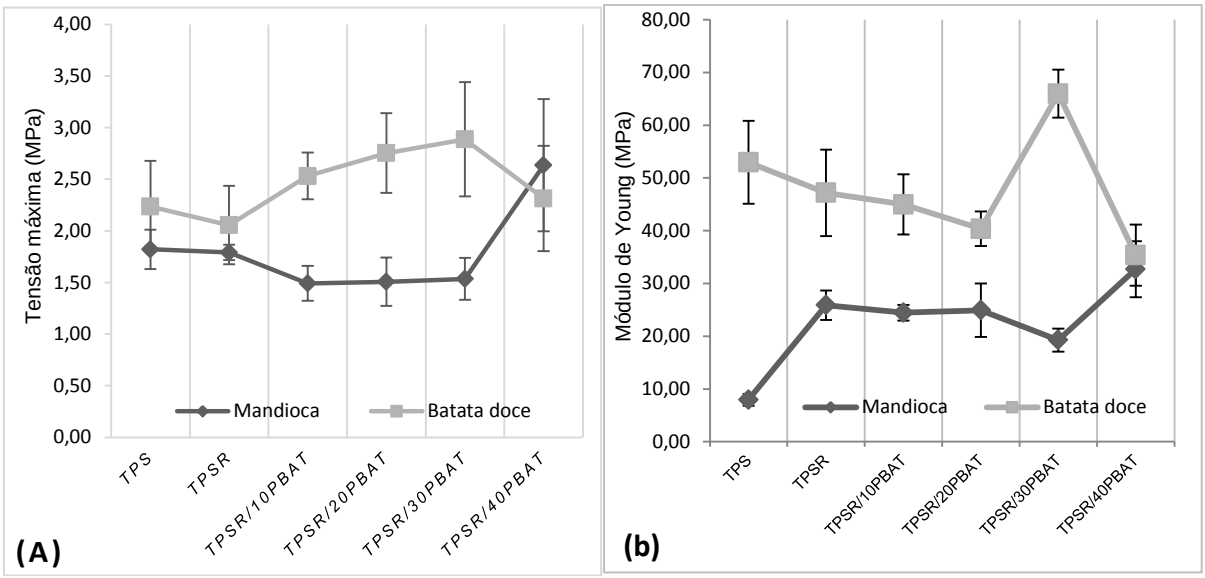


Figura 29. Gráfico de tendência da variação da (A) Tensão máxima e (B) Módulo de Young para as amostras de TPS, TPSR e blendas de amidos de mandioca e batata doce e com variação dos teores de PBAT nas blendas.

De maneira geral, os materiais produzidos com fécula de batata doce apresentam maior rigidez (módulo de *Young*) e maior resistência em comparação com os materiais produzidos com fécula de mandioca, seguindo o que se observa para o TPS e TPSR. Esses resultados podem ser explicados pelo maior grau de cristalinidade do amido termoplástico da batata doce (conforme resultados do DRX) devido à menor eficiência da plastificação quando comparado ao TPSR-M.

Os valores de resistência à tração e módulo de *Young* foram menos impactados para as blendas elaboradas com fécula de mandioca, até o teor de 30 %m/m, com a adição de PBAT, quando comparados aos das blendas elaboradas com fécula de batata doce. Além disso, as duas propriedades avaliadas para as blendas TPSR-M/40PBAT e TPSR-B/40PBAT, aproximam-se em termos de valores, quando comparadas entre si. Esses resultados indicam uma influência mais significativa do PBAT a partir dessa concentração, mesmo estando ainda em menor teor que o TPSR nas blendas. A adição de PBAT em até 30% em massa resultou no aumento da resistência à tração nas blendas a base de fécula de batata doce. Por outro lado, nas blendas a base de fécula de mandioca, houve redução da resistência à tração, após a adição de PBAT, alcançando um valor similar para todas as blendas com teor entre 10 a 30 %m/m.

Um efeito inverso foi observado na análise de Modulo de *Young* das blendas: para aquelas preparadas a base de fécula de batata doce verificou-se redução no módulo com o acréscimo de PBAT. Para as blendas preparadas com fécula de mandioca, os valores de módulo obtidos são próximos do TPSR. Sendo assim, observou-se que a fonte do amido

influenciou nas propriedades mecânicas das blendas, isto por que os amidos de fontes diferentes apresentam reações químicas ou interações formadas entre as cadeias poliméricas do amido, ácido cítrico, glicerina e PBAT que impactam na distribuição dos polímeros nos domínios dispersos e contínuo da blenda.

7 CONCLUSÕES

Utilizando técnicas como a Espectroscopia de absorção no UV-vis, Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Microscopia ótica (MO) e Difração de raios-X, foram identificadas diferenças em relação ao teor de amilose, ao tamanho e forma dos grânulos, bem como a estruturas cristalinas presentes em cada fonte de amido. Além disso, é relevante destacar que os resultados obtidos por MEV validam as observações da análise feita por MO, indicando que uma técnica mais simples e rotineira pode ser empregada para a avaliação das características como tamanho e forma dos grânulos de amido. A caracterização por FTIR mostrou as alterações na estrutura química dos materiais após o processamento com o ácido cítrico. Observou-se a presença de uma banda de absorção centrada em 1720 cm^{-1}, sendo a principal alteração entre os espectros obtidos do TPS e TPSR. A presença dessa banda é característica de ligações éster, que são formadas na reação de esterificação entre o grupo hidroxila do amido e o ácido cítrico, indicando assim a reticulação do amido.

A incorporação do PBAT no amido, para obtenção de blendas, influenciou nas propriedades térmicas, estruturais, morfológicas e mecânicas. Essa influência se tornou particularmente evidente após atingir um teor de 30% em massa de PBAT. Em geral, a incorporação de PBAT nas blendas TPSR/PBAT resultou em um aumento da estabilidade térmica. Em relação a estrutura cristalina, a análise dos difratogramas de raios-X evidenciou a coexistência de ambas as fases cristalinas dos polímeros TPSR e PBAT nas blendas TPSR/PBAT. Sendo que, os padrões de difração observados nas blendas são semelhantes, independentemente da fonte de amido utilizada.

Quanto às propriedades de hidrofilicidade dos materiais, observou-se que todos os materiais elaborados apresentaram características hidrofílicas, conforme evidenciado pelos valores médios dos ângulos de contato abaixo de 90. No ensaio de intumescimento, observou-se que o aumento do teor de PBAT nas blendas resultou na diminuição dos valores de intumescimento e inchamento, devido à hidrofobicidade PBAT. Além disso, as blendas TPSR/PBAT elaboradas com amido de batata doce apresentam um menor grau de intumescimento quando comparadas com pares de blendas elaboradas com amido de mandioca com o mesmo teor de PBAT. É importante enfatizar que no maior tempo de imersão a quantidade de água absorvida pela blenda TPSR-B/30PBAT se assemelha com a blenda TPSR-M/40PBAT. Esses resultados ressaltam que, em situações em que as aplicações requerem materiais mais hidrofóbicos, o uso de amido proveniente de batata doce se mostra mais indicado do que o de mandioca.

As análises de tensão-deformação mostraram que a maioria dos materiais tinham um comportamento frágil, sendo o TPSR-M e TPSR-M/10PBAT os mais dúcteis. Observou-se que a fonte de amido afeta as propriedades mecânicas das blendas TPSR/PBAT, evidenciados pelos valores de tensão máxima à tração e módulo de *Young*. Há uma tendência de maior rigidez e resistência para as blendas elaboradas com fécula de batata doce. Sendo assim, observou-se que a adição de PBAT influenciou de maneira diferente nas blendas, proporcionando o aumento de resistência para fécula de batata doce e redução para fécula de mandioca.

De maneira geral, os resultados apontam para um melhor desempenho das blendas TPSR/PBAT que foram elaboradas utilizando amido de batata doce. Essas blendas demonstraram melhores eficiência em termos de absorção de água e propriedades mecânicas. Destacando-se as blendas TPSR-B/30PBAT, que exibiram menor grau de intumescimento e inchamento, além de maior rigidez e resistência em comparação às blendas TPSR-M/PBAT produzidas com 30 e 40%m/m de PBAT. Essa particularidade confere um caráter atrativo a esse material, visto que a quantidade de PBAT presente nas blendas desempenha influência direta tanto no preço final do produto quanto em suas possíveis aplicações. Devido ao crescente interesse em encontrar alternativas com menor teor desse componente na mistura, objetiva-se de alcançar um equilíbrio entre desempenho e viabilidade econômica para a aplicação de blendas biodegradáveis TPSR /PBAT na fabricação de embalagens descartáveis e materiais de curta vida útil.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] **Marine Plastic Debris and Microplastics: Global Lessons and Research to Inspire Action and Guide Policy Change**. United Nations Environment Programme (UNEP) 2016.

[2] **Solucionar a poluição plástica: transparência e responsabilização**. World Wide Fund for Nature. 2019

[3] MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. **Journal of Applied Polymer Science,** v. 135, p. 45726-45760, 2017.

[4] FERREIRA, F. V. et al. An overview on properties and applications of poly(butylene adipate-co-terephthalate)–PBAT based composites. **Journal Polymer Engineering & Science,** v. 59, n. . p. 7-15, 2017.

[5] KAHAR, A. W. M.; ISMAIL, H.; OTHMAN, N. Morphology and Tensile Properties of High-Density Polyethylene/Natural Rubber/Thermoplastic Tapioca Starch Blends: The Effect of Citric Acid-Modified Tapioca Starch. **Journal of Applied Polymer Science,,** v. 125, p. 68–775 2012.

[6] AVÉROUS, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. **Journal of macromolecular science,** v. C44, p. 231–274, 2004.

[7] TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch—composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science** v. 39, p. 151–165, 2004.

[8] WEERAPOPRASIT, C.; PRACHAYAWARAKORN, J. Characterization and properties of biodegradable thermoplastic grafted starch films by different contents of methacrylic acid. **International Journal of Biological Macromolecules,** v. 123, p. 657-663, 2019.

[9] TORRES, F. G. et al. Biodegradability and mechanical properties of starch films from Andean crops. **International Journal of Biological Macromolecules,** v. 48, p. 603-606, 2011.

[10] OATES, C. G. Towards an understanding of starch granule structure and hydrolysis. **Trends in Food Science & Technology,** v. 8, 1997.

[11] GAMARANO, D. D. S. et al. Crystal structure transformations in extruded starch plasticized with glycerol and urea. **Polymer Bulletin** v. 77, p. 4971–4992, 2020.

[12] SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Plasticizing and antiplasticizing effects of glycerol and sorbitol on biodegradable cassava starch film. **Semina: Ciências Agrária,** v. 28, n. 1, p. 79-8, 2007.

[13] ZHU, F.; WANG, S. Physicochemical properties, molecular structure, and uses of sweetpotato starch. **Trends in Food Science & Technology** v. 36, p. 68-78, 2014.

[14] MALAFATTL, J. O. D. et al. PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES DE AMIDO TERMOPLÁSTICO NA PRESENÇA DE UREIA. In: (Ed.). **A Geração de Novos Conhecimentos na Química 2**, 2021. cap. 22, p.237-249.

[15] OLIVATO, J. B. et al. Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers,** v. 87, p. 2614–2618, 2012.

[16] CORRADINI, E. et al. Mechanical and Morphological Characterization of Starch/Zein Blends Plasticized with Glycerol. **Journal of Applied Polymer Science,** v. 101, p. 133– 4139, 2006.

[17] SELIGRA, P. G. et al. Influence of incorporation of starch nanoparticles in PBAT/TPS composite films. **Polymer International,** v. 65, p. 938–945, 2016.

[18] BULEÓN, A. et al. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules,** v. 23, p. 85-112, 1998.

[19] GUINESI, L. S.; S.CURVELO, A. A. D. Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. **Thermochimica Acta,** v. 447, n. 2, p. 190-196, 2006.

[20] SHARLINA, M. S. E. et al. Physicochemical Properties of Starch from Dioscorea pyrifolia tubers. **Food Chemistry,** v. 220, p. 225-232, 2017.

[21] GHOSHAL, S.; MATTEA, C.; STAPF, P. D. A. S. Effect of Initial Conformation on the Starch Biopolymer Film Formation Studied by NMR. **Molecules,** v. 25, n. 1227, 2020.

[22] OJOGBO, E.; OGUNSONA, E. O.; MEKONNEN, T. H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. **Materials Today Sustainabilit,** v. 7-8, n. 100028, p. 1-25, 2020.

[23] CABALLERO, B. **Guide to nutritional supplements** 2009.

[24] INGREDIENTES, A. **Amido**. Fontes, tipos e propriedades. 2022.

[25] BRASIL, F. I. **Amidos:** 41-66 p. 2015.

[26] FERNANDES, F. R. et al. **Bioortificação Batata doce beauegard**. 1. Embrapa, 2014.

[27] FILHO, J. R. F. et al. **Cultivo, processamento e uso da mandioca**. 1. 2013.

[28] SILVA, J. R. B. D. A mandioca, a guerra e a segurança alimentar do Brasil e do mundo. 2022.

[29] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística- IBGE. Produção Agrícola Municipal. 2021. Disponível em: < https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1612 >.

[30] LEONEL, M.; CEREDA, M. P. Physicochemical characterization of some starchy tubers. **Food Science and Technology,** v. 22, n. 1, p. 65-69, 2002.

[31] BRASIL. RESOLUÇÃO Nº 12 DE 1978. **Diário Oficial da União**, Brasilia, DF, 1978.

[32] F. R. TESTER; KARKALAS, J.; QI, X. Starch-composition, fine structure and architecture. . **Journal of Cereal Science,** v. 39, p. 151-161, 2004.

[33] ALCÁZAR-ALAY, S. C.; MEIRELES, M. A. A. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. **Food Science and Technology** v. 35, n. 2, p. 215-236, 2015.

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

[35] ZHU, F. Structures, properties, modifications, and uses of oat starch. **Food Chemistry,** v. 229, p. 329-340, 2017.

[36] VAMADEVAN, V.; BERTOFT, E. Structure-function relationships of starch components. **Starch,** v. 67, p. 55–68, 2014.

[37] BAKER, A. A.; MILES, M. J.; HELBER, W. Internal structure of the starch granule revealed by AFM. **Carbohydrate Research,** v. 330, p. 249 –256, 2001.

[38] TETLOW, I. J.; BERTOFT, E. A Review of Starch Biosynthesis in Relation to the Building Block-Backbone Model. **Int. J. Mol. Sci.,** v. 7011 n. 21, p. 3-37, 2020.

[39] CORRADINI, E. et al. **Amido Termoplástico**. Embrapa Instrumentação Agropecuária: 2007.

[40] YU, J. G.; MA, X. F.; MA, Y. B. Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic wheat flour. **Carbohydrate Polymers,** v. 60, p. 111–116, 2005.

[41] IBRAHIM, M. I. J. et al. Physical, thermal, morphological, and tensile properties of cornstarch-based films as affected by different plasticizers. **International journal of food properties,** v. 22, n. 1, p. 925–941, 2019.

[42] EDHIREJ, A. et al. Effect of various plasticizers and concentration on the physical,thermal, mechanical, and structural properties of cassava-starch-based films. **Starch,** v. 69, n. 1500366 p. 1-11, 2017.

[43] THAKUR, R. et al. Starch-based films: Major factors affecting their properties. **International Journal of Biological Macromolecules,** v. 132, p. 1079-1089, 2019.

[44] PARKER, R.; RING, S. G. Aspects of the Physical Chemistry of Starch. **Journal of Cereal Science,** v. 34, p. 1–17, 2001.

[45] SINGH, N. et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical source. **Food Chemistry,** v. 81, p. 219-231, 2003.

[46] CAI, C.; WEI, C. In situ observation of crystallinity disruption patterns during starch gelatinization. **Carbohydrate Polymers,** v. 92, p. 469–47, 2013.

[47] PRABHU, T. N.; PRASHANTHA, K. A Review on Present Status and Future Challenges of Starch Based Polymer Films and Their Composites in Food Packaging Applications. **Polymer composites,** v. 39, n. 7, p. 2499-2522, 2018.

[48] YU, L.; CHRISTIE, G. Microstructure and mechanical properties of orientated thermoplastic starches. **Jounal of Materials Science,** v. 10, p. 111 – 116, 2005.

[49] YE, J. et al. Synthesis and characterization of citric acid esterified rice starch by reactive extrusion: A new method of producing resistant starch. **Food Hydrocolloids,** v. 92, n. 135–142, 2019.

[50] GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A. A. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. **Industrial Crops and Products** v. 33, p. 229–23, 2011.

[51] GARCIA, R. C. et al. Effect of the cross-linked reagent type on some morphological, physicochemical and functional characteristics of banana starch (Musa paradisiaca). **Carbohydrate Polymers,** v. 76, p. 117–12, 2009.

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

[53] OLSSON, E. et al. The effect of pH on hydrolysis, cross-linking and barrier properties of starch barriers containing citric acid. **Carbohydrate Polymers** v. 98, p. 1505–1513, 2013.

[54] ZHOU, J. et al. Hydrophobic starch nanocrystals preparations through crosslinking modification using citric acid. **International Journal of Biological Macromolecules,** v. 91, p. 1186–1193, 2016.

[55] MA, X. et al. Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. **Carbohydrate Polymers,** v. 75, p. 1–8, 2009.

[56] KAHAR, W. M.; ISMAIL, H.; OTHMAN, N. Morphology and Tensile Properties of High-Density Polyethylene/Natural Rubber/Thermoplastic Tapioca Starch Blends: The Effect of Citric Acid-Modified Tapioca Starch. **Journal of Applied Polymer Science, ,** v. 125, p. 68–775 2012.

[57] PAOLI, M.-A. D. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2ª. 2008.

[58] JIAN, J.; XIANGBIN, Z.; XIANBO, H. An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)ePBAT. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research,** v. 3, p. 19-23, 2020.

[59] BARBIN, D. F. et al. VIS–NIR spectroscopy as a process analytical technology for compositional characterization of film biopolymers and correlation with their mechanical properties. **Materials Science and Engineering,** v. 56, p. 274-279, 2015.

[60] OKADA, M. Chemical syntheses of biodegradable polymers. **Prog. Polym.,** v. 27, p. 87-133, 2002.

[61] LEE, S. H.; LIM, S. W.; LEE, K. H. Properties of potentially biodegradable copolyesters of (succinic acid–1,4-butanediol)/(dimethyl terephthalate–1,4-butanediol). **Polymer International,** v. 48, n. 9, p. 861-867, 1999.

[62] HERRERA, R. et al. Characterization and Degradation Behavior of Poly(butylene adipate-co-terephthalate)s. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry,** v. 40, n. 23, p. 4141-4157, 2002.

[63] BASF. Ecoflex® (PBAT): The original since 1998 – certified compostable biopolymer. 2022. Disponível em: < https://plastics-rubber.basf.com/global/en/performance_polymers/products/ecoflex.html >.

[64] AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation and Stability,** v. 97, p. 1898-1914, 2012.

[65] MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. São Paulo: 2001.

[66] LUNA, C. B. B. et al. Desenvolvimento de Blendas Poliméricas visando a Tenacificação dos Polímeros: Uma revisão. **Semina Ciências Exatas e Tecnológicas,** v. 36, n. 1, p. 67-80, 2015.

[67] SELIGRA, P. G. et al. Influence of incorporation of starch nanoparticles in PBAT/TPS composite films. **Polymer International,** v. 65, p. 938–945, 2016.

[68] GARCIA, P. S. et al. Citric acid as multifunctional agent in blowing films of starch/PBAT. **Quim. Nova,** v. 34, p. 1507-1510, 2011.

[69] GARCIA, P. S. et al. Improving action of citric acid as compatibiliser in starch/polyester blown films. **Industrial Crops and Products,** v. 52, p. 305-312, 2014.

[70] WUTTISELA, K. et al. AMYLOSE/AMYLOPECTIN SIMPLE DETERMINATION IN ACID HYDROLYZED TAPIOCA STARCH. **J. Chil. Chem. ,** v. 53, n. 3, 2008.

[71] MCGRANCE, S. J.; CORNEL, H. J.; RIX, C. J. A Simple and Rapid Colorimetric Method for the Determination of Amylose in Starch Products. **Starch,** v. 50, n. 4, p. 158-163, 1998.

[72] MOORTHY, S. N. et al. Determination of Amylose Content in Different Starches Using Modulated Differential Scanning Calorimetry. **Starch,** v. 58, p. 209–214, 2006.

[73] MARAN, J. P. et al. Development of model for barrier and optical properties of tapioca starch based edible films. **Carbohydrate Polymers,** v. 92 p. 1335– 1347, 2013.

[74] DRIES, M. et al. V-type crystal formation in starch by aqueous ethanol treatment: The effect of amylose degree of polymerization. **Food Hydrocolloids,** v. 61, p. 649-661, 2016.

[75] GONÇALVES, M. F. V. et al. Tratamento térmico do amido de batata-doce (Ipomoea batatas L.) sob baixa umidade em micro-ondas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos,** v. 29, n. 2, p. 270-276, 2009.

[76] ZHANG, L. et al. Characterization and comparative study of starches from seven purple sweet potatoes. **Food Hydrocolloids,** v. 80, p. 168-176, 2018.

[77] CHEN, Z.; SCHOLS, H. A.; VORAGEN, A. G. J. Physicochemical Properties of Starches Obtained from Three Varieties of Chinese Sweet Potatoes. **Journal of Food Science** v. 68, n. 2, p. 431-437, 2003.

[78] PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. 4ª 2010.

[79] ZHAI, X. et al. Effects of high starch content on the physicochemical properties of starch/PBAT nanocomposite films prepared by extrusion blowing. **Carbohydrate Polymers,** v. 239, p. 1-9, 2020.

[80] CAI, Y. et al. Discrimination of Poly(butylenes adipate-co-terephthalate) and Poly(ethylene terephthalate) with Fourier Transform Infrared Microscope and Raman Spectroscope. **Spectroscopy Letter,** v. 45, n. 4, p. 280-284, 2012.

[81] XIE, F. et al. Starch gelatinization under shearless and shear conditions. **International Journal of Food Engineering,** v. 2, n. 5, 2006.

[82] MEI, J.-Q. et al. Effects of citric acid esterification on digestibility, structural and physicochemical properties of cassava starch. **Food Chemistry,** v. 185, p. 378-384, 2015.

[83] GAMARANO, D. D. S. et al. Crystal structure transformations in extruded starch plasticized with glycerol and urea. **Polymer Bulletin,** v. 77, p. 4971–4992, 2020.

[84] QIN, Y. et al. Characterization of starch nanoparticles prepared by nanoprecipitation: Influence of amylose content and starch type. **Industrial Crops and Products,** v. 87, p. 182-190, 2016.

[85] WANG, H. et al. Isolation and characterization of starch from light yellow, orange, and purple sweet potatoes. **International Journal of Biological Macromolecules,** v. 160, p. 660-668, 2020.

[86] JUNEJO, S. A. et al. Starch structure and nutritional functionality – Past revelations and future prospects. **Carbohydrate Polymers**
v. 277, n. 118837, 2022.

[87] SILVA, N. M. C. D. et al. PBAT/TPS Composite Films Reinforced with Starch Nanoparticles Produced by Ultrasound. **International Journal of Polymer Science,** v. 2017, p. 1-10, 2017.

[88] REDDY, N.; YANG, Y. Citric acid cross-linking of starch films. **Food Chemistry,** v. 118, p. 702–71, 2010.

[89] GARALDE, R. A. et al. The effects of blend ratio and storage time on thermoplastic starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) films. **Heliyon,** v. 5, n. 3, 2019.

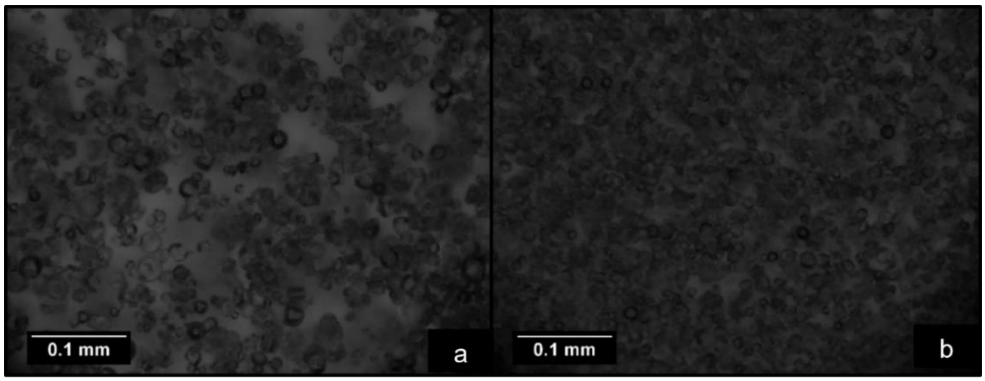
[90] MUKHERJEE, T. et al. Dispersion study of nanofibrillated cellulose based poly (butylene adipate-co-terephthalate) composites. **Carbohydrate polymers,** v. 102, p. 537-542, 2014.

[91] PRACHAYAWARAKORN, J.; TAMSEEKHRAM, J. Chemical modification of biodegradable cassava starch films by natural mono-, di- and tri-carboxylic acids. **Songklanakarin J. Sci. Technol,** v. 41, n. 2 p. 355-362, 2019.

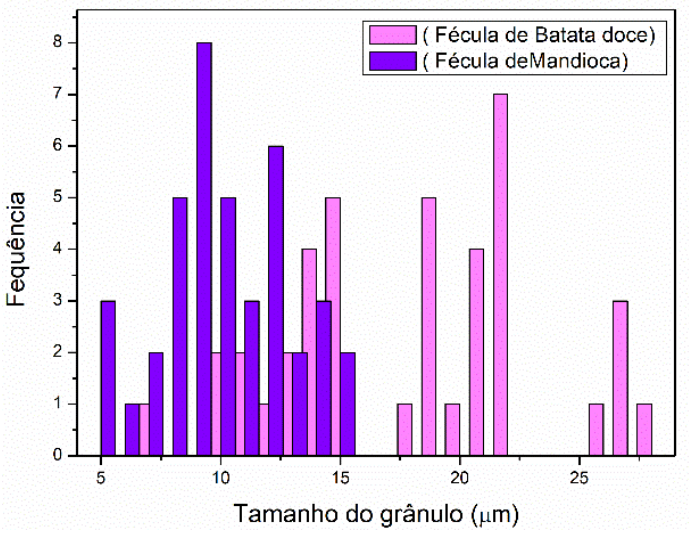
[92] JIUGAO, Y.; NING, W.; XIAOFEI, M. The Effects of Citric Acid on the Properties of Thermoplastic Starch Plasticized by Glycerol. **Starch - Stärke,** v. 57, n. 10 p. 494-504, 2005.

[93] NING, W. et al. The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends. **Carbohydrate Polymers,**v. 67, n. 3, p. 446-453, 2007.

APÊNDICE A- **ANÁLISE MICROSCÓPICA DOS GRÂNULOS.**

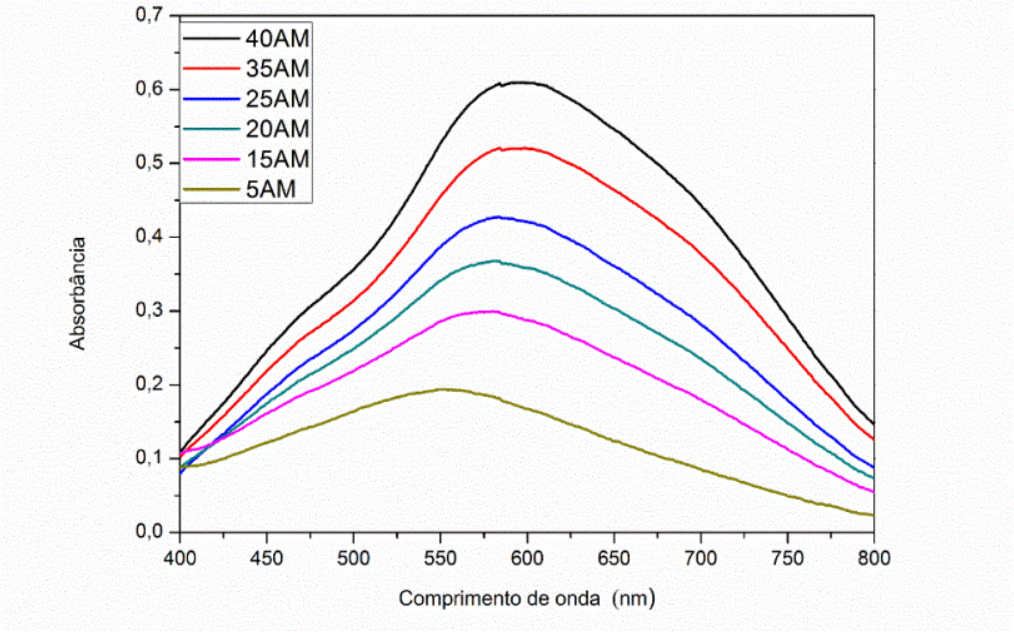


A.1. Imagens obtidas por microscopia óptica das Féculas: (a) Batata doce; (b) Mandioca.



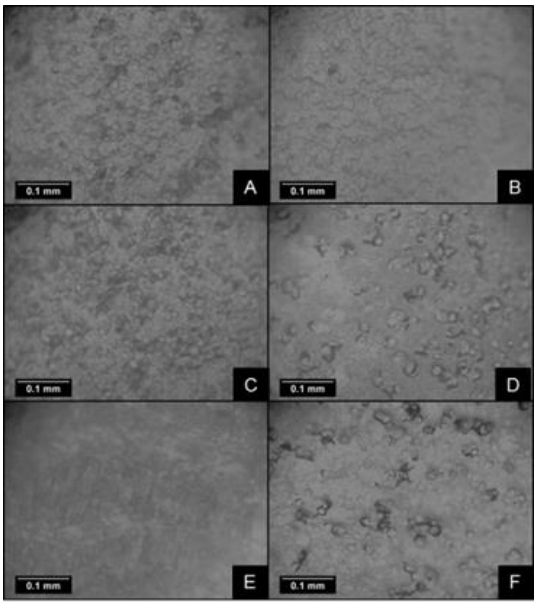
A.2. Curva de distribuição tamanho dos grânulos analisados por microscopia óptica.

APÊNDICE B- **DETERMINAÇÃO DO TEOR DE AMILOSE**

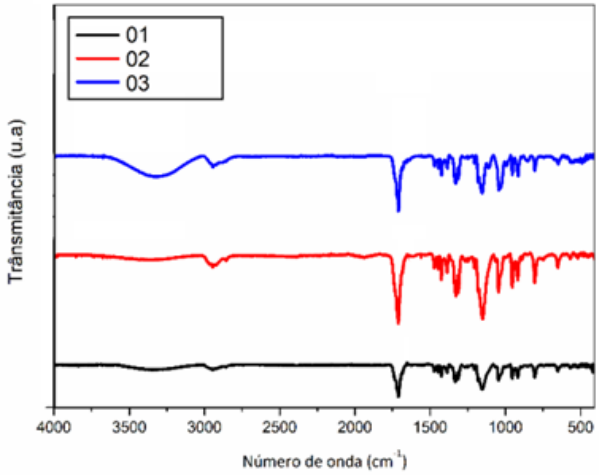


B.1. Espectro de absorbância dos padrões (400 e 800 nm)

APÊNDICE C - IMAGENS MICROSCOPIA ÓPTICA

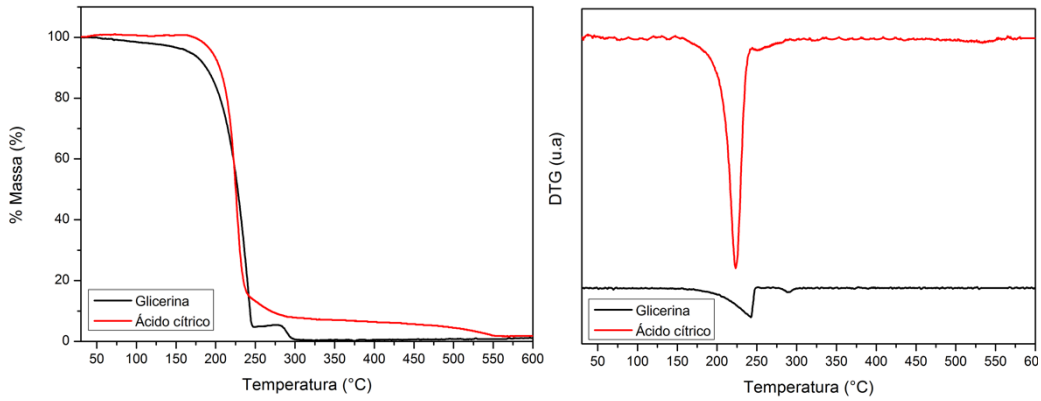


C.1- Imagens da seção transversal dos filamentos: TPSR-M, TPSR-M/10PBAT e TPSR-M/40PBAT antes e após a imersão em clorofórmio durante 10 min (A) TPSR-M, (B)TPSR-M 10 min; (C)TPSR-M/10PBAT; (D)TPSR-M/10PBAT 10 min; (E) TPSR-M/40PBAT (F) TPSR-M/40PBAT 10 min

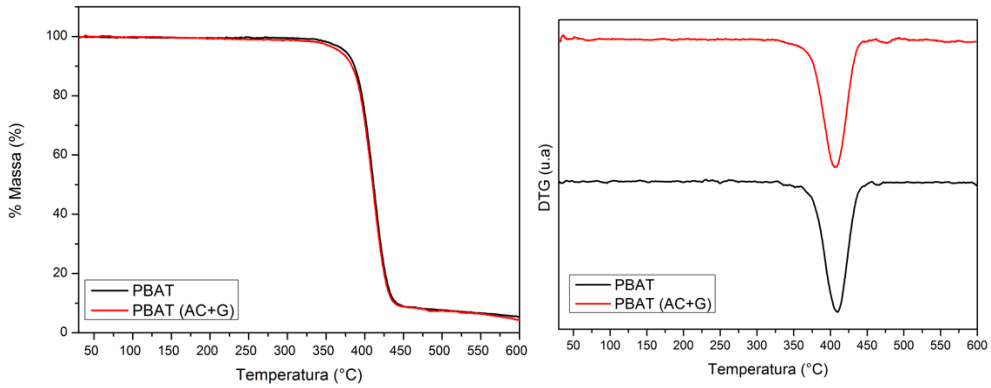


C.2- Espectros de absorção na região do Infravermelho dos filmes obtidos dos filamentos em imersão.

APÊNDICE D- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

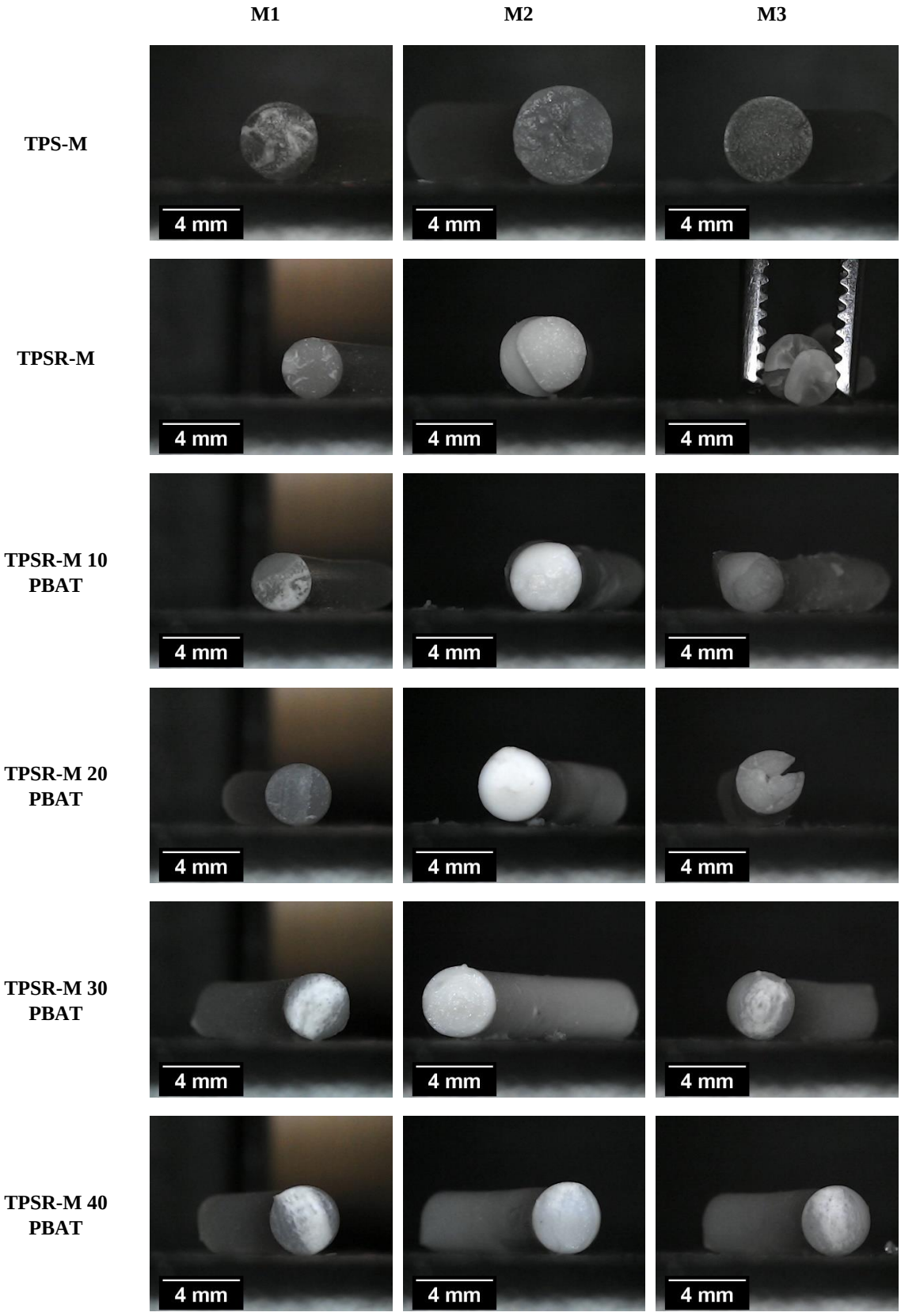


D.1- Curva de TGA e DTG obtida para a Glicerina e Ácido cítrico.

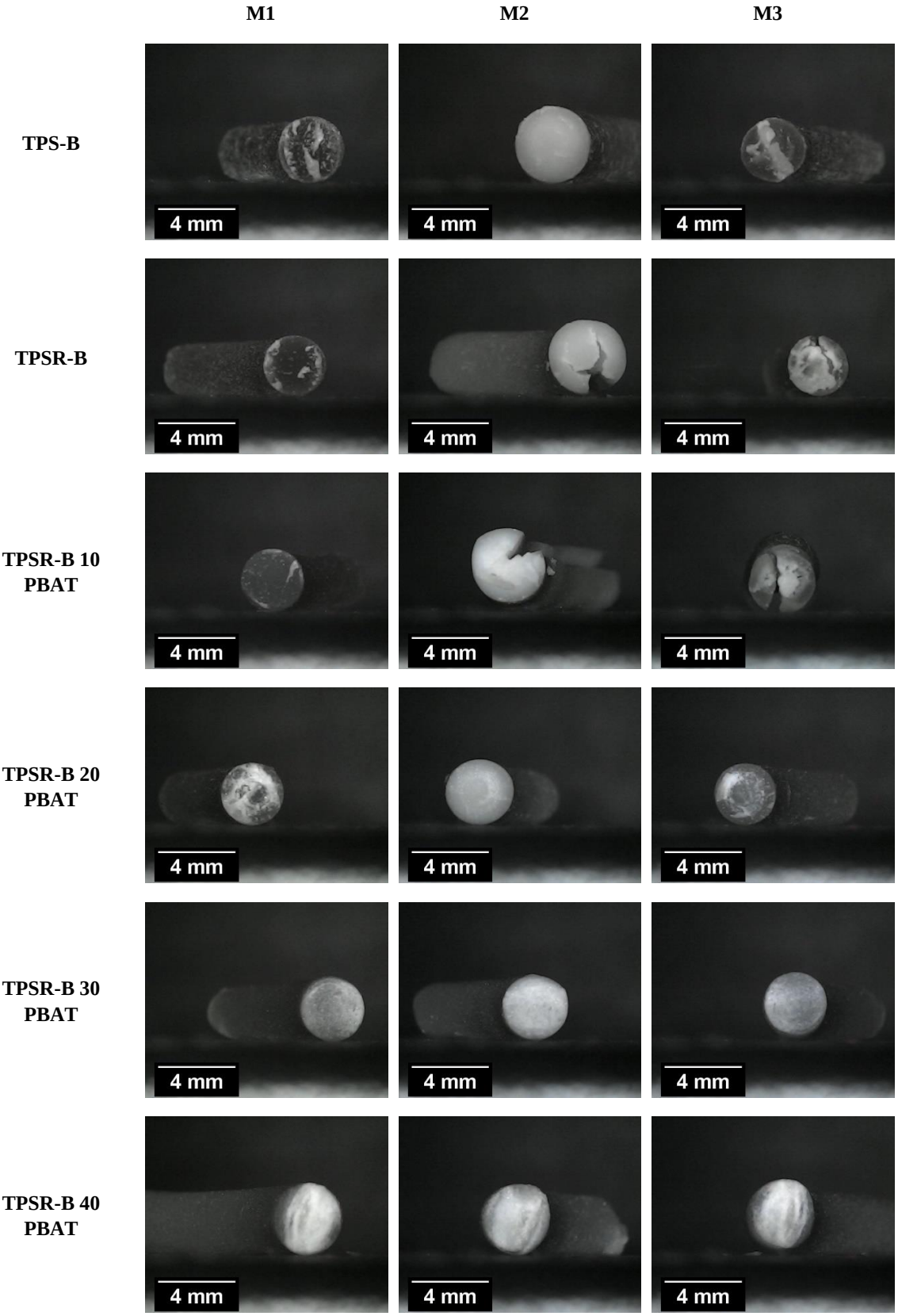


D.2-Curvas de TGA e DTG obtidas para: (a)PBAT processado nas mesmas condições das blendas elaborados, (b) PBAT com Acido cítrico (AC) processado nas mesmas condições das blendas elaborados, (c) PBAT pellet.

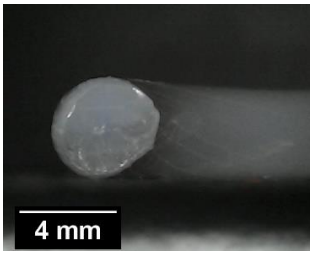
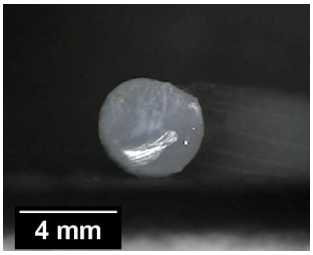
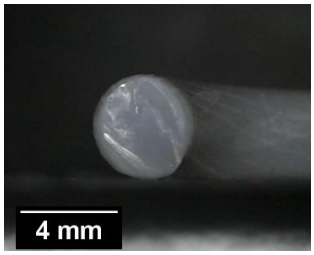
APÊNDICE E- IMAGENS DO ENSAIO DE INTUMESCIMENTO



E.1- Imagens ensaio de intumescimento: Filamentos (mandioca).



E.2- Imagens ensaio de intumescimento: Filamentos (Batata doce).

	M1	M2	M3
PBAT			

E.31-Filamentos de PBAT