

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

BLENDAS À BASE DE AMIDO COMPATIBILIZADAS COM ÁCIDOS
ORGÂNICOS

Andréa Bercini Martins

Tese para obtenção do título de Doutora em Engenharia

Porto Alegre, 2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

BLENDAS À BASE DE AMIDO COMPATIBILIZADAS COM ÁCIDOS
ORGÂNICOS

Andréa Bercini Martins
Engenheira de Alimentos

Tese realizada no Departamento de Engenharia dos Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Ruth Marlene Campomanes Santana

Porto Alegre, 2020

ANDRÉA BERCINI MARTINS

**BLENDAS À BASE DE AMIDO COMPATIBILIZADAS COM ÁCIDOS
ORGÂNICOS**

Prof. Orientadora: Ruth Marlene Campomanes Santana

Aprovado em: __/__/__

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Edson Francisquetti (IFRS)

Prof^a. Dr^a Lúcia Innocentini Mei (UNICAMP)

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo (UFRGS)

Dedico este trabalho à minha família e amigos que estiveram ao meu lado em todos os momentos, em especial às minhas vós (Margarida e Matilde), por serem exemplos de mulheres maravilhosas.

AGRADECIMENTOS

Muito obrigada à Prof^a. Dr^a. Ruth Marlene Campomanes Santana, por todos esses anos de orientação, carinho, apoio, estímulo, paciência e companheirismo; Flávio e Rossana, psicólogos, amigos e pais; Mariana, Alexandre e Ana Kelly, meus guias existenciais que alegremente ouviram às minhas histórias e dilemas mais estranhos; e acima de tudo, ao Eduardo, que sempre me aponta o caminho certo e me leva até lá.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL), em especial aos amigos da sala 117, Ludmila, Andréa Bettanin, Camila, Rachel, Bruno, Luana, Charon, Patrícia, Samara e Giordano pelo companheirismo no dia-a-dia. Aos bolsistas de iniciação científica que colaboraram fortemente para o desenvolvimento deste trabalho, obrigada por toda ajuda e momentos de descontração.

Ao prof. Fernando Dal Pont Morisso pela parceria e disponibilidade de infraestrutura no Laboratório de Materiais Avançados, Feevale.

A la profesora Roxana Ruseckaite por aceptarme en su laboratorio de Ecomateriales de la Universidad Nacional de Mar del Plata (Arg) y orientarme durante mi estadía. A Emiliano Ciannamea y Josefa Martucci por la ayuda con los ensayos. Y a las personas increíbles que conocí en Mar del Plata, *Los churris*, que cambiaron toda la experiencia.

A todos os professores que convivi e de quem fui aluna, em especial aos professores do LAPOL, Maria Madalena Forte, Carlos Ferreira e Sandro Amico.

À UFRGS, por ser uma instituição pública, gratuita e de qualidade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgia e de Materiais – PPGE3M, o Departamento de Engenharia de Materiais e a Escola de Engenharia pela oportunidade de realização deste trabalho.

À CAPES pelo suporte financeiro através da bolsa de estudo.

"No one sees what you see

Even if they see it too"

Chris Ferreiras

TRABALHOS PUBLICADOS EM REVISTA CIENTÍFICA

1. BERCINI MARTINS, ANDRÉA; MICHELON SILVEIRA, AUGUSTO; DAL PONT MORISSO, FERNANDO, CAMPOMANES SANTANA, RUTH MARLENE. Gelatinized and nongelatinized starch/pp blends: effect of starch source and carboxylic acid incorporation. *Submetido à revista Journal of Polymer Research em 18/05/2020.*
2. BERCINI MARTINS, ANDRÉA; CAMPOMANES SANTANA, RUTH MARLENE. Structure-properties correlation in PP/thermoplastic starch blends containing sustainable compatibilizer agent. *Materials Research Express*, v.6, p.1-13, 2019.
3. MARTINS, ANDRÉA BERCINI; CATTELAN, ANA KELLY; SANTANA, RUTH MARLENE CAMPOMANES. How the compatibility between polyethylene and thermoplastic starch can be improved by adding organic acids? *Polymer Bulletin*, v. 74, p. 1-16, 2017.

TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

1. MARTINS, A. B.; SILVEIRA, A. M.; MORISSO, F. D. P.; SANTANA, R. M. C. Blendas de amido e polipropileno: estudo comparativo da influência de ácidos carboxílicos e do tipo de amido. In: 15° Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves. Anais CBPol. São Carlos: ABPol, 2019. v. 1.
2. MARTINS, A. B.; MACHADO, M. P.; SILVEIRA, A. M.; SANTANA, R. M. C. Efeito de ciclos de reprocessamento na degradação de blendas de polipropileno e amido termoplástico. In: 15° Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves. anais CBPol. São Carlos: ABPol, 2019. v. 1.
3. SILVEIRA, A. M.; MARTINS, A. B.; SANTANA, R. M. C. Desenvolvimento de embalagens biodegradáveis a partir de amido de mandioca: Comparação com um material comercial. In: 7° Seminário de Inovação e Tecnologia (INOVTEC), 2018.
4. MARTINS, ANDREA BERCINI; SILVA, M. J.; SPIEKERMANN, F. L.; SANTANA, R. M. C. Funcionalização do ácido mirístico em polipropileno (PP) e sua influência nas propriedades de blendas pp/amido termoplástico. In: 14° Congresso Brasileiro de Polímeros, 2017, Águas de lindóia.
5. MARTINS, A. B.; SPIEKERMANN, F. L.; SILVA, M. J.; SANTANA, R. M. C. Compósitos de polipropileno (funcionalizado ácido mirístico)/amido termoplástico/casca de arroz. In: 14° Congresso Brasileiro de Polímeros, 2017, Águas de lindóia. Anais CBPol, 2017.
6. Martins, Andréa B.; SANTANA, R. M. C. Embalagens biodegradáveis de amido de milho e polipropileno: comportamento mecânico de blendas após envelhecimento natural. In: 5° Congresso Internacional de Tecnologias para o meio ambiente, 2016, Bento Gonçalves. Anais FIEMA, 2016.
7. MARTINS, A. B.; SANTANA, R. M. C. Planejamento estatístico de experimentos como ferramenta para avaliação reológica de blendas de polipropileno e amido termoplástico. In: 5° Seminário de Inovação e Tecnologia do IFSul, 2016, Sapucaia do Sul. Anais INOVTEC, 2016.

RESUMO

Devido ao impacto ambiental provocado pelo descarte incorreto e a não biodegradabilidade dos polímeros sintéticos, o setor industrial de produtos descartáveis busca matérias-primas alternativas, especialmente de fontes renováveis. A mistura de polímeros naturais, como o amido termoplástico (TPS), com sintéticos é relativamente barata e rápida. Contudo, a incompatibilidade química entre esses dois materiais leva à utilização de um agente compatibilizante. Assim na etapa 1 deste trabalho estudou-se o efeito de diferentes agentes compatibilizantes sustentáveis, os ácidos orgânicos: ácido mirístico (C14) e esteárico (C18), com teores mássicos de 3, 6,5 e 10%, nas propriedades das blendas de PP/TPS (70/30). Foi avaliada a influência de dois *grades* de PP (baixo e alto índice de fluidez (IF)). As blendas foram influenciadas positivamente pela adição de ácido, sendo o teor de 3% ótimo. Para cada *grade* de PP houve um ácido preferencial. O PP com alto IF teve sua propriedade reológica mais afetada pela inserção do ácido, enquanto o PP com baixo IF teve sua biodegradabilidade mais afetada. Ciclos de reprocessamento por injeção foram usados para simular a reciclagem mecânica das blendas. Na etapa 2, avaliou-se a influência de diferentes tipos amidos (milho, batata e mandioca) em blendas TPS/PP (70/30). Os resultados sugeriram que o efeito compatibilizante dos ácidos depende do tipo de amido e do comprimento da cadeia ácida, onde blendas de mandioca com C14 apresentaram melhores resultados. A inserção do ácido aumentou a resistência à tração e a deformação na ruptura, mas reduziu o módulo elástico, indicando um efeito plastificante. Esse comportamento foi relacionado à formação de complexos amilose-lipídios. Redução de torque e deslocamento de Tg também foram observados para blendas com ácido. As micrografias mostraram duas dispersões morfológicas diferentes e um efeito de não gelatinização devido a inserção do ácido. Na 3ª etapa avaliou-se a incorporação dos ácidos em blenda binária com alto teor de amido, TPS/PP (90/10), e em blenda ternária composta de TPS e proteína de soja concentrada (PSC), TPS/PSC/PP (70/20/10). Os resultados mostraram que na proporção de 90/10 TPS/PP, a adição de ácido (3 %) não mostrou efeito como compatibilizante. Os resultados de torque, IF, resistência à tração e permeabilidade ao vapor d'água apontaram que as condições de processamento da pré-mistura, TPS/PSC, não foram suficientes para que houvesse reticulação da proteína. Por outro lado, as condições de processamento durante a mistura com o PP se mostraram suficientes para a formação da reticulação, como observado pelo aumento da energia mecânica específica, diminuição do índice de fluidez, aumento da resistência ao impacto e diminuição da absorção de umidade. As blendas TPS/PSC/PP com C14 apresentaram os maiores valores de resistência ao impacto. Através das imagens de MEV observou-se que tanto o amido quanto a proteína foram capazes de formar uma matriz contínua, mas esse comportamento foi influenciado pela presença do ácido. A biodegradação das blendas com PSC foi favorecida tendo no geral uma maior perda de massa e maior geração de gás carbônico. O resíduo da biodegradação não apresentou impacto negativo na germinação das sementes, indicando os compostos utilizados não apresentam ecotoxicidade.

Palavras chaves: amido, polipropileno, blendas, ácidos orgânicos, proteína de soja, reciclagem, biodegradação.

ABSTRACT

Due to the environmental impact caused by incorrect disposal and the non-biodegradability of synthetic polymers, the industrial sector of disposable products seeks alternative sources of raw materials, especially natural and renewable solutions. Mixing natural polymers, such as thermoplastic starch (TPS), with synthetics is relatively cheap and fast. However, the incompatibility between these two materials leads to the use of a compatibilizer agent. Thus, in step 1 of this work, organic acids – myristic (C14) and stearic acid (C18) – were used as sustainable compatibilizer agent, with contents from 0% to 10%, on PP/TPS blends (70/30). The influence of two grades of PP (low and high melt flow index (MFI)) was evaluated. Blends were positively influenced by acid addition being 3 % the optimal content. For each grade of PP there was a preferred acid. PP with high MFI had its rheological properties most affected by the insertion of acid, while PP with low MFI had its biodegradability most affected. Injection reprocessing cycles were used to simulate the mechanical recycling of blends. In step 2, the influence of starch source (corn, potato and manioc) on TPS/PP blends (70/30) was evaluated. The results suggested that the compatibilizer effect of acids depends on the starch source and the length of the acid chain, where cassava blends with C14 showed better results. Acid insertion increased tensile strength and deformation at break, but reduced the elastic modulus, indicating a plasticizer effect. This behavior was related to the formation of amylose and lipid complexes. Torque reduction and Tg displacement were also observed for acid blends. The SEM images showed two different morphological dispersions and a non-gelatinization effect due to the acid insertion. In the step 3, acid incorporation was evaluated in binary blend with high starch content, TPS/PP (90/10), and in a ternary blend composed of TPS and concentrated soy protein (PSC), TPS/PSC/PP (70/20/10). Results showed that at 90/10 (TPS/PP), 3% of acid had not shown effect as a compatibilizer agent. Results of torque, MFI, tensile strength and WVP pointed out that the processing conditions of the pre-mix, TPS/PSC, were not sufficient to protein cross-linking. On the other hand, processing conditions with PP were shown to be sufficient to protein crosslinking, as observed by the increase of the specific mechanical energy, decrease of MFI, increase of impact resistance and decrease of humidity absorption. TPS/PSC/PP blends with C14 showed the highest impact resistance values. Through SEM images demonstrated that starch and protein were able to form a continuous matrix, but this behavior was influenced by the presence of the acid. The biodegradation of blends with PSC was favored, having in general a greater loss of mass and greater generation of carbon dioxide. The biodegradation residue did not have a negative impact on seed germination, indicating the compounds used do not present ecotoxicity.

Key words: starch, polypropylene, blends, organic acids, soy protein, recycling, biodegradation.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	19
2. Objetivos.....	23
2.1. Objetivo geral	23
2.2. Objetivos Específicos	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1. Polímeros sintéticos	24
3.1.1. Polipropileno.....	24
3.1.2. Problemática da geração de resíduos poliméricos	25
3.2. Polímeros biodegradáveis	26
3.2.1. Amido.....	28
3.2.2. Proteína de soja	34
3.3. Blendas poliméricas à base de amido	36
3.3.1. Blendas de amido com polímeros sintéticos de base fóssil	36
3.3.2. Blendas de amido e proteína de soja.....	39
3.3.3. Blendas ternárias com amido	40
3.4. Agentes compatibilizantes	41
3.4.1. Poliolefinas grafítizadas com anidrido maleico	42
3.4.2. Ácidos orgânicos.....	44
3.5. Biodegradação de blendas de amido.....	48
3.6. Reciclagem mecânica de blendas de amido.....	50
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
4.1. Materiais	52
4.1.1. Etapa 1.....	52
4.1.2. Etapa 2.....	53
4.1.3. Etapa 3.....	53
4.2. Formulação e Preparação das blendas	53
4.2.1. Etapa 1.....	53
4.2.2. Etapa 2.....	54
4.2.3. Etapa 3.....	55
4.3. Reprocessamento para simulação da reciclagem.....	57
4.4. Ensaio mecânicos	57
4.4.1. Etapa 1 e 2.....	57
4.4.2. Etapa 3.....	58
4.5. Análise térmica	58
4.6. Análise dinâmico-mecânica	59
4.7. Análise colorimétrica e óptica	59

4.8.	Índice de fluidez (IF)	60
4.8.1.	Etapa 1 e 2	60
4.8.2.	Etapa 3	60
4.9.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	61
4.9.1.	Etapa 1	61
4.9.2.	Etapa 2	61
4.9.3.	Etapa 3	61
4.10.	Teor de amilose	61
4.11.	Absorção de umidade a 75 % UR	62
4.11.1.	Etapa 2	62
4.11.2.	Etapa 3	62
4.12.	Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)	63
4.13.	Ângulo de contato	64
4.14.	Ensaio de biodegradação	65
4.14.1.	Etapa 1	65
4.14.2.	Etapa 3	65
4.15.	Ensaio de eco-toxicidade	67
4.16.	Análise estatística	68
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1.	Etapa 1	69
5.1.1.	Avaliação das propriedades mecânicas	69
5.1.2.	Avaliação das propriedades morfológicas	75
5.1.3.	Avaliação das propriedades reológicas	82
5.1.4.	Avaliação das propriedades de superfície	85
5.1.5.	Avaliação das propriedades colorimétricas	87
5.1.6.	Biodegradação	90
5.1.7.	Influência de Ciclos de Reprocessamento	92
5.1.8.	Conclusões parciais	104
5.2.	Etapa 2	107
5.2.1.	Avaliação das propriedades mecânicas	107
5.2.2.	Avaliação das propriedades morfológicas	113
5.2.3.	Avaliação das propriedades dinâmico-mecânicas	115
5.2.4.	Avaliação das propriedades reológicas	117
5.2.5.	Avaliação do Índice de fluidez	119
5.2.6.	Avaliação da absorção de umidade a 75 % UR	120
5.2.7.	Conclusões parciais	123
5.3.	Etapa 3	124

5.3.1.	Avaliação das propriedades reológicas	124
5.3.2.	Avaliação das propriedades mecânicas	130
5.3.3.	Avaliação da absorção de umidade a 75 % UR	131
5.3.4.	Avaliação das propriedades de superfície	134
5.3.5.	Avaliação das propriedades morfológicas	135
5.3.6.	Avaliação das propriedades colorimétricas.....	140
5.3.7.	Avaliação das propriedades de permeabilidade ao vapor d'água ..	142
5.3.8.	Avaliação das propriedades de resistência à tração	144
5.3.9.	Avaliação da biodegradação	146
5.4.	Conclusão parcial.....	150
6.	CONCLUSÃO FINAL.....	151
7.	REFERÊNCIAS	153
	ANEXO 1	167
	ANEXO 2	169

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estimativas da massa recuperada de resíduos sólidos domiciliares e da massa total de resíduos sólidos urbanos coletados para o conjunto dos municípios brasileiros em 2017	26
Figura 2 – Esquema de divisão entre Biopolímero, polímero sintético, biodegradável e não biodegradável.....	27
Figura 3 - Estrutura química da molécula de amido (a) amilose e (b) amilopectina.....	29
Figura 4 - Estrutura de diferentes tipos de amido obtidos por MEV. CAS, NCS e NPS referem-se à mandioca, milho e batata, respectivamente.	30
Figura 5 – Imagens de MEV do amido de milho com 20% de glicerol depois de aquecido a diferentes temperaturas (65, 70, 75 e 80 °C)	31
Figura 6 - Desenho esquemático da inclusão e incorporação do glicerol nas cadeias de amilose e amilopectina durante o processamento termomecânico	32
Figura 7 – Esquema da geometria de um misturador interno utilizado no reômetro de torque.....	33
Figura 8 - Curva de torque versus tempo para os processos de plastificação e fusão das misturas de amido-alginato-glicerina em função do conteúdo de alginato. a) 0% de alginato; (b) 5% de alginato; (c) 10% de alginato; d) 15% de alginato.....	33
Figura 9 – Estrutura 3D da fração 7S da proteína de soja	35
Figura 10 – Microscopia eletrônica de varredura de uma blenda (50/50) de amido de tapioca plastificado disperso em uma matriz de PP	38
Figura 11 – Detalhes das informações sobre (A) Tipo de matriz, (B) Teor de amido e (C) Tipo de amido, reportados nesta revisão	39
Figura 12 - Detalhes das informações sobre tipo de agente compatibilizante reportados na revisão da literatura	42
Figura 13 – Mecanismo de reação entre o polietileno, o anidrido maleico e o amido ...	43
Figura 14 – Microscopia eletrônica de varredura das blendas PP/TPS (70/30) após a extração do TPS: (a) com 2 % ácido cítrico e (b) com 2 % de anidrido maleico.....	46
Figura 15 – (A) Curvas tensão por deformação de filmes de (a) LLDPE puro, (b)-(e) LLDPE/TPS com adição de (b) 0%, (c) 1% e (d) 3% de amido graftizado com ácido esteárico; (B) Microscopias eletrônicas de varredura da superfície de fratura de filmes LLDPE/TPS com adição de (b) 0%, (c) 1% e (d) 3% de amido graftizado com ácido esteárico. Magnificação de 1000x (esquerda) e 2000 (direita).....	47
Figura 16 – Fluxograma das etapas desenvolvidas	51
Figura 17 – Pré-mistura TPS/PSC após processamento em câmara de mistura.....	56
Figura 18 - Representação do espaço cromático CIELab de cores	60
Figura 19 – Modelo cinético de primeira ordem para de absorção de umidade proposto para as blendas ternárias	63
Figura 20 – Cápsulas utilizadas para o ensaio de permeabilidade ao vapor d'água. Esquerda: blenda TPS/PP. Direita: blenda TPS/PSC/PP.....	64
Figura 21 - Esquema do ensaio de biodegradação em câmara respirométrica.....	66
Figura 22 – Ensaio de eco-toxicidade e germinação. Esquerda: sementes germinadas após 3 semanas. Direita: suporte utilizado durante o ensaio	68

Figura 23 – Resistência ao impacto das blendas PP/TPS (70/30) e dos PP testados	70
Figura 24 – (a) Tensão no escoamento e (b) Tensão na ruptura para as blendas PP/TPS (70/30) em função do teor de ácido	73
Figura 25 – Deformação na ruptura das blendas PP/TPS (70/30) em função do teor de ácido	73
Figura 26 – Curvas Tensão versus deformação para as blendas PP/TPS (70/30)	74
Figura 27 – Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura das blendas PP-AIF/TPS (70/30) com diferentes teores de ácidos mirístico (C14), à esquerda, e esteárico (C18), à direita.	76
Figura 28 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura das blendas PP-BIF/TPS (70/30) com diferentes teores de ácidos mirístico (C14), à esquerda, e esteárico (C18), à direita.	77
Figura 29 - Microscopias eletrônicas de varredura (MEV) das blendas PP-BIF/TPS (70/30) com diferentes teores de ácidos esteárico (C18) após extração. (a) 0 % C18, (b) 3 % C18, (c) 6,5 % C18 e (d) 10 % C18	78
Figura 30 - Micrografias obtidas por MEV da superfície das blendas PP-BIF/TPS (70/30) com (a) 6,5 % ácido mirístico (C14) e (b) 6,5 % ácido esteárico (C18)	79
Figura 31 - Micrografias obtidas por MEV da superfície das blendas PP-AIF/TPS (70/30) sem ácido e com 6,5 % de ácido mirístico (C14) ou 6,5 % de ácido esteárico (C18) após 0, 7 e 30 dias.	80
Figura 32 - Micrografias obtidas por MEV da superfície das blendas PP-BIF/TPS (70/30) sem ácido e com 6,5 % de ácido mirístico (C14) ou 6,5 % de ácido esteárico (C18) após 0, 7 e 30 dias.	81
Figura 33 – Curvas de torque versus tempo de processamento para as blendas: (a) PP-AIF/TPS com e sem ácidos (SAC) (b) PP-BIF/TPS com e sem ácidos (SAC).....	83
Figura 34 – Energia mecânica específica (EME) em função do teor e tipo de ácido e tipo de PP	84
Figura 35 – Índice de fluidez das blendas PP/TPS (70/30) estudadas em função do teor de ácido.....	85
Figura 36 – Ângulo de contato (3 seg. e 3 min após a aplicação da gota) das blendas (a) PP-AIF/TPS com e sem ácidos e (b) PP-BIF/TPS com e sem ácidos	86
Figura 37 – Parâmetros colorimétricos a^* e b^* das blendas estudadas, gráfico da esquerda blendas PP-AIF/TPS e da direita PP-BIF/TPS	89
Figura 38 – Imagens dos corpos de prova após o ensaio de impacto	90
Figura 39 – Perda de massa das blendas PP/TPS (70/30) após 120 dias em compostagem	91
Figura 40 – Imagens reais dos filmes (em duplicata) após 120 dias em compostagem. (A) PP-BIF/TPS sem ácido e (B) PP-BIF/TPS com 10 % C14	92
Figura 41 – Resistência ao impacto das amostras antes e após 1, 3 e 6 ciclos de reprocessamento	93
Figura 42 – Ângulo de contato das amostras antes e após 1, 3 e 6 ciclos de reprocessamento.	95

Figura 43 - Imagem dos corpos de prova antes e após os ciclos de reprocessamento. (A) 100 % PP-BIF, (B) PP-BIF/TPS/SAC, (C) PP-BIF/TPS/3C14 e (D) PP-BIF/TPS/6,5C14	96
Figura 44 – Curvas de TGA da amostra 100 % PP-BIF após 1 e 6 ciclos de reprocessamento (RP)	99
Figura 45 - Curvas de TGA das blendas PP-BIF/TPS (70/30): (a) sem ácido, (b) com 3 % C14, (c) 6,5 % C14, após 1 e 6 ciclos de reprocessamento (RP)	100
Figura 46 – Curvas de DSC referentes ao PP puro e das blendas PP-BIF/TPS (70/30): (a) PP puro, (b) sem ácido (c) com 3 % C14 e (d) 6,5 % C14, após 1 e 6 ciclos de reprocessamento (RP)	102
Figura 47 – Resistência ao impacto de blendas TPS/PP (70/30) de acordo com a fonte de amido para blendas sem ácido (CONTROLE), com 3 % ácido mirístico (C14) e ácido esteárico (C18)	108
Figura 48 – Resistência à tração das blendas TPS/PP (70/30): (A) blendas sem ácido (CONTROLE); (B) blendas com amido de milho sem e com ácido; (C) blendas com amido de mandioca sem e com ácido e (D) blendas com amido de batata sem e com ácido	111
Figura 49 – Esquema do possível complexo Amilose-lipídio formado	112
Figura 50 - Micrografias de MEV da superfície fraturada por impacto das TPS/PP (70/30): Blendas de amido de milho: (a) controle (sem ácido); (b) com 3% de C14 e (c) com 3 % de C18; para misturas de batata (d) controle (sem ácido); (e) com 3 % de C14; (f) com 3 % de C18; e para misturas com amido de mandioca (g) controle (sem ácido); (h) com 3 % de C14; (i) com 3 % de C18	114
Figura 51 – Curvas do Módulo de perda obtidas por DMA em função da temperatura para todas as blendas TPS/PP (70/30) estudadas	116
Figura 52 - Curvas de Torque em função do tempo para as blendas TPS/PP (70/30): (A) Controle sem ácido (CONTROLE); (B) blendas com amido de milho, (C) blendas com amido de batata e (D) blendas com amido de mandioca	117
Figura 53 – Energia mecânica específica (EME) para todas as blendas TPS/PP (70/30)	118
Figura 54 – Índice de fluidez das blendas TPS/PP (70/30)	120
Figura 55 - Absorção de umidade em função do tempo para as blendas TPS/PP (70/30)	121
Figura 56 – Curvas de torque pelo tempo de processamento. (A) pré-mistura TPS (100%) e TPS/PSC (70/20) sem PP, (B) blendas TPS/PP (90/10) e (C) blendas TPS/PSC/PP (70/20/10)	125
Figura 57 –Energia mecânica específica (EME) para as blendas binárias TPS/PP (90/10) e ternárias TPS/PSC/PP (70/20/10)	127
Figura 58 – Índice de fluidez para as blendas binárias TPS/PP (90/10) e ternárias TPS/PSC/PP (70/20/10)	128
Figura 59 – Imagens das amostras TPS/PSC (A) nos primeiros minutos e (B) após alguns minutos do ensaio de IF	129
Figura 60 - Imagens-das amostras TPS/PSC/PP/C14 (70/20/10/3) após o ensaio de IF	130

Figura 61 – Resistência ao impacto das blendas binárias TPS/PP (90/10) e ternárias TPS/PSC/PP (70/20/10).....	131
Figura 62 – Absorção de umidade das blendas binárias TPS/PP (90/10) e ternárias TPS/PSC/PP (70/20/10).....	132
Figura 63 – Imagens da gota no tempo de 0 min e depois de 3 min para a amostra TPS/PSC/PP/SAC.....	134
Figura 64 – Ângulo de contato das blendas binárias TPS/PP (90/10) e ternárias TPS/PSC/PP (70/20/10), no tempo de 0 min e após 3 min da aplicação da gota.....	135
Figura 65 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das blendas da etapa 3. TPS/PP (90/10): (a) SAC, (b) 3 % C14 e (c) 3 % C18; TPS/PSC/PP (70/20/10): (d) SAC, (e) 3 % C14 e (f) 3 % C18 na ampliação de 100x.....	136
Figura 66 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das blendas binárias e ternárias da etapa 3. TPS/PP (90/10): (a) SAC, (b) 3 % C14 e (c) 3 % C18; TPS/PSC/PP (70/20/10): (d) SAC (e) 3 % C14 e (f) 3 % C18 na ampliação de 400x.....	138
Figura 67 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da blenda TPS/PSC/PP/C14 (70/20/10/3) na ampliação de 950x	139
Figura 68 – Esquema gráfico da possível morfologia das blendas da etapa 3	140
Figura 69 – Análise colorimétrica das blendas binárias TPS/PP (90/10) e ternárias TPS/PSC/PP (70/20/10).....	141
Figura 70 – Imagens dos corpos de prova após ensaio de impacto das blendas binárias (superior) TPS/PP (90/10): (A) SAC, (B) C14 e (C) C1; e blendas ternárias (inferior) TPS/PSC/PP (70/20/10): (D) SAC, (E) C14 e (F) C18.	142
Figura 71 – Permeabilidade ao vapor de água das pré-misturas e das blendas da Etapa 3	143
Figura 72 – Imagens dos corpos de prova em formato de filme	144
Figura 73 – Geração de CO ₂ acumulado pelas amostras em função do tempo de ensaio em compostagem.....	146
Figura 74 - Perda de massa e gás carbônico acumulado após 84 dias	147
Figura 75 – Sementes de manjeriço grego (<i>Ocimum Basilicum</i>) germinadas utilizando solo após o ensaio de biodegradação da amostra TPS/PP (90/10).....	149

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas de alguns ácidos carboxílicos (Temperatura de fusão, T_f , e Temperatura de ebulição, T_b)	45
Tabela 2 – Resumo das propriedades dos PP estudados	52
Tabela 3 – Formulações das blendas efetuadas na Etapa 1, PP/TPS (70/30).....	54
Tabela 4- Formulações das blendas efetuadas na Etapa 2, TPS/PP (70/30).....	55
Tabela 5 - Formulações das blendas efetuadas na Etapa 3, TPS/PSC/PP	56
Tabela 6 - Resultados de resistência a tração das blendas estudadas PP/TPS (70/30)...	72
Tabela 7 – Propriedades colorimétricas das blendas PP-AIF/TPS (70/30) com e sem ácidos	88
Tabela 8 - Propriedades colorimétricas das blendas PP-BIF/TPS (70/30) com e sem ácidos	88
Tabela 9 – Propriedades colorimétricas das amostras antes e após 1, 3 e 6 ciclos de reprocessamento (RP).....	97
Tabela 10 – Resultados de TGA relacionados com a massa residual em diferentes temperaturas das blendas PP-BIF/TPS (70/30) com e sem ácidos, após 1 e 6 ciclos de reprocessamento (RP).....	98
Tabela 11 – Temperatura de fusão (T_f), Entalpia de fusão, ΔH_f , Grau de cristalinidade, X_c , para o PP puro e suas blendas após 1 e 6 ciclos de reprocessamento (RP).....	104
Tabela 12 – Propriedades de resistência à tração no escoamento e na ruptura de todas as blendas TPS/PP (70/30) estudadas	110
Tabela 13- Temperaturas de transição vítrea (T_g) obtidas por DMA de todas as blendas TPS/PP (70/30) estudadas, onde T_{α} é a transição superior e T_{β} é transição inferior...	116
Tabela 14 – Constantes de Peleg, k_1 e k_2 , para as blendas TPS/PP (70/30)	122
Tabela 15 – Parâmetros cinéticos ^a de absorção de umidade as para as blendas binárias TPS/PP (90/10) e ternárias TPS/PSC/PP (70/20/10).....	133
Tabela 16 – Propriedades de resistência à tração para as pré-misturas e as blendas ternárias	145

1. INTRODUÇÃO

Indispensáveis para qualquer setor da indústria, as embalagens surgiram da necessidade de se transportar e armazenar produtos, mas também tem como função proteger e estender o seu prazo de vida, viabilizando sua distribuição e identificação. Um dos materiais mais usados em embalagens são os polímeros. Estes, em sua maioria, derivam do petróleo e apresentam boas características mecânicas, com ótimo custo-benefício. Contudo, por muitas vezes serem descartados incorretamente e por demorem para se decompor, os polímeros podem causar danos ao meio ambiente, contribuindo para a poluição das águas e ameaçam a segurança de animais (LANDIM et al., 2016).

Nos últimos anos, materiais de fontes renováveis têm atraído grande interesse já que as políticas de desenvolvimento sustentável tendem a se expandir com a reserva decrescente de combustíveis fósseis e a crescente preocupação com o meio ambiente. A fim de produzir polímeros de baixo custo e biodegradáveis, os materiais provenientes de fontes renováveis têm sido o tema de muitas pesquisas.

O amido é o principal carboidrato de reserva energética, sendo encontrado em maior quantidade em cereais, como milho, arroz e trigo, e em tubérculos, como batata e mandioca. Ele é conhecido por suas aplicações na indústria de alimentos, por alterar características como textura, aparência, umidade e estabilidade durante o processamento. É utilizado ainda em produtos não alimentícios, como no setor farmacêutico, devido à sua excelente biocompatibilidade (KASEEM; HAMAD; DERI, 2012a; KAUR et al., 2012). É considerado um polímero natural por se tratar de um polissacarídeo, sendo constituído por inúmeras unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas. Duas macromoléculas com diferentes massas molares e estruturas compõem a sua estrutura: amilose e amilopectina. Como o tamanho dos grânulos de amido e o teor de amilose/amilopectina variam com sua fonte botânica, o mesmo acontece com suas propriedades (BASIAK; LENART; DEBEAUFORT, 2017; DAI; ZHANG; CHENG, 2019; SONG; ZUO; CHEN, 2018).

Embora alguns polímeros naturais sejam mais baratos e encontrados em grandes quantidades, suas propriedades não satisfazem os requisitos alcançados pelos polímeros *commodities* para aplicação em embalagens. Em contraste com o desenvolvimento de novos materiais poliméricos e novas rotas de síntese de polímeros, a mistura de polímeros naturais com polímeros sintéticos é relativamente barata e mais rápida. A mistura de PP

(polipropileno) e TPS é extensamente estudada por pesquisadores do mundo inteiro (PÉREZ R; RIVAS Q; RODRÍGUEZ-LLAMAZARES, 2013; ROSA et al., 2010; ROY et al., 2011). Assim como os materiais 100 % a base de amido, as propriedades de suas blendas também são afetadas pela fonte de amido. O teor de amilose/amilopectina pode influenciar na fotodegradação (PANG; PUN; ISHAK, 2013b), capacidade de absorção de água (PANG; PUN; ISHAK, 2013a), biodegradação anaeróbica (HUBACKOVA et al., 2013) de polímeros à base de amido.

Polímeros sintéticos como o polipropileno (PP) são amplamente utilizados, tanto na indústria de embalagens para alimentos, quanto em campos biomédicos e na agricultura. Isto implica na disponibilidade da mesma resina com características diferentes, de modo que novos *grades* aparecem continuamente no mercado. Diferentes *grades* são normalmente definidos pelos seus valores de índice de fluidez (IF). O IF é um método analítico comum e é amplamente utilizado como propriedade reológica (BARRERA et al., 2006). O IF dos polímeros depende de suas características moleculares, principalmente, da média de sua massa molar distribuição de sua massa molar e características de ramificação (ABBAS-ABADI; HAGHIGHI; YEGANEH, 2012; GAHLEITNER, 2001). Consequentemente, as propriedades de fluxo são características importantes de um produto e afetam, não apenas a processabilidade, mas também as propriedades físicas. (FERG; BOLO, 2013; YULIESTYAN et al., 2016).

O principal impedimento para a utilização destes dois materiais é a incompatibilidade entre o TPS hidrofílico e o hidrofóbico PP, que resulta em perda das propriedades mecânicas e maior absorção de água. Uma alternativa para isto é a utilização de polímeros sintéticos modificados, como o polipropileno graftizado com anidrido maleico (PPgMA), obtidos da modificação química ou processamento reativo (IMRE; PUKÁNSZKY, 2013). O objetivo desta modificação é a inserção de grupamentos polares na cadeia principal do PP, tornando-o capaz de estabelecer interações físicas e/ou químicas com outros materiais. Diversos autores estudaram o uso de compatibilizantes sintéticos em blendas de TPS (CERCLÉ; SARAZIN; FAVIS, 2013; RAHMAT et al., 2009; TAGUET et al., 2014).

Apesar de muito utilizados, os agentes compatibilizantes a base de anidrido maleico são de difícil fabricação (OROZCO et al., 2009; SHIN; JANG; KIM, 2011). A fim de encontrar um agente compatibilizante de fonte renovável, pesquisadores propuseram a utilização de ácidos carboxílicos, uma vez que estes ácidos têm uma

estrutura química compatível, alta disponibilidade ambiental e biodegradabilidade (CHABRAT et al., 2012; KHANOONKON; YOKSAN; OGALE, 2016a; MARTINS; SANTANA, 2016; SHIRAI et al., 2018). O ácido mirístico (C14) e o ácido esteárico (C18) são ácidos carboxílicos naturais, que são encontrados em óleos vegetais e animais, sendo utilizados como ingredientes na indústria alimentícia (BURDOCK; CARABIN, 2007) e podem ser obtidos a partir de fontes renováveis e biodegradáveis.

Uma questão importante para todas as aplicações é o problema do descarte adequado após o fim da vida útil. A biodegradabilidade potencial dos materiais citados anteriormente fornece propriedades adicionais que são benéficas para o seu descarte. Um material biodegradável só é biodegradável sob condições específicas, como temperatura, pH e umidade. O processo de degradação aeróbica de resíduos orgânicos é uma interação complexa entre resíduos, microorganismos, umidade e oxigênio. Sob condições aeróbicas, um material pode acabar em instalações de compostagem, onde os subprodutos são CO₂, H₂O, produtos inorgânicos e biomassa. A compostagem desempenha um papel proeminente e crescente no gerenciamento sustentável de resíduos.

Logo, como o PP não é biodegradável, quando a fase TPS for degradada sob ataque dos microrganismos, o material pode liberar pequenos fragmentos o que pode causar impactos negativos ao meio ambiente. Além disso, polímeros biodegradáveis quando descartados em aterros sanitários (ambiente anaeróbico) podem levar a emissões de gás metano (NIAOUNAKIS, 2019). Por isso, o conhecimento sobre a reciclagem deste material e as mudanças nas propriedades da mistura de PP/TPS em seu processamento múltiplo é um assunto muito importante. Esta questão também é relevante devido à possibilidade de reutilizar os resíduos de PP/TPS de pós-produção, como rebarbas e borras.

Como uma segunda fonte de polímeros renováveis, pode-se citar as proteínas vegetais, como a de soja e o glúten de trigo, uma vez que apresentam propriedades interessantes e capacidade de formar filmes. Essas fontes estão disponíveis em abundância em território nacional e são economicamente competitivas, o que também justifica sua utilização em aplicações não alimentares. Durante o tratamento térmico, a oxidação de grupos específicos da proteína cria espontaneamente ligações cruzadas que transformam o material em uma rede tridimensional, e na presença de quantidades elevadas de plastificante (tipicamente 30% em massa) obtém-se um material borrachoso (TELEN et al., 2015). O uso de plastificantes hidrofílicos tem como objetivo conferir

capacidade de processamento, assim como promover a flexibilidade dos materiais (CHEN et al., 2012; POMMET et al., 2005). Logo, a incorporação de proteína pode dar origem a materiais com maior resistência mecânica, por exemplo. Além disso, as suas propriedades de barreiras são melhores que as de filmes baseados em polissacarídeos (VIEIRA et al., 2011).

A proteína de soja vem sendo aplicada como material para embalagens, espumas, filmes, compósitos, fibras e adesivos (TIAN et al., 2018a). Três tipos de produtos comerciais de proteína de soja são processados a partir de soja: farinha de soja (FS), proteína de soja concentrada (PSC) e proteína de soja isolada (PSI). A SF é produzida por moagem de soja em pó fino com 50 % de teor proteico. A PSC contém cerca de 70 % de proteína de soja e é basicamente farinha de soja desengordurada sem os carboidratos solúveis em água. A PSI é uma forma altamente refinada ou purificada de proteína de soja com um teor mínimo de proteína de 90 % (TIAN et al., 2018b). A utilização da proteína de soja para produção de filmes foi estudada por (CARPINÉ et al., 2015; CIANNAMEA et al., 2013, 2018; CIANNAMEA; STEFANI; RUSECKAITE, 2014; GUERRERO et al., 2018).

Assim neste trabalho, serão avaliadas as propriedades de blendas binárias polipropileno e amido, nas proporções mássicas de 70/30, 30/70 e 10/90, com o uso de ácidos orgânicos como agente compatibilizante natural. O efeito de diferentes índices de fluidez do PP, a fonte de amido e a adição de proteína de soja foram avaliadas. A proteína de soja foi adicionada com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e de barreira de blendas ternárias com alto teor de componentes biodegradáveis. A biodegradação e a reciclagem (dois temas atuais importantes enquanto a destinação final sustentável após uso) de algumas das blendas também foi explorada.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Desenvolver e avaliar as propriedades de blendas binárias (PP/TPS) e ternárias (TPS/PSC/PP) à base de amido plastificado utilizando ácidos orgânicos como agentes compatibilizantes sustentáveis.

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar a influência do índice de fluidez de diferentes *grades* de polipropileno nas propriedades de blendas binárias de PP/TPS (70/30);

- Avaliar a influência do tipo e teor do ácido orgânico nas propriedades de blendas binárias de PP/TPS (70/30);

- Avaliar a influência do reprocessamento múltiplo (ciclos de injeção) de blendas binárias de PP/TPS (70/30) em suas propriedades;

- Estudar o efeito combinado do tipo de ácido orgânico e do tipo de amido nas propriedades de blendas binárias de TPS/PP com maior teor de amido, 70/30, respectivamente.

- Avaliar as propriedades de blendas binárias de TPS/PP com alto teor de amido (90 %) compatibilizadas com ácidos orgânicos.

- Avaliar as propriedades de blendas ternárias de amido (fécula) de mandioca, proteína concentrada de soja (PSC) e polipropileno na proporção mássica de 70/20/10, respectivamente, compatibilizadas com ácidos orgânicos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentado uma revisão geral sobre os três principais materiais utilizados neste trabalho: polipropileno, amido e proteína de soja. O mesmo contém uma breve revisão da literatura sobre blendas binárias à base de amido, assim como blendas ternárias. A utilização de agentes compatibilizantes também foi explorada dando ênfase aos ácidos orgânicos. É apresentado também trabalhos sobre reciclagem de blendas com polímeros biodegradáveis e sobre a sua biodegradação.

3.1. Polímeros sintéticos

Os polímeros sintéticos são extensivamente utilizados, sendo produzidos a partir de derivados do petróleo (fonte não renovável) e fabricados em grande escala industrial. Esses insumos são polimerizados em resinas poliméricas, como por exemplo, o PP (polipropileno), PVC (policloreto de vinila), PEAD (polietileno de alta densidade). A ampla utilização de materiais poliméricos deve-se a suas favoráveis características de processamento, baixo custo, além de serem ótimos isolantes térmicos e acústicos, maus condutores de eletricidade, relativa resistência ao calor, quimicamente inertes, leves, resistentes e flexíveis.

3.1.1. Polipropileno

Polímeros sintéticos derivados do petróleo, como o polipropileno (PP), apresentam uma enorme versatilidade por serem flexíveis e/ou rígidos (quando corretamente aditivados), possuem excelente propriedades físicas e mecânicas, e serem de fácil fabricação. Estes podem ser usados em diversas aplicações como em embalagens descartáveis para alimentos, na indústria automotiva, em aplicações médicas e ainda no setor de eletrônica, construção, entre outros (HAMAD; KASEEM; DERI, 2013).

O polipropileno é constituído de uma cadeia linear de macromoléculas obtida através de reações de polimerização do gás propileno, um subproduto do refinamento do petróleo. Na reação de polimerização, moléculas de propileno se juntam para formar uma molécula longa e linear composta de centenas de moléculas deste monômero. Esta reação é catalisada por metais de transição organometálicos. Devido à existência apenas de

átomos de carbono e hidrogênio, e nenhum átomo polar como oxigênio ou nitrogênio, o polipropileno é apolar.

Dentre as embalagens descartáveis, os copos descartáveis estão muito presentes no dia-a-dia dos consumidores, principalmente em ambientes públicos, como escritórios, fábricas, estabelecimentos comerciais ou locais que envolvem grande concentração de pessoas (shows, festas, congressos, entre outros...). Apesar de existir alternativas como a reciclagem mecânica, esta possui desvantagens relacionadas ao consumo de água para a lavagem, gasto energético e geração de resíduos químicos.

O segmento de polipropileno é caracterizado por ser altamente orientado à inovação. A demanda por desempenho, processabilidade e competitividade é constante. Empresas que sintetizam este material apresentam amplo portfólio de *grades* com uma ampla gama de propriedades. Conta com *grades* de homopolímeros, *grades* de copolímeros, *grades* com alto ou baixo índice de fluidez, alta rigidez, destinados a um processamento específico como sopro ou injeção.

Grades diferentes são definidos em função de várias características físicas e químicas, sendo uma delas seus valores de índice de fluidez (IF). O IF é um método analítico comum e é amplamente utilizado como propriedade reológica (BARRERA et al., 2006). O índice de fluidez depende das características moleculares, principalmente a média de sua massa molar, distribuição de massa molar, e características de ramificação do polímero (ABBAS-ABADI; HAGHIGHI; YEGANEH, 2012; GAHLEITNER, 2001). Conseqüentemente, as propriedades de fluxo são características importantes do produto que afetam não apenas a processabilidade, mas também as propriedades físicas (FERG; BOLO, 2013; YULIESTYAN et al., 2016). Atualmente não há estudos sobre a influência das características de fluxo do PP em blendas de PP/TPS (70/30).

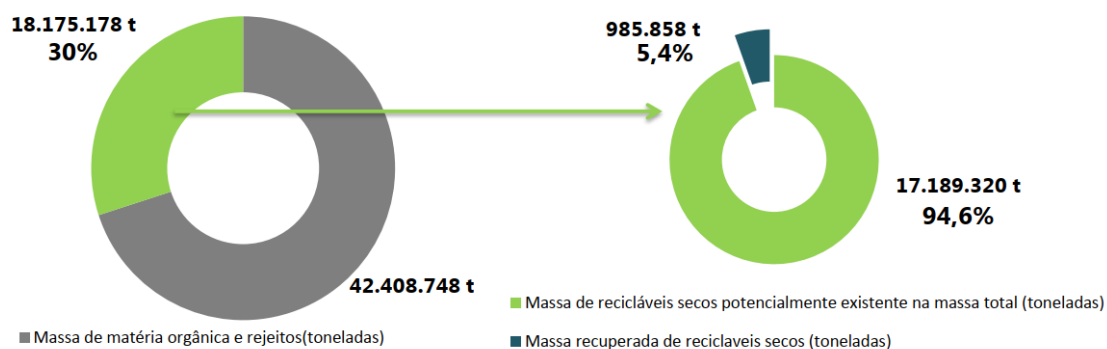
3.1.2. *Problemática da geração de resíduos poliméricos*

Devido à velocidade com que são produzidos e descartados, os polímeros sintéticos geram um grande volume nos aterros, reduzindo assim o tempo de vida útil destes. Isso ocorre pois, além de ocuparem muito espaço, são provenientes do petróleo, uma matéria-prima exaurível e não renovável, e possuem uma decomposição lenta, gerando uma grande quantidade de resíduos não biodegradáveis. Além disso, quando não descartados corretamente, contribuem para a poluição de águas e ameaçam a segurança

de animais (NAKAMURA et al., 2005; SABETZADEH; BAGHERI; MASOOMI, 2012).

Por mais que a reutilização e a reciclagem se mostrem como uma alternativa ao descarte, segundo dados obtidos no Diagnóstico do Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos (2017) feito pelo Sistema Nacional de Informações de Saneamento (SNIS), constata-se que a coleta seletiva ainda não é uma realidade em grande parte dos municípios brasileiros. Apenas 5,4 % dos resíduos sólidos urbanos são efetivamente reciclados (Figura 1) e pouco mais de um a cada cinco municípios tem coleta seletiva.

Figura 1 - Estimativas da massa recuperada de resíduos sólidos domiciliares e da massa total de resíduos sólidos urbanos coletados para o conjunto dos municípios brasileiros em 2017



Fonte: SNIS-RS 2017

O resultado apresentado nesta pesquisa conduz à conclusão de que a prática da coleta seletiva no País, embora apresente avanços, ainda se encontra num patamar muito baixo. Assim, o estudo de novas alternativas como o uso de materiais primas renováveis e biodegradáveis é necessária.

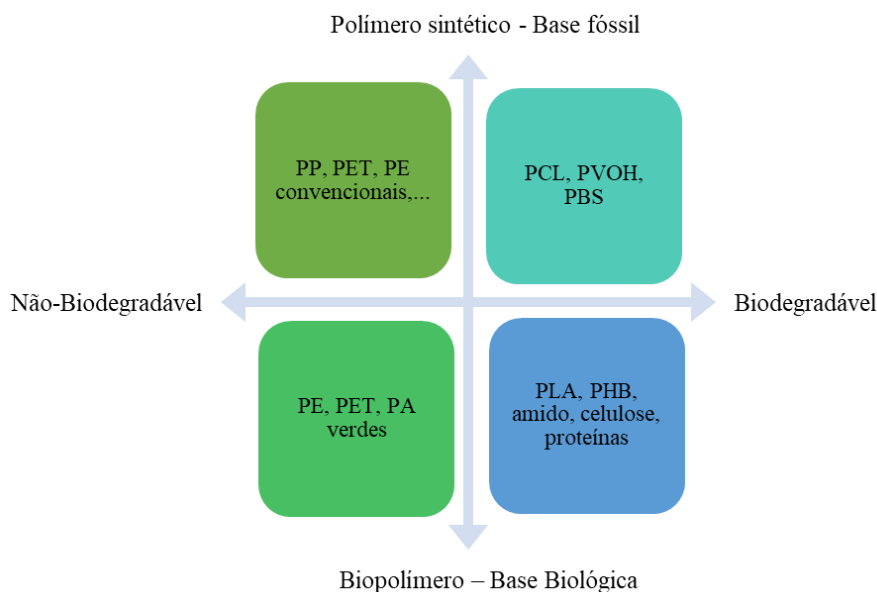
3.2. Polímeros biodegradáveis

Polímeros biodegradáveis são compostos de macromoléculas os quais são reconhecidas por enzimas presentes na natureza e serão metabolizados (oxidados ou hidrolisados) rapidamente por microrganismos gerando biomassa, gás carbônico e/ou metano e água. A completa biodegradação ocorre quando há a destruição completa da

estrutura molecular, quando há “retorno para a natureza” do carbono presente no polímero em um curto período de tempo (Scott, 1999).

Mal-entendidos relacionados a conceitos básicos de degradação de polímeros podem levar a falsas alegações de biodegradação ou conclusões erradas, frequentemente encontradas na literatura. Um equívoco comum são as definições entre polímeros de base biológica (ou biopolímero) e biodegradáveis (Figura 2).

Figura 2 – Esquema de divisão entre Biopolímero, polímero sintético, biodegradável e não biodegradável



FONTE: Adaptado de <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>

Os biopolímeros são obtidos a partir de fontes renováveis, ou seja, estes contêm carbono de origem renovável (plantas, animais ou microorganismos). Estes podem ser derivados diretamente de biomassa, como os polissacarídeos ou obtidos a partir de monômeros derivados de biomassa, como o polietileno obtido da polimerização do etileno obtido da cana-de-açúcar. Esta classificação não tem relação com o tempo de degradação desses materiais, apenas com sua composição. Ou seja, um biopolímero obtido de recursos renováveis não será necessariamente biodegradável.

Já os polímeros biodegradáveis não precisam ser fontes renováveis, como exemplo tem-se o PCL (Policaprolactona), PBS (polibutileno succioanato) e o PVOH

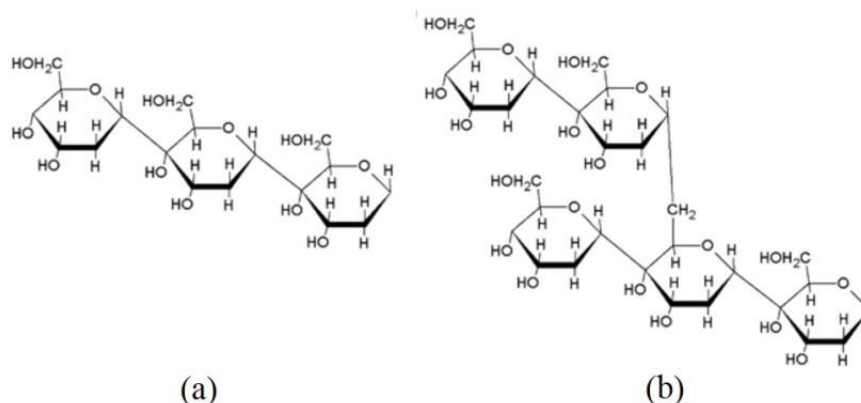
(poli (álcool vinílico)). Estes polímeros são obtidos de forma sintética (fonte petroquímica), mas são biodegradáveis, uma vez que a biodegradabilidade está diretamente correlacionada à estrutura química dos materiais e não a sua origem. Os polímeros biodegradáveis são aqueles que, ao final de seu ciclo de vida, passam pela degradação biológica por microrganismos até a obtenção de elementos básicos como CO₂ ou CH₄ (para anaeróbios), água, minerais inorgânicos e biomassa. Neste trabalho serão utilizados polímeros biodegradáveis e de base vegetal para compor blendas com o polímero sintético PP.

3.2.1. Amido

O amido é o principal carboidrato de reserva energética, sendo encontrado em maior quantidade em cereais, como milho, arroz e trigo, e em tubérculos, como batata e mandioca. Ele é conhecido por suas aplicações na indústria de alimentos, mas também em produtos não alimentícios e no setor farmacêutico, devido à sua excelente biocompatibilidade (KASEEM; HAMAD; DERI, 2012b; KAUR et al., 2012). Além disso é considerado um dos mais promissores polímeros naturais por ser abundante, barato e biodegradável.

O amido é considerado um polímero natural por se tratar de um polissacarídeo, sendo constituído por inúmeras unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas. Duas macromoléculas com diferentes massas molares e estruturas compõem a sua estrutura: amilose e amilopectina. A amilose é formada por uma estrutura linear com unidades do tipo α -1,4 D-glicose, apresentando comportamento semelhante ao dos polímeros convencionais, enquanto que a amilopectina é altamente ramificada com unidades do tipo α -1,4 e α -1,6 (Figura 3). A ramificação e a conseqüente maior massa molar reduz a mobilidade das cadeias e, possivelmente, pelo emaranhamento, interfere na capacidade de realizar ligações de hidrogênio (HOOVER et al., 2010; MORÁN; CYRAS; VÁZQUEZ, 2013).

Figura 3 - Estrutura química da molécula de amido (a) amilose e (b) amilopectina

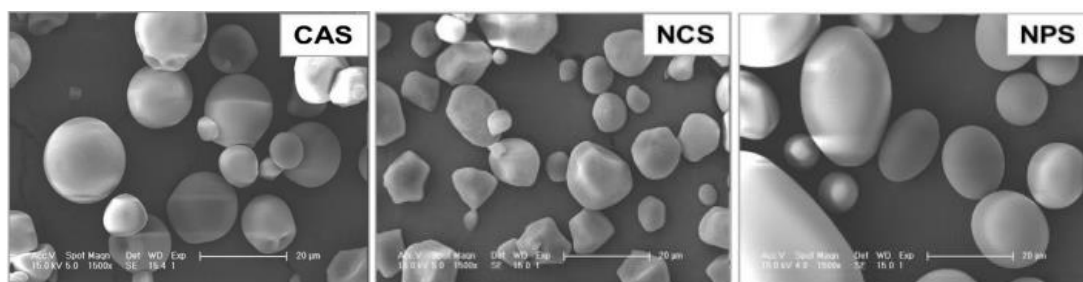


Fonte: (MORÁN; CYRAS; VÁZQUEZ, 2013)

As moléculas de amido podem fazer interações através das ligações de hidrogênio quando se encontram paralelas umas às outras. No amido *in natura*, a amilose e os pontos de ramificações da amilopectina formam regiões amorfas do grânulo. Já as cadeias curtas da amilopectina são responsáveis pela cristalinidade do amido. Estas regiões cristalinas estão presentes na forma de dupla hélice. Estas características fazem com que a estrutura do amido seja considerada semicristalina, com cristalinidade em torno de 20 a 45 % (XIE et al., 2008).

Características como tamanho e formato dos grânulos, razão de amilose/amilopectina e capacidade de absorção de água dependem da fonte botânica da qual o amido foi extraído. Os autores Wang, Reddy e Xu (2018) estudaram as características de diferentes amidos disponíveis na China. Na Figura 4, as diferentes estruturas do grânulo do amido podem ser vistas. Os autores mostraram que os amidos isolados apresentam diferenças em suas morfologias, tamanho do grânulo, poder de inchamento, solubilidade, cristalinidade, características térmicas e adesivas, dependendo de sua origem botânica.

Figura 4 - Estrutura de diferentes tipos de amido obtidos por MEV. CAS, NCS e NPS referem-se à mandioca, milho e batata, respectivamente.



Fonte: Adaptado de (WANG; REDDY; XU, 2018)

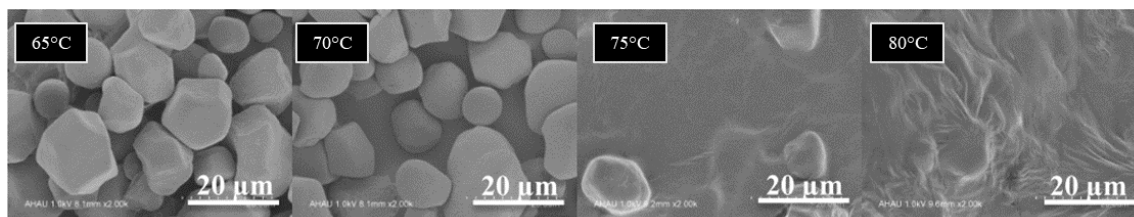
Essas características vão afetar as propriedades finais do material, como mostra o trabalho de Basiak, Lenart e Debeaufort (2017). Estes autores estudaram o efeito do tipo de amido (trigo, milho ou batata) e a proporção amilose/amilopectina nas propriedades físicas, térmicas e mecânicas de filmes biodegradáveis. Os filmes de amido de batata apresentaram propriedades mecânicas inferiores em comparação aos filmes de amido de trigo e milho. Enquanto que os filmes de amido de trigo deram origem a filmes com superfícies mais hidrofóbicas que os demais. Em outro estudo, verificou-se que os filmes à base de amido de milho obtidos por *casting* apresentaram menores valores de solubilidade em água e melhores propriedades de resistência à tração do que os filmes à base de amido de mandioca (LUCHESE et al., 2018).

O amido nativo dá origem a materiais frágeis e quebradiços, cuja temperatura de fusão é maior que a temperatura de degradação. Devido às fortes interações intermoleculares, o amido sofre decomposição antes de fundir, dificultando assim o uso em algumas faixas de temperatura no processamento (MOHAMMADI NAFCHI; CHENG; KARIM, 2011). Entretanto, isso pode ser melhorado com a desestruturação do grânulo que ocorre quando os grânulos de amido são aquecidos em presença de um plastificante, como a água, originando um gel (DONOVAN, 1979).

Cabe ressaltar que apenas na presença de um plastificante os grânulos de amido incham, mas a cristalinidade é mantida. Já quando a temperatura da mistura é elevada (60 a 75 °C), as ligações de hidrogênio são rompidas e a estrutura cristalina é gradualmente reduzida resultando em um material amorfo (Figura 5). Esse processo é chamado de gelatinização (CARLSTEDT et al., 2015; LAI; KOKINI, 1991). Assim, no processo de extrusão, sob o intenso esforço de cisalhamento, a transferência de energia mecânica e térmica provoca a ruptura das ligações de amido intra e intermolecular e, assim, há perda

parcial ou total de cristalinidade e os grânulos de amido são desestruturados total ou parcialmente (CHEN et al., 2017). Este amido plastificado é chamado de amido termoplástico, abreviado em inglês pela sigla TPS, *thermoplastic starch* (ST-PIERRE et al., 1997).

Figura 5 – Imagens de MEV do amido de milho com 20% de glicerol depois de aquecido a diferentes temperaturas (65, 70, 75 e 80 °C)

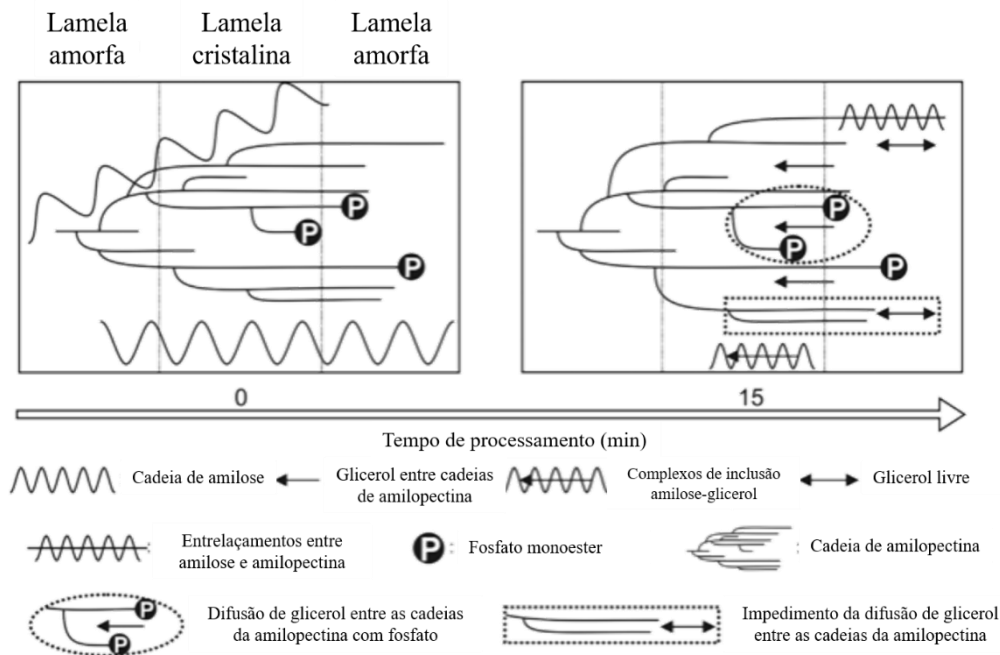


FONTE: Adaptado de (CHEN et al., 2017)

Outros compostos de baixa massa molar, como o glicerol e o sorbitol, também podem formar ligações de hidrogênio com o amido, servindo também como plastificantes. A proporção de plastificante e sua natureza química têm influência direta nas propriedades físicas de duas maneiras: (i) controlando a desestruturação e a despolimerização e (ii) afetando as propriedades finais do material, como a temperatura de transição vítrea (T_g), pois contribuem para a diminuição da energia necessária para que haja movimentação molecular aumentando a mobilidade entre as cadeias (HOOVER et al., 2010; ZHANG et al., 2013).

A compreensão dessas mudanças é relevante para melhorar o processamento por extrusão e as propriedades finais dos materiais à base de amido. Castaño e colaboradores (2017) propuseram um esquema (Figura 6) para explicar este mecanismo, onde o glicerol interrompe as ligações de hidrogênio da amilopectina-amilopectina nas hélices duplas, causando o desenrolamento da hélice e, portanto, a destruturação das lamelas cristalinas de amido. Segundo os autores, um maior teor de fosfato no amido gera uma repulsão entre estes grupos facilitando a difusão do glicerol nas suas cadeias.

Figura 6 - Desenho esquemático da inclusão e incorporção do glicerol nas cadeias de amilose e amilopectina durante o processamento termomecânico

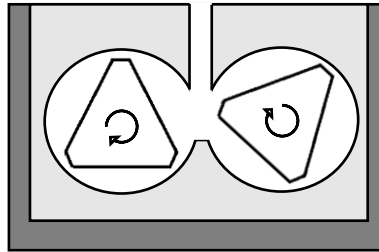


Fonte: Adaptado de (CASTAÑO et al., 2017)

O amido plastificado pode ser convertido em embalagens rígidas ou flexíveis utilizando máquinas convencionais de processamento de polímeros, como a extrusão de filme tubular estudada por Dang e Yoksan (2015) que adicionaram quitosana ao TPS com o objetivo de melhorar a processabilidade e as propriedades dos filmes. E no trabalho de Fakhouri e colegas (2013) onde formulações de amido com gelatina foram obtidos por extrusão.

Apesar do emprego de equipamentos comuns de processamento de termoplástico ser possível para o amido, encontra-se na literatura a utilização de um misturador interno ou câmara de mistura interna (Figura 7). Esta técnica é aplicada tanto na preparação do amido termoplástico (CHIVRAC et al., 2010; SABETZADEH; BAGHERI; MASOOMI, 2012, 2015) quanto para blendas com polímeros sintéticos (BELHASSEN et al., 2011; JANTANASAKULWONG et al., 2016; NGUYEN et al., 2016a; PRACHAYAWARAKORN; POMDAGE, 2014; SHARIF et al., 2011).

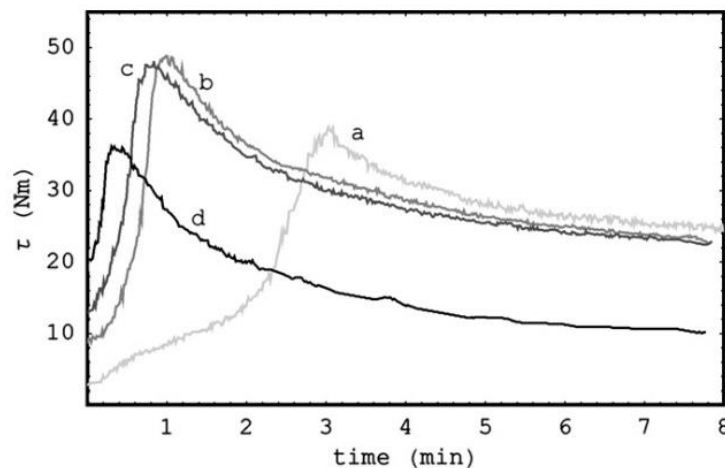
Figura 7 – Esquema da geometria de um misturador interno utilizado no reômetro de torque



Através deste tipo de processamento é possível obter um indicativo das condições de processamento, mas com pouco volume de amostra, reduzindo custos e gastos energéticos. Geralmente à câmara de mistura encontra-se acoplado um reômetro de torque, onde a velocidade dos rotores (em rpm) é pré-determinada, e dados de torque e temperatura são registrados em função do tempo de processamento. Assim, verifica-se indiretamente a viscosidade do material fundido, ou seja, sua resistência ao fluxo (SILVA et al., 2013, 2004).

Por meio da curva Torque versus tempo de processamento (Figura 8) explora-se as mudanças reológicas durante o processamento, mostra indicações sobre a viscosidade do fundido, degradação, reticulação das macromoléculas e o tempo para atingir o estado fundido. A área sob a curva pode ser relacionada à energia absorvida pelo material durante o processamento (BOUSMINA; AIT-KADI; FAISANT, 1999).

Figura 8 - Curva de torque versus tempo para os processos de plastificação e fusão das misturas de amido-alginato-glicerina em função do conteúdo de alginato. a) 0% de alginato; b) 5% de alginato; c) 10% de alginato; d) 15% de alginato.



FONTE: (CÓRDOBA et al., 2008)

Através dessa informação pode se calcular a Energia Mecânica Específica (EME) requerida para cada amostra durante o processamento (Equação 1)). SILVA e colegas (2013) relataram que o uso do misturador interno acoplado a um reômetro foi bem-sucedido na medição direta de algumas propriedades do amido de mandioca.

$$EME = \frac{2\pi N}{m} \int C(t)dt \quad \text{Equação 1}$$

Onde N é a velocidade de rotação (rpm), m é a massa total da amostra (g), t é intervalo de tempo de processamento (min) e C(t) é o torque total produzido durante o intervalo t. A EME é expressa em kJ/kg.

3.2.2. Proteína de soja

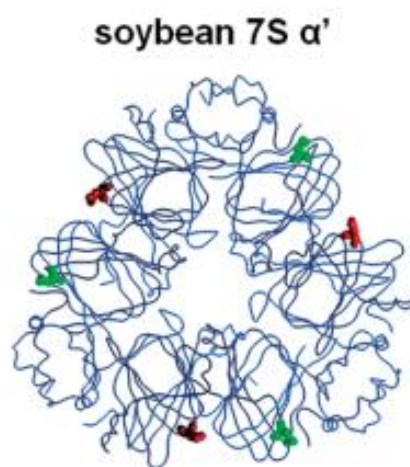
Entre outros polímeros de fontes renováveis e biodegradáveis pode-se citar as proteínas vegetais, como a de soja. Como subproduto da indústria de óleo de soja, a proteína de soja, é considerada uma alternativa viável uma vez que apresenta propriedades interessantes, está disponível em abundância em território nacional e é economicamente competitiva (PAETAU; CHEN; JANE, 1994).

A proteína de soja vem sendo aplicada como material para embalagens, espumas, filmes, compósitos, fibras e adesivos. Três tipos de produtos comerciais de proteína de soja são processados a partir de soja: farinha de soja (FS), proteína de soja concentrada (PSC) e proteína de soja isolada (PSI). A FS é produzida por moagem de soja em pó fino com 50 % de teor proteico. A PSC é produzida a partir de farinha desengordurada de soja, através de processo de lavagem para remoção parcial de carboidratos solúveis em água sob condições controladas, visando à preservação da funcionalidade das frações proteicas e da fibra, contém cerca de 70 % de proteína de soja. A PSI é uma forma altamente refinada ou purificada de proteína de soja com um teor mínimo de proteína de 90% (TIAN et al., 2018b).

As proteínas são constituídas de uma sequência de aminoácidos com estrutura globular, formando frações. Essas frações podem ser classificadas pela sua função biológica (metabólica ou armazenamento), sua solubilidade em água (albumina e globulina) ou pelo seu tamanho. A maneira mais comum de classificar as proteínas de

soja é baseado na taxa sedimentação por ultracentrifugação. Quanto maior o número Svedberg (S), maior o tamanho da fração de proteína. As frações da proteína de soja incluem 2S, 7S, 11S e 15S, onde as 11S (hexamétrica) e as 7S (trimétrica) estão em maior proporção. A Glicina é o principal aminoácido constituinte da fração 11S, enquanto que a fração 7S é altamente heterogênea. Na fração 7S (Figura 9), o maior constituinte é beta-conglicina, e é rica nos aminoácidos asparagina, glutamina, leucina e arginina (KUMAR THAKUR, 2017).

Figura 9 – Estrutura 3D da fração 7S da proteína de soja



FONTE: Adaptado de (KIMURA et al., 2008)

Duas tecnologias são usadas para processar as proteínas: o método por *casting* (método úmido) e o método termomecânico (método seco). O método de *casting* envolve dispersão ou a solubilização da proteína em um solvente e, em seguida, a suspensão ou a solução é colocada em um molde adequado e o solvente é evaporado sob condições controladas, originando um filme. Já o método termomecânico de processamento por fusão inclui extrusão, injeção e compressão, sendo mais prático para a escala industrial. (COLTELLI et al., 2016).

Durante o processo termomecânico, as proteínas se desagregam, desnaturam e se dissociam. Essas alterações resultam em uma reestruturação completa das moléculas de proteína e permitem que elas se recombinem, reticulem e se agreguem através de ligações específicas (CIANNAMEA; STEFANI; RUSECKAITE, 2014; HERNANDEZ-IZQUIERDO; KROCHTA, 2008). Particularmente, a glicinina (11S) possui uma

estrutura quaternária composta por polipeptídeos ácidos e básicos, associados por pontes dissulfeto. Durante o tratamento térmico, as moléculas 11S se desdobram e parte dos resíduos hidrofóbicos, grupos SH e ligações SS são expostos. A oxidação desses grupos cria espontaneamente ligações cruzadas que transformam o material em uma rede tridimensional, e na presença de quantidades elevadas de plastificante (tipicamente 30% em peso) obtém-se um material borrachoso (TELEN et al., 2015).

A incorporação de moléculas de baixa massa molar, como glicerol, poliois, amidas e hidroxilaminas influenciam na redução das interações intra/intermoleculares da proteína de soja e no aumento da mobilidade das cadeias. O uso de plastificantes hidrofílicos tem como objetivo conferir capacidade de processamento, baixando a temperatura de processamento, assim como promover a flexibilidade e reduzir a fragilidade dos materiais (CHEN et al., 2012; POMMET et al., 2005; TIAN et al., 2018a).

Além disso, a proteína é sensível a variações de pH. Quando filmes foram produzidos em pH próximo ao ponto isoelétrico da proteína de soja (pH 4-5) a proteína se tornou insolúvel e precipitou. Já em pH alcalino a proteína dissolve-se formando uma solução viscosa. Nessa faixa, a proteína dissocia e se desdobra, saindo de sua estrutura tridimensional. Além disso, em condições alcalinas as reações de sulfidril-dissulfureto (S-S) entre as cadeias peptídicas são favorecidas. Em pH 10, filmes de proteína de soja apresentaram melhores propriedades mecânicas e de barreira (SOLIMAN et al., 2007).

3.3. Blendas poliméricas à base de amido

As propriedades mecânicas dos materiais 100 % à base de amido são geralmente sensíveis às mudanças do ambiente, tais como umidade, temperatura e pH (CHUNG et al., 2010; LAGARON; LOPEZ-RUBIO, 2011). Assim, devido a suas limitadas aplicações e propriedades, o uso de amido termoplástico em blendas, ou seja, mistura de dois ou mais polímeros que são ou não biodegradáveis, surge como uma boa alternativa.

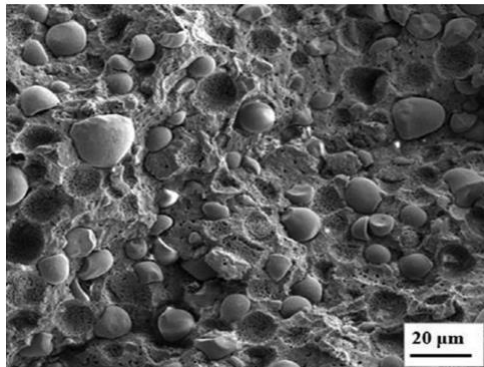
3.3.1. Blendas de amido com polímeros sintéticos de base fóssil

A adição do amido em poliolefinas só seria viável se as blendas à base de amido pudessem ser processadas usando as tradicionais técnicas aplicadas aos polímeros sintéticos. Assim, em 1997, St-Pierre e colaboradores estudaram o comportamento de

blendas de amido plastificado com glicerol e polietileno de baixa densidade (PEBD) processadas em extrusora dupla-rosca com alimentação lateral do amido termoplástico usando uma extrusora mono-rosca. Eles afirmaram que este material pode ser efetivamente processado, mas apresentou características morfológicas típicas de blendas imiscíveis. A incorporação do amido manteve as propriedades de deformação na ruptura, mesmo quando usado em grandes proporções de amido termoplástico (39 %) e sem a utilização de modificadores interfaciais. Desde então muitos trabalhos relatam a incorporação do amido em matrizes poliméricas e seu processamento por extrusão, extrusão de filme tubular, injeção, entre outros (CHEN et al., 2016; KASEEM; HAMAD; DERI, 2012b; ROSA et al., 2010; SABETZADEH; BAGHERI; MASOOMI, 2015; TABASUM et al., 2019).

Eventualmente, apesar de adicionado um plastificante ao amido, a estrutura granular do amido durante o processamento não é completamente interrompida (CÓRDOBA et al., 2008). A termoplastificação do amido durante o processamento é um processo complexo, pois envolve a absorção e inchamento dos grânulos, todos esses processos devem terminar dentro dos poucos minutos do tempo total de residência dentro de uma extrusora, por exemplo. O curto tempo de residência pode não ser suficiente para que ocorra a gelatinização. Assim, os grânulos de amido não formam uma fase contínua, como pode ser visto na Figura 10, onde os grânulos aparecem de maneira dispersa e encapsulados pela matriz polimérica. Por outro lado, para alcançar controle morfológico de misturas termoplásticas de polímeros à base de amido, a conversão de amido em amido completamente plastificado pode ser alcançada antes de ser misturado com outros componentes.

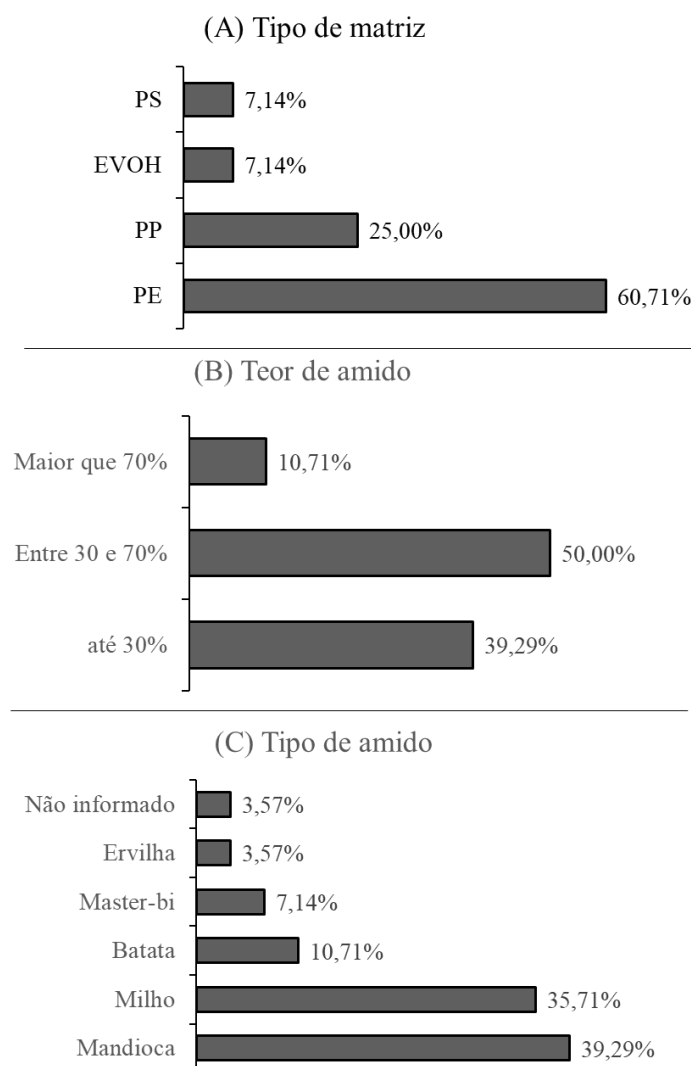
Figura 10 – Microscopia eletrônica de varredura de uma blenda (50/50) de amido de tapioca plastificado disperso em uma matriz de PP



Fonte: (PANG; PUN; ISHAK, 2013a)

Blendas de amido com diferentes matrizes sintéticas foram amplamente exploradas na literatura. Após uma breve revisão de estudos dos últimos 5 anos sobre blendas de amido com matriz sintética, montou-se os gráficos apresentados na Figura 11. No Anexo I encontram-se todas as literaturas consultadas para esta revisão. Dentre as matrizes sintéticas, as blendas com polietileno representam mais da metade dos artigos analisadas (60,71 %), seguido das com polipropileno. Já em relação ao teor de amido na blenda, a grande maioria trabalhou com teores entre 30 e 70 %, mas poucos estudaram blendas com teores maiores que 70 %. Entre os amidos, o de mandioca e o de milho são os mais estudados, e pode-se observar que amidos não convencionais, como o de ervilha, são pouco explorados. O amido termoplástico comercial é comercializado pela empresa Novamont Spa sob o nome de Master-bi. Assim, neste trabalho serão exploradas blendas com polipropileno, por apresentarem potencial de estudo, teor de 30 % e 70 % por serem os mais utilizados e com os três amidos mais utilizados (mandioca, milho e batata).

Figura 11 – Detalhes das informações sobre (A) Tipo de matriz, (B) Teor de amido e (C) Tipo de amido, reportados nesta revisão



3.3.2. *Blendas de amido e proteína de soja*

A maior parte dos trabalhos sobre blendas de amido e proteína de soja encontrados na literatura diz respeito a filmes obtidos por *casting*, ou seja, método úmido. Como é o caso do trabalho de Chinma, Ariaahu e Abu (2012) que produziu filmes comestíveis usando amido de mandioca e proteína de soja concentrada. Onde filmes 90/10 (amido/proteína) apresentaram baixa resistência mecânica e alta permeabilidade a vapor de água. Enquanto que filmes 50/50 apresentaram melhora nas propriedades mecânicas e baixa permeabilidade a vapor d'água. E mais recentemente os mesmo autores Chinma, Ariaahu e Abu (2014) mostraram que filmes de amido de mandioca e proteína de soja

(50/50) prolongaram o tempo de prateleira de amendoins torrados quando comparado a filmes feitos 100 % de amido de mandioca.

Entretanto, há poucos trabalhos na literatura sobre blendas de amido e proteína de soja obtidas pelo método seco, processamento termo-mecânico. Huang, Chang e Jane (1999) estudaram as propriedades de blendas proteína de soja e amido acetilado com alto teor de amilose. Avaliou-se temperaturas de injeção, cuja temperatura ótima foi de 130 °C originando materiais com maior resistência a tração. Outro parâmetro avaliado foi a proporção de cada constituinte, cujos resultados mostraram que quando o amido era a fase principal (por exemplo, 10:90 = proteína/amido), o material era flexível. Enquanto que quando a proteína era a fase principal, o material era rígido com baixo percentual de deformação na ruptura.

Dentre as proteínas, existem as hidrofílicas e as hidrofóbicas, como a zeína, gliadina, glúten e proteína de soja. Dentre elas, a zeína e proteína de soja são as proteínas mais hidrofóbicas e hidrofílicas, respectivamente. Assim, o trabalho de Zeng e colaboradores (2011) blendas de proteína hidrofílicas e hidrofóbicas foram produzidas, manteve-se a proporção de proteína/amido de milho em 85/15 na fabricação de filmes obtidos por compressão térmica a 70 °C e 30 MPa. Os resultados mostraram que não houve alteração nas propriedades mecânicas e as imagens de MEV das blendas de proteínas hidrofílicas e amido apresentaram estruturas homogêneas, indicando uma afinidade ocorrendo transmissão de stress entre a matriz proteica e os grânulos de amido. Nenhuma alteração ocorreu nas propriedades mecânicas das combinações de proteínas hidrofílicas quando o amido é adicionado. O que pode ser interpretado como um tipo de interação, que permite a transmissão de estresse entre a matriz proteica e os grânulos de amido, pois há uma afinidade química entre o amido e a proteína de soja.

3.3.3. *Blendas ternárias com amido*

Na procura por materiais com propriedades específicas, as blendas ternárias com amido também vêm sendo estudadas para atingir as propriedades desejadas, tanto da fração sintética quanto da fração biodegradável. No estudo de Ren e colegas (2009) blendas ternárias de amido termoplástico, poli (ácido láctico) e poli (adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) foram preparadas. Onde, o PBAT foi adicionado à mistura PLA/TPS para aumentar a ductibilidade dessa blenda, uma vez que este é um

copoliéster flexível e biodegradável. Sabetzadeh, Bagheri e Masoomi (2015) estudaram filmes de polietileno de baixa densidade/polietileno de baixa densidade linear/amido termoplástico (PEBD/PEBDL/TPS). Segundo os autores, essa blenda une a boa processabilidade do PEBD às superiores propriedades mecânicas do PEBDL. Já no trabalho de Oliveira e colegas (2017) estudou-se as propriedades de uma mistura de polipropileno/poli(co-tereftalato de butileno) - amido termoplástico (PP/PBAT-amido termoplástico), onde o PBAT foi incorporado para melhorar a processabilidade e as propriedades do amido termoplástico. Ramanjaneyulu, Venkatachalapathi e Prasanthi (2019) incorporam acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) em blendas de PLA/TPS com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas.

Neste trabalho, a proteína concentrada de soja foi incorporada à blenda TPS/PP com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas, de absorção de água e melhorar a relação carbono/nitrogênio do solo em uma situação de compostagem.

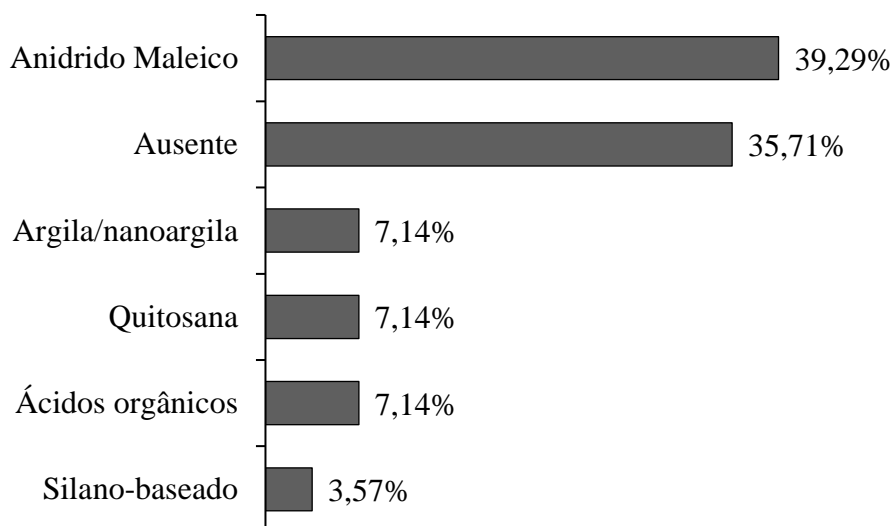
3.4. Agentes compatibilizantes

Blendas imiscíveis apresentam algumas limitações, como no caso de blendas PP e amido, uma vez que o amido possui característica polar e a cadeia polimérica, apolar. Como resultado disso, blendas imiscíveis apresentam reduzidas propriedades mecânicas, em particular, redução da resistência ao impacto, da tensão máxima na ruptura, e da resistência à tração no escoamento. Para ser capaz de resolver os problemas relacionados com o grau de dispersão, a estabilidade morfológica, e adesão entre as fases, podem ser empregadas técnicas de compatibilização. Muitas destas técnicas envolvem modificação da interface entre os componentes imiscíveis e incompatíveis. Se a energia interfacial é reduzida, há uma maior dispersão de menores partículas. Isto pode envolver a adição de um terceiro componente à mistura, com afinidade para ambas as fases e a capacidade de se concentrar na interface e emulsificar o meio.

Na mesma revisão utilizada no item 3.4.1(pg. 36), foram avaliados os agentes compatibilizantes mais utilizados em blendas de polímero sintético e amido. Como mostra a Figura 12, o agente compatibilizante mais utilizado é o polímero sintético graftizados com anidrido maleico. Estudos sobre esse agente serão abordados na próxima seção. Por outro lado, em 35 % dos artigos pesquisados não houve uso de agentes compatibilizantes, seja porque não foi citado Woźniak-braszak e colegas (2019) ou porque

outras estratégias para melhorar a compatibilidade foram utilizadas, como é o caso da extrusão reativa (GUTIÉRREZ; ALVAREZ, 2017), por exemplo.

Figura 12 - Detalhes das informações sobre tipo de agente compatibilizante reportados na revisão da literatura



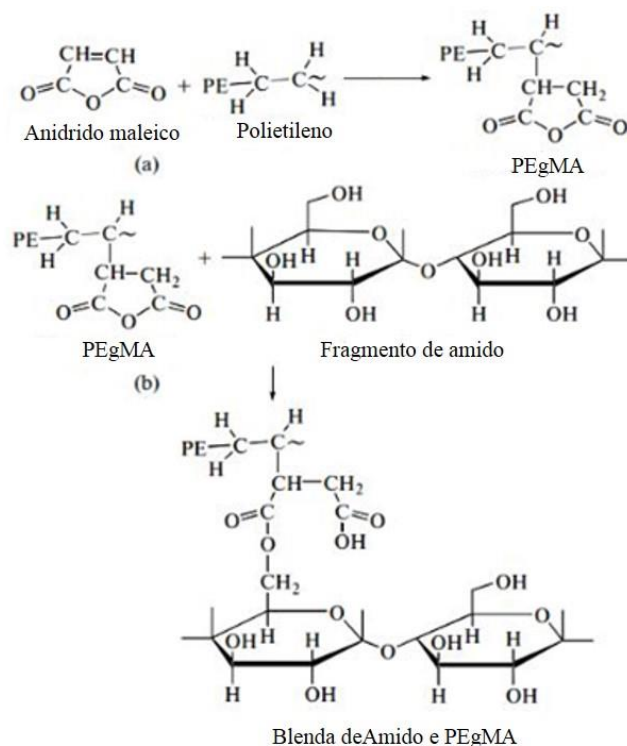
3.4.1. Poliolefinas grafizadas com anidrido maleico

Provavelmente o método mais popular consiste na funcionalização dos polímeros e posterior utilização destes materiais modificados como agentes compatibilizantes. Estes em geral são copolímeros em blocos ou enxertados que interagem com os componentes da blenda, podendo ou não reagir quimicamente, promovendo a interação entre as fases. Polímeros como EVA, polipropileno e elastômeros termoplástico de estireno e butadieno têm sido modificados com anidrido maleico.

O anidrido maleico (MA) é conhecido como um eficiente conector entre poliolefinas e diferentes materiais. A enxertia do MA na estrutura polimérica aumenta a habilidade deste em fazer ligações com outros grupos funcionais, devido à presença de grupos carboxila e hidroxilas. No caso específico de blends de polipropileno e amido termoplástico, estes grupos funcionais do MA podem reagir com os grupos hidroxila do amido através de ligações de hidrogênio. Enquanto que a sua fração apolar interage com o polipropileno através de ligações de Van der Waals (ABDUL WAHAB; ISMAIL; OTHMAN, 2012; HUNEULT; LI, 2012; SHUJUN; JIUGAO; JINGLIN, 2005;

TAGUET; HUNEAULT; FAVIS, 2009). Isto permite que o agente atue na interface, agindo como uma ponte entre a matriz e o amido (Figura 13).

Figura 13 – Mecanismo de reação entre o polietileno, o anidrido maleico e o amido



Fonte: (KASEEM; HAMAD; DERI, 2012b)

O trabalho de Liu e colaboradores (2002) foi um dos primeiros estudos sobre o efeito do polietileno graftizado com anidrido maleico (PEgMA) nas propriedades térmicas, morfológicas e da resistência à tração de blendas de polietileno de baixa densidade (PEBD) e amido de milho na proporção de 5, 10, 15, 20 e 25 %. Com a adição de 10 % em relação à massa de amido incorporado, as propriedades interfaciais da blenda com o uso deste agente melhoram. Essas características são típicas da compatibilização, o que sugere a ocorrência de uma interação entre as fases pela adição do PEGMA. A melhora na adesão interfacial foi atribuída à forte interação química entre o amido de milho e PEGMA e a forte interação física entre PEBD e PEGMA. A interação química resultou presumivelmente a partir da reação dos grupos hidroxila do amido de milho com grupos carboxílicos do PEGMA sob as condições de extrusão.

Em outro estudo, blendas de polipropileno reciclado e amido foram sintetizadas por Al-Mulla e colaboradores (2013) usando o polipropileno graftizado com anidrido maleico (PPgMA) como agente compatibilizante. A ocorrência da reação entre PPgMA e o amido foi estudada utilizando análise de infravermelho com transformada de Fourier. A caracterização estrutural por espectroscopia de infravermelho indicou a presença de grupos éster formados devido à reação entre o grupo anidrido do PPgMA e o grupo hidroxila presente no amido, nas blendas compatibilizadas. Este grupo éster não foi encontrado nas blendas não compatibilizadas.

Em 2005, Huang e colegas estudaram o efeito do agente compatibilizante (PEgMA) na biodegradação de blendas de PEBD e amido de tapioca. Eles observaram que o tamanho das partículas de amido diminuiu com o aumento da quantidade de PEgMA. Após duas semanas enterradas no solo, os autores observaram que o tamanho das partículas de amido era menor para blenda com maior quantidade de compatibilizante (50 % em relação à quantidade de PEBD). E através dos resultados de perda de massa após o ensaio de biodegradação, concluíram que as blendas com maior teor de compatibilizante apresentaram maior habilidade em degradar do que as sem compatibilizante.

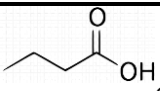
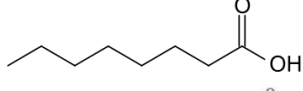
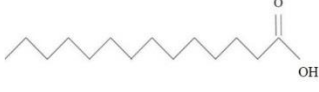
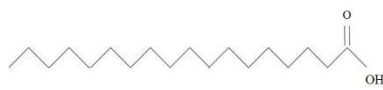
3.4.2. Ácidos orgânicos

Apesar de muito utilizados, os agentes compatibilizantes sintéticos, como as poliolefinas funcionalizadas com anidrido maleico, são caros, de difícil fabricação e não biodegradáveis por serem derivados do petróleo (SHUJUN; JIUGAO; JINGLIN, 2005). A fim de encontrar um agente compatibilizante de fonte renovável, a utilização de ácidos carboxílicos pode ser uma boa possibilidade para substituir estes agentes sintéticos, uma vez que eles têm uma estrutura química compatível, alta disponibilidade ambiental e biodegradabilidade.

Ácidos carboxílicos são compostos orgânicos naturais que possuem dois grupos funcionais: carbonila (-CO) ligada a um grupo hidroxila (OH). Esta junção também é chamada de carboxila, e é normalmente escrita na forma -COOH ou -CO₂H. Este grupo pode realizar ligações de hidrogênio, agindo como doador/receptor de hidrogênio. Esses ácidos contêm uma parte polar (carboxila) e outra apolar (cadeia carbônica), e são usados em diversas aplicações industriais em diferentes setores, desde alimentos, medicamentos, até o uso como lubrificante e desengordurante (SIMONETTA; CARRA, 1969).

Esses ácidos são muitos comuns na natureza, sendo encontrados naturalmente em plantas e animais. Os ácidos de cadeia curta (até 10 carbonos), à temperatura ambiente, são líquidos ou sólidos com baixo ponto de fusão. Já os ácidos de cadeia longa são conhecidos como ácidos graxos e fazem parte da composição das moléculas conhecidas como lipídios, presente em óleos e gorduras. Os ácidos graxos são usualmente conhecidos pelos seus nomes comuns, os quais, em muitos casos, fazem referência a sua fonte. Na Tabela 1 encontram-se algumas propriedades de alguns ácidos carboxílicos.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas de alguns ácidos carboxílicos (Temperatura de fusão, Tf, e Temperatura de ebulição, Tb)

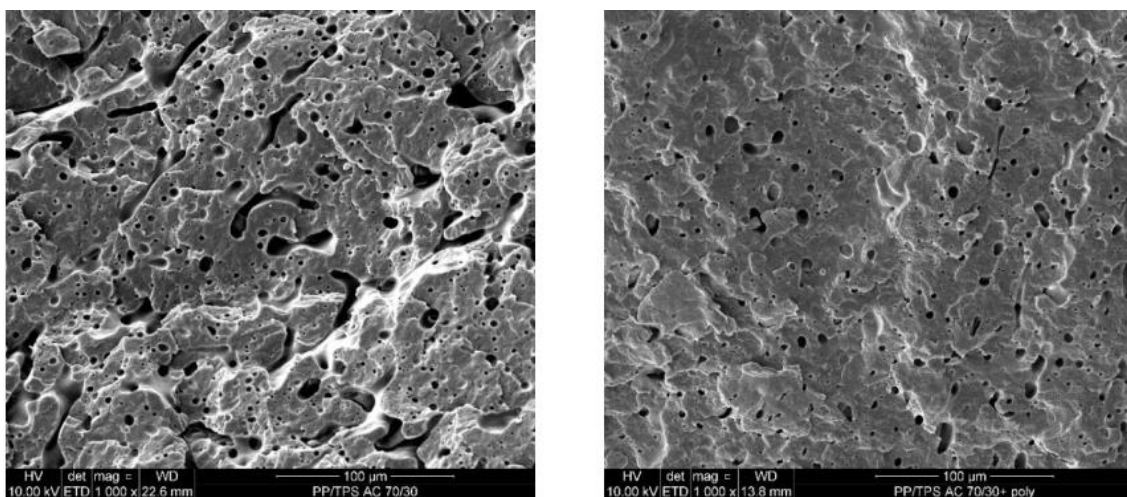
Ácido	Fórmula empírica	Estrutura	Tf (°C)	Tb (°C)
Butírico	C ₄ H ₈ O ₂		-7,6	163,5
Caprílico	C ₈ H ₁₆ O ₂		16	237
Mirístico	C ₁₄ H ₂₀ O ₂		54-58,5	326
Estearíco	C ₁₈ H ₃₆ O ₂		69-71,2	383*

*(decompõe a 360 °C)

O uso do ácido cítrico está presente em diversos trabalhos, como o de Miranda e Carvalho (2011) que estudaram a extrusão reativa do ácido cítrico com o amido, onde o emprego 0,5 a 1,0 % em massa de ácido cítrico mostrou-se muito efetiva na compatibilização. Na tese de doutorado de Camila Fernanda de Paula Oliveira (OLIVEIRA, 2015), ao adicionar ácido cítrico (2 %) como aditivo secundário para o glicerol ao TPS em blendas com PP-reciclado (PPr), os autores observaram uma morfologia co-contínua e não mais a dispersa para blendas 70/30 (PPr/TPS) sem o agente compatibilizante anidrido maleico: Figura 14a. Mas quando adicionado o agente compatibilizante (10% Polipropileno graftizado com anidrido maleico), a morfologia se mostrou dispersa: Figura 14b. Outros autores usaram ácidos orgânicos como ácido cítrico, ácido maleico e ácido tartárico (CHABRAT et al., 2012; NING et al., 2007; OLIVATO et al., 2012; SHI et al., 2007; WANG et al., 2009; YUN; NA; YOON, 2006) com o

objetivo de aumentar os fenômenos de plastificação, pela acidificação do amido e levando à sua fragmentação e dissociação.

Figura 14 – Microscopia eletrônica de varredura das blendas PP/TPS (70/30) após a extração do TPS: (a) com 2 % ácido cítrico e (b) com 2 % de anidrido maleico



(a)

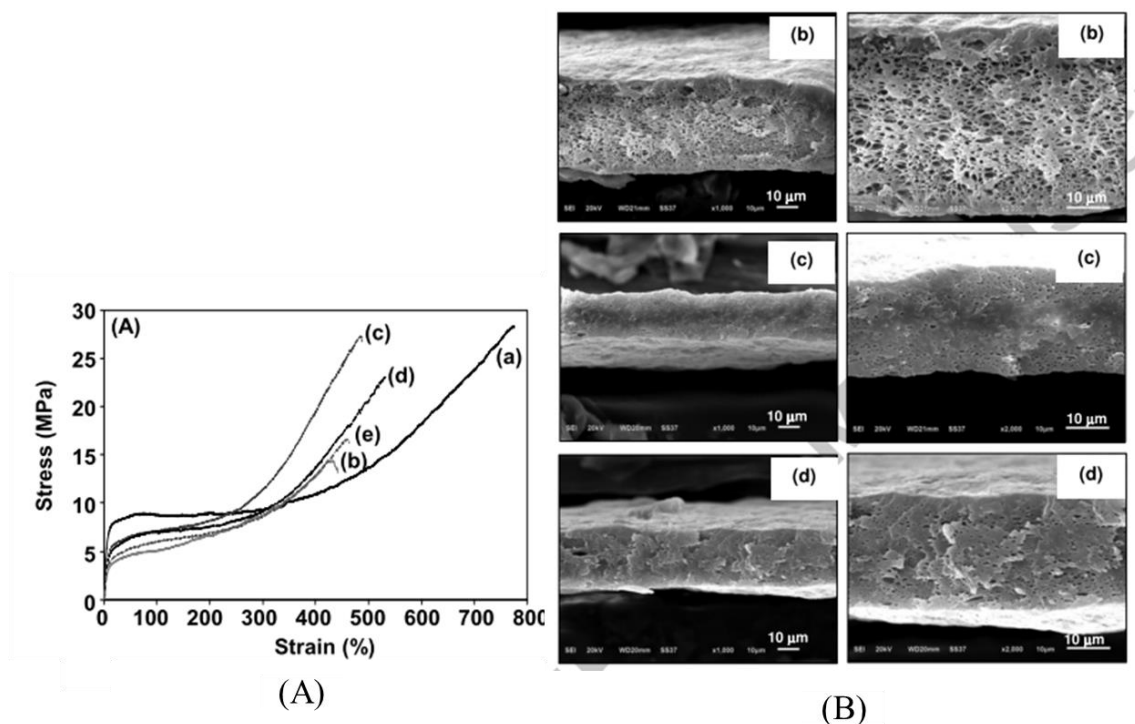
Fonte: (OLIVEIRA, 2015)

(b)

A incorporação de ácidos orgânicos em amido termoplástico, em especial o ácido esteárico, tem sido usado para melhorar o comportamento reológico das misturas a base amido. Nos trabalhos de: (CARVALHO et al., 2003; DA RÓZ et al., 2011; PRACHAYAWARAKORN; SANGNITIDEJ; BOONPASITH, 2010) este foi utilizado como auxiliar de processamento. Julinová e colegas (2010) reportaram que o agente que evitou a adesão da massa fundida ao equipamento de processamento e a redução do esforço de cisalhamento na massa fundida foi o obtido numa mistura de ácido esteárico e ácido palmítico.

Com o objetivo específico de compatibilização no trabalho dos autores Khanonkon, Yoksan e Ogale (2016a e 2016b), o ácido esteárico foi graftizado ao amido de mandioca. Para obtenção desse composto, foram utilizados outros reagentes e diversas etapas de síntese e purificação, aumentando o gasto energético envolvido, além de aumentar os resíduos químicos. Entretanto, ao incorporar 1 % e 3 % desse composto a blendas de LLDPE/TPS (60/40), os filmes apresentaram maior resistência à tração, rigidez secante e extensibilidade em comparação com o filme de mistura LLDPE/TPS sem a adição. Além disso, houve redução do tamanho da fase TPS e a maior dispersão de fase TPS na matriz polimérica (Figura 15).

Figura 15 – (A) Curvas tensão por deformação de filmes de (a) LLDPE puro, (b)-(e) LLDPE/TPS com adição de (b) 0%, (c) 1% e (d) 3% de amido graftizado com ácido esteárico; (B) Microscopias eletrônicas de varredura da superfície de fratura de filmes LLDPE/TPS com adição de (b) 0%, (c) 1% e (d) 3% de amido graftizado com ácido esteárico. Magnificação de 1000x (esquerda) e 2000 (direita).



FONTE: (KHANOONKON; YOKSAN; OGALE, 2016a, 2016b)

Poletto, Zattera E Santana (2014) estudaram a incorporação de fibras de madeira tratadas com diferentes óleos naturais, os ácidos carboxílicos: ácido hexanóico, octanóico, decanóico e dodecanóico. O uso dos óleos naturais como agente compatibilizante melhorou a adesão interfacial fibra-matriz, assim como aumentou a estabilidade térmica do compósito formado. Dentre os compósitos com ácidos, o com ácido octanóico apresentou a maior estabilidade térmica em comparação aos outros ácidos. Os autores afirmam também que o efeito da adição dos óleos naturais foi similar ao do PPgMA.

Em um trabalho anterior, Martins e Santana (2016) observaram o positivo efeito da utilização (3 %) de ácidos carboxílicos em blendas PP/amido termoplástico. Assim, com o intuito de correlacionar a estrutura e propriedades de blendas PP/TPS compatibilizadas com ácidos orgânicos, neste trabalho serão usados dois ácidos: mirístico

e esteárico. O ácido mirístico ou ácido tetradecanóico é um ácido saturado com 14 carbonos. Ele pode ser encontrado em plantas e animais, inclusive em alimentos consumíveis, como nozes, manteiga e coco e à temperatura ambiente, é um sólido branco. Já o ácido esteárico ou ácido octadecanóico é um ácido saturado com 18 carbonos, é geralmente encontrado em gorduras de origem animal, e à temperatura ambiente aparenta ser um sólido branco.

3.5. Biodegradação de blendas de amido

A biodegradabilidade dos polímeros naturais fornece propriedades adicionais que podem ser benéficas para o descarte de suas blendas. Entre as estratégias de gestão de resíduos, os aterros municipais de resíduos sólidos representam a opção dominante para a disposição de resíduos em muitas partes do mundo (FAGBOHUNGBE et al., 2015). Nos aterros, a presença de oxigênio é muito baixa ou inexistente; portanto, a biodegradação ocorre em condições anaeróbicas, tendo como subprodutos CH_4 , CO_2 e produtos inorgânicos. Outro método de disposição é a compostagem, onde a biodegradação ocorre em condições aeróbicas e os subprodutos são CO_2 , H_2O , produtos inorgânicos e biomassa. Infelizmente, o descarte final de um material pode ser em ambientes aquáticos ou no solo, contribuindo para problemas ambientais.

Durante a biodegradação de um polímero, este é primeiramente convertido em pequenas partes para posterior mineralização de seus monômeros. Isso ocorre devido à presença de cadeias tão grandes que não passam pela membrana celular, tendo que ser despolimerizados para que assim possam ser absorvidos pelos microrganismos que utilizarão o polímero como fonte de carbono e de energia (LUCAS et al., 2008; VAN DER ZEE, 2011).

Microrganismos como bactérias e fungos estão envolvidos no processo de degradação tanto de polímeros naturais quanto sintéticos. Entretanto, os polímeros sintéticos possuem maior resistência ao ataque biológico. Esta resistência está relacionada com a sua hidrofobicidade, baixa energia superficial, alta massa molar, adição de aditivos antioxidantes e estabilizantes e falta de grupos funcionais que seriam reconhecidos pelo sistema enzimático dos microrganismos (ARUTCHELVI et al., 2008; CHIellini; CORTI; SWIFT, 2003; SHAH et al., 2008).

Independentemente da condição de descarte, os testes de biodegradabilidade são complexos e dependem do ambiente em que o teste é realizado. O exame visual, perda de massa, alterações na massa molar e nas propriedades mecânicas, evolução de dióxido de carbono e/ou consumo de oxigênio, marcação radioativa, formação de zonas claras, degradação enzimática e teste de composto em condições controladas foram citados por sua utilidade (TAKAGI, 2019). Devido a isso, agências internacionais como a Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) e a Organização Internacional de Padronização (ISO) desenvolveram padrões para testar materiais plásticos quanto à degradação aeróbica e/ou anaeróbica, em condições de compostagem, solo, água ou aterro.

A proposta da ASTM D6400 estabelece requisitos para rotular os polímeros como “*compostáveis em instalações aeróbicas municipais ou industriais*”. A compostagem desempenha um papel proeminente e crescente no gerenciamento sustentável de resíduos. Diferentemente do solo, uma instalação de compostagem é onde um material decomponível é transformado em matéria orgânica (húmus ou composto) sob condições aeróbicas mesofílicas e termofílicas, resultando em dióxido de carbono, água e minerais. Esse método de teste ASTM é equivalente à ISO 17088, onde os materiais são considerados "compostáveis" ou "biodegradáveis durante a compostagem" se seguirem todos os seguintes requisitos:

1) Desintegração: um material deve se desintegrar após 84 dias em um teste de compostagem controlado, ou seja, não mais de 10 % da sua massa seca original permanece após passar por uma peneira de 2 mm, usando ISO 16929 ou ISO 20200.

2) Biodegradação: um material deve ser capaz de converter 90 % do carbono orgânico em dióxido de carbono ao final de 180 dias em compostagem, usando ASTM D5338 ou ISO 14855.

3) Ecotoxicidade: um material não pode influenciar na capacidade do composto de suportar o crescimento das plantas e não deve deixar resíduos tóxicos, segundo EN 13432.

3.6. Reciclagem mecânica de blendas de amido

A mistura polimérica é um método simples, versátil e barato para obter novos materiais com propriedades aprimoradas, tornando as blendas de PP/TPS mecanicamente resistentes e podendo ser aplicadas em vários setores industriais. Entretanto a mistura de PP/TPS é parcialmente biodegradável, e alguns estudos apontam que biodegradação do PP não aumenta com a introdução do amido (ALI; ABDEL GHAFAR, 2017; BERCINI MARTINS; CAMPOMANES SANTANA, 2019; SAMPER-MADRIGAL et al., 2015). Logo, como o PP não é biodegradável, quando a fase TPS for degradada sob ataque dos microrganismos, o material pode liberar pequenos fragmentos o que pode causar impactos negativos ao meio ambiente. Além disso, polímeros biodegradáveis quando descartados em aterros sanitários podem levar a emissões de gás metano, gerando um impacto negativo no ambiente (NIAOUNAKIS, 2019). Por isso, o conhecimento sobre a reciclagem deste material e as mudanças nas propriedades da mistura de PP/TPS em seu processamento múltiplo é um assunto muito importante. Esta questão também é relevante devido à possibilidade de reutilizar os resíduos de PP/TPS de pós-produção, como rebarbas e borras.

Na reciclagem mecânica, os resíduos de polímeros são submetidos a processos mecânicos, incluindo trituração, fusão e, quando necessário, como no caso de polímeros contaminados, são combinados com lavagem e secagem (HAMAD; KASEEM; DERI, 2013; SPICKER et al., 2019). Alguns autores já demonstraram ser possível a reciclagem de blendas compostas de polímeros sintéticos e naturais.

Peres, Pires e Oréfica (2016) estudaram o efeito do reprocessamento, simulado por múltiplos ciclos de extrusão nas propriedades de blendas de LDPE/TPS (50/50). Não foram observadas alterações significativas nas propriedades mecânicas, reológicas e mecânicas-dinâmicas após 5 ciclos e 10 ciclos de extrusão. Oliveira e colegas (2017) investigaram as propriedades de blendas de polipropileno/poli(butileno adipato co-tereftalato)-amido termoplástico (PP/PBAT-TPS) após sofrer degradação quando submetida a sete ciclos de reprocessamento por extrusora mono rosca. As propriedades mecânicas mostraram que o reprocessamento melhorou o módulo de elasticidade e a tensão de escoamento, com uma conseqüente diminuição da resistência ao impacto. Entretanto, no trabalho de Hamad, Kaseem e Deri (2011) houve redução das propriedades mecânicas de blendas PLA/PS (50/50) após múltiplos processamentos (extrusão e injeção).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Essa tese está dividida em 3 etapas (Figura 16). Na Etapa 1 estudou-se a influência do *grade* do polipropileno, do tipo e teor dos ácidos orgânicos em blendas de PP e amido de milho (70/30). Na Etapa 2 avaliou-se o efeito dos ácidos orgânicos em blendas de Amido/PP (70/30), onde o foco do estudo foi a avaliação do efeito de 3 diferentes amidos e 2 ácidos carboxílicos nas propriedades da blenda. E na Etapa 3, a proteína de soja concentrada (PSC) foi adicionada à blenda para aumentar o caráter biodegradável e melhorar as propriedades mecânicas do material. Além disso, avaliou-se o efeito de 2 ácidos carboxílicos como agentes compatibilizantes naturais nas blendas ternárias de TPS/PSC/PP.

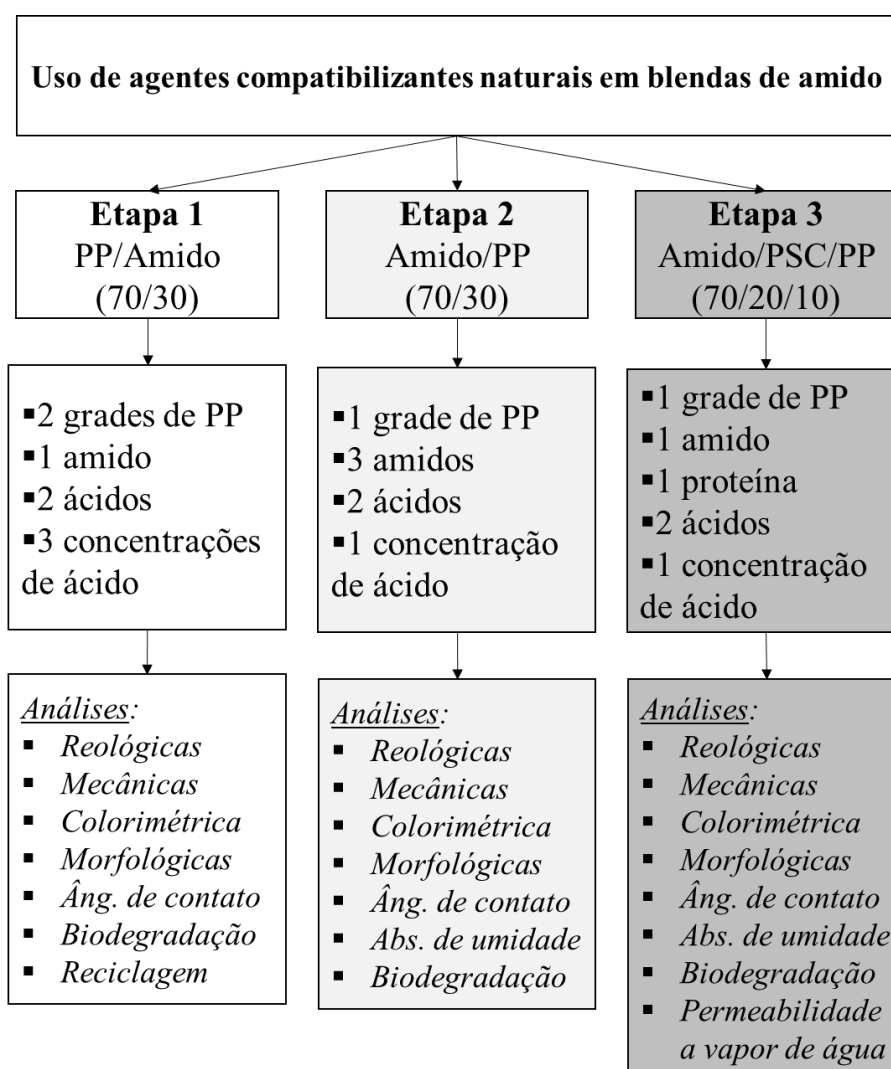


Figura 16 – Fluxograma das etapas desenvolvidas

4.1. Materiais

4.1.1. Etapa 1

O amido de milho utilizado foi adquirido em um comércio local na cidade de Porto Alegre, RS, Brasil. Os ácidos orgânicos: mirístico (C14) e esteárico (C18) foram adquiridos da Dinâmica, Rio de Janeiro/Brasil. Na Tabela 2 – Resumo das propriedades dos PP encontram-se as propriedades dos dois *grades* de PP estudados: PP-BIF (Polipropileno com Baixo Índice de Fluidez: 3,3 g/10min), com aplicação voltada para embalagens descartáveis; PP-AIF (Polipropileno com Alta Índice de Fluidez: 40 g/10min), indicado para moldagem por injeção.

Tabela 2 – Resumo das propriedades dos PP estudados

	PP-BIF	PP-AIF
Subfamília	Homopolímero	Homopolímero
Descrição	Homopolímero de baixo índice de fluidez especialmente desenhado para aplicações que necessitam elevadíssima rigidez/tenacidade com boa processabilidade. Este produto apresenta excelente resistência química e propriedades de barreira.	Resina de polipropileno de alto índice de fluidez, aditivada para uso geral. Indicada para moldagem por injeção. Este produto apresenta excelente processabilidade e bom balanço rigidez/impacto.
Aplicações	Peças injetadas de elevada rigidez; Eletrodomésticos; Copos e pratos descartáveis; Peças de elevada rigidez; Embalagens para envase a quente;	Embalagens de paredes finas, compostos.
Processo	Moldagem por Injeção, Termoformagem, Extrusão de Ráfia	Moldagem por Injeção
Índice de Fluidez (230 °C/2,16 kg)	3,3 g/10min	40 g/10min
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	160 °C	98 °C

Fonte: Folha de Dados da Braskem ®

4.1.2. Etapa 2

Os amidos de milho (marca: Maizena®), batata e mandioca (marca: Foco Alternativo®) utilizados foram adquiridos em um comércio local na cidade de Porto Alegre, RS, Brasil. Os ácidos orgânicos: mirístico (C14) e esteárico (C18) foram adquiridos da Dinâmica, Rio de Janeiro/Brasil. O PP utilizado foi o PP-BIF (Polipropileno com Baixo Índice de Fluidez: 3,3 g/10min), com aplicação voltada para embalagens descartáveis.

4.1.3. Etapa 3

O amido de mandioca utilizado foi adquirido em um comércio local na cidade de Porto Alegre, RS, Brasil. Os ácidos orgânicos: mirístico (C14) e esteárico (C18) foram adquiridos da Dinâmica, Rio de Janeiro/Brasil e o hidróxido de sódio da Neon. O PP utilizado foi o PP-BIF (Polipropileno com Baixo Índice de Fluidez: 3,3 g/10min), com aplicação voltada para embalagens descartáveis. A proteína de soja concentrada (PSC), com teor de proteína (base seca) de 68 a 74 %, destinado para alimentos, foi gentilmente doada pela empresa BREMIL®.

4.2. Formulação e Preparação das blendas

4.2.1. Etapa 1

Primeiramente misturou-se manualmente o amido e o glicerol, na proporção em massa de 70 e 30 %, respectivamente, para a sua plastificação. Os componentes foram misturados à temperatura ambiente, após peneirados e condicionados em estufa a 60 °C por 24h. As blendas de PP/Amido da etapa 1 foram obtidas através do processamento em câmara de mistura Thermo Scientific Haake Rheomix OS com velocidade constante de 60 rpm e temperatura de 165 °C. O tempo de processamento total foi 7 minutos, sendo que primeiramente o PP foi inserido na câmara e, após 1 minuto, os outros componentes (amido plastificado e/ou ácidos) foram inseridos.

As curvas de torque foram registradas durante o tempo de processamento para avaliar o comportamento durante a mistura. A área sob a curva está relacionada à energia

absorvida pelo material durante o processamento. A energia mecânica específica (EME) (CASTAÑO et al., 2017; SILVA et al., 2013) necessária para o processamento de cada amostra foi calculada de acordo com a Equação 1), mencionada no item 3.3.1 (pág. 28).

A Tabela 3 apresenta as formulações de cada uma das blendas desenvolvidas. A quantidade de agente compatibilizante adicionada às blendas variou de 0 a 10 % em relação à massa de PP e Amido plastificado. A proporção de 70/30, PP/TPS, foi mantida constante.

Tabela 3 – Formulações das blendas efetuadas na Etapa 1, PP/TPS (70/30).

Tipo PP	Tipo Ácido	% Ácido
PP-AIF	-	0
PP-AIF	C14	3
PP-AIF	C14	6,5
PP-AIF	C14	10
PP-AIF	C18	3
PP-AIF	C18	6,5
PP-AIF	C18	10
PP-BIF	-	0
PP-BIF	C14	3
PP-BIF	C14	6,5
PP-BIF	C14	10
PP-BIF	C18	3
PP-BIF	C18	6,5
PP-BIF	C18	10

Após mistura, as amostras foram trituradas em moinho RETSCH utilizando uma peneira de 1 mm. O material foi então seco em estufa a 60 °C por 24h e moldado por injeção em mini injetora Thermo Scientific Haake MiniJet II a 190 °C e 500 bar para confecção de corpos-de-prova. Para as blendas PP-AIF o molde foi aquecido a 50 °C e para as blendas PP-BIF, a 100 °C, devido à diferença de fluidez.

4.2.2. Etapa 2

Para a plastificação do amido primeiramente misturou-se manualmente o amido e o glicerol, na proporção em massa de 70 e 30 %, respectivamente. Os componentes foram misturados à temperatura ambiente, após peneirados e condicionados em estufa a 60 °C por 24h.

Cada formulação (Tabela 4) foi processada com PP, com ou sem ácidos. Utilizou-se um misturador interno tipo câmara de mistura (Thermo Scientific Haake Rheomix OS) a velocidade constante de 60 rpm a 165 °C durante 7 minutos. Para cada tipo de amido foram preparadas três blendas: controle (sem ácido), 3 % C14 e 3 % C18 (com 3 % de ácido por grama de TPS e PP). A razão de TPS/PP (70/30) foi mantida constante. Após, as amostras foram moídas em um moinho RETSCH. O material foi então moldado por injeção (Thermo Scientific MiniJet II) a uma temperatura de 190 °C, molde aquecido a 100 °C e pressão de injeção de 350 bar para a preparação de cada corpo de prova.

Tabela 4- Formulações das blendas efetuadas na Etapa 2, TPS/PP (70/30)

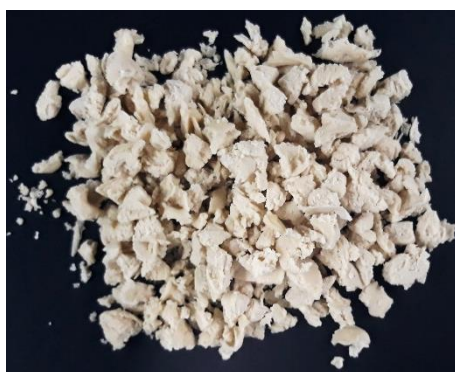
Amostra	Ácido	Ácido (%)
Milho-Controle	-	0
Milho/3C14	C14	3
Milho/3C18	C18	3
Mandioca-Controle	-	0
Mandioca/3C14	C14	3
Mandioca/3C18	C18	3
Batata-Controle	-	0
Batata/3C14	C14	3
Batata/3C18	C18	3

4.2.3. Etapa 3

A proteína de soja concentrada (PSC) foi preparada de acordo com o trabalho de (CIANNAMEA; STEFANI; RUSECKAITE, 2014), onde a PSC foi misturada com 30 % de glicerol e com uma solução tampão de pH 10 (50 % m/m PSC) por 15 min para obter uma massa trabalhável. Já o amido de mandioca foi misturado com 30 % de glicerol à temperatura ambiente, peneirado e condicionado em estufa a 60 °C por 24h.

Primeiramente, pré-misturas de TPS/PSC (70/20) e TPS/PSC (90/0) foram processadas em câmara de mistura por 20 min a 70 °C e 60 rpm, com o intuito de obter as pré-misturas (Figura 17) que depois foram misturadas com o PP. Amostras 90 % TPS foram usadas como padrão para avaliar o efeito da adição da PSC nas propriedades das blendas.

Figura 17 – Pré-mistura TPS/PSC após processamento em câmara de mistura



Posteriormente, essa mistura foi processada com 10 % PP, onde primeiramente o PP foi adicionado à câmara e processado por 3 min a 165 °C e 100 rpm, após 3 % de ácido foi adicionado e processado por mais 1 min, e por fim, as misturas TPS/PSC por mais 2 min. Após, as amostras foram moídas em um moinho de facas, da marca RETSCH. As formulações confeccionadas encontram-se na Tabela 5, a proporção de ácido foi mantida constante em 3 % ($\text{g}_{\text{ácido}}/\text{g}_{\text{TPS/PSC/PP}}$).

Tabela 5 - Formulações das blendas efetuadas na Etapa 3, TPS/PSC/PP

Amostra	Ácido (3%)	TPS (%)	PSC (%)	PP (%)
TPS/PP/SAC	-	90	0	10
TPS/PP/C14	C14	90	0	10
TPS/PP/C18	C18	90	0	10
TPS/PSC/PP/SAC	-	70	20	10
TPS/PSC/PP/C14	C14	70	20	10
TPS/PSC/PP/C18	C18	70	20	10

O material foi então moldado por injeção (Thermo Scientific MiniJet II) a uma temperatura de 190 °C, molde aquecido a 100 °C e pressão de injeção de 350 bar para a preparação de cada corpo de prova. As amostras também foram moldadas por compressão térmica para obtenção de filmes, o equipamento utilizado foi uma prensa hidráulica com aquecimento e resfriamento (EMS, Buenos Aires, Argentina). A mistura foi colocada entre duas folhas de Teflon de 30 x 30 cm², o sistema foi então colocado entre duas placas de aço inoxidável polido pré-aquecido (185 °C) e, em seguida, sujeito ao seguinte ciclo de prensagem, determinado a partir de estudos exploratórios:

- Estágio 1: 185 °C por 1 min 0 kg/cm²
- Estágio 2: 185 °C por 1 min 25 kg/cm²
- Estágio 3: 185 °C por 1 min 50 kg/cm²
- Estágio 4: 185 °C por 1 min 75 kg/cm²
- Estágio 5: 185 °C por 1 min 100 kg/cm²

4.3. Reprocessamento para simulação da reciclagem

Para simular o processo de reciclagem do PP virgem e das blendas PP/TPS (70/30) da Etapa 1, 6 injeções, seguidas de moagem em moinho de facas, foram realizadas. As amostras foram coletadas após o reprocessamento: 1, 3 e 6, para posterior caracterização.

4.4. Ensaios mecânicos

4.4.1. Etapa 1 e 2

Todos os ensaios referentes à caracterização mecânica das etapas 1 e 2 ocorreram no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) na UFRGS e foram executados à temperatura ambiente com umidade relativa de 60 %.

As propriedades de resistência à tração foram determinadas usando uma máquina de testes universal Instron (EMIC-23-5D) com uma célula de carga de 5 kN. A taxa de deformação foi de 10mm/min, com distância inicial entre as garras de 50 mm. As amostras foram preparadas de acordo com a norma ISO 527, tipo 5A. Sete medidas foram feitas para cada amostra e o resultado obtido corresponde à média dos valores.

Já as propriedades relacionadas com a resistência ao impacto foram realizadas de acordo com a norma ASTM D4812, usando o equipamento IMPACTOR II da marca CEAST e o martelo de 2,75 J. As amostras não possuíam entalhe e as dimensões foram 63,5 mm × 12,5 mm × 3,3 mm. Sete medidas foram feitas para cada amostra e o resultado obtido corresponde à média dos valores.

4.4.2. Etapa 3

As propriedades de resistência à tração foram determinadas para as amostras em filme, usando uma máquina de testes Labthink com uma célula de carga de 50 N. A taxa de deformação foi de 10 mm/min, com distância inicial entre as garras de 40 mm, de acordo com ASTM D1708. Ensaio realizado na Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP), Argentina a temperatura ambiente, as amostras foram condicionadas em câmara de umidade a 65 % UR por 24h antes do ensaio.

O teste de impacto Izod das amostras foi realizado com as peças injetadas usando um equipamento CEAST-IMPACTOR II, de acordo com a ASTM D4812, com um martelo de 0,5 J. As amostras não tinham entalhe e dimensões 63,5 mm × 12,5 mm × 3,3 mm. Foram realizadas sete medições para cada amostra e o resultado obtido corresponde à média dos valores.

4.5. Análise térmica

A variação da entalpia e da temperatura de fusão das amostras da Etapa 1 após 1 e 6 ciclos de reprocessamento foram analisadas através da Calorimetria diferencial de varredura (DSC) onde utilizou-se um equipamento da marca TA Instrument, modelo Q20. As amostras (5 mg) foram submetidas a um aquecimento partindo da temperatura ambiente até 120 °C por 5 min, e então um segundo aquecimento foi realizado de 25 até 200 °C. Os dados analisados foram retirados do segundo aquecimento. A taxa de aquecimento utilizado em todas as corridas foi de 10 °C/min e circulação pelo forno de fluxo de 50 mL.min⁻¹ de nitrogênio. O grau de cristalinidade das blendas PP/TPS e do PP virgem foi calculado utilizando a Equação 2.

$$X_c (\% \text{ Cristalinidade}) = \frac{\Delta H_f}{w \times \Delta H_f^0} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Onde ΔH_f é a entalpia de fusão do PP na amostra, ΔH_f^0 é a entalpia de fusão do PP 100% cristalino o qual possui um valor empírico de 209 J/g e w é a fração em peso do PP presente na blenda. No caso da amostra de PP puro, w foi considerado como 1.

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas utilizando uma balança termogravimétrica modelo Q50, da marca TA Instruments, usando atmosfera de nitrogênio (90 mL/min). Amostras de 15 mg foram submetidas a uma rampa de aquecimento de 25 °C até 800 °C, usando uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, conforme a norma ASTM E1131.

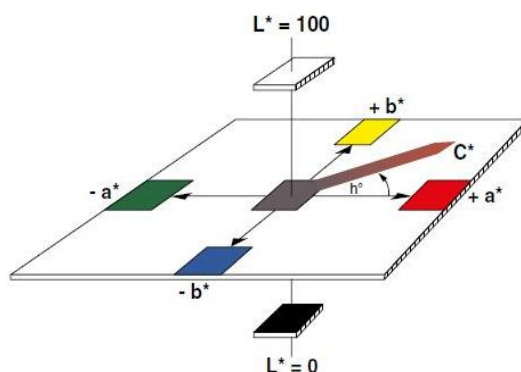
4.6. Análise dinâmico-mecânica

As propriedades mecânicas dinâmicas da etapa 2 foram determinadas usando um analisador termomecânico dinâmico Mettler Toledo DMA 1 Star System. As amostras injetadas foram cortadas para obter amostras com as dimensões 19,68 x 8,70 x 1,97 mm. A amplitude de deslocamento foi ajustada para 20 µm e a frequência foi de 1 Hz. A faixa de temperatura foi de -80 a 110 °C a uma taxa de varredura de 5 °C min⁻¹.

4.7. Análise colorimétrica e óptica

Em todas as etapas, a análise de cor e o brilho foram realizadas com o uso de um espectrofotômetro portátil Spectro-Guide, da marca BYK, modelo Sphere Gloss, disponível no Lapol. Foi adotado o sistema de cores CIELAB, da Comissão Internacional de Iluminação. As medidas foram realizadas em triplicata, em regiões escolhidas ao acaso da face exposta. Obtiveram-se os valores de a, b e L. Esses valores compõem as variáveis do espaço cromático CIELab (Figura 18) e auxiliam na quantificação das mudanças de coloração sofridas pelas amostras após a degradação. O valor “a” mostra a variação da coloração verde (-a) para o vermelho (+a); o valor “b” está relacionado com as mudanças da coloração de azul (-b) para o amarelo (+b) e o valor “L” representa a luminosidade, sendo que seus valores numéricos variam de preto (0) para branco (100). E o valor de G refere-se ao brilho.

Figura 18 - Representação do espaço cromático CIELab de cores



As alterações de cor total das amostras após o reprocessamento na Etapa 1 foram calculadas a partir de diferenças na luminosidade e nas coordenadas cromáticas (ΔE) pela Equação 3:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{Equação 3}$$

Onde ΔL^* é a diferença entre o L^*_{amostra} e L^*_{controle} ; Δa^* é a diferença entre o a^*_{amostra} e a^*_{controle} ; Δb^* é a diferença entre o b^*_{amostra} e b^*_{controle} ;

4.8. Índice de fluidez (IF)

4.8.1. Etapa 1 e 2

Os ensaios de índice de fluidez do polímero puro e das blendas foram realizados no equipamento CEAST Modular MeltFlow Modelo 7026.000, conforme o método A da norma ASTM D1238. As condições utilizadas foram 230 °C/2,16 kg, com tempo de residência de 4 minutos.

4.8.2. Etapa 3

Os ensaios de índice de fluidez do polímero puro e das blendas foram realizados no equipamento CEAST Modular MeltFlow Modelo 7026.000, conforme o método A da norma ASTM D1238. As condições utilizadas foram 190 °C/10 kg, com tempo de residência de 4 minutos. Essas condições foram escolhidas com o intuito de simular as

condições de processamento (190 °C) e a carga (10 kg) foi escolhida como carga mínima para que o ensaio pudesse ser realizado.

4.9. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

4.9.1. Etapa 1

As superfícies de fratura, após o ensaio de impacto, foram estudadas usando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca JSM 6060 (JEOL), localizado no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS. A voltagem utilizada foi de 3 e 10 kV, e as amostras foram metalizadas com ouro. Formulações selecionadas sofreram extração da fase dispersa (amido) através de imersão por 2 h em solução de HCl 6 N.

4.9.2. Etapa 2

As análises de MEV foram realizadas com um microscópio eletrônico JEOL JSM 6510LV, localizado no Laboratório de Materiais Avançados da Feevale, Novo Hamburgo. As superfícies de fratura do teste de impacto foram revestidas com uma fina camada de ouro. Todas as amostras foram examinadas usando uma tensão de aceleração de 10 kV no modo de operação de elétrons secundários.

4.9.3. Etapa 3

As análises de MEV foram realizadas com um microscópio eletrônico JEOL JSM 6060), localizado no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS. As superfícies de fratura do teste de impacto foram revestidas com uma fina camada de ouro. Todas as amostras foram examinadas usando uma tensão de aceleração de 10 kV.

4.10. Teor de amilose

O teor de amilose dos amidos usados na Etapa 2 foi analisado através do processo descrito por (AVARO et al., 2011; SOWBHAGYA; BHATTACHARYA, 1979). As medidas de espectrometria (T80+ UV/VIS Spectrometer PG Instruments) foram feitas a 620 nm. A amostra “branco” (2 mL de solução de iodine e 1 mL de HCl 1 N) foi usado como padrão.

4.11. Absorção de umidade a 75 % UR

4.11.1. Etapa 2

Para a Etapa 2, a absorção de umidade a 75 % de umidade relativa (UR) foi realizada baseada nas normas ASTM D5229 e E104. As amostras foram previamente secas em estufa a 60 °C por 24 h e então mantidas em ambiente fechado com NaCl (cloreto de sódio) saturado afim de manter a UR em 75 %. As amostras foram pesadas periodicamente durante 10 dias. Estas medidas foram realizadas em triplicata, os valores apresentados equivalem às médias obtidas. A absorção de umidade foi calculada conforme a Equação 4.

$$WA = 100 \times \frac{(M2 - M1)}{M1} \quad \text{Equação 4}$$

Onde, WA corresponde a porcentagem de absorção de umidade, M1 o peso da amostra seca e M2 o peso depois da exposição a umidade.

Os dados de adsorção de umidade foram ajustados a um modelo matemático sugerido por Peleg (PELEG, 1988), Equação 5:

$$M(t) = \frac{M_o}{\left(\frac{t}{(k_1 + k_2 t)}\right)} \quad \text{Equação 5}$$

Onde $M(t)$ é a umidade no tempo t , M_o é o conteúdo inicial de umidade, k_1 é a constante de velocidade ($\text{h}/(\text{g}_{\text{água}}/\text{g}_{\text{sólidos}})$) e k_2 é a constante de capacidade ($\text{g}_{\text{sólidos}}/\text{g}_{\text{água}}$).

4.11.2. Etapa 3

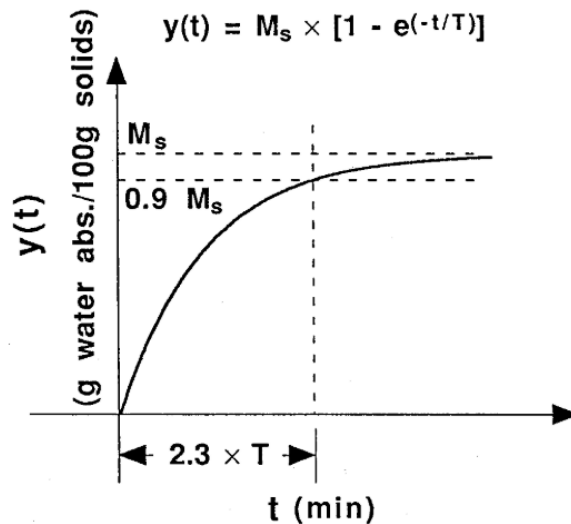
Nessa etapa utilizou-se a mesma metodologia da Etapa 2, porém com outro modelo matemático, dessa vez sugerido por (LAI; PADUA; WEI, 1997) e a Equação 6:

$$y(t) = M_s \times [1 - e^{(-t/T)}] \quad \text{Equação 6}$$

Onde, $y(t)$ é a umidade absorvida ($\text{g}/100\text{g}_{\text{sólidos}}$) no tempo t ; $1/T$ é uma constante; M_s é a pseudo saturação da umidade absorvida.

A Equação 6 foi plotada para melhor entendimento (Figura 19). Assim, no início ($t=0$) a taxa de absorção de água é dada por M_s/T e M_s é a capacidade de absorção de água, esses dois parâmetros foram usados para comparar as amostras.

Figura 19 – Modelo cinético de primeira ordem para de absorção de umidade proposto para as blendas ternárias



Fonte: (LAI; PADUA; WEI, 1997)

4.12. Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) das amostras da Etapa 3 foi medida usando o dessecante descrito em ASTM E96-00. As cápsulas projetadas foram usadas de acordo com as especificações deste padrão (Figura 20). O dessecante (CaCl_2 , PA, Aldrich, St. Louis, EUA) foi colocado nas cápsulas, cobrindo toda a superfície e deixando um espaço de 0,5 cm. Os filmes foram colocados nas cápsulas, selando com graxa de silicone, expondo uma área de filme de 5 cm de diâmetro (A). O sistema foi colocado em uma câmara de umidade controlada a 65 % UR e 25 °C. O aumento de massa foi determinado em intervalos específicos. Os resultados foram plotados como a mudança de massa Δm (g) vs. t (h), de cujo gradiente foi obtida a taxa de permeação do vapor de água através do filme G (g/h). Então, a permeabilidade é obtida pela Equação 7:

$$PVA = G \times L \times (A \times S \times (H_{R1} - H_{R2}))^{-1} \quad \text{Equação 7}$$

Onde L é a espessura do filme, S é a pressão de vapor da água pura na temperatura do teste e (H_{R1}, H_{R2}) é o gradiente de umidade relativa usado no ensaio. PVA é $[\text{kg} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}]$.

Figura 20 – Cápsulas utilizadas para o ensaio de permeabilidade ao vapor d'água.
Esquerda: blenda TPS/PP. Direita: blenda TPS/PSC/PP



4.13. Ângulo de contato

A prática de ângulo de contato baseou-se na goniometria, que envolve a observação de uma gota séssil do líquido teste em um substrato sólido. Utilizou-se como base a ASTM D7334 e como líquido teste, água destilada. A aquisição das imagens foi realizada através de um microscópio óptico digital e os cálculos do ângulo de contato (θ) foram feitas automaticamente pelo software SurfTens de análise de imagens baseado na Equação (8).

$$\tan \left(\frac{\theta}{2} \right) = \frac{2h}{D} \quad (8)$$

Onde D é o diâmetro e h a altura da gota

4.14. Ensaio de biodegradação

4.14.1. Etapa 1

Na etapa 1, as amostras na forma de filmes finos, com espessura de 800 μm , foram moldadas por termocompressão. A biodegradação das amostras foi realizada durante 120 dias a 60 °C em composto orgânico. As amostras foram colocadas em frascos de Erlenmeyer contendo 1 parte do composto colocada entre duas camadas de perlita expandida, a qual proporciona aeração e retenção ideal de umidade, ajudando a impedir a compactação do solo. A celulose foi usada como controle positivo e os dois *grades* de polipropileno utilizados no estudo foram usados como controle negativo. A biodegradação foi indiretamente medida pela porcentagem de perda de massa das amostras antes e após a exposição a compostagem.

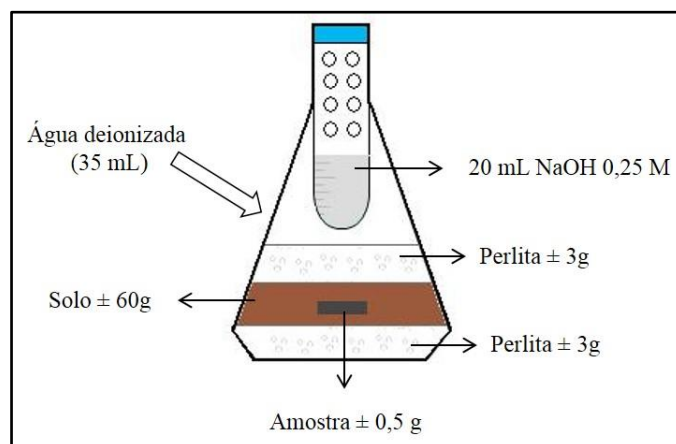
4.14.2. Etapa 3

O ensaio de degradação biótica das amostras contendo proteína de soja, amido e polipropileno foram realizados utilizando um sistema respirométrico de Bartha adaptado (ABNT NBR 14283: 1999). A biodegradação foi avaliada com base na quantidade de gás carbônico (CO_2) gerada durante o teste. Para isso adaptou-se um sistema de captura do CO_2 por uma solução básica de hidróxido de sódio (NaOH) e posterior precipitação na forma de carbonato de bário (BaCO_3), pela adição de solução saturada de cloreto de bário (BaCl_2). A solução básica excedente foi então titulada com ácido clorídrico (HCl), permitindo o cálculo da produção de CO_2 gerado. Este ensaio foi adaptado do descrito por (CHIELLINI; CORTI, 2003) e segundo a norma ASTM D5338-15, tendo sido experimentado com êxito no trabalho (MONTAGNA; FORTE; SANTANA, 2014).

Este ensaio foi realizado em Erlenmeyer de 250 mL equipados com um tubo de 50 mL de capacidade contendo 20 mL de uma solução de 0,25 M de NaOH para capturar o CO_2 proveniente da respiração dos microrganismos. Amostras de cerca de 0,5 g oriundas de filmes obtidos por compressão térmica foram colocadas em um sistema de compostagem simulada com temperatura controlada, como mostrado na Figura 21. O composto simulado era formado por três camadas, cujas quantidades encontram-se descritas na Figura 21, onde a camada superior e inferior era constituída de perlita, e a camada intermediária de composto orgânico. Amostras de 100 % polipropileno foram usadas como controle negativo, enquanto que amostras 100 % TPS e TPS/PSC foram

usadas como controle positivo. Os frascos foram armazenados em ambiente escuro, à 58 °C por um período de 120 dias.

Figura 21 - Esquema do ensaio de biodegradação em câmara respirométrica



A perlita, um mineral inerte proveniente da termo-expansão natural do silicato de alumínio, foi utilizada para diminuir a quantidade de composto usado, reduzindo a quantidade de dióxido de carbono gerado pelas amostras controle “branco”, ou seja frascos sem amostras, mas com o composto orgânico. Ela é usada na agricultura para manter níveis de umidade e temperatura uniformes, além de aumentar a aeração e a drenagem, criando um ambiente propício para decomposição em compostagem (CHIELLINI; CORTI, 2003).

A fim de mensurar a quantidade de gás carbônico produzido no período de 120 dias, 10 mL da solução básica 0,25 M foram tituladas com HCl 0,11 M semanalmente. Os valores obtidos foram inseridos na Equação 9 para que assim fosse possível quantificar a massa de CO₂ liberada em g (M_{CO_2}) (MONTAGNA; FORTE; SANTANA, 2014).

$$M_{CO_2} = \left(\frac{(2 \times CS \times VSO)}{CA} - \frac{(VA \times VST)}{VSZ} \right) \times CS \times 22 \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

CS corresponde à concentração inicial da solução básica: [NaOH] 0,25M,

CA à concentração inicial da solução ácida [HCl] 0,11M,
VSO ao volume da solução básica no início do experimento (20 mL),
VST ao volume da solução básica no tempo t anterior à titulação (20 mL),
VSZ ao volume da alíquota da solução de NaOH utilizado na titulação (10 mL),
VA ao volume da solução de HCl utilizado na titulação (mL) e
22 à metade da massa do gás carbônico.

A perda de massa foi determinada pela variação da massa das amostras antes e após estas serem enterradas por 84 dias (12 semanas). Contudo, primeiramente as amostras foram peneiradas em peneira de 2 mm para se avaliar a desintegração de acordo com a norma ISO 16929. Após pesadas, as amostras foram repostas nos fracos de ensaio de biodegradação para que os 120 dias de teste indicados pela norma ASTM D6400 fossem seguidos.

4.15. Ensaio de eco-toxicidade

O teste de eco-toxicidade foi realizado nas amostras da Etapa 3, onde a toxicidade dos resíduos gerados pelas amostras após a compostagem foi testada pela germinação de sementes de manjeriço grego (*Ocimum Basilicum*). Ao composto obtido após a desintegração das amostras foram colocadas 6 sementes de manjeriço grego, os compostos foram testados individualmente e em duplicata (Figura 22). Molhou-se com 10 ml de água 2 em 2 dias. As amostras foram mantidas ao ar livre. Após 3 semanas, foram registrados o número de sementes germinadas, o tamanho das raízes e o crescimento da planta em si. A metodologia utilizada foi baseada na norma EN 13432.

Figura 22 – Ensaio de eco-toxicidade e germinação. Esquerda: sementes germinadas após 3 semanas. Direita: suporte utilizado durante o ensaio



4.16. Análise estatística

As análises de variância realizadas nos resultados obtidos foram feitas utilizando um software comercial. ANOVA de fator único e o Teste de Tukey foram usados para verificar diferenças estatísticas entre os grupos com 95 % de confiança.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nas Etapas 1, 2 e 3 deste trabalho. Nessas etapas foram analisadas as propriedades reológicas, térmicas, termodinâmico mecânica, mecânicas, análises da superfície e morfológicas de diferentes composições de blendas de amido com ácidos orgânicos.

5.1. Etapa 1

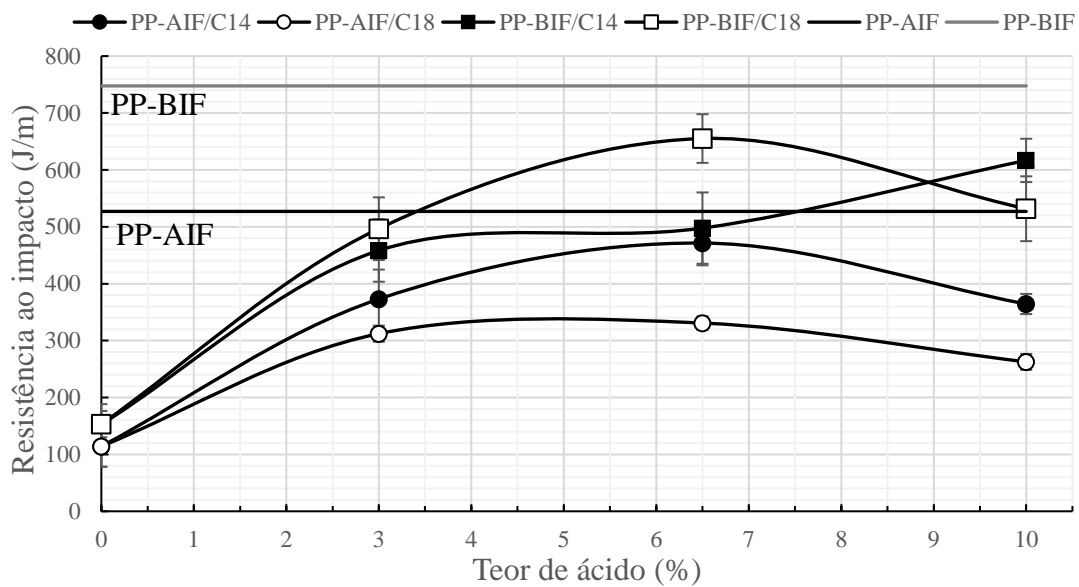
Os plásticos sintéticos, como o polipropileno (PP), são amplamente utilizados na vida cotidiana, na indústria de alimentos, nos campos biomédicos e na agricultura. Isso implica a disponibilidade da mesma resina com características diferentes. *Grades* diferentes são geralmente definidas por seus valores de índice de fluidez (IF). O IF é um método analítico comum e é amplamente utilizado como propriedade reológica. O IF dos polímeros depende de suas características moleculares, principalmente a média de sua massa molar, distribuição de massa molar e características de ramificação. Conseqüentemente, as propriedades de fluxo são características importantes do produto que afetam não apenas a processabilidade, mas também as propriedades físicas. Até onde sabemos, não há estudos sobre a influência das características de fluxo do PP nas misturas de PP/TPS (70/30). O objetivo desta primeira etapa foi avaliar a influência do índice de fluidez do PP em blendas de PP/TPS compatibilizadas com ácidos orgânicos. Assim, na Etapa 1 estudou-se a influência de dois *grades* de PP, um de alto IF outro de baixo IF em blendas binárias de PP/TPS (70/30) e o efeito de 2 ácidos orgânicos (mirístico e esteárico) como agentes compatibilizantes naturais, em 3 concentrações diferentes também foi estudado. Expandimos esse trabalho para discutir as implicações desses achados no contexto da biodegradação em compostagem e no possível reprocessamento das blendas.

5.1.1. Avaliação das propriedades mecânicas

A Figura 23 apresenta os resultados de resistência ao impacto do PP de alto índice de fluidez (PP-AIF), PP de baixo índice de fluidez (PP-BIF), e das blendas PP/TPS (70/30) em função do teor e tipo de ácido, e do tipo de polímero utilizado. Observa-se que quando 30 % de TPS é inserido, sem adição de ácidos ao PP-AIF, a resistência passa de 527 J/m para 114 J/m, representando uma redução de cerca de 80 % na resistência. O

mesmo foi verificado para o PP-BIF, cuja resistência ao impacto era de 747 J/m e passou para 152 J/m quando o TPS foi inserido sem a adição de agentes compatibilizantes. Como já reportado por (TAGUET; HUNEAULT; FAVIS, 2009), o amido não compatibilizado diminui a resistência ao impacto de blendas com polímeros sintéticos, devido à falta de afinidade, o amido age como carga aumentando as áreas de concentração de tensão, levando a fratura com menor absorção de energia.

Figura 23 – Resistência ao impacto das blendas PP/TPS (70/30) e dos PP testados



Contudo, a incorporação dos ácidos melhorou significativamente o desempenho das blendas, uma vez que quando 6,5 % de ácido mirístico (C14) foi adicionado a blenda PP-AIF/TPS a resistência ao impacto foi de 471 J/m, apresentando uma redução de apenas 10% em comparação ao PP-AIF puro (527 J/m). Ao que tudo indica, houve melhor adesão entre as duas fases e pode ser atribuída à compatibilização efetiva pela adição deste ácido. Já quando o ácido esteárico (C18) foi adicionado nessa mesma concentração (6,5 %), a resistência foi de 330 J/m, havendo uma redução de 37 %. Isso mostra que o número de grupos CH_2 na cadeia do ácido influencia na resistência da blenda, sendo o ácido mirístico (C14) o que apresentou melhor resultado para a blenda PP-AIF/TPS.

Já para as blendas PP-BIF/TPS, a incorporação do ácido esteárico (C18) se mostrou mais promissora, uma vez que, com 6,5 % deste ácido, a resistência ao impacto foi de 655 J/m, representando 12% de redução, quando comparado ao PP-BIF puro cuja resistência foi de 747 J/m. Contudo, a adição de 10 % C14 também deu origem a blendas

com maior resistência ao impacto (617 J/m). Cabe ressaltar, que a resistência ao impacto destas formulações foi maior que a do PP-AIF puro. Uma melhora na resistência ao impacto tem sido relacionada ao uso de agentes compatibilizantes (ALIDADI-SHAMSABADI et al., 2015; CERCLÉ; SARAZIN; FAVIS, 2013; SAILAJA; CHANDA, 2001).

Como já discutido em Martins e Santana (2016), C14 apresentou pico endotérmico que poderia indicar um excesso desse ácido, contudo aparentemente um certo excesso é benéfico para a resistência ao impacto. Entretanto, ácido em demasia parece dificultar a compatibilidade, uma vez que blendas com 10 % de ácido mostraram valores de resistência ao impacto menores que as com 6,5 %, exceto para a blenda PP-BIF 10 % C14.

A principal diferença entre os PP utilizados foi o índice de fluidez, e esta propriedade pode ser utilizada como uma avaliação indireta da massa molar do polímero, pois quanto maior o índice de fluidez, menor é a viscosidade do polímero e conseqüentemente menor sua massa molar. Assim o PP-AIF apresenta menor massa molar e cadeias menores, dispondo de menor espaçamento molecular, sendo o ácido preferencial aquele de menor cadeia (C14). E o contrário para o PP-BIF é observado, com menor índice de fluidez, este PP apresenta maior massa molar, maior espaçamento molecular, sendo o C18 o preferencial. Este comportamento mostra que para cada tipo de polipropileno há um ácido preferencial, mas uma mesma concentração ótima: 6,5 % para o teor de 30 % de TPS.

A Tabela 6 mostra os resultados de resistência a tração das blendas estudadas. De uma maneira geral observa-se que a incorporação dos ácidos levou a uma diminuição tanto na tensão no escoamento quanto na ruptura. Mas um aumento significativo na deformação na ruptura pôde ser percebido para todas as blendas, menos para a PP-AIF/10%C18. Esta formulação além de apresentar a menor deformação na ruptura, também apresentou um comportamento diferenciado, não apresentando escoamento, deformação plástica.

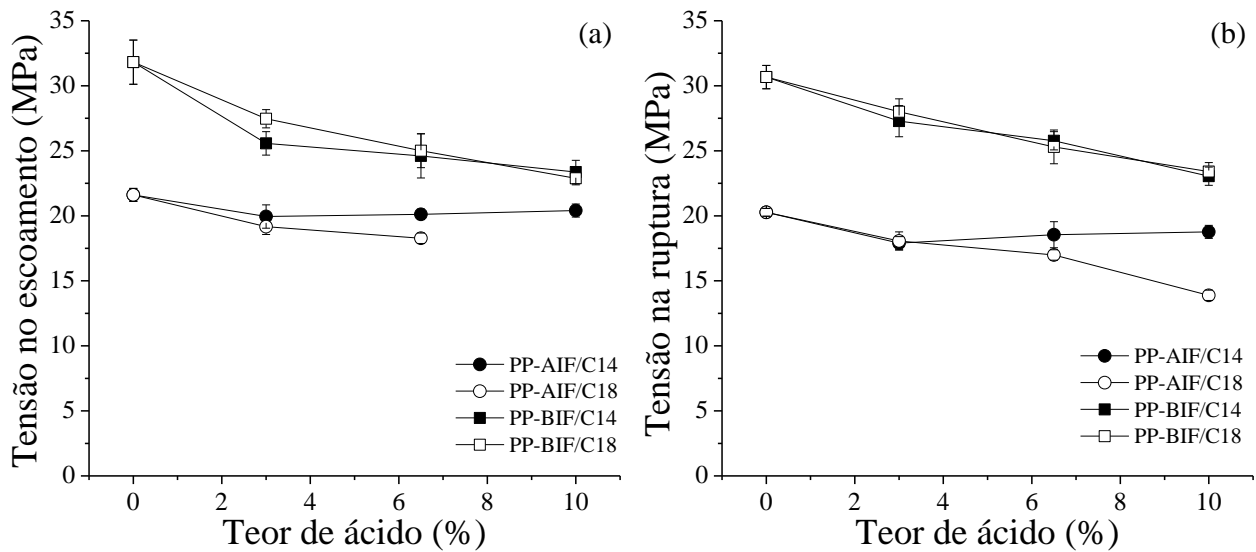
Tabela 6 - Resultados de resistência a tração das blendas estudadas PP/TPS (70/30)

Amostra	Ácido (%)	Tensão escoamento (MPa)	Tensão ruptura (MPa)	Deformação ruptura (%)
PP-AIF/C14	0	21,6 ± 0,5 ^d	20,3 ± 0,3 ^e	31,5 ± 4,0 ^{ab}
	3	19,9 ± 0,9 ^c	17,9 ± 0,5 ^c	89,4 ± 19,4 ^d
	6,5	20,1 ± 0,4 ^c	18,5 ± 1,0 ^{cd}	72,9 ± 11,4 ^c
	10	20,4 ± 0,5 ^c	18,8 ± 0,5 ^d	44,6 ± 7,9 ^b
PP-AIF/C18	0	21,6 ± 0,5 ^d	20,3 ± 0,3 ^e	31,5 ± 4,0 ^{ab}
	3	19,2 ± 0,6 ^b	18,1 ± 0,7 ^{cd}	72,3 ± 9,0 ^c
	6,5	18,3 ± 0,4 ^a	17,0 ± 0,4 ^b	69,4 ± 14,3 ^c
	10	--	13,9 ± 0,4 ^a	22,3 ± 2,4 ^a
PP-BIF/C14	0	31,8 ± 1,7 ^e	30,7 ± 0,9 ^d	49,2 ± 5,8 ^a
	3	26,2 ± 0,9 ^{cd}	27,3 ± 1,2 ^c	97,0 ± 6,0 ^b
	6,5	24,6 ± 1,7 ^{bc}	25,8 ± 0,7 ^b	118,3 ± 4,9 ^c
	10	23,6 ± 0,9 ^{ab}	23,0 ± 0,7 ^a	118,0 ± 7,3 ^c
PP-BIF/C18	0	31,8 ± 1,7 ^e	30,7 ± 0,9 ^d	49,2 ± 5,8 ^a
	3	27,3 ± 0,7 ^d	28,0 ± 1,0 ^c	125,2 ± 6,9 ^{cd}
	6,5	25,5 ± 1,3 ^c	25,3 ± 1,3 ^b	128,9 ± 9,0 ^{cd}
	10	22,9 ± 0,5 ^a	23,4 ± 0,7 ^a	134,9 ± 6,2 ^d

*Letras iguais em uma mesma coluna indicam que não há diferença significativa com 95% de confiança segundo o teste de Fisher

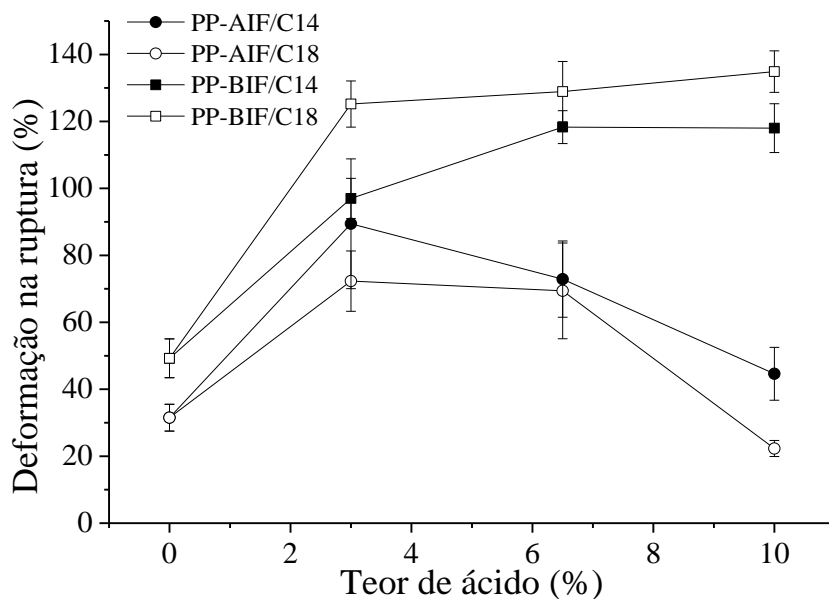
Ao que tudo indica, a presença dos ácidos diminuiu a resistência das blendas a deformação permanente (Figura 24). Para PP-AIF/TPS, a tensão no escoamento teve menor interferência pela presença do C14, quando comparado ao C18. Já para PP-BIF/TPS ambos ácidos contribuíram para uma leve diminuição da tensão no escoamento (Figura 24). Em relação a tensão na ruptura, novamente, há uma diferença de comportamento em função do tipo de ácido utilizado, em virtude de que as blendas PP-AIF com C14 tiveram melhor desempenho dos que as com C18. Já para as blendas PP-BIF não houve diferença entre o tipo de ácido. Na literatura encontram-se aplicações para ácidos orgânicos agindo como plastificantes para o amido (OLIVATO et al., 2013; VIEIRA et al., 2011).

Figura 24 – (a) Tensão no escoamento e (b) Tensão na ruptura para as blendas PP/TPS (70/30) em função do teor de ácido



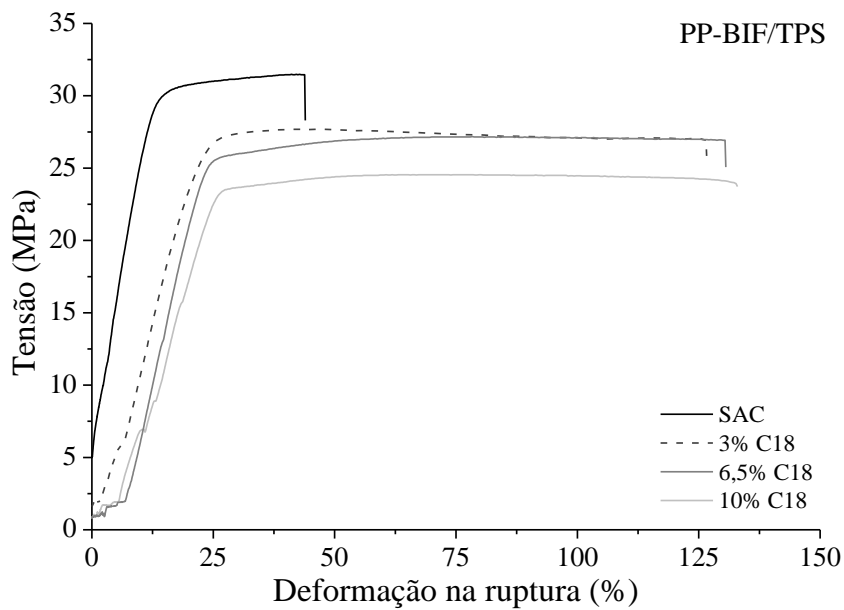
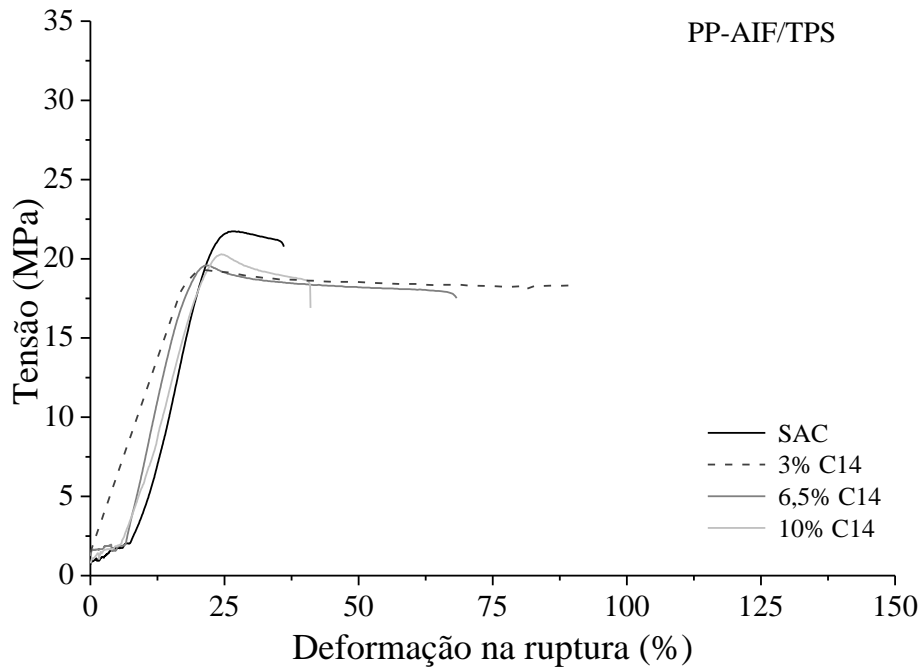
Já para a deformação na ruptura (Figura 25), que apresenta relação direta com a compatibilidade, as blendas com ácido apresentaram aumento de quase 300 % para PP- AIF/TPS 3% C14 e para PP-BIF/TPS 10% C18, quando comparado às blendas sem ácido. E mais uma vez a melhora nas propriedades das blendas com PP de alto índice de fluidez ocorreu com a adição do ácido mirístico, e com ácido esteárico para o PP de baixo índice de fluidez. Essa tendência foi também observada por (SAMPER-MADRIGAL et al., 2015), que mostrou que blendas de polietileno e TPS quando compatibilizadas, apresentaram um efeito plastificante, originando amostras menos rígidas.

Figura 25 – Deformação na ruptura das blendas PP/TPS (70/30) em função do teor de ácido



A seguir apresenta-se as curvas de tensão versus deformação dos polipropilenos com seus ácidos preferenciais: ácido mirístico e PP-AIF, e ácido esteárico e PP-BIF (Figura 26). Consta-se que há um incremento da tenacidade, para todas as blendas adicionadas com ácidos, quando comparado a blenda PP/TPS.

Figura 26 – Curvas Tensão versus deformação para as blendas PP/TPS (70/30)



5.1.2. Avaliação das propriedades morfológicas

O estudo da morfologia de uma blenda imiscível é imprescindível para o entendimento das suas propriedades, uma vez que a forma, o tamanho e a distribuição espacial da fase dispersa na matriz resultam de uma complexa relação entre viscosidade e elasticidade das fases, das propriedades interfaciais, da composição da blenda e das condições de processamento. Desta forma, nas Figura 27 e Figura 28 apresentam-se as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de fratura das blendas PP-AIF/TPS e PP-BIF/TPS, respectivamente, com diferentes teores de ácidos mirístico (C14) e esteárico (C18), com ampliação de 400x.

Figura 27 – Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura das blendas PP-AIF/TPS (70/30) com diferentes teores de ácidos mirístico (C14), à esquerda, e esteárico (C18), à direita.

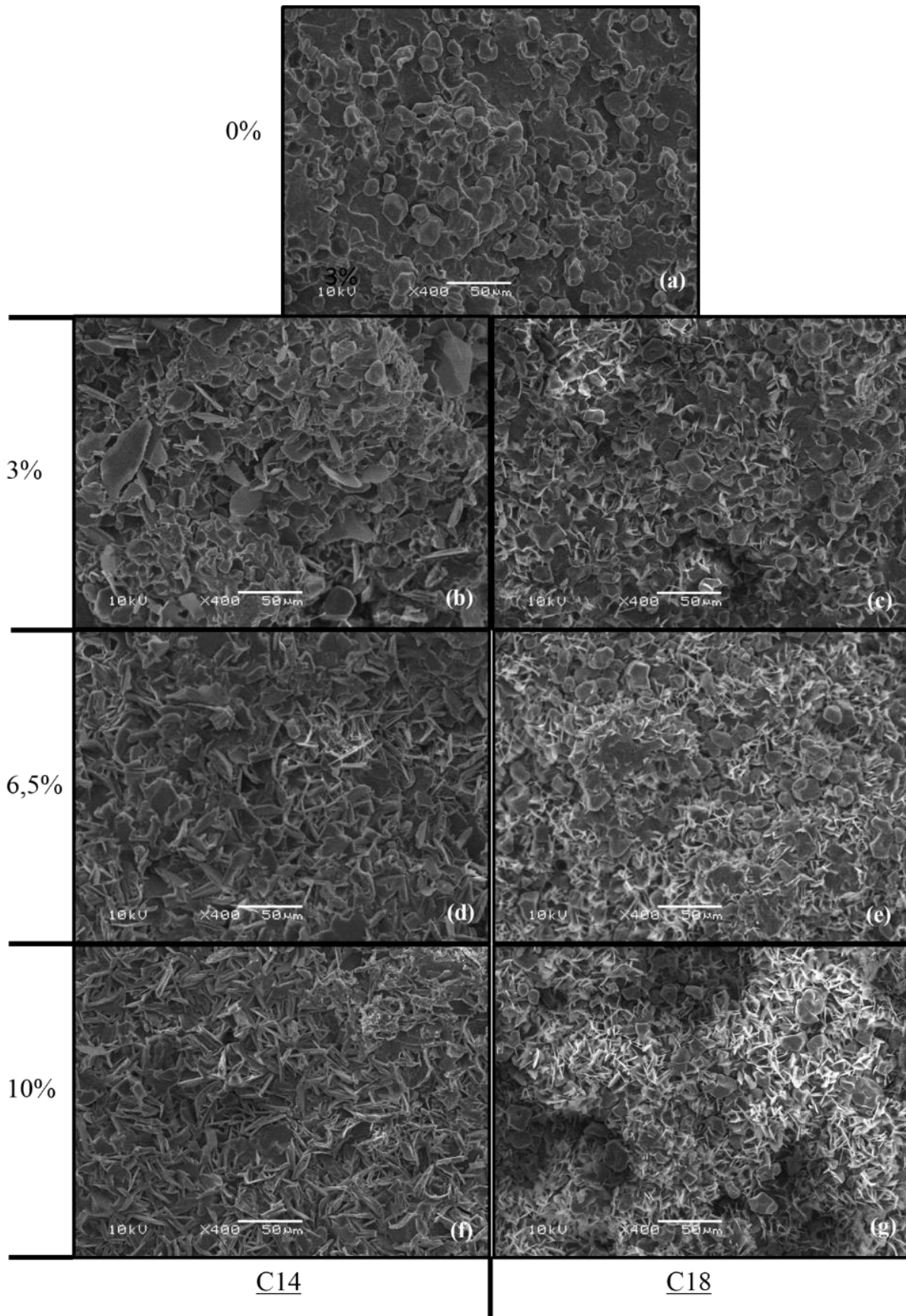
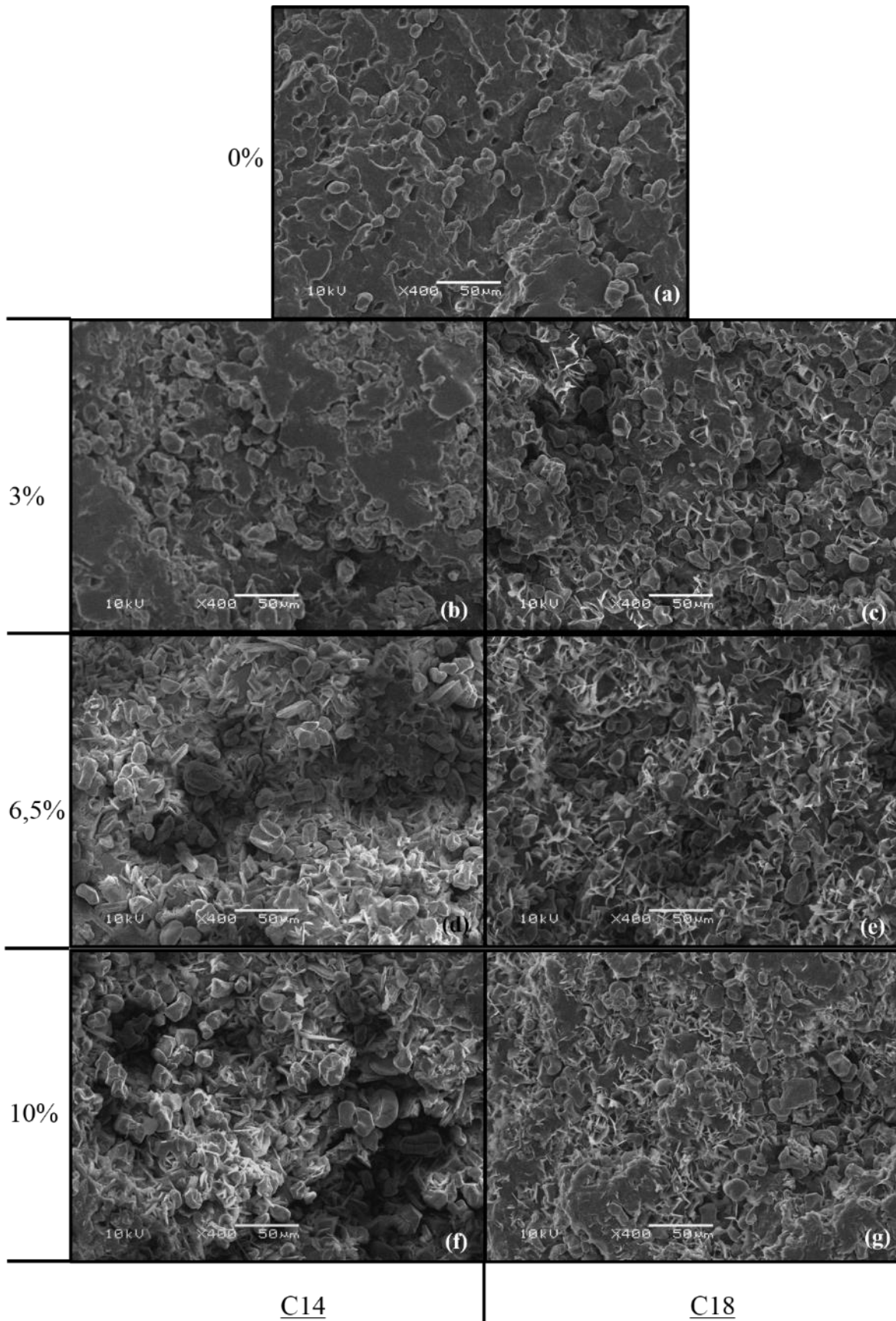


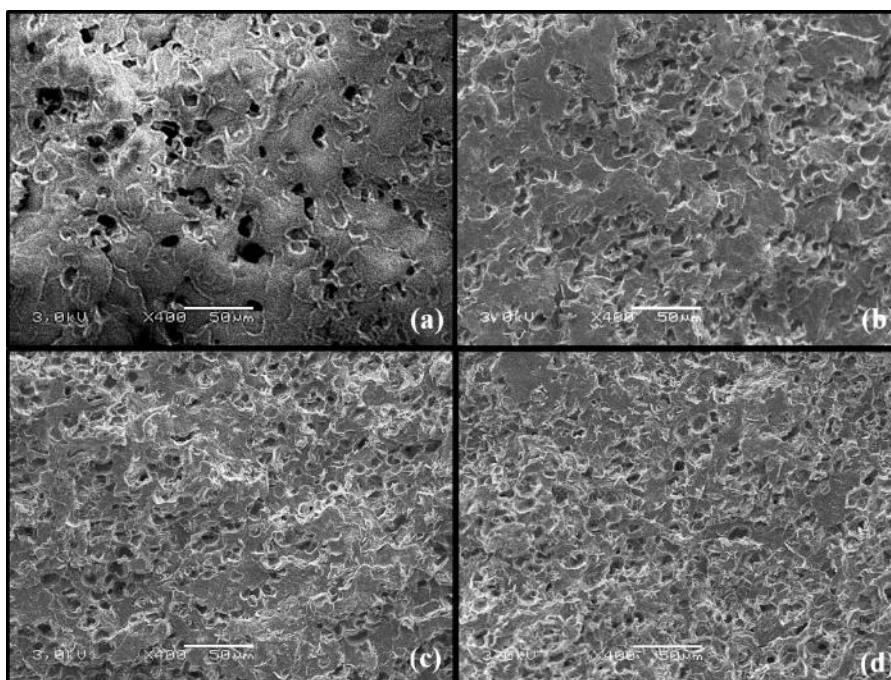
Figura 28 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura das blendas PP-BIF/TPS (70/30) com diferentes teores de ácidos mirístico (C14), à esquerda, e esteárico (C18), à direita.



Apesar de que a disruptura das estruturas granulares do amido estar relacionada à plastificação, nas imagens de MEV não foi possível verificar um efeito plastificante dos ácidos ao amido. Já que observou-se que a estrutura granular está presente, apresentando boa dispersão na matriz. Como já discutido no trabalho de Taguet, Huneault e Favis (2009) ainda que o glicerol seja adicionado com o intuito de plastificar o amido, este não está em concentração suficiente para plastificar o amido, assim nas Figura 27a e Figura 28a, para blenda PP/TPS sem ácido, observa que a estrutura granular também se mantém.

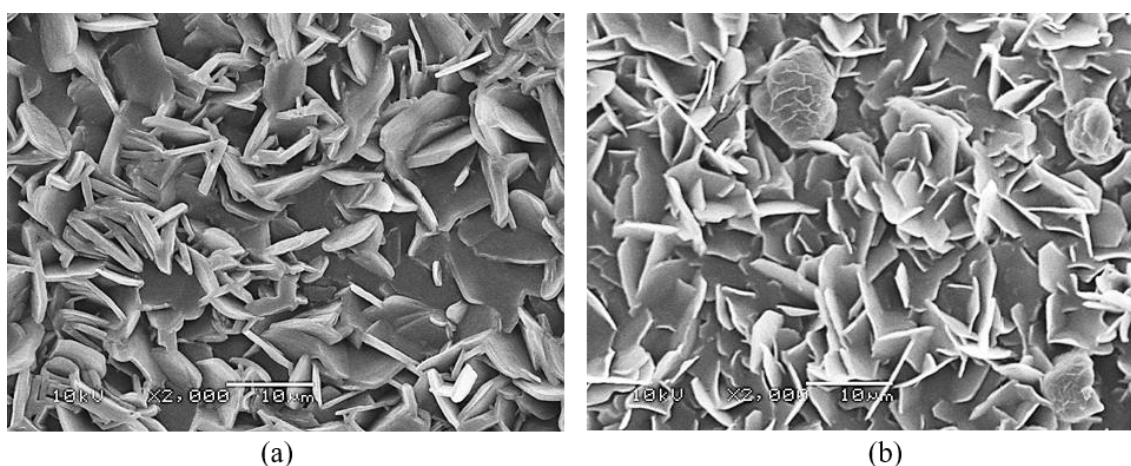
A fim de estudar os domínios da fase dispersa, as superfícies de fratura sofreram um ataque químico com ácido clorídrico para que a fase TPS fosse retirada (Figura 29). As microscopias indicam que todas as formulações possuem morfologia dispersa. Entretanto, para as blendas com 6,5 e 10 % de C18 observa-se uma maior dispersão e um menor tamanho dos grânulos, evidenciando uma melhor compatibilização e tenacificação, corroborando com os resultados de resistência de impacto e deformação na ruptura.

Figura 29 - Microscopias eletrônicas de varredura (MEV) das blendas PP-BIF/TPS (70/30) com diferentes teores de ácidos esteárico (C18) após extração. (a) 0 % C18, (b) 3 % C18, (c) 6,5 % C18 e (d) 10 % C18



Sob outra perspectiva, é possível notar o aparecimento de estruturas no formato de agulhas e lamínulas que aparecem com maior incidência nas formulações com maiores teores dos ácidos. Ao que tudo indica parecem ser cristais dos ácidos que aparentemente estão mais aderidos a matriz do que ao amido. Isso mostra maior afinidade dos ácidos ao PP. Além disso, verifica-se uma mudança na estrutura desses cristais, como observa-se na Figura 30 com ampliação de 2000x. As imagens referentes ao ácido C14 (esquerda) parecem ser lamínulas maiores e mais grossas, enquanto as que aparecem nas imagens referentes ao ácido C18 (direita) parecem lamínulas menores e mais finas. Os autores (DU et al., 2017) observaram a formação de cristais de ácido esteárico no formato de *flakes* (flocos laminares) na superfície de fratura de compósitos de poli-óxido de etileno com C18 (50:50, respectivamente), a qual foi denominada “*house of cards*” ou castelo de cartas em português. Onde esses cristais estavam dispersos e firmemente aderidos à matriz, indicando uma boa compatibilização.

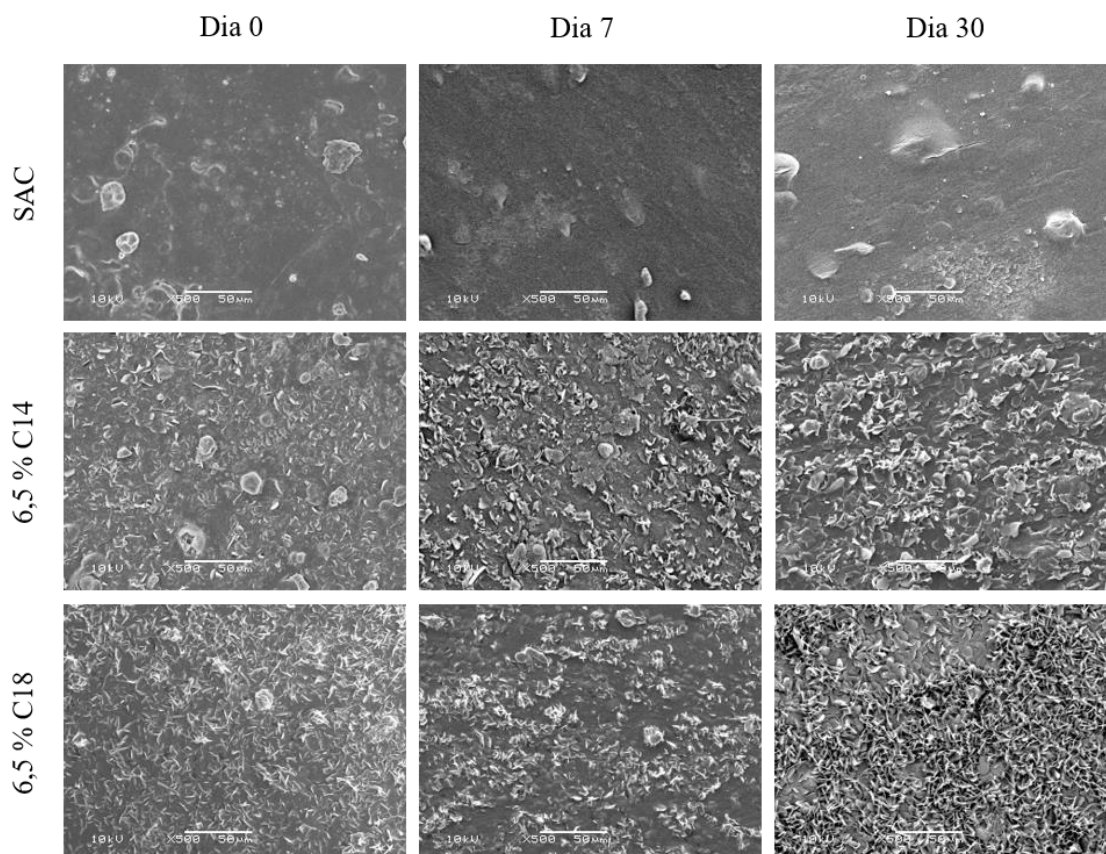
Figura 30 - Micrografias obtidas por MEV da superfície das blendas PP-BIF/TPS (70/30) com (a) 6,5 % ácido mirístico (C14) e (b) 6,5 % ácido esteárico (C18)



Sob a hipótese de que os ácidos atuem também como plastificante, além de compatibilizar, os cristais observados nas imagens podem ser explicados pelo efeito de exsudação (migração durante o uso da peça) do plastificante, que quando em excesso pode migrar para a superfície. Além disso, os ácidos também podem desempenhar a função de lubrificante, em processamento de polímeros mais viscosos (maior massa molar) é comum o uso de lubrificantes para facilitar o processamento.

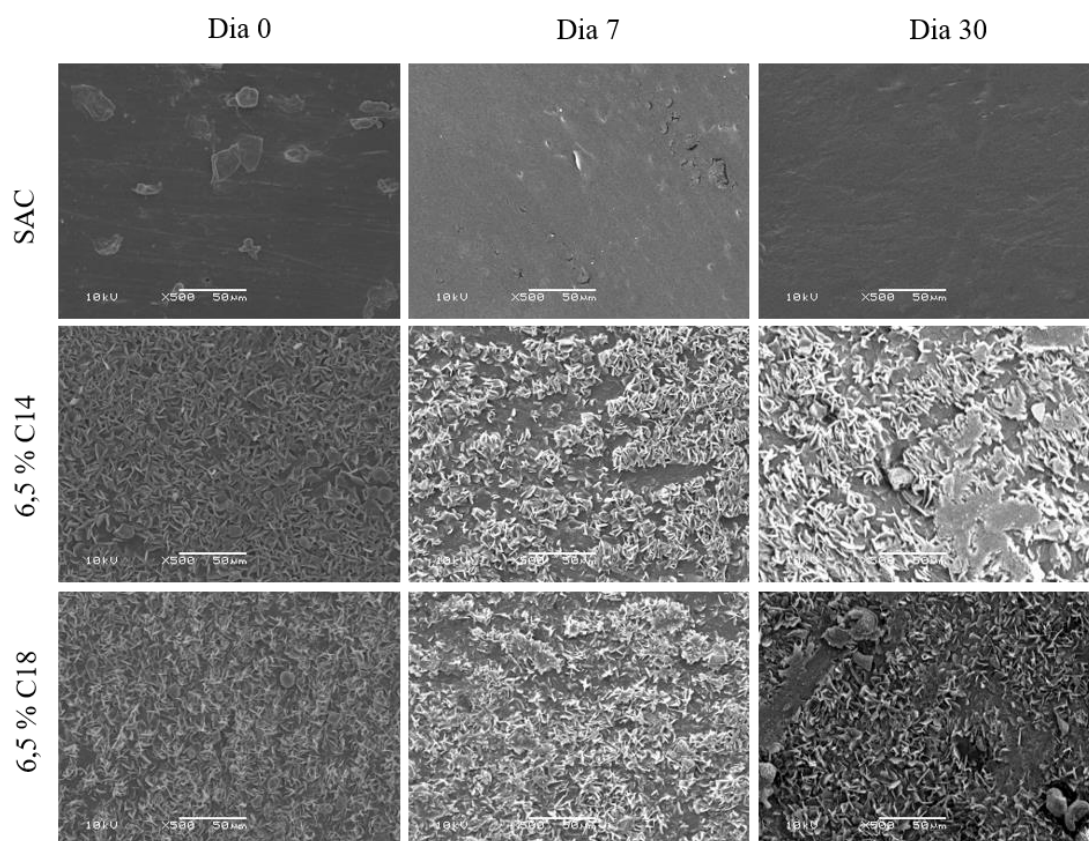
Uma vez que a principal diferença entre um lubrificante externo e um plastificante, é a velocidade de migração, foi realizado um estudo analisando a superfície dos corpos de provas injetados (PP-AIF/TPS com 6,5 % de ácido) através de micrografias obtidas por MEV: no mesmo dia que as amostras foram injetadas (Dia 0), após 7 dias e após 30 dias (Figura 31). As imagens da superfície das amostras sem ácido (SAC) são mostradas para comparação, onde é possível observar a presença de alguns grânulos de amido na superfície do PP. Entretanto, nas amostras com 6,5 % de ácidos há uma grande mudança na superfície, com a presença dos já mencionados cristais de ácido. Apesar do C14 ser um ácido de menor massa molar, logo seria esperado que este apresentasse maior migração, observa-se que o ácido C18 apresentou uma maior migração desde o Dia 0, quando comparado ao C14. Assim, provavelmente o C18 tenha um maior efeito de lubrificação do que o C14, uma vez que as moléculas do lubrificante tendam a migrar mais rapidamente a superfície, enquanto que as moléculas do plastificante interagem com as macromoléculas do polímero, se introduzindo entre elas e dificultando a sua migração.

Figura 31 - Micrografias obtidas por MEV da superfície das blendas PP-AIF/TPS (70/30) sem ácido e com 6,5 % de ácido mirístico (C14) ou 6,5 % de ácido esteárico (C18) após 0, 7 e 30 dias.



Já nas micrografias das blendas PP-BIF/TPS (Figura 32), observa-se que ambos ácidos apresentaram grande migração, uma vez que desde o Dia 0 é possível observar uma grande quantidade de ácidos na superfície das amostras. Uma vez que a quantidade e o tipo de ácido eram as mesmas em ambos os PP, é possível correlacionar a menor suscetibilidade de migração do C14 à sua maior interação com o PP-AIF do que com o PP-BIF. Como o PP-AIF apresenta menor massa molar é, presumidamente, mais acessível para as moléculas do ácido se espalharem pelas suas cadeias e interagirem com as suas macromoléculas. Já o PP-BIF possui cadeias maiores, logo o emaranhamento das moléculas é maior, dificultando a capacidade do ácido em penetrar e difundir através de suas cadeias.

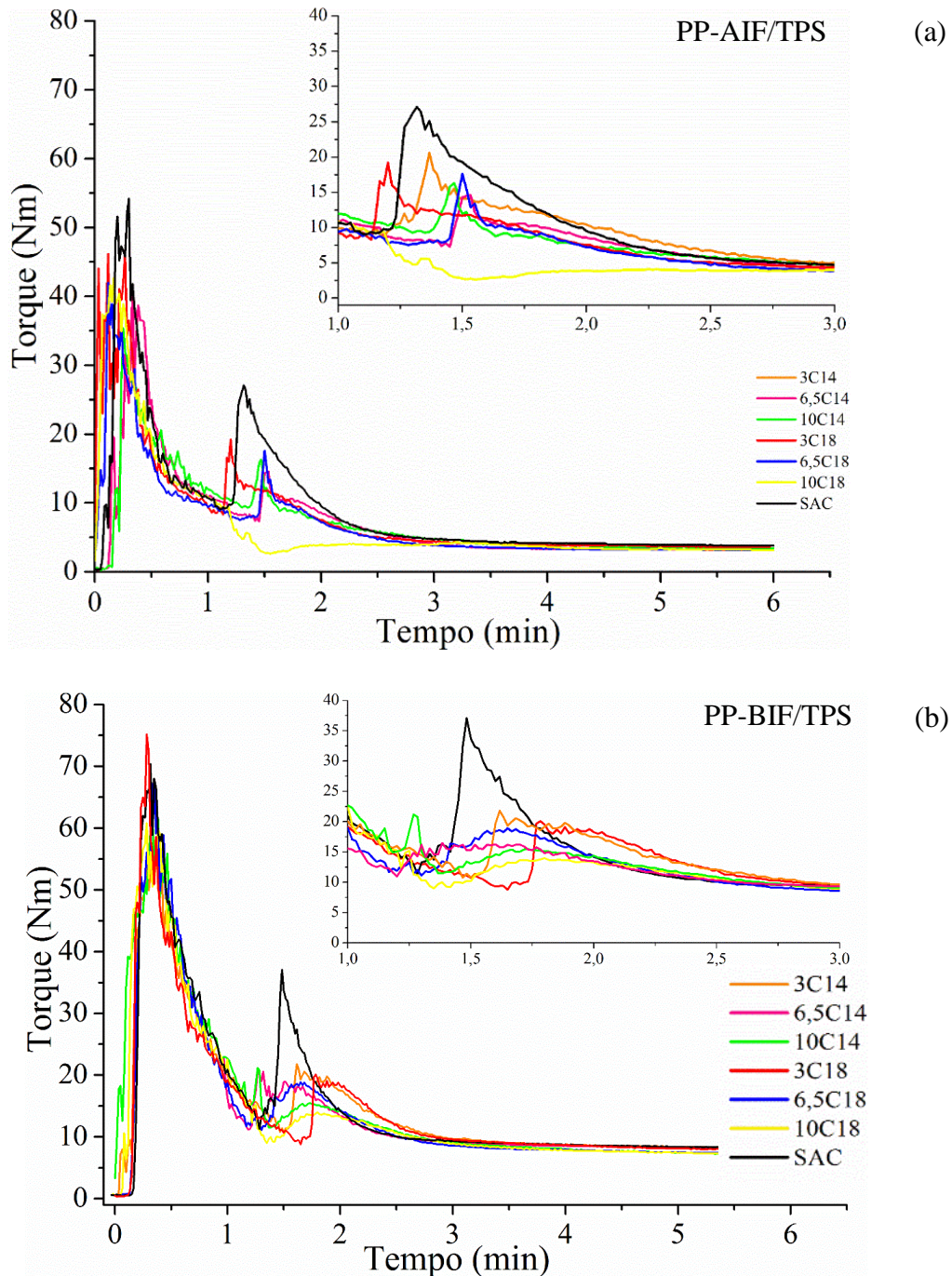
Figura 32 - Micrografias obtidas por MEV da superfície das blendas PP-BIF/TPS (70/30) sem ácido e com 6,5 % de ácido mirístico (C14) ou 6,5 % de ácido esteárico (C18) após 0, 7 e 30 dias.



5.1.3. Avaliação das propriedades reológicas

Uma vez que o torque está relacionado à viscosidade do material durante o processamento, constata-se que a adição dos ácidos favoreceu o processamento já que as blendas com este terceiro componente apresentaram torques menores, após a inserção do amido termoplástico (TPS) e os ácidos (1 minuto de processamento) (Figura 33). Para a blenda PP-AIF/TPS sem ácido (SAC) o valor do torque máximo, após a inserção do TPS, foi de 27,1 Nm, correspondendo ao maior valor encontrado (Figura 33a). Enquanto que o menor valor ocorreu para a blenda PP-AIF/TPS com 10 % C18: 5,6 Nm. Para as outras formulações os valores de torque máximo, ficaram dentro desta faixa. O mesmo comportamento foi constatado para as blendas com PP-BIF (Figura 33b), mas como este apresenta maior resistência ao fluxo, foram observados valores mais elevados de torque. Com 37,1 e 13,7, para as blendas PP-BIF/TPS sem ácido e PP-BIF/TPS com 10 % C18, respectivamente. Provavelmente isso ocorra pelo: (i) aumento do deslizamento e mobilidade molecular pelo efeito plastificante dos ácidos e (ii) efeito de lubrificação do ácido levando a queda no torque (NASCIMENTO; TIMÓTEO; RABELLO, 2013). Além disso, observa-se um maior efeito lubrificante para o PP-BIF, onde houve um decréscimo mais intenso do torque. Esse resultado corrobora com as observações sobre a morfologia das superfícies discutida anteriormente.

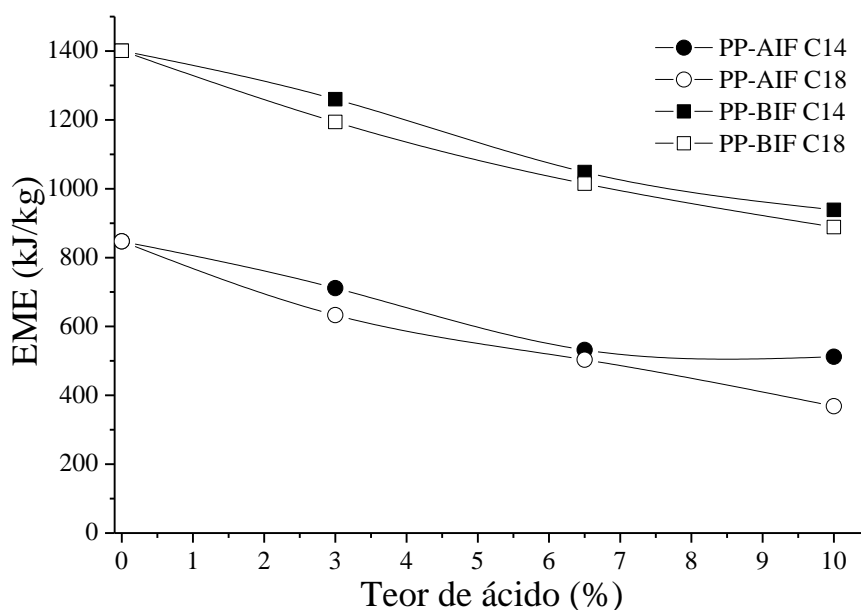
Figura 33 – Curvas de torque versus tempo de processamento para as blendas: (a) PP-AIF/TPS com e sem ácidos (SAC) (b) PP-BIF/TPS com e sem ácidos (SAC)



EME (Energia mecânica específica) é um bom parâmetro para caracterizar as condições de processamento e pode ser definido como a energia transmitida ao material durante o processamento. Na Figura 34 nota-se que os valores de EME mais altas foram obtidos sem adição de ácidos e que há uma relação inversa entre o teor de ácido e a EME, independentemente do tipo de ácido utilizado. O que indica uma redução do cisalhamento

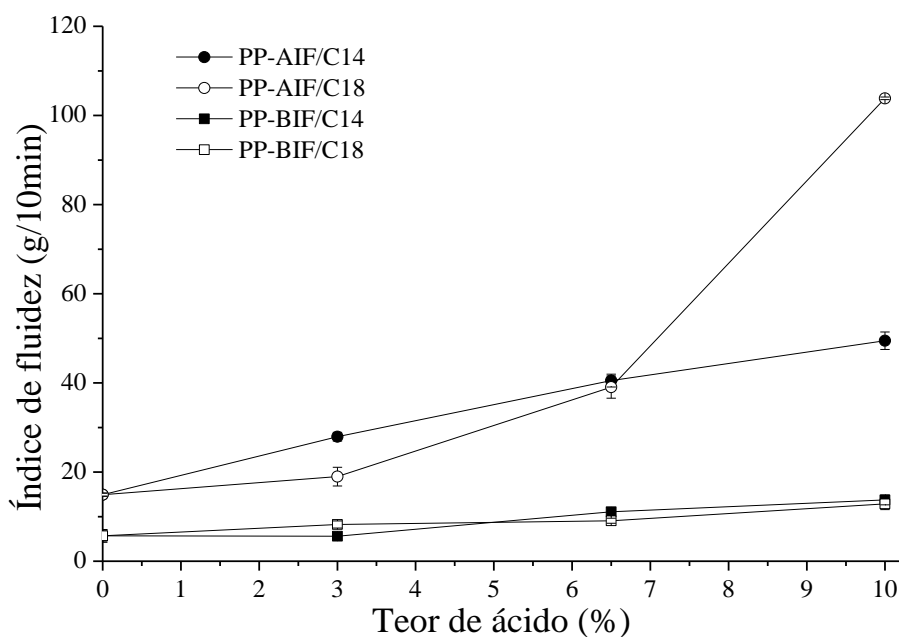
devido a um possível efeito plastificante ou lubrificante do ácido. Estes resultados foram semelhantes aos achados de Silva e colegas (2013) que demonstraram que o efeito do teor de plastificante está relacionado com a energia dissipada durante o processamento, pois as forças de interação entre as cadeias de amido são menores com altos teores de plastificante, resultando em alta mobilidade molecular.

Figura 34 – Energia mecânica específica (EME) em função do teor e tipo de ácido e tipo de PP



Como já discutido os ácidos além de atuarem como compatibilizantes, podem agir como plastificantes e lubrificantes, e a sua inserção pode levar a um aumento do IF das blendas, como mostra a Figura 35. Primeiramente, observa-se maior influência dos ácidos nas blendas com PP-AIF, comparado as com PP-BIF. Entre os ácidos, o esteárico foi responsável por maior interferência no escoamento da massa fundida, visto que para maiores teores desse ácido houve um acréscimo acentuado no índice de fluidez das blendas com PP-AIF, que não se constatou para as blendas com PP-BIF. Como o PP-AIF apresenta menor massa molar é, presumidamente, mais acessível para as moléculas do ácido se espalharem pelas suas cadeias, sendo então mais suscetível a variações na sua viscosidade. Já o PP-BIF possui cadeias maiores, logo o emaranhamento das moléculas é maior, dificultando a capacidade do ácido em penetrar e difundir através de suas cadeias.

Figura 35 – Índice de fluidez das blendas PP/TPS (70/30) estudadas em função do teor de ácido



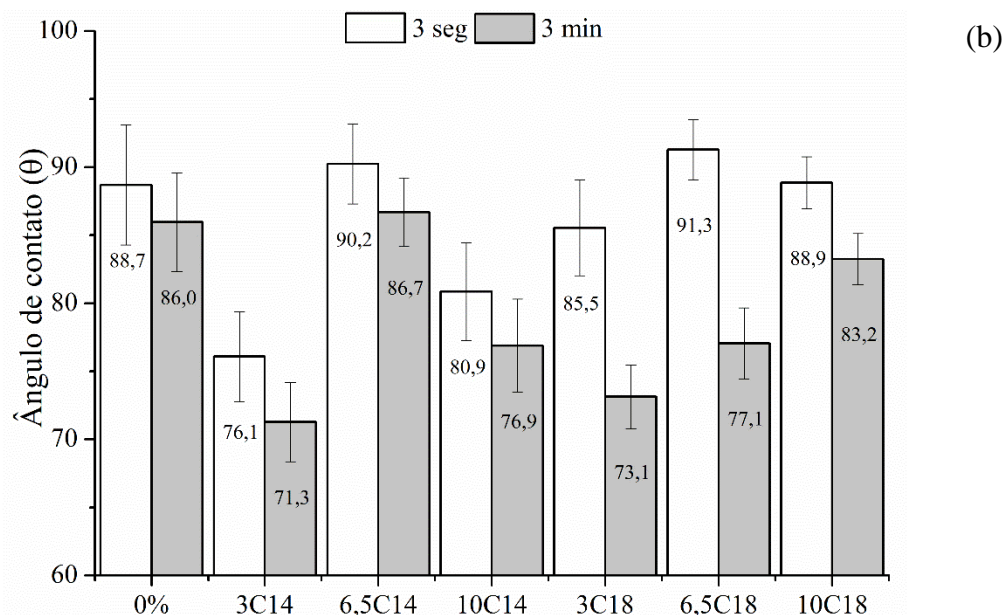
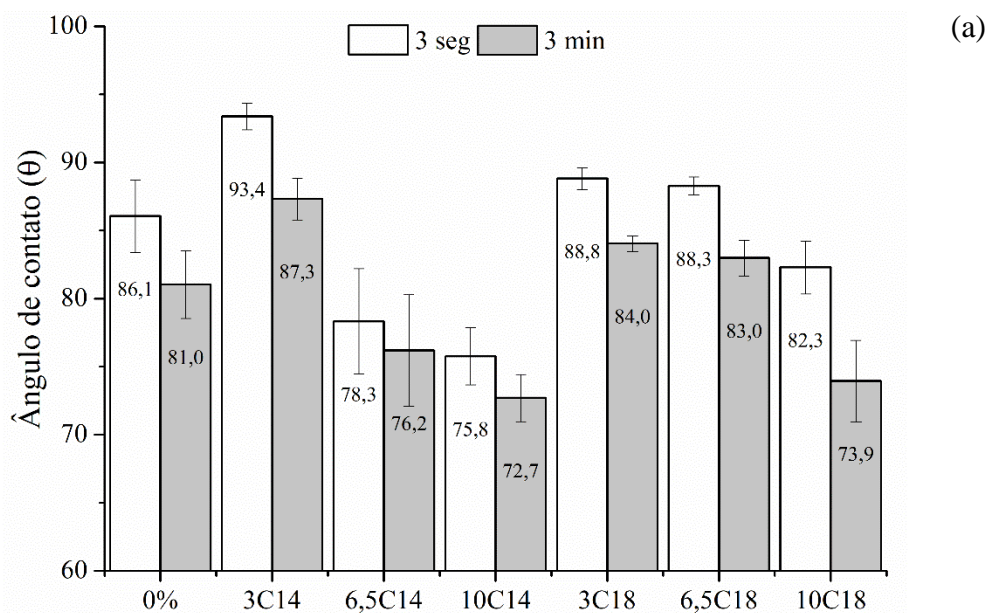
Assim, dependendo da concentração utilizada, os ácidos podem também atuar reduzindo a fricção entre a massa polimérica e as paredes do equipamento, de forma semelhante aos lubrificantes externos. Como reportado no trabalho de Julinová e colegas (2010), o uso de uma mistura de ácido esteárico e ácido palmítico, sob o nome comercial *Stearin III* (usado para fins farmacêuticos), com o intuito de evitar a adesão da massa fundida de PVA (poliálcool vinílico) e TPS ao equipamento de processamento, reduzindo o esforço de cisalhamento. E no trabalho de Prachayawarakorn, Sangnitdej e Boonpasith (2010) o ácido esteárico foi utilizado como auxiliar de processamento na preparação de blendas de amido de arroz e polietileno de baixa densidade.

5.1.4. Avaliação das propriedades de superfície

O ensaio de ângulo de contato foi utilizado para estudar o efeito da incorporação dos ácidos na polaridade superficial das blendas. Para tanto, os ângulos foram medidos após 3 segundos da deposição da gota de água na superfície (ângulo de contato inicial) e após 3 minutos (Figura 36), com o intuito de estudar o espalhamento e molhabilidade da superfície. Constata-se grandes desvios padrões, o que pode ser explicado pela influência

da porosidade do material, rugosidade da superfície, entre outros fatores como o inchamento, ou deformação do material ao absorver a água.

Figura 36 – Ângulo de contato (3 seg. e 3 min após a aplicação da gota) das blendas (a) PP-AIF/TPS com e sem ácidos e (b) PP-BIF/TPS com e sem ácidos



Constata-se que o teor e o tipo de ácido influenciaram o ângulo de contato inicial, onde as blendas com C18, no geral, apresentaram maior hidrofobicidade, ou seja, ângulos maiores que as blendas com C14. Esse efeito é melhor visto nas amostras PP-AIF/TPS,

onde com o aumento da concentração de C14 há redução dos ângulos de contato, indicando uma maior molhabilidade, provavelmente pela introdução de sítios polares ao PP. Como discutido anteriormente, blendas com PP-AIF mostram maior suscetibilidade em plastificar na presença dos ácidos, logo apresentariam maior deslocamento relativo e espaçamento entre as cadeias, facilitando a difusão, elevando a penetração de moléculas de água para o interior do material. Outros autores também observaram que a presença de um plastificante hidrofílico tornou a superfície de nanocompósitos de amido de milho mais hidrofílica (HEYDARI; ALEMZADEH; VOSSOUGH, 2013).

Enquanto que o aumento da concentração de C18, nas blendas PP-AIF/TPS, não provocou grandes alterações do ângulo de contato. Como mostrado nas imagens de MEV, o C18 parece apresentar maior capacidade de migração que o C14, logo mesmo em baixa concentração (3%) exista condições para que o fenômeno Cassie Baxter ocorra, onde pela maior quantidade de cristais de ácidos na superfície da amostra, a água fique suspensa sob os cristais de ácido que, por serem ácidos graxos, possuem características apolares, resultando em ângulos de contato maiores. Por outro lado, blendas com o C14 apresentaram menores variações com o tempo, ou seja, maior estabilidade, quando comparado ao C18, cujos ângulos de 3 seg e 3 min, de uma maneira geral, foram estatisticamente diferentes. Isso corrobora com a hipótese do fenômeno Cassie Baxter, pois em um primeiro momento a gota pode ficar suspensa sob os cristais, mas, com o passar do tempo, esta pode se movimentar pela rugosidade criada, levando a diminuição do ângulo.

5.1.5. Avaliação das propriedades colorimétricas

Os atributos relacionados a coloração são importantes dado que estão diretamente relacionados à aceitação do consumidor. As Tabela 7 e Tabela 8 apresentam as propriedades relacionadas aos parâmetros de cor (L^* , a^* , b^* e Brilho). A Luminosidade (L^*), que varia de 0 (preto) a 100 (branco), apresentou um aumento quando se aumentou o teor de ácido de 0 a 10 %, passando de 55,7 para 58,4, para as blendas PP-AIF/TPS com C14 e para 56,6 com C18. O mesmo comportamento ocorreu com as blendas de PP-BIF/TPS. Logo, as formulações com agentes compatibilizantes naturais preveniram a coloração e a queima do amido, dando origem a materiais mais claros, com menos indícios de degradação termo-mecânica.

Tabela 7 – Propriedades colorimétricas das blendas PP-AIF/TPS (70/30) com e sem ácidos

AMOSTRAS	L*	a*	b*	Brilho
Sem ácido (SAC)	55,7 ± 0,2 ^{bc}	2,0 ± 0,1 ^b	16,1 ± 0,2 ^a	19,5 ± 1,1 ^d
3% C14	53,7 ± 1,1 ^a	2,8 ± 0,1 ^c	18,5 ± 0,8 ^c	6,3 ± 2,8 ^{ab}
6,5% C14	57,6 ± 0,7 ^{de}	1,5 ± 0,2 ^a	17,1 ± 0,9 ^{ab}	8,1 ± 1,9 ^b
10% C14	58,4 ± 0,6 ^e	1,2 ± 0,2 ^a	16,2 ± 1,1 ^{ab}	3,5 ± 0,9 ^a
3% C18	54,7 ± 0,8 ^{ab}	2,0 ± 0,1 ^b	15,7 ± 0,1 ^a	17,0 ± 2,6 ^d
6,5% C18	53,9 ± 0,8 ^a	3,0 ± 0,3 ^c	17,7 ± 0,4 ^{bc}	12,2 ± 2,5 ^c
10% C18	56,6 ± 0,2 ^{cd}	2,1 ± 0,4 ^b	16,3 ± 1,3 ^{ab}	8,0 ± 2,7 ^b

*Letras iguais em uma mesma coluna indicam que não há diferença significativa com 95% de confiança segundo o teste de Fisher

Tabela 8 - Propriedades colorimétricas das blendas PP-BIF/TPS (70/30) com e sem ácidos

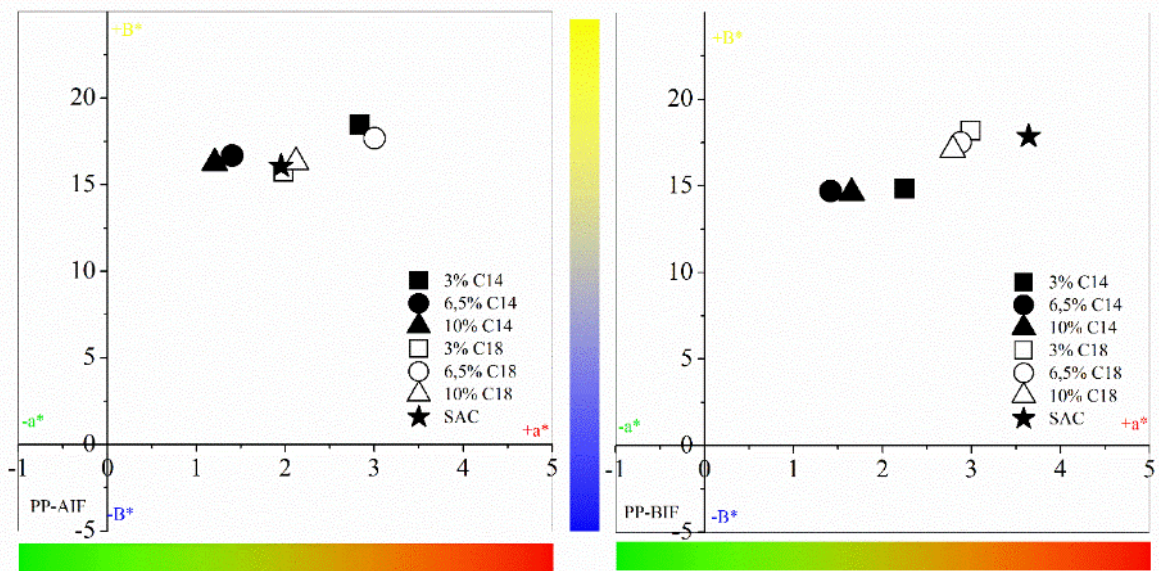
AMOSTRAS	L*	a*	b*	Brilho
Sem ácido (SAC)	49,6 ± 0,1 ^a	3,6 ± 0,1 ^d	17,9 ± 0,3 ^{bc}	20,6 ± 2,0 ^d
3% C14	49,7 ± 0,4 ^a	2,3 ± 0,2 ^b	14,8 ± 0,3 ^a	5,0 ± 0,9 ^a
6,5% C14	57,3 ± 0,6 ^d	1,4 ± 0,2 ^a	14,7 ± 0,6 ^a	4,3 ± 1,0 ^a
10% C14	55,1 ± 1,3 ^{bc}	1,7 ± 0,1 ^a	14,6 ± 0,9 ^a	2,7 ± 1,6 ^a
3% C18	53,8 ± 0,4 ^b	3,0 ± 0,1 ^c	18,2 ± 0,3 ^c	13,3 ± 3,1 ^{bc}
6,5% C18	55,3 ± 0,7 ^c	2,9 ± 0,2 ^c	17,5 ± 0,7 ^{bc}	17,9 ± 5,0 ^{cd}
10% C18	55,4 ± 1,3 ^c	2,8 ± 0,5 ^c	17,1 ± 0,7 ^b	12,2 ± 3,2 ^b

*Letras iguais em uma mesma coluna indicam que não há diferença significativa com 95% de confiança segundo o teste de Fisher

Em relação ao brilho, a incorporação dos ácidos reduziu significativamente o brilho, e entre os ácidos, o C14 foi responsável pelas maiores reduções. A redução no brilho pela adição de ácido esteárico a blenda TPS/PE foi observada pelos autores Khanonkon, Yoksan e Ogale (2016a), onde as formulações com este ácido deram origem a materiais mais fosco e opacos, comparados a matriz PE.

A Figura 37 mostra o gráfico comparativo entre as coordenadas referente às cores vermelho e verde (a^*) e a coordenada referente às cores amarelo e azul (b^*). É possível notar que entre os ácidos, as blendas com C14 apresentaram valores menores de a^* (pontos mais à esquerda do gráfico), em relação às blendas com C18. Isso pode ser explicado pela melhor compatibilização, onde os grânulos do amido estão protegidos pela matriz polimérica, evitando sua degradação, e consequente dando origem a blendas menos avermelhadas (a^*).

Figura 37 – Parâmetros colorimétricos a^* e b^* das blendas estudadas, gráfico da esquerda blendas PP-AIF/TPS e da direita PP-BIF/TPS

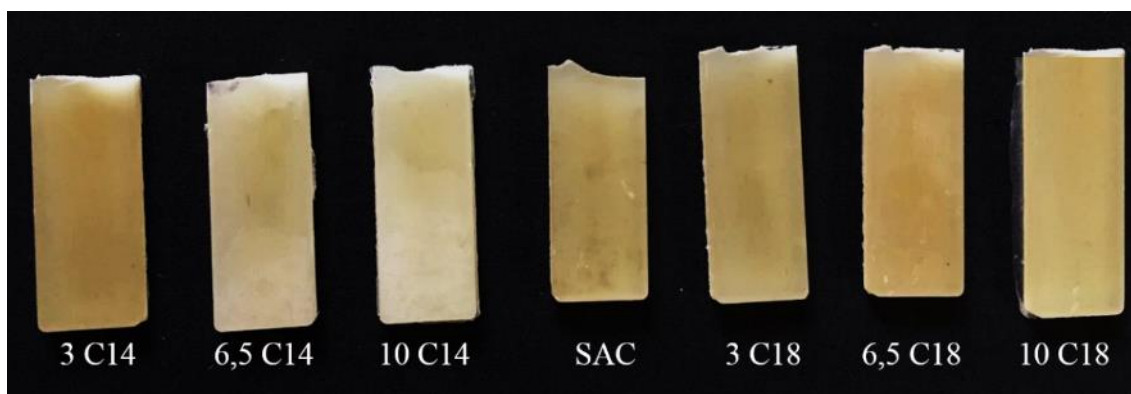


A coloração amarelada/avermelhada observada pode ocorrer devido a degradação não enzimática dos açúcares que compõem o amido, pois quando estes são aquecidos a elevadas temperaturas uma série de reações se processam, dando origem a pigmentos escuros, de cor marrom, associados à caramelização (BEMILLER; WHISTLER, 2009). Além disso, como argumentado anteriormente, os ácidos parecem atuar como plastificantes, o que diminuiria o cisalhamento da massa fundida com as paredes do equipamento, evitando a elevação da temperatura e a degradação do amido, influenciando na coloração.

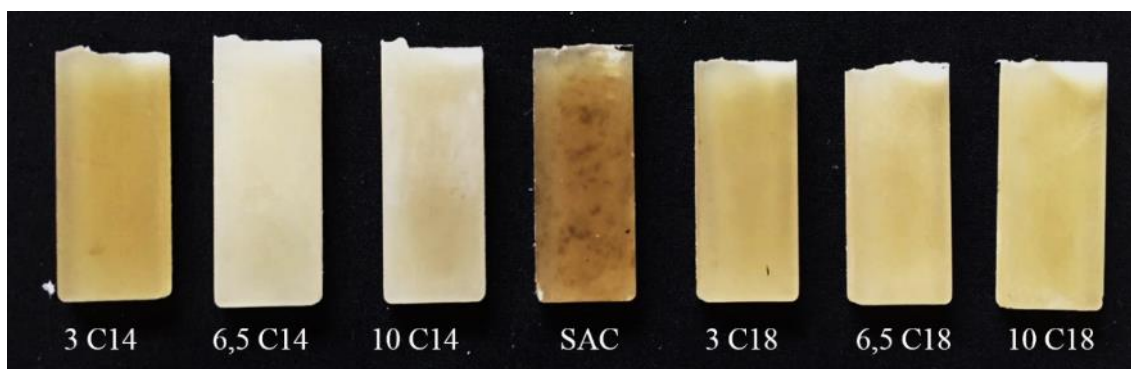
A Figura 38 mostra as imagens reais dos corpos de prova injetados após o ensaio de impacto. Apesar das blendas com PP-BIF (Figura 36b) apresentarem maiores EME e

maiores valores de torque máximo, as peças injetadas se mostraram mais claras e com menos tendência ao avermelhamento. Cabe ressaltar que na peça injetada de PP-BIF/TPS sem ácido (Figura 38b – SAC) é possível observar pontos mais escuros espalhados de forma dispersa, o que provavelmente são os grânulos do amido.

Figura 38 – Imagens dos corpos de prova após o ensaio de impacto



(a) Blendas PP-AIF/TPS (70/30)



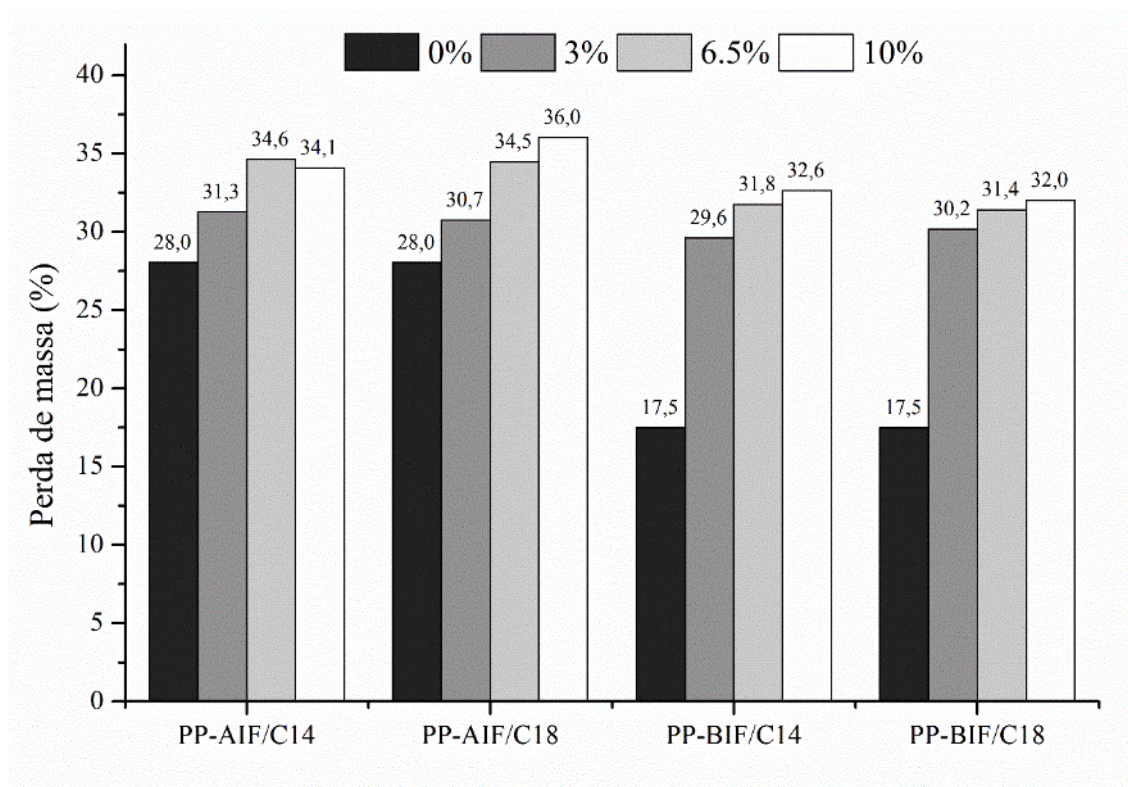
(b) Blendas PP-BIF/TPS (70/30)

5.1.6. Biodegradação

Após 120 dias em compostagem simulada (câmara respirométrica), as amostras foram desenterradas e limpas para garantir a remoção do solo. Os efeitos dos agentes bióticos nas amostras de PP (controle negativo) não foram observados (0 % de perda de massa). No entanto, nas amostras de celulose (controle positivo) as amostras foram completamente degradadas e não foi possível mensurar sua perda de massa. A porcentagem de perda de massa das misturas de PP/TPS após o teste é apresentada na

Figura 39. A porcentagem de perda de massa das blendas sem ácido (barras pretas) foi proporcional ao teor de amido na blenda e por isso não passou de 30 %, sendo de 28 % para blendas PP-AIF/TPS e 17,5 % para blendas PP-BIF/TPS. O que era esperado uma vez que uma vez que o amido é biodegradável e pode ser metabolizado por microorganismos, enquanto que o PP não é biodegradável.

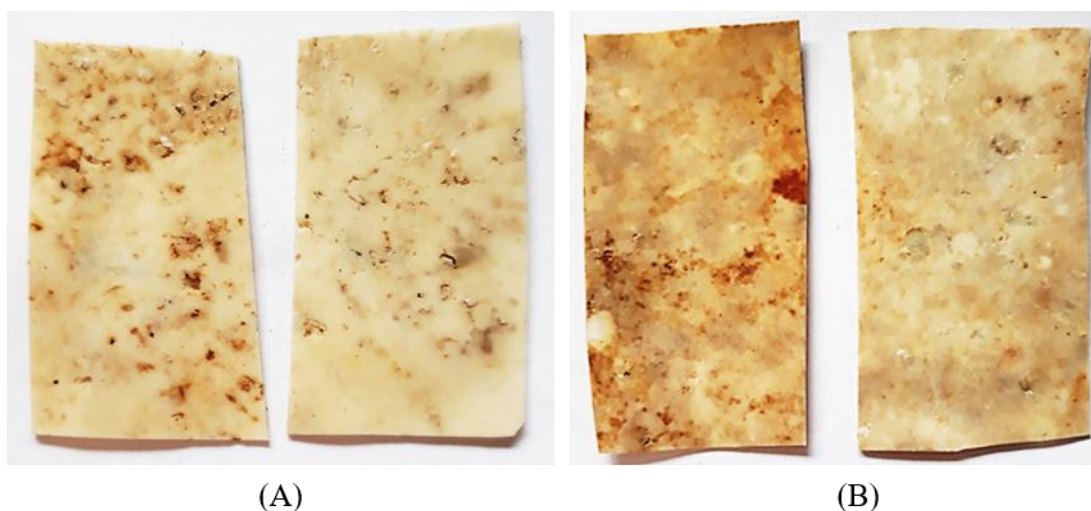
Figura 39 – Perda de massa das blendas PP/TPS (70/30) após 120 dias em compostagem



Contudo, observou-se que o *grade* do PP influenciou a perda de massa das amostras sem ácido. Assim, tanto para as blendas com PP-AIF, quanto para as blendas PP-BIF/TPS era esperado uma perda de massa de cerca de 30 % devido à presença do amido, contudo isso não ocorreu. Como discutido na seção 6.1.4 (pág. 85), PP-AIF/TPS/SAC já apresentava superfície com maior molhabilidade o que facilita a formação de biofilmes na superfície externa do material, assim como o acesso bactérias para o interior do material e, conseqüentemente, leva a uma maior perda de massa.

Por outro lado, verificou-se que a incorporação de ácido levou a um aumento da perda de massa apenas para misturas de PP-BIF. Para PP-BIF/TPS/10C14, por exemplo, houve um aumento de mais de 80 % na perda de massa, em comparação ao PP-BIF/TPS sem ácido. Na Figura 40 encontram-se as imagens reais dos filmes após 120 dias em compostagem, a esquerda observa-se uma superfície mais lisa e esbranquiçada. Enquanto que a imagem da direita mostra uma superfície com maior rugosidade e até buracos. Como visto na discussão sobre ângulo de contato, a inserção de ácidos aumentou a molhabilidade da superfície das blendas (maior variação do ângulo após 3 min), o que representa uma diminuição da hidrofobicidade da superfície, promovendo a colonização de microorganismos e a perda de massa. Já para as blendas PP-AIF/TPS, observou-se que o aumento da perda de massa foi proporcional ao aumento da fração biodegradável pela inserção do ácido orgânico. Logo, a adição de ácidos não favoreceu a biodegradação das blendas com PP-AIF como ocorreu nas blendas com PP-BIF.

Figura 40 – Imagens reais dos filmes (em duplicata) após 120 dias em compostagem. (A) PP-BIF/TPS sem ácido e (B) PP-BIF/TPS com 10 % C14



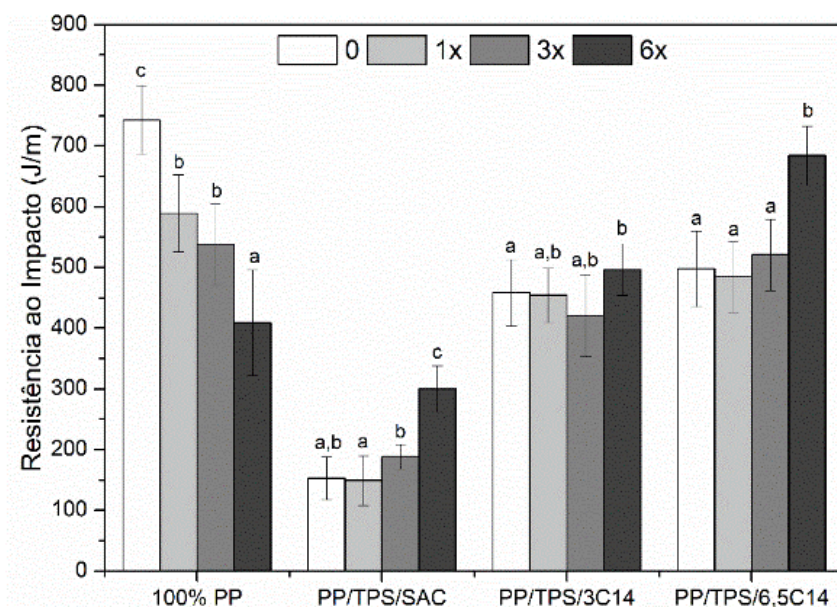
5.1.7. *Influência de Ciclos de Reprocessamento*

Um dos objetivos deste trabalho foi avaliar a influência do reprocessamento múltiplo (ciclos de injeção) da mistura polimérica de PP/TPS em suas propriedades mecânicas e de superfície, como ângulo de contato e colorimetria. O *grade* de PP

escolhido para este estudo foi o de baixo índice de fluidez (PP-BIF) e o ácido escolhido foi o ácido mirístico (C14).

A Figura 41 mostra os resultados de resistência ao impacto do PP e das blendas PP/TPS com e sem ácido, antes e após 1, 3 e 6 ciclos de reprocessamento. Esses resultados mostram que o PP não conservou suas propriedades desde o primeiro ciclo de reprocessamento, sendo que no sexto ciclo de reprocessamento houve perda de 30 % da resistência ao impacto. Essa perda de propriedades pode ser relacionada com a degradação termomecânica oxidativa que ocorre pelos ciclos de reprocessamento no PP (BAHLOULI et al., 2012). Esta forma de degradação interfere com a integridade estrutural e provoca modificações químicas no polímero (DE PAOLI, 2009). Apesar de aditivos serem adicionados ao polímero virgem para evitar a degradação durante o processamento e uso, os estabilizantes consumidos na primeira aplicação devem ser reincorporados, especialmente se a primeira aplicação é de curto prazo, como embalagens descartáveis, como é o caso do *grade* utilizado neste trabalho (MARTINS; DE PAOLI, 2002).

Figura 41 – Resistência ao impacto das amostras antes e após 1, 3 e 6 ciclos de reprocessamento

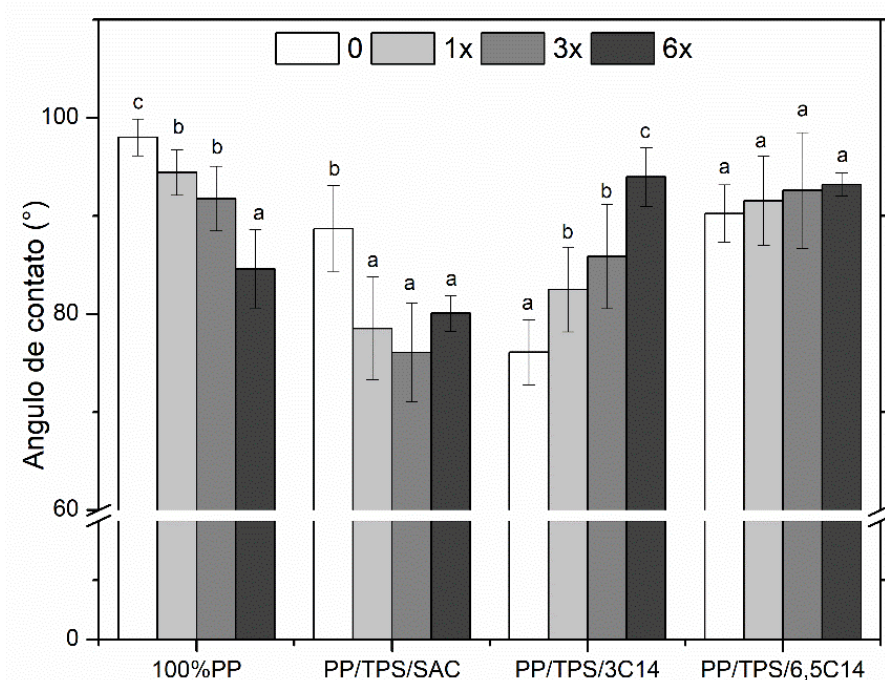


Já entre as blendas de PP/TPS, até o 3º ciclo de reprocessamento não houve mudanças significativas, o que demonstra que, apesar do amido degradar mais facilmente na temperatura de processamento, houve estabilidade. Já a presença do ácido como agente

compatibilizante orgânico se mostrou significativa apenas para as blendas sem reproprocessamento; já que quando comparado com as blendas sem ácido, ambas amostras apresentaram estabilidade até o 3 reproprocessamento. Entretanto, as blendas reproprocessadas 6x apresentaram um aumento da resistência ao impacto. Esses resultados podem indicar que houveram modificações químicas no PP, devido a oxidação termomecânica, como o surgimento de grupos funcionais como a carbonila, o que poderiam estar favorecendo a compatibilidade entre o PP e o TPS. Os autores Spicker e colegas (2019) mostraram através de análises de FTIR do PP, o aumento da intensidade de bandas em 1720 cm⁻¹, característica do grupo carbonila, após consecutivos ciclos de reproprocessamento.

Na Figura 42 encontra-se os resultados de ângulo de contato. A amostra 100% PP apresentou diminuição do ângulo de contato, o que indica houve diminuição das características hidrofóbicas superficiais, provavelmente pelo surgimento de novos grupamentos funcionais devido à oxidação do PP, originado dos múltiplos reproprocessamentos. O mesmo comportamento foi observado para as blendas sem ácido (PP/TPS/SAC), o que corrobora com os resultados de impacto. Nas blendas compatibilizadas com 3 % de ácido houve um aumento do ângulo de contato, ou seja, o reproprocessamento deu origem a amostras com superfícies mais hidrofóbicas. Isso pode ser devido a migração do ácido carboxílico para a superfície (atuando também agente lubrificante), diminuindo a afinidade da superfície com o solvente polar, no caso a água. Já para as blendas compatibilizadas com 6,5 % de C14 não houve diferença significativa após os ciclos de reproprocessamento. Provavelmente, esse fenômeno ocorra pelo fato do ácido estar em maior quantidade na blenda, o que faz a migração ocorra mais facilmente, aumentando a irregularidade da superfície pela presença do ácido na forma de cristais como já discutido anteriormente, mascarando os possíveis efeitos da degradação na superfície dessa amostra.

Figura 42 – Ângulo de contato das amostras antes e após 1, 3 e 6 ciclos de reprocessamento.



A degradação pode causar alterações na coloração do material como mostra a Figura 43. Para expandir a investigação sobre os efeitos do reprocessamento, a análise colorimétrica foi realizada e os resultados encontram-se na Tabela 9. No geral, tanto a amostras 100 % PP quanto as blendas ficaram mais escuras e mais avermelhadas (diminuição do valor de L^* e aumento do valor de a^*). Uma vez que a diferença entre duas cores pode ser obtida através do ΔE , onde quanto mais perto de zero menor é a diferença entre a amostra e o padrão (que, nesse caso, é a amostra sem reprocessamento (ORP)), observou-se que a cada ciclo de reprocessamento há um aumento no ΔE .

Figura 43 - Imagem dos corpos de prova antes e após os ciclos de reprocessamento. (A) 100 % PP-BIF, (B) PP-BIF/TPS/SAC, (C) PP-BIF/TPS/3C14 e (D) PP-BIF/TPS/6,5C14

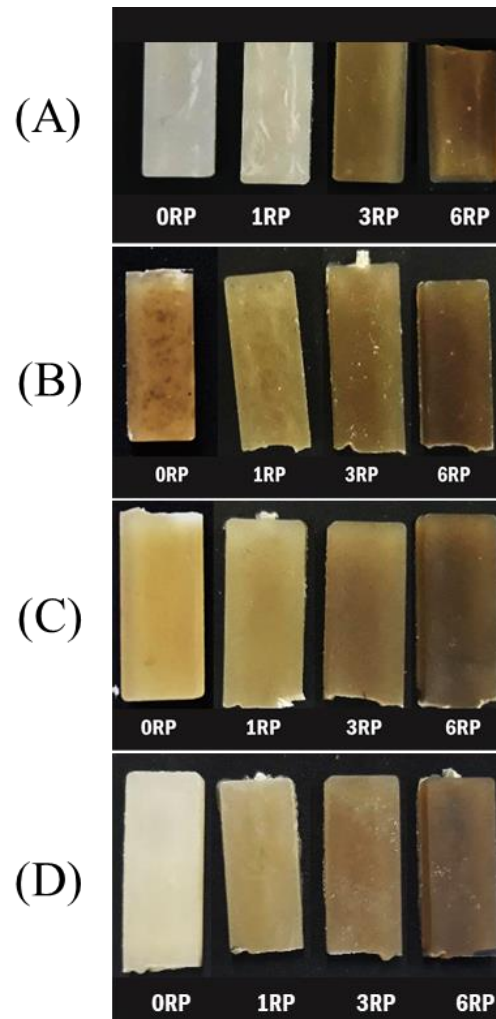


Tabela 9 – Propriedades colorimétricas das amostras antes e após 1, 3 e 6 ciclos de reprocessamento (RP)

Amostras	RP	L*	a*	b*	ΔE
100% PP-BIF	0	61,9 ± 0,8	0,3 ± 0,1	4,2 ± 0,8	-
	1	59,1 ± 0,5	0,7 ± 0,1	12,9 ± 1,0	9,10
	3	50,7 ± 0,8	2,5 ± 0,1	14,5 ± 0,3	15,36
	6	40,7 ± 0,6	5,2 ± 0,1	15,0 ± 0,2	24,28
PP-BIF/TPS/SAC	0	49,6 ± 0,1	3,6 ± 0,1	17,9 ± 0,3	-
	1	46,7 ± 1,9	2,6 ± 0,2	14,9 ± 1,6	4,34
	3	39,9 ± 0,7	3,4 ± 0,2	12,1 ± 0,3	11,34
	6	34,4 ± 0,2	4,1 ± 0,1	9,2 ± 0,3	17,56
PP-BIF/TPS/3C14	0	49,7 ± 0,4	2,3 ± 0,2	14,8 ± 0,3	-
	1	47,3 ± 1,2	2,5 ± 0,2	13,7 ± 1,2	2,61
	3	41,1 ± 1,0	3,9 ± 0,2	12,0 ± 0,6	9,22
	6	34,4 ± 1,0	4,9 ± 0,1	9,4 ± 0,5	16,44
PP-BIF/TPS/6,5C14	0	57,3 ± 0,6	1,4 ± 0,2	14,7 ± 0,6	-
	1	47,2 ± 1,3	2,9 ± 0,6	13,0 ± 0,7	10,35
	3	42,1 ± 0,7	5,1 ± 0,2	12,8 ± 0,2	15,82
	6	34,8 ± 1,1	5,8 ± 0,1	10,2 ± 0,2	23,38

Em relação ao amarelamento (b*), enquanto para o 100 % PP os valores de b* aumentaram, os valores de b* das blendas diminuíram, mostrando que houve descoloração nas blendas. Outro comportamento que pôde ser observado tanto pelos valores de b* quanto nas imagens dos corpos de prova foi que houve um leve amarelamento nas amostras 100 % com 1RP, porém a partir do terceiro RP houve uma mudança drástica no amarelamento. Este fato pode indicar que os aditivos de proteção do PP virgem (antioxidantes primários e secundários) foram consumidos e que no 3RP o polímero estava mais sensível a degradação oxidativa. As amostras de PP no trabalho de Spicker e colegas (2019) também se tornaram mais amarelas e mais escuras a cada ciclo de processamento. Alterações da coloração também foram reportados por Oliveira e coelgas (2017) para blendas de PP/PBAT-amido termoplástico (85/75) após 1, 3 e 5 ciclos de reprocessamento.

Já em relação ao efeito do reprocessamento nas propriedades térmicas das blendas, foram realizados os ensaios de TGA nas amostras após 1 e 6 ciclos de reprocessamento. Na Tabela 10 encontram-se os resultados do percentual de massa residual em função da temperatura. É possível notar que até 400 °C os valores de massa residual foram similares

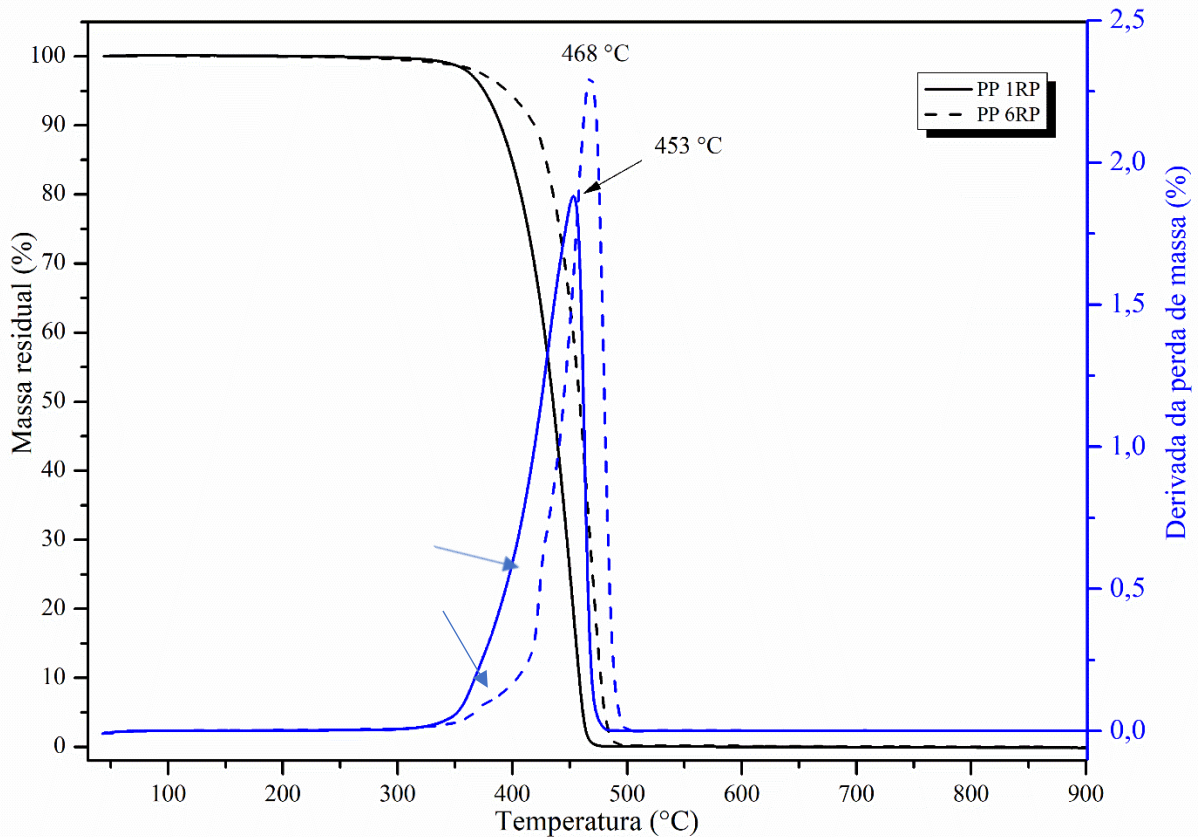
entre as amostras após 1 e 6 ciclos de reprocessamentos. Entretanto, a partir da temperatura de degradação do PP puro (em torno de 450 °C como mostra a Figura 44), observou-se mudança na estabilidade térmica, onde as amostras submetidas a mais ciclos de reprocessamento apresentaram maior resistência à degradação.

Tabela 10 – Resultados de TGA relacionados com a massa residual em diferentes temperaturas das blendas PP-BIF/TPS (70/30) com e sem ácidos, após 1 e 6 ciclos de reprocessamento (RP)

T (°C)	Massa residual em diferentes temperaturas (%)							
	100 % PP-BIF		PP-BIF/TPS/SAC		PP-BIF/TPS/3C14		PP-BIF/TPS/6,5C14	
	1RP	6RP	1 RP	6RP	1RP	6RP	1RP	6RP
200	100	99,95	94,57	95,73	93,44	93,38	92,55	92,14
250	99,94	99,81	90,5	92,71	88,78	88,44	86,89	87,03
300	99,76	99,53	86,55	87,08	85,55	84,99	83,37	82,74
350	98,73	98,73	72,01	71,69	71,01	70,77	69,11	69,15
400	84,6	94,19	70,08	65,1	66,29	67,12	64,39	66,15
450	25,7	64,39	65,19	28,28	37,94	49,78	29,76	52,8
500	0,06	0,22	2,61	3,21	2,07	2,11	2,14	2,02
600 (Resíduo)	0,01	0,12	1,91	1,49	0,63	0,22	0,55	0,11

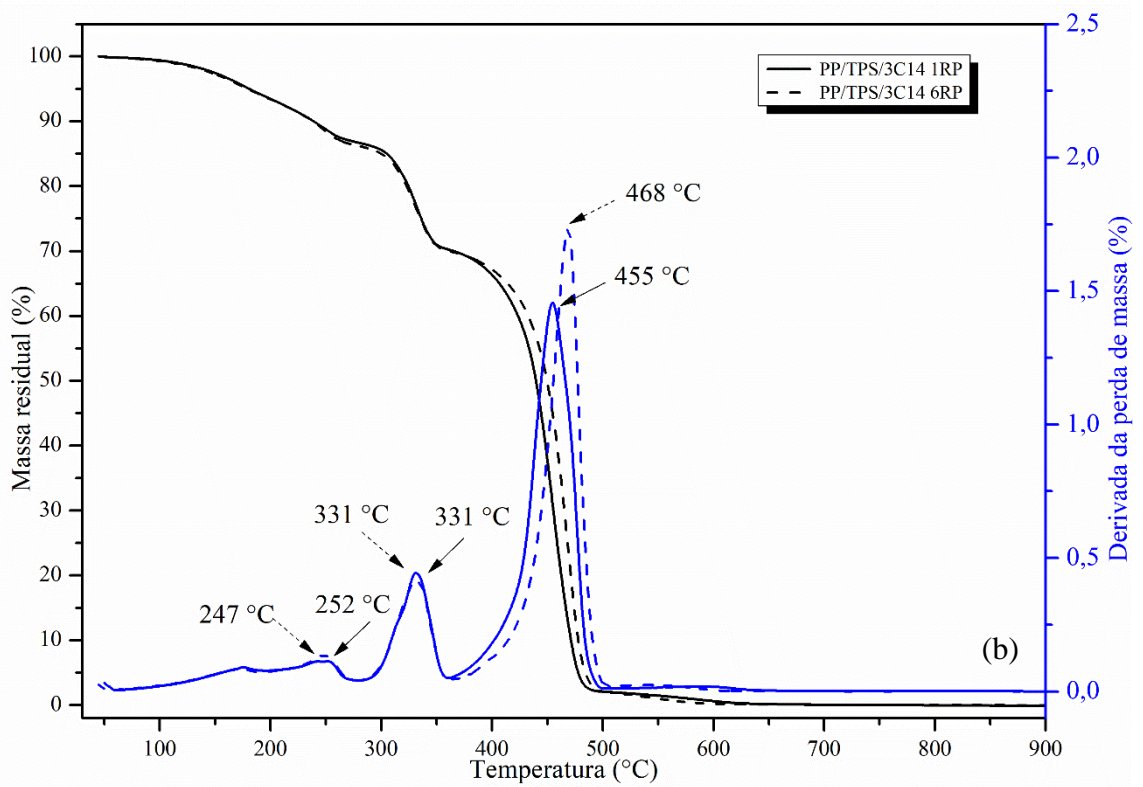
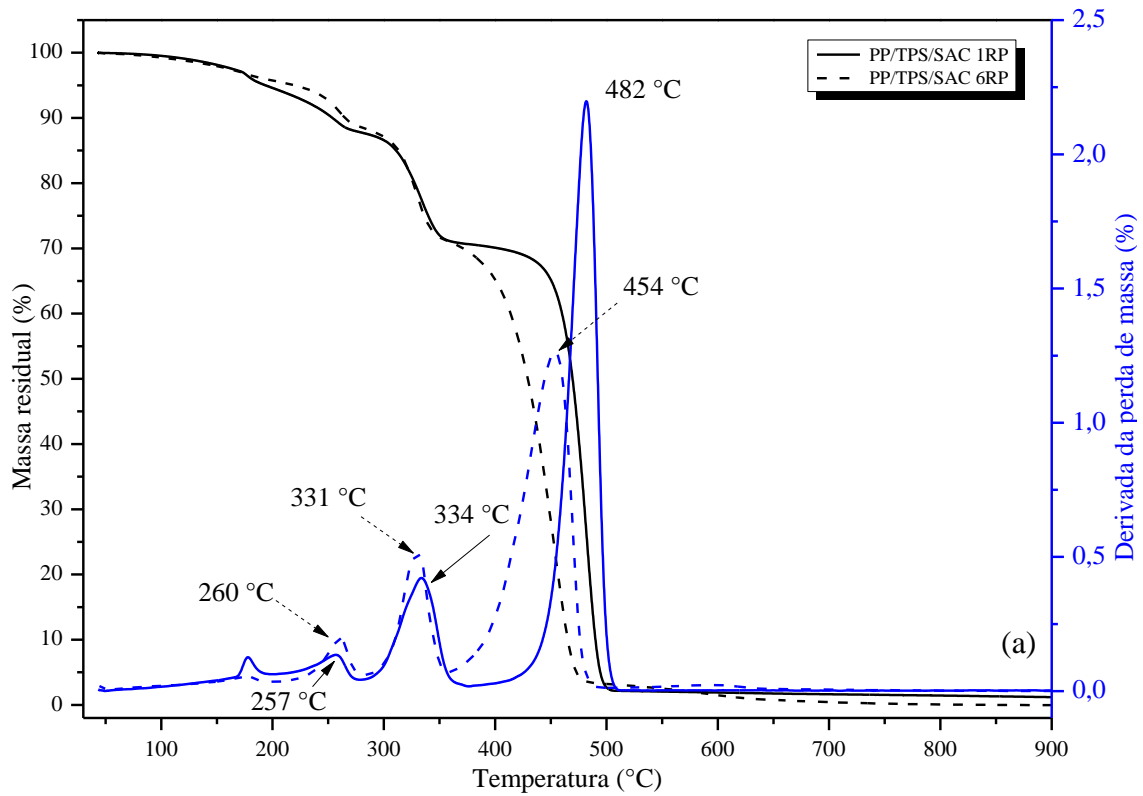
A amostra 100 % PP-BIF 1RP (Figura 44) apresentou 25,7 % de massa residual a 450 °C, enquanto que a amostra PP-BIF 6RP continha um maior teor de massa residual: 64,9 %. Isso indica que apesar de passar por 6 ciclos de reprocessamento foi necessário mais energia para que houvesse a degradação da amostra, refletindo no aumento do pico de degradação, que para a amostra PP-BIF 1RP foi de 453 °C, e a 6RP foi de 468 °C. Esse comportamento provavelmente está associado a presença de grupos carbonila e hidroperóxidos (devido a oxidação termomecânica, como já discutido anteriormente), assim como de insaturações que possuem maior energia de ligação, sendo necessário maior temperatura para degradação, e portanto gerando maior teor de resíduos. Além disso, há também a presença de dois “ombrinhos” (indicadas pelas setas) nas curvas de derivada da amostra 6RP, o que indica a presença de moléculas de menor massa molar (devido ao processo de cisão das cadeias).

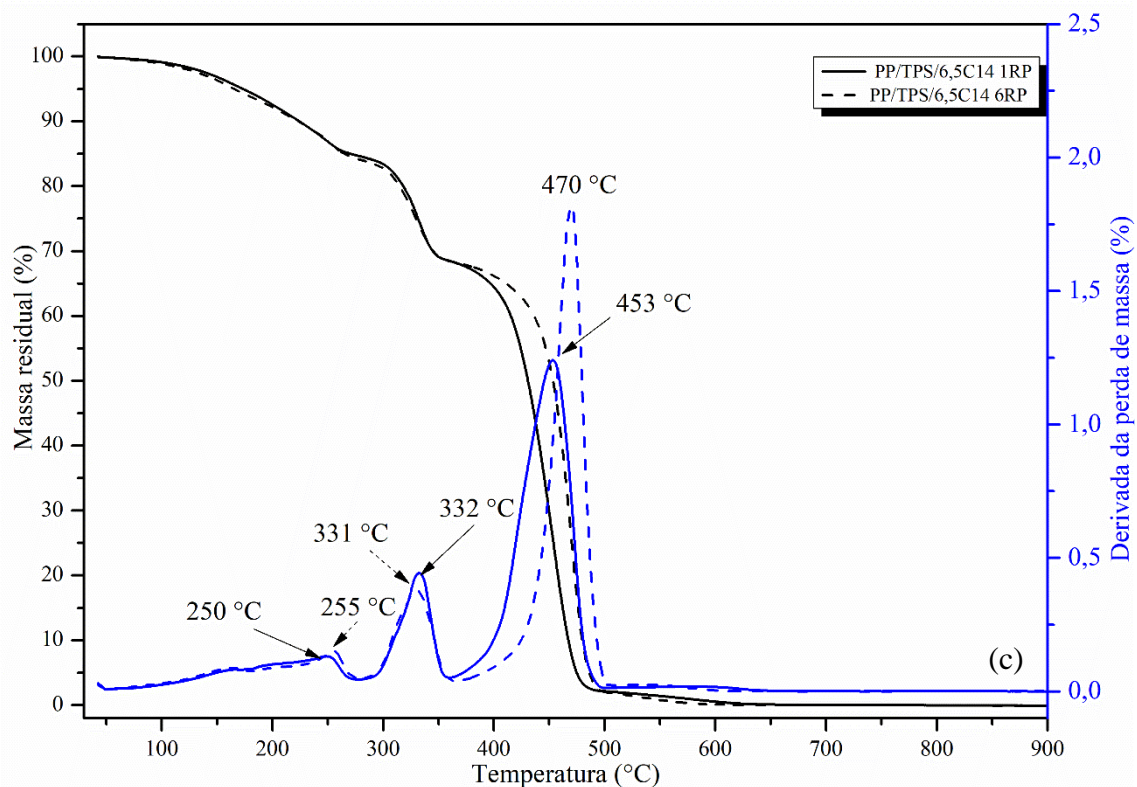
Figura 44 – Curvas de TGA da amostra 100 % PP-BIF após 1 e 6 ciclos de reprocessamento (RP)



O aumento da estabilidade térmica após os ciclos de reprocessamento também foi observado para as blendas com ácido, onde um maior teor de ácido (6,5 %) foi responsável pelo maior percentual de massa residual (52,8 %) a 450 °C (Tabela 10) e novamente notou-se aumento da temperatura de pico de degradação, a qual passou de 453 °C para 470 °C, após 6RP (Figura 45c). Por outro lado, a blenda PP-BIF/TPS/SAC apresentou redução da estabilidade térmica, como mostrado pela variação do pico de degradação de 482 °C para 454 °C, para 1RP e 6 RP, respectivamente (Figura 45a). Isso indica que a presença do ácido melhora a estabilidade térmica da blenda estudada, aumentando a estabilidade térmica da matriz PP. Uma hipótese para isso é que o efeito compatibilizante entre o PP e o amido pode ter aumentado as forças intermoleculares pelo aumento dos grupos funcionais (carbonilas e hidroperóxidos) no PP degradado, e estas poderiam deslocar a temperaturas maiores.

Figura 45 - Curvas de TGA das blends PP-BIF/TPS (70/30): (a) sem ácido, (b) com 3 % C14, (c) 6,5 % C14, após 1 e 6 ciclos de reprocessamento (RP)





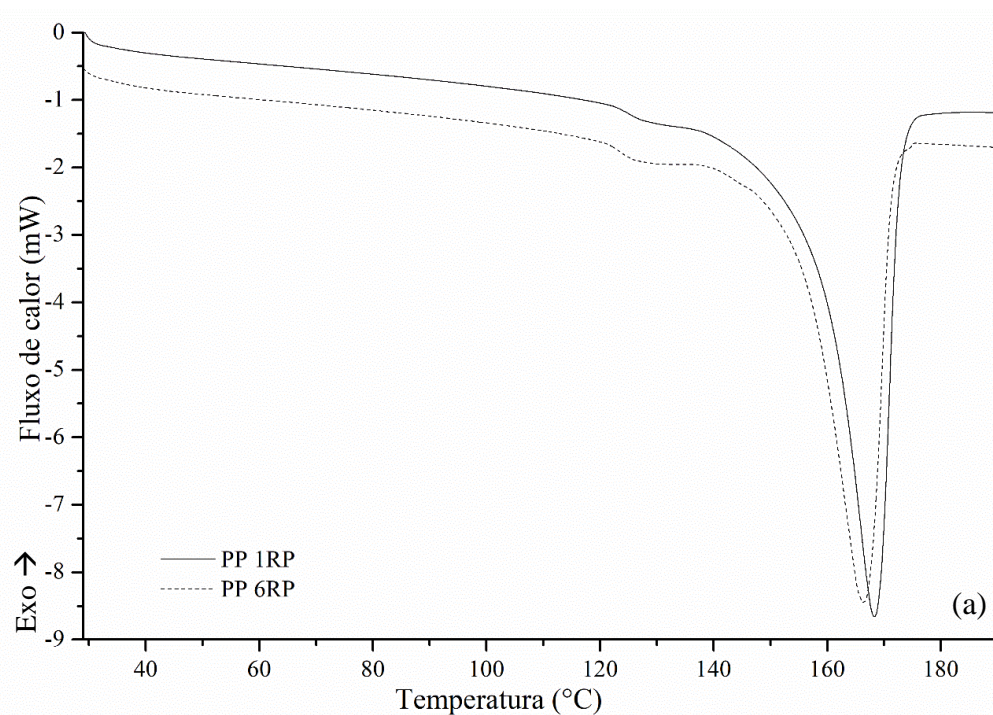
Além disso, as curvas de TGA nos permitem estimar a quantidade de cada componente da blenda e avaliar se houve perda de algum deles durante o reprocessamento. O amido termoplástico decompõe-se em temperaturas menores do que o PP ($\sim 300^\circ$) e em etapas, uma vez que é composto por amido, glicerol e água. Alguns autores relataram que a degradação do amido ocorreu na região entre 300 e 360 $^\circ\text{C}$ (SAMPER et al., 2018) e em aproximadamente 296 $^\circ\text{C}$ (OLIVEIRA et al., 2017). Nessa temperatura, as perdas de massa das blends após 1RP e 6RP foram muito similares, não apontando diminuição do teor do amido pelo reprocessamento. Isso indica que o componente mais afetado pelo reprocessamento foi o PP e não o amido.

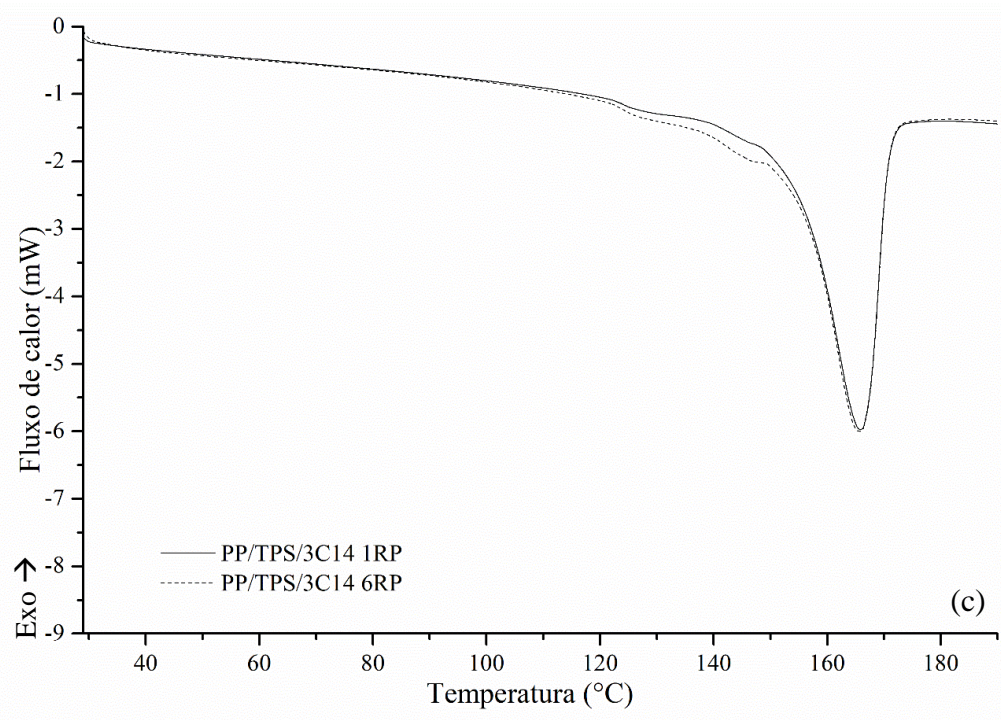
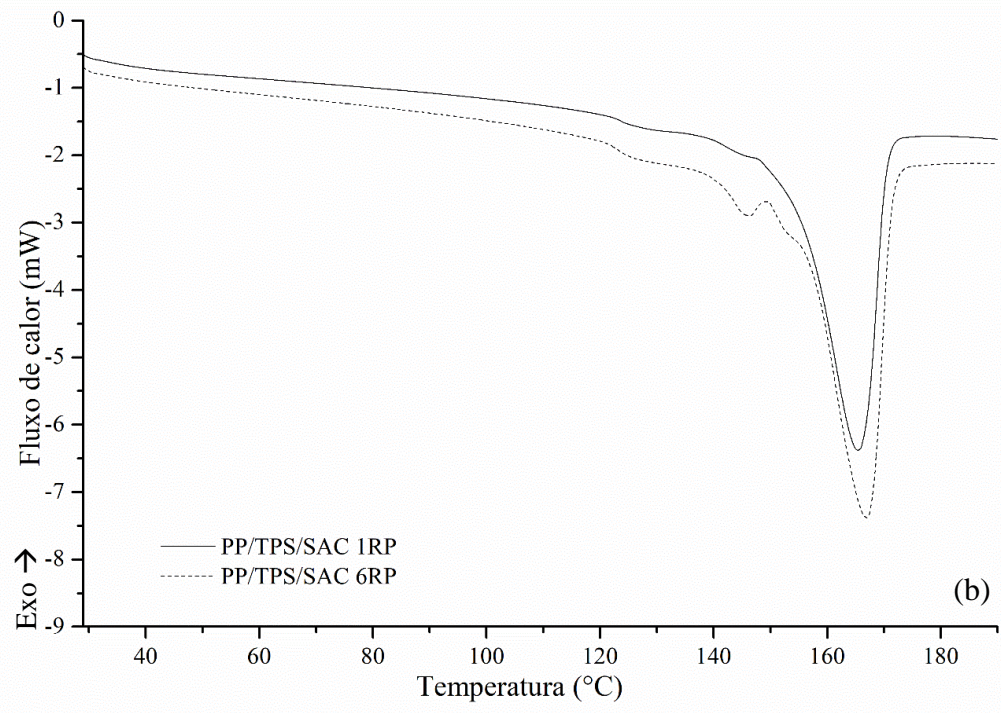
Os resultados de grau de cristalinidade (X_c) para o PP-BIF puro, apresentados na Tabela 11, apontaram aumento da cristalinidade das amostras após 6 RP. Sabe-se que durante o processamento podem ocorrer reações de degradação pelo uso de altas temperaturas, cisalhamento e presença de oxigênio. Estas reações podem causar cisão das macromoléculas que dão origem a cadeias de menor tamanho, as quais apresentam maior facilidade de cristalizar (DA COSTA; RAMOS; DE OLIVEIRA, 2007). Em concordância com o aumento da fração cristalina observou-se também um aumento de entalpia de fusão (ΔH_f) do PP. Por outro lado, nota-se uma pequena diminuição na

Temperatura de fusão (T_f), a qual mudou de 168 para 166 °C, provocada pela diminuição da massa molar. Entre as blendas, apenas a blenda sem ácido apresentou leve aumento da cristalinidade do 1RP a 6 RP, enquanto que as blendas com ácido não apresentaram alteração desse parâmetro. Em um prévio estudo, Martins e Santana (2016), observou-se que o ácido parece atuar também como agente nucleante do PP, aumentando a cristalinidade das blendas de PP e amido, logo o efeito nucleante parece ter se sobreposto aos efeitos da degradação. Contudo, cabe ressaltar que os valores de X_c para as blendas com 3 % C14 não condizem com o esperado, o que provavelmente tenha ocorrido por uma amostragem não representativa dessa amostra. Por outro lado, não houve mudança na temperatura de pico de fusão (T_f).

Nota-se também na Figura 46 para a blenda com 6,5 % de C14 1RP, a presença de um pequeno pico endotérmico aproximadamente a 55 °C, o que indica um excesso de ácido nesse teor, já que essa temperatura é a sua temperatura de fusão (Tabela 1). Enquanto que após 6RP não há mais a presença desse pico, o que indica que o seu teor foi diminuindo ao longo dos reprocessamentos, uma vez que este pode agir agente lubrificante.

Figura 46 – Curvas de DSC referentes ao PP puro e das blendas PP-BIF/TPS (70/30): (a) PP puro, (b) sem ácido (c) com 3 % C14 e (d) 6,5 % C14, após 1 e 6 ciclos de reprocessamento (RP)





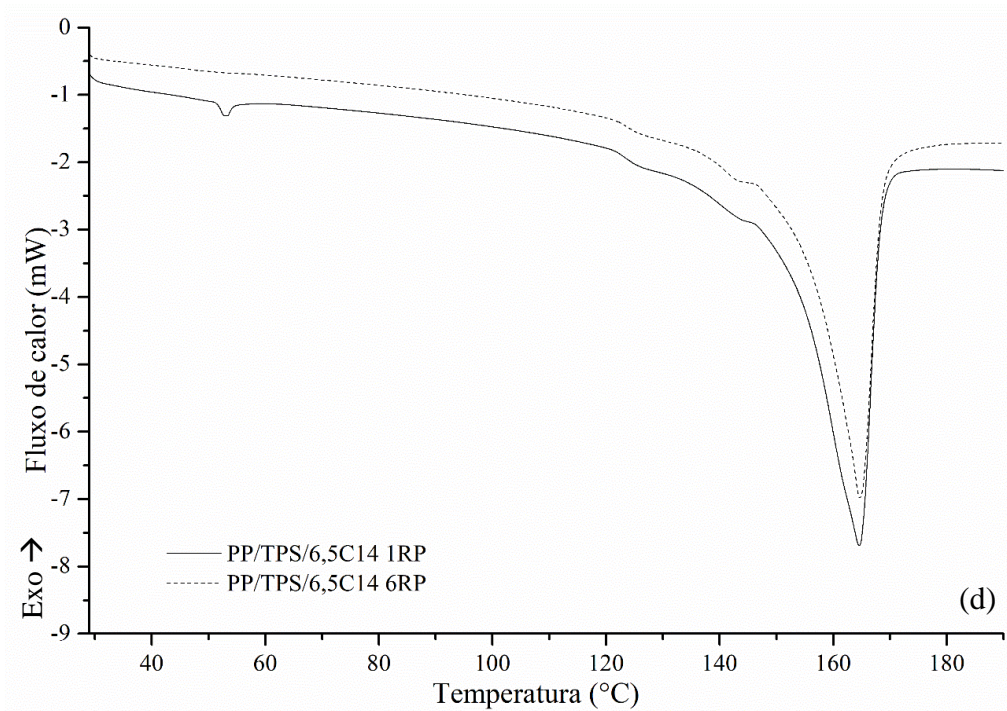


Tabela 11 – Temperatura de fusão (T_f), Entalpia de fusão, ΔH_f , Grau de cristalinidade, X_c , para o PP puro e suas blends após 1 e 6 ciclos de reprocessamento (RP)

Amostras	Ciclos de reprocessamento	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
100 % PP-BIF	1RP	168,2	106,5	50,96
	6RP	166,4	113,1	54,12
PP-BIF/TPS/SAC	1 RP	165,4	82,21	56,19
	6RP	166,9	86,02	58,79
PP-BIF/TPS/3C14	1RP	165,8	74,01	50,59
	6RP	165,7	74,42	50,87
PP-BIF/TPS/6,5C14	1RP	164,6	86,39	59,05
	6RP	164,7	87,00	59,47

5.1.8. Conclusões parciais

A adição dos ácidos, de uma maneira geral, gerou maior compatibilidade, uma vez que apesar de apresentarem duas fases distintas, a blenda PP/TPS apresenta satisfatórias propriedades mecânicas que foram observados pelo aumento da resistência ao impacto e da deformação na ruptura. Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram melhorias na interfase entre os dois componentes, onde houve redução no tamanho dos grânulos do amido, aumento da dispersão e da adesão entre as fases, fatores estes que propiciam a estabilização da morfologia. Contudo, observou-se um efeito

migratório (exsudação) significativo do ácido, o qual foi diferente entre os *grades* de PP testados.

A partir dos resultados do ensaio de tração tem-se que o teor ótimo de ácido para 30 % de amido termoplástico seria de 3 %, pois com 6,5 % houve redução da tensão de escoamento e ruptura. Para resistência ao impacto, as blendas com 6,5 % de ácidos mostraram melhor desempenho mecânico. Contudo, as imagens de MEV indicaram que blendas com maior teor de ácido apresentaram maior efeito de migração destes para a superfície da amostra. Sendo assim, o teor de 3 % foi escolhido como o ótimo para blendas de PP/TPS (70/30). Já entre os ácidos, conclui-se que para cada polipropileno utilizado, há um ácido preferencial, sendo o ácido mirístico o preferencial para as blendas com polipropileno de alto índice de fluidez, e o ácido esteárico para as blendas polipropileno de baixo índice de fluidez.

Contudo, em maiores teores (10 %), os ácidos parecem agir também como plastificantes, como pôde ser verificado pela redução da resistência ao escoamento, mas aumento da tenacidade das blendas PP/TPS. Este comportamento também foi verificado em relação ao índice de fluidez que variou proporcionalmente ao teor de ácido. Além disso, de acordo com as medidas de torque e de energia mecânica específica houve um aumento na elasticidade da blenda, com o aumento no teor de ácido. Embora obteve-se resultados positivos sobre a utilização destes ácidos como plastificantes para tenacificar blendas PP/TPS, infelizmente, este método apresenta o inconveniente de diminuir significativamente a resistência à tração da blenda.

Observou-se que o *grade* do PP influenciou a perda de massa das amostras quando submetidas ao ensaio de compostagem em solo simulado, no qual blendas com PP de alto índice de fluidez apresentaram maior perda de massa. Além disso, a adição de ácido aumentou a perda de massa das blendas, sendo mais significativa para o PP-BIF.

Os efeitos da reciclagem mecânica sobre as blendas de polipropileno (70 %), amido termoplástico (30 %) e ácido mirístico (3 e 6,5 %) quando estes foram submetidos a 1, 3 e 6 ciclos de reprocessamentos por injeção foram demonstrados através de ensaios de resistência ao impacto, ângulo de contato e colorimetria. Os resultados para a amostra 100 % PP mostraram sinais de degradação desde o primeiro ciclo de reprocessamento, como perda da resistência ao impacto, diminuição do ângulo de contato e aumento do amarelamento (b*). Isso demonstrou que os aditivos de proteção do PP virgem foram

consumidos. Entre as blendas, os ciclos de reprocessamento influenciaram o surgimento de grupamentos que auxiliaram na compatibilização das blendas, como pode ser visto no aumento da resistência do impacto e do ângulo de contato. Em relação a coloração, todas as blendas apresentaram valores positivos de ΔE (variação de cor). Não houve indícios que o agente compatibilizante tenha influenciado as propriedades mecânicas entre os ciclos, entretanto a sua incorporação influenciou na polaridade superficial, como demonstrado pelos resultados de ângulo de contato. Isso demonstra que o PP parece ter sido mais afetado pelo reprocessamento do que o amido e que uma maior quantidade de ácido parece ter auxiliado a estabilidade térmica após os ciclos de reprocessamento.

Com base nos resultados obtidos nessa etapa, optou-se por dar continuidade ao estudo com o polipropileno de baixo índice de fluidez (PPBIF). Enquanto que a porcentagem de ácido escolhida para dar sequência ao trabalho foi a de 3 %.

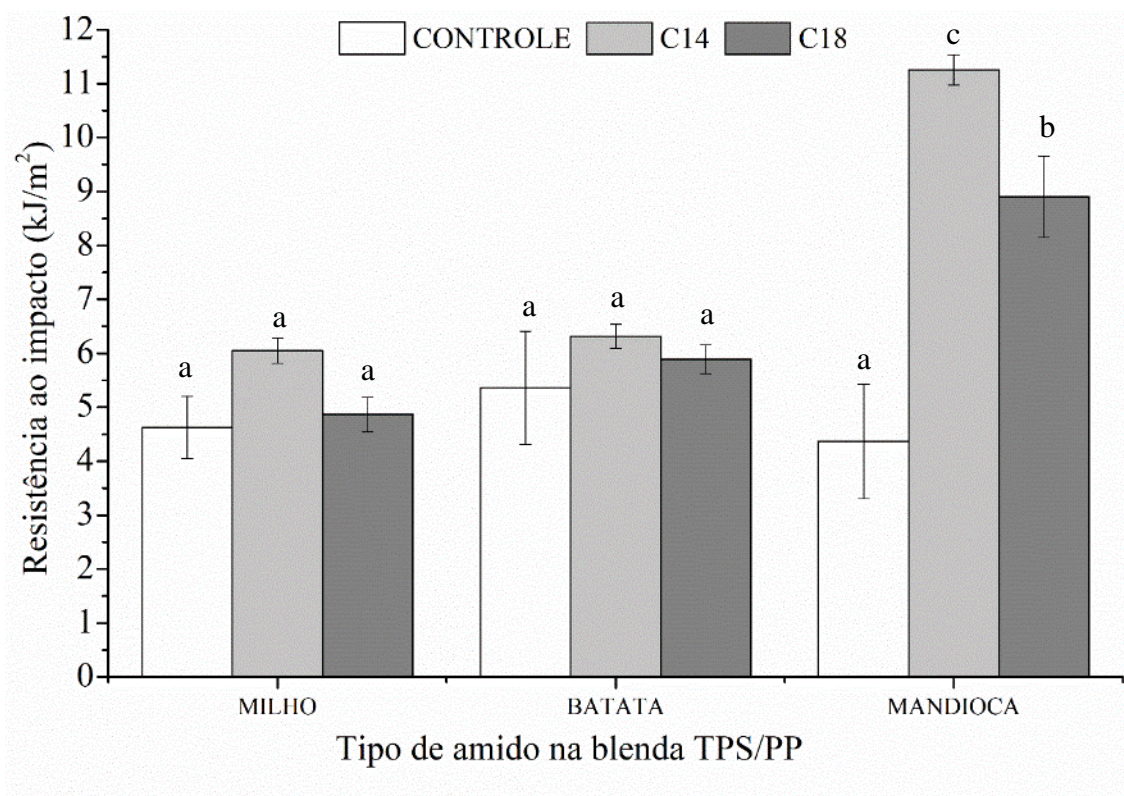
5.2. Etapa 2

Uma vez que o tamanho dos grânulos de amido e o teor de amilose e amilopectina variam com a sua fonte botânica, o mesmo acontece com as suas propriedades. Portanto, o tipo de amido usado pode interferir diretamente nas propriedades da blenda. A fim de estudar a influência de diferentes tipos amidos nas propriedades das blendas, optou-se por alterar a proporção de PP/TPS para uma com maior teor de TPS, no caso 70 %. As misturas de TPS/PP (70/30) podem ser consideradas blendas a base de fonte natural e sustentável, em inglês *biobased material* (PANG; PUN; ISHAK, 2013b). Os polímeros de fonte natural têm o potencial de reduzir a dependência de fontes de carbono baseadas em combustíveis fósseis e de fornecer polímeros que oferecem uma carga ambiental menor. Além disso, seria mais um sistema onde se avaliaria a influência dos ácidos carboxílicos.

5.2.1. Avaliação das propriedades mecânicas

É possível observar a partir dos dados apresentados na Figura 47 que a resistência ao impacto de Izod para blendas controle (sem ácido) não foi influenciada pela fonte de amido e variou entre 4-5 kJ/m². Embora a literatura mostre que a origem do amido afeta as propriedades mecânicas (BERGEL; DA LUZ; SANTANA, 2017; HUBACKOVA et al., 2013), neste estudo isso não foi efetivamente observado. Provavelmente isso ocorreu devido à incompatibilidade entre as fases e à conseqüente incapacidade de qualquer um dos amidos em suportar a transferência do impacto da fase PP.

Figura 47 – Resistência ao impacto de blendas TPS/PP (70/30) de acordo com a fonte de amido para blendas sem ácido (CONTROLE), com 3 % ácido mirístico (C14) e ácido esteárico (C18)



Por outro lado, após a incorporação de ácido, a energia de impacto das blendas variou entre 5,2 - 11,3 kJ/m². Entre os amidos, o de mandioca apresentou o maior aumento da resistência ao impacto com a incorporação do C14 e do C18, mostrando um aumento de 157 % e 103 %, respectivamente, quando comparadas às blendas controle. Enquanto que as blendas de milho com C14 apresentaram aumento de 30 %, e as blendas de milho com C18 e as blendas de batata com ácidos não apresentaram variação em relação as seus respectivos controle. O efeito compatibilizante dos ácidos carboxílicos nas misturas de PP/TPS (70/30) e seu efeito positivo na resistência ao impacto também foram demonstrados em um trabalho anterior (MARTINS; SANTANA, 2016). Observou-se também que, entre os ácidos, o de menor comprimento de cadeia carbônica (C14) deu origem a blendas com melhor desempenho. Foi possível notar uma diferença significativa no incremento entre blendas à base de milho e mandioca, onde o amido de mandioca e a matriz PP parecem ter uma melhor interação através da incorporação de ácidos. Em relação ao amido de batata, a resistência ao impacto das blendas de batata não foi influenciada pela incorporação de ácidos. Esta resposta pode estar relacionada ao

tamanho do grânulo da batata que é moderadamente maior em tamanho do que os outros amidos (WANG; REDDY; XU, 2018). Como a aglomeração pode induzir a propagação de trincas, grânulos maiores podem colaborar para a diminuição da resistência ao impacto, uma vez que a transferência de tensão é comprometida (SABETZADEH; BAGHERI; MASOOMI, 2012). Portanto, os resultados do impacto sugeriram que o efeito dos ácidos carboxílicos depende da fonte de amido e de seu comprimento de cadeia.

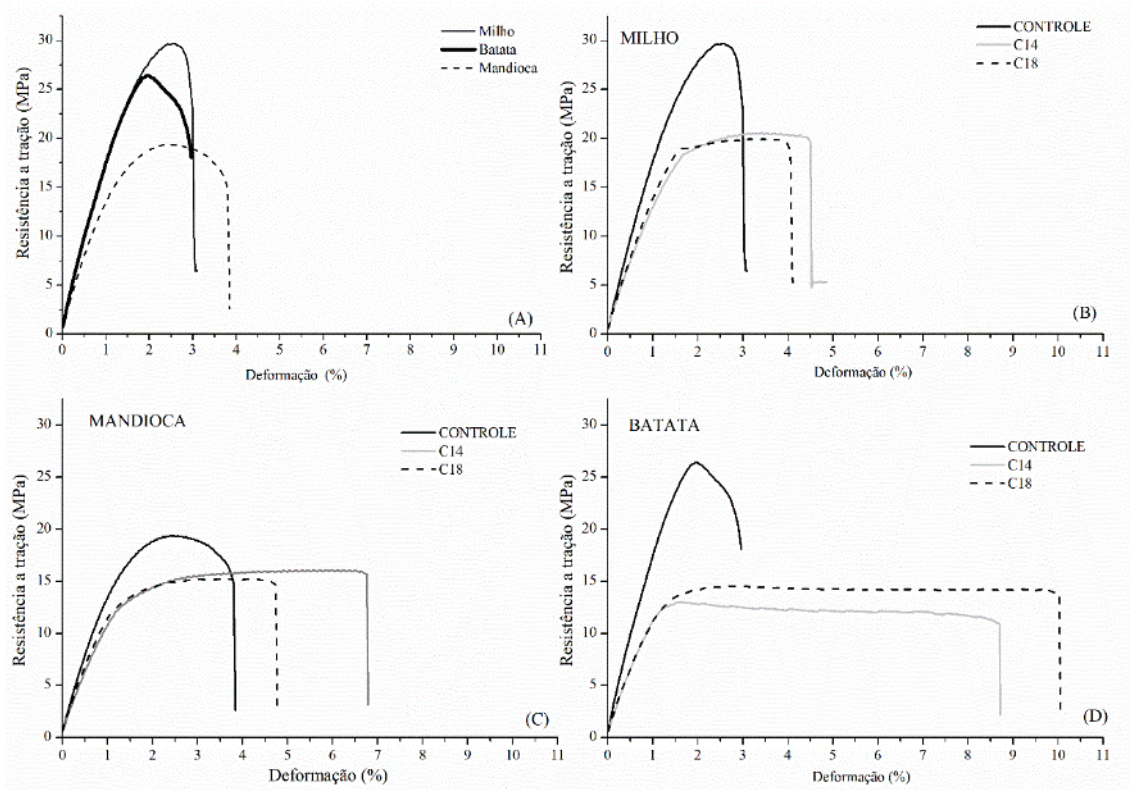
As propriedades de resistência à tração de todas as blendas TPS/PP (70/30) estão presentes na Tabela 12. As curvas tensão-deformação das blendas controle de milho, batata e mandioca são mostradas na Figura 48A. Observa-se que a fonte de amido afetou significativamente as propriedades de resistência à tração das misturas. As blendas controle de milho e batata apresentaram comportamento menos flexível, pois apresentaram maior módulo elástico e menor deformação na ruptura, quando comparadas às controle.

Tabela 12 – Propriedades de resistência à tração no escoamento e na ruptura de todas as blendas TPS/PP (70/30) estudadas

Amido		E (MPa)	σ_{max} (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	T (J)
MILHO	Controle	1705 ^d ±129	28,13 ^f ±1,34	23,24 ^f ±0,90	3,0 ^a ±0,40	0,24 ^a ±0,04
	C14	1386 ^c ±143	20,46 ^d ±0,33	19,44 ^e ±0,38	4,51 ^b ±0,31	0,26 ^a ±0,05
	C18	1365 ^c ±102	20,47 ^d ±0,63	19,86 ^e ±0,72	4,05 ^{ab} ±0,37	0,24 ^a ±0,08
BATATA	Controle	1914 ^e ±31	26,60 ^e ±1,68	18,84 ^e ±2,33	2,84 ^a ±0,75	0,20 ^a ±0,06
	C14	1307 ^c ±58	12,98 ^a ±0,55	10,36 ^a ±0,83	9,25 ^d ±2,25	0,43 ^b ±0,10
	C18	1344 ^c ±31	13,77 ^a ±0,46	13,36 ^b ±0,38	11,4 ^e ±2,02	0,63 ^c ±0,06
MANDIOCA	Controle	1441 ^c ±117	18,59 ^c ±1,48	15,27 ^{cd} ±1,10	4,13 ^{ab} ±0,63	0,24 ^a ±0,04
	C14	952 ^a ±54	15,87 ^b ±0,65	15,31 ^d ±0,70	6,33 ^c ±0,84	0,36 ^b ±0,07
	C18	1153 ^b ±45	14,93 ^b ±0,27	14,34 ^c ±0,38	4,89 ^b ±0,40	0,25 ^a ±0,02

* Valores na mesma coluna contendo o mesmo sobrescrito não são significativamente diferentes entre si (teste de Fisher, p <0,05)

Figura 48 – Resistência à tração das blendas TPS/PP (70/30): (A) blendas sem ácido (CONTROLE); (B) blendas com amido de milho sem e com ácido; (C) blendas com amido de mandioca sem e com ácido e (D) blendas com amido de batata sem e com ácido



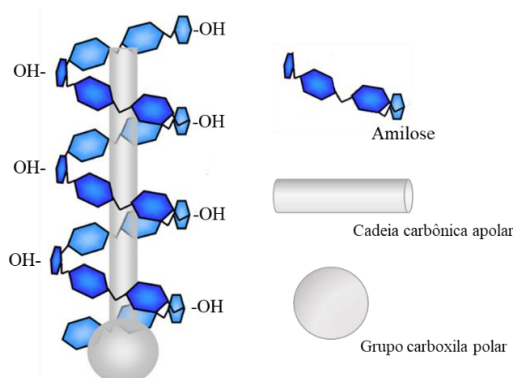
O conteúdo de PP e TPS foi mantido constante, sendo a fonte do amido a única diferença entre as blendas de controle. Uma das principais diferenças entre as fontes de amido é o teor de amilose, o qual influencia as propriedades mecânicas dos materiais à base de amido (LI et al., 2011). Assim, foi realizado teste de teor de amilose. Entre os amidos estudados, o amido de batata apresentou um teor de amilose de 24,73 % ($\pm 0,09$), seguido de amido de milho com 23,09 % ($\pm 0,27$) e amido de mandioca 20,39 % ($\pm 0,03$), todas as amostras foram estatisticamente diferentes pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Mishra e Rai (2006) também observaram menor teor de amilose para o amido de tapioca (mandioca), em comparação aos amidos de batata e milho.

Um maior teor de amilose no amido de milho e batata pode explicar o comportamento frágil dessas misturas, uma vez que o resfriamento de amostras plastificadas extrudadas geralmente está associado à conversão de uma forma amorfa para uma forma cristalina. Esse fenômeno é chamado de retrogradação e envolve a reassociação da cadeia longa de amilose linear, aumentando a cristalinidade e

consequentemente a rigidez, mas não afeta significativamente a tenacidade (WANG et al., 2015). Os valores de tenacidade entre as amostras de controle não mostraram diferença significativa, o que corrobora com os resultados do impacto. Porém a incorporação do ácido elevou a tenacidade das blendas, especialmente nas blendas com amido de batata e mandioca, visualizadas na Figura 48.

A introdução de ácido levou a uma diminuição do módulo de elasticidade e da resistência à tração no escoamento quando comparada às blendas controle (Figura 48). Isso pode estar relacionado à formação de complexos amilose e lipídios (endógenos ou adicionados) durante o aquecimento (PUTSEYS; LAMBERTS; DELCOUR, 2010). Quando a amilose está em uma conformação helicoidal (Figura 49), esta pode formar: (i) um exterior hidrofílico com grupos hidroxila ativa e grupos carboxila do ácido, permitindo que moléculas adjacentes interajam através de ligações de hidrogênio, melhorando o efeito de plastificação; e (ii) uma cavidade hidrofóbica, que permite interações com compostos hidrofóbicos para formar complexos de inclusão de amido (RAPHAELIDES et al., 2011). Analogamente, materiais menos quebradiços foram obtidos por Khanoonkon, Yoksan e Ogale (2016a) através da incorporação de ácido esteárico em filmes de amido e misturas de amido com LLDPE. Rocca-smith e colegas (2016) demonstraram que a adição de lipídios influenciou claramente a estrutura dos filmes à base de trigo, com diminuição do módulo de elasticidade e da resistência à tração. Thakur e colegas (2017) mostraram que as propriedades mecânicas dependem da complexação da amilose com ligantes hidrofóbicos.

Figura 49 – Esquema do possível complexo Amilose-lipídio formado



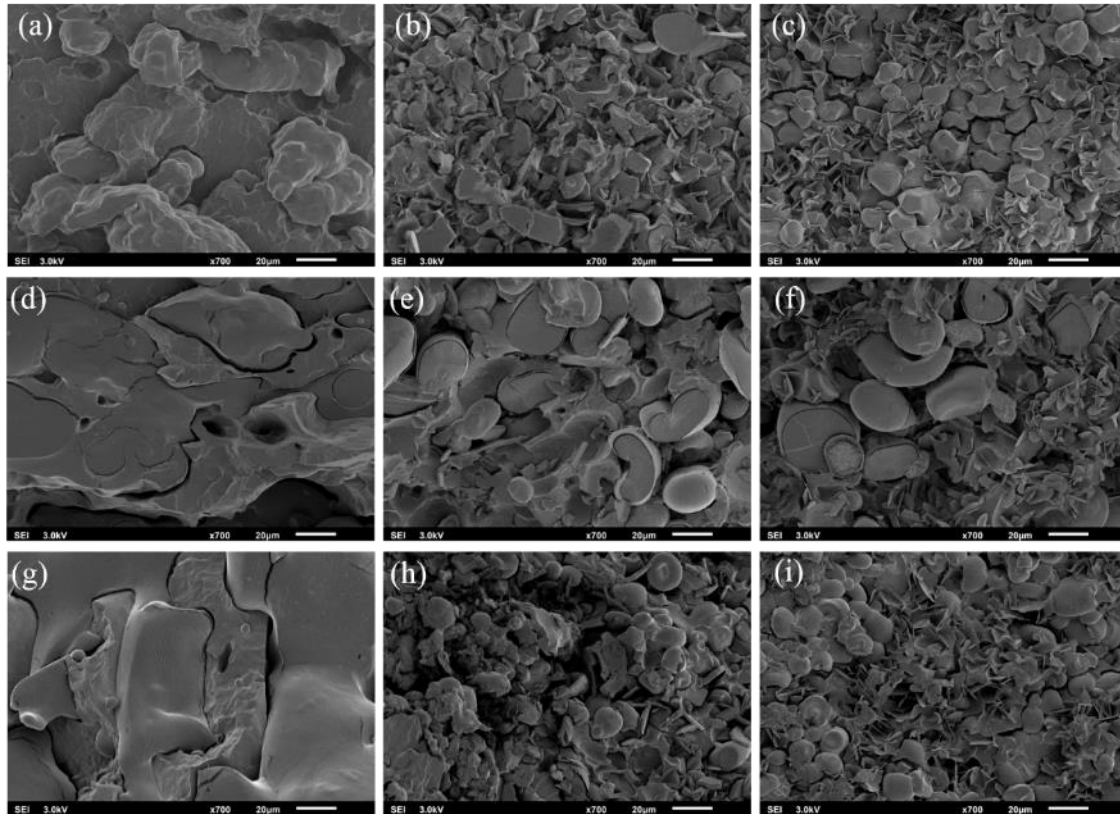
Adaptado de (PUTSEYS; LAMBERTS; DELCOUR, 2010)

Em relação à influência do tipo de ácido, não houve diferença significativa ($p > 0,05$) nas blendas com amido de milho. Entretanto, para as blendas de batata e mandioca, o tipo de ácido teve influência significativa ($p < 0,05$). Uma hipótese para esse comportamento é o fato de que amidos provenientes de cereais já contêm lipídios endógenos, enquanto amidos provenientes de tubérculos são praticamente isentos de lipídios (MAZEROLLES et al., 2019). Portanto, a formação de complexos amilose-lípido com os ácidos adicionados é mais favorável para os amidos de batata e mandioca do que para o amido de milho, influenciando nas propriedades mecânicas. As blendas de amido de batata com C18 obtiveram maiores valores para deformação na ruptura, demonstrando um maior efeito plastificante para este ácido. Esse fenômeno pode estar relacionado com o seu tamanho de cadeia, onde uma maior cadeia carbônica levou a uma interação mais forte com a cavidade hidrofóbica formada dentro da hélice da amilose.

5.2.2. Avaliação das propriedades morfológicas

Imagens da superfície fraturada por impacto de TPS/PP (70/30) obtidas por MEV são ilustradas na Figura 50. A partir da morfologia das blendas sem ácido (controle) (Fig. 50a, 50d e 50g), foi possível observar uma morfologia contínua, onde nenhuma das fases da mistura pode ser definida como a matriz ou a fase dispersa. Mazerolles e colegas (2019) também observaram uma morfologia co-contínua para misturas de TPS/LDPE (70/30). Observa-se a presença de duas fases distintas: uma superfície de fratura frágil, sem deformação plástica aparente, atribuída ao polipropileno; e uma superfície de fratura dúctil, que foi atribuída aos grânulos de amido gelatinizados. Os limites entre eles são claros e existem cavidades (lacunas). Além disso, foi observada coalescência de grânulos de amido gelatinizado (especialmente nas amostras controle de mandioca e batata) e baixa dispersão de ambas as fases, provavelmente devido à imiscibilidade do polímero. Essa incompatibilidade está associada à diferença química de componentes e também foi relatada por (CHEN et al., 2016; PUSHPADASS; BHANDARI; HANNA, 2010; SHANG et al., 2008).

Figura 50 - Micrografias de MEV da superfície fraturada por impacto das TPS/PP (70/30): Blendas de amido de milho: (a) controle (sem ácido); (b) com 3% de C14 e (c) com 3 % de C18; para misturas de batata (d) controle (sem ácido); (e) com 3 % de C14; (f) com 3 % de C18; e para misturas com amido de mandioca (g) controle (sem ácido); (h) com 3 % de C14; (i) com 3 % de C18.



Embora espera-se uma gelatinização completa do amido, as imagens MEV de blendas com ácido (Fig. 50b-c, 50e-f e 50h-i) exibiram estruturas granulares de amido e separação de fases. As imagens de MEV apresentaram uma morfologia típica *droplet-in* na matriz, onde muitas partículas granulares foram observadas. Isso implica que, embora em grande quantidade (70 %), a estrutura granular do amido não foi totalmente destruída e a morfologia regular do amido pode ser vista dispersa na fase PP. Exarhopoulos e Raphaelides (2012) e Raphaelides e colegas (2011) também observaram a presença de grânulos intactos nas amostras contendo ácidos graxos. Eles atribuíram esse fenômeno ao reforço de grânulos, pelos complexos amilose-lipídios em sua superfície. Talvez isso possa explicar a presença de uma estrutura semelhante à membrana em torno dos grânulos fraturados do amido de batata (Fig. 50e e 50f) em blendas com ácido. Por outro lado, no caso de blendas de mandioca com ácido, uma melhoria na resistência ao impacto pode estar relacionada às propriedades auto-reforçadoras da estrutura granular combinadas ao efeito compatibilizante do ácido.

Nas Figuras 50b e 50c, é observada uma forma poligonal, típica do amido de milho. Nas Figuras 50e e 50f, é observada uma estrutura elíptica típica do amido de batata, com o maior diâmetro de grânulo. Nas Figuras 50h e 50i, é observada uma estrutura esférica típica do amido de mandioca. Como a forma e o tamanho dos grânulos dependem da origem botânica do amido, esses achados estão de acordo com o encontrado por Wang, Reddy e Xu (2018).

Foi possível notar que, nas imagens de MEV das blendas com ácido (Figura 50b- c, 50e-f e 50h-i), uma quantidade de estruturas semelhantes a cristais dispersa aleatoriamente na fase PP, o que indica que esses ácidos têm boa compatibilidade com PP. Esse comportamento já foi discutido na etapa 1.

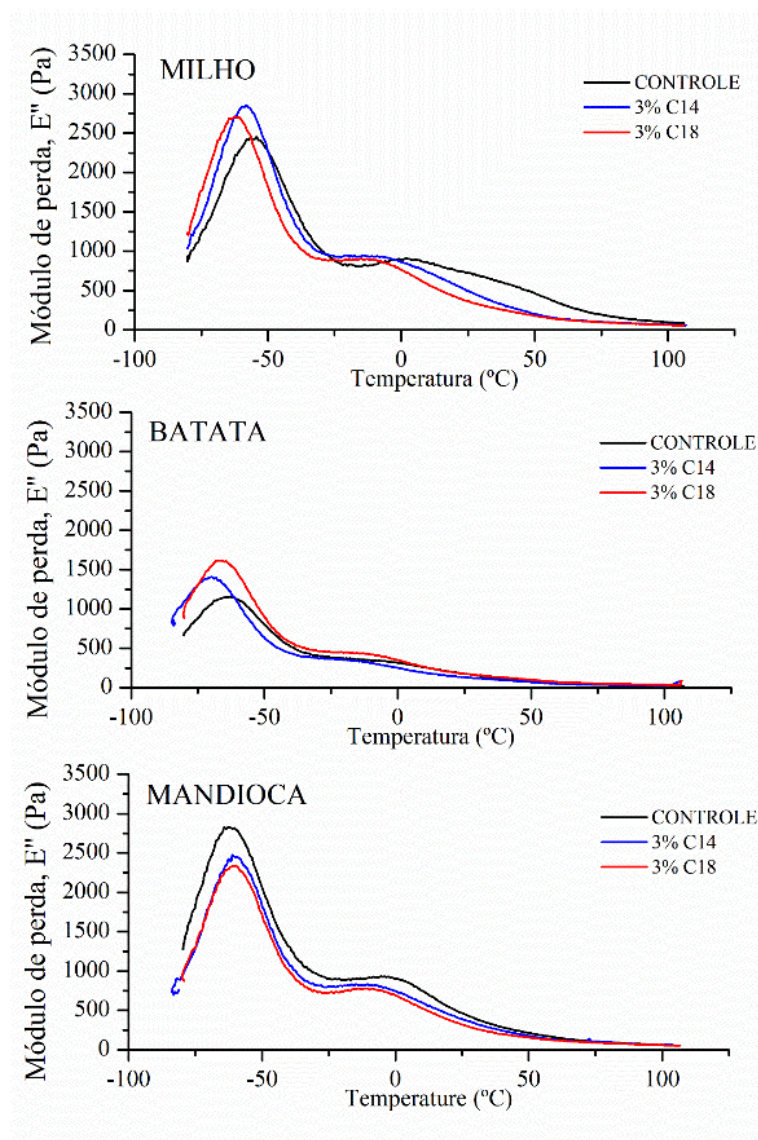
5.2.3. Avaliação das propriedades dinâmico-mecânicas

A Figura 51 mostra a variação do módulo de perda (E'') de acordo com a fonte de amido. As blendas TPS/PP exibiram dois picos de temperatura de transição vítrea (T_g): a transição superior (T_{α}) é característica da fase rica em amido no TPS, enquanto a inferior é associada aos domínios ricos em glicerol (T_{β}) (BELHASSEN et al., 2014; FERREIRA et al., 2014; OLIVATO et al., 2013; SCHMITT et al., 2015). Após a incorporação de ácido, é possível observar um deslocamento de temperatura de pico. Para blendas de milho e batata com ácido, ambos os picos foram deslocados para a esquerda e a temperatura foi menor do que nas blendas controle, indicando um efeito plastificante (Tabela 13). No entanto, para as blendas de mandioca com ácido, os picos deslocaram na direção um do outro (aproximaram-se). Isso pode ser interpretado como efeito compatibilizante do ácido carboxílico. Taguet, Huneault e Favis (2009) também mostraram que a inserção de um agente compatibilizante influenciou a posição do pico da fase rica em glicerol. Esses resultados fornecem mais evidências de que, para blendas de mandioca, os ácidos atuaram como compatibilizadores, enquanto que para outras blendas como plastificantes.

Tabela 13- Temperaturas de transição vítrea (T_g) obtidas por DMA de todas as blendas TPS/PP (70/30) estudadas, onde T_α é a transição superior e T_β é transição inferior.

Amido		T_β (°C)	T_α (°C)
MILHO	Controle	-54.24	+2.17
	C14	-58.06	-4.60
	C18	-62.58	-7.78
BATATA	Controle	-62.77	+0.72
	C14	-69.61	-13.94
	C18	-66.66	-7.93
MANDIOCA	Controle	-61.98	+0.45
	C14	-58.69	-7.59
	C18	-59.61	-7.95

Figura 51 – Curvas do Módulo de perda obtidas por DMA em função da temperatura para todas as blendas TPS/PP (70/30) estudadas



5.2.4. Avaliação das propriedades reológicas

As curvas de torque em função do tempo e a Energia Mecânica Específica (EME) para as blends TPS/PP (70/30) são mostradas nas Figura 52 e Figura 53, respectivamente. Os dados de torque das blendas sem ácidos (controle) indicam que o torque máximo foi menor para o amido de mandioca quando comparado aos amidos de milho e batata, cujos valores foram 13,5, 21,6 e 21,2 Nm, respectivamente. Os valores de EME variaram de 320 a 435 kJ/kg, onde as blendas controle de amido de milho e de batata apresentaram valores maiores que o controle de amido de mandioca. O alto valor de EME alcançado durante o processamento das blendas com amido de milho e de batata foi atribuído ao maior teor de amilose em comparação ao amido de mandioca.

Figura 52 - Curvas de Torque em função do tempo para as blendas TPS/PP (70/30): (A) Controle sem ácido (CONTROLE); (B) blendas com amido de milho, (C) blendas com amido de batata e (D) blendas com amido de mandioca

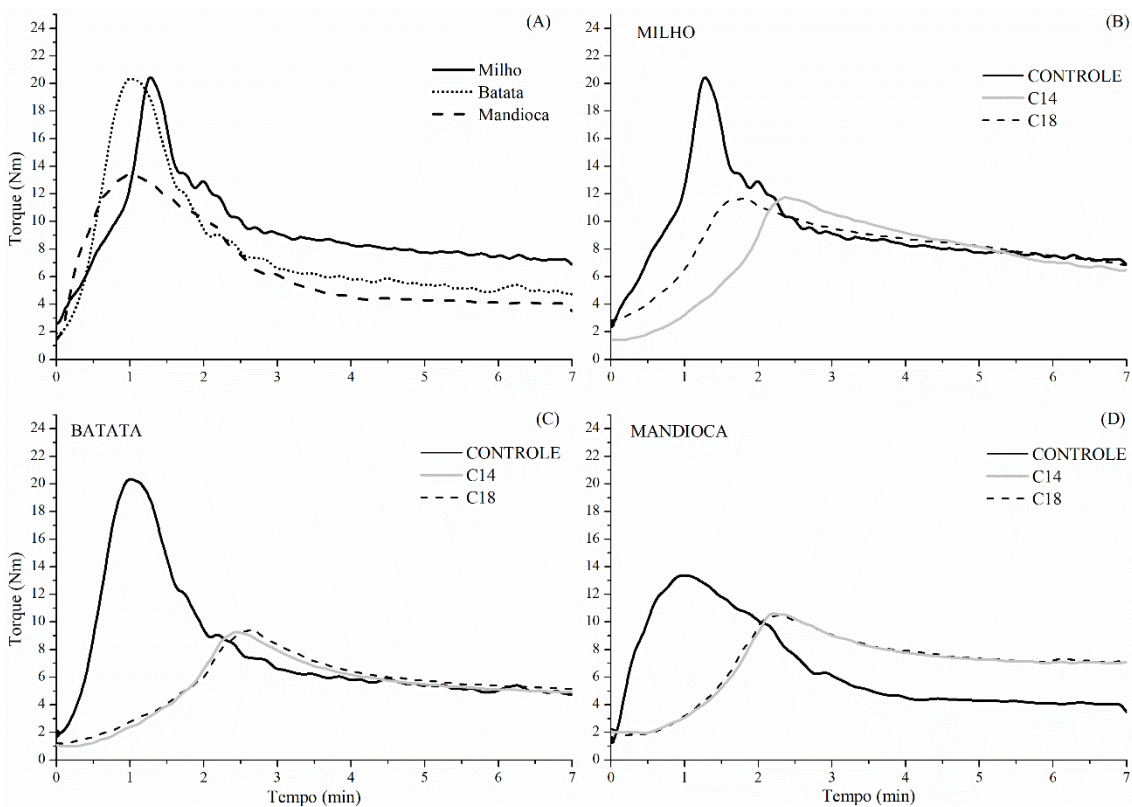
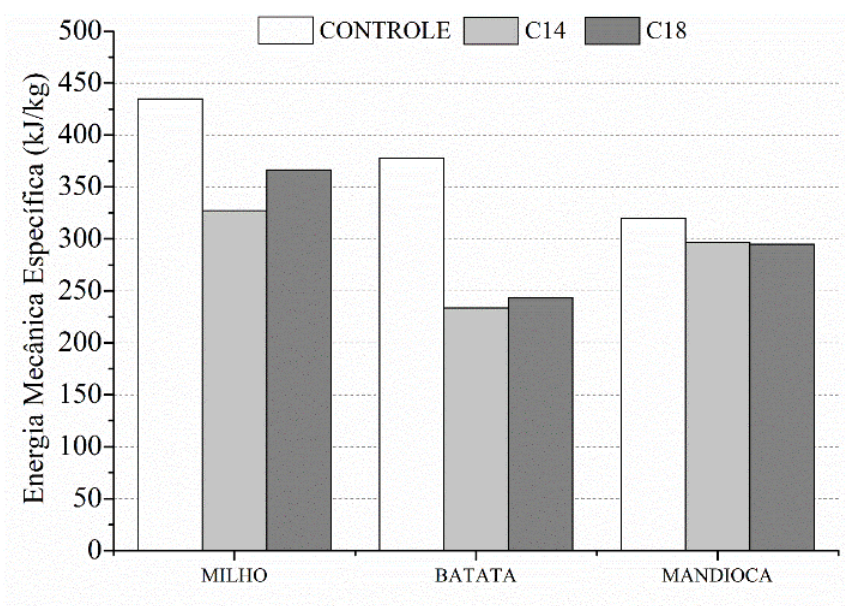


Figura 53 – Energia mecânica específica (EME) para todas as blendas TPS/PP (70/30)



No entanto, a adição de ácido diminuiu os valores de torque máximo e, conseqüentemente, a EME. Além disso, observou-se um deslocamento para a direita nas amostras com ácido, ou seja, houve um aumento no tempo para atingir o pico máximo. Este fenômeno pode estar associado ao efeito lubrificante dos ácidos, que torna a massa fundida menos resistente ao atrito dos rotores, até um certo ponto em que o ácido será incorporado à massa. O uso do ácido esteárico como agente auxiliar de processamento foi relatado por Prachayawarakorn, Sangnitdej e Boonpasith (2010).

Entre os amidos, as blendas com amido de batata parecem ser mais suscetíveis à incorporação de ácidos, pois o torque máximo diminuiu de 21,6 Nm para 9,8 Nm após a adição de C18. Esse comportamento foi atribuído ao maior teor de fósforo contido no amido de batata, que segundo estudo de Mishra e Rai (2006) e Noda e colegas (2006). Castaño e colegas (2017), demonstraram que o teor de fósforo influencia a plastificação do amido no cisalhamento, onde a repulsão entre os grupos fosfato facilita a difusão do plastificante nas cadeias de amido, alterando a viscosidade da pasta de amido. Provavelmente, esse efeito também explica o maior alongamento nos valores de quebra para misturas de batata com C18 (Tabela 6) ao invés do C14, uma vez que o ácido esteárico (C18) possui maior massa molar.

Por outro lado, observa-se que as curvas de torque das blendas de amido de mandioca e ácido, quando estabilizadas, apresentaram comportamento diferente em comparação às blendas com os outros amidos avaliados. No caso das blendas de amido de mandioca e ácido, os valores de torque final foram superiores às blendas controle,

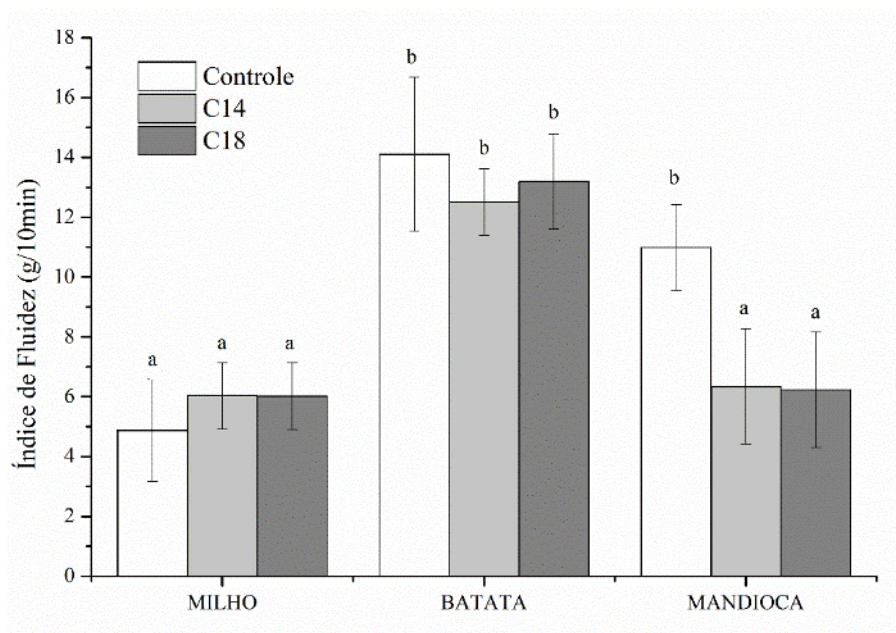
enquanto que as blendas de amido de batata e milho com ácido apresentaram valores de torque final inferiores às blendas controle. Esse comportamento indica mais uma vez que os ácidos exerceram efeito compatibilizante, aumentando o volume hidrodinâmico que está relacionado com o volume que a macromolécula ocupa e, portanto, é um reflexo do seu tamanho.

Ao relacionar a morfologia e a EME, pode-se inferir que um mínimo de energia é necessário para levar à coalescência do amido (gelatinização), pois apenas as amostras com EME superior a 300 kJ/kg e o amido foi gelatinizado. Enquanto para blendas com ácido, menor quantidade de energia foi consumida e o amido manteve sua estrutura granular. Esses resultados corroboram os dados da literatura, onde é possível perceber que um torque maior é necessário para a destruturação/fusão das partículas de amido (CASTAÑO et al., 2017). Além disso, como já discutido, os ácidos também atuam como agente de fluxo, reduzindo as tensões de cisalhamento, que podem não ser suficiente para destruir os grânulos de amido.

5.2.5. Avaliação do Índice de fluidez

Em relação ao comportamento reológico no escoamento das blendas no estado fundido, a Figura 54 apresenta os resultados de Índice de fluidez (IF). Para as blendas controle, houve diferença significativa entre as blendas com amidos de turbéculos (batata e mandioca) e amido de cereal (milho), sendo este último responsável por blendas de maior viscosidade, por apresentar o menor valor de IF. Provavelmente isso aconteça pelo seu maior teor de amilose, mas também pela sua capacidade em formar complexos entre a amilose e os lipídios endógenos, onde a complexação da amilose com lipídios resulta na formação de estruturas com maior potencial de emaranhamento, ocasionando aumento da viscosidade (MAPHALLA; EMMAMBUX, 2015).

Figura 54 – Índice de fluidez das blendas TPS/PP (70/30)



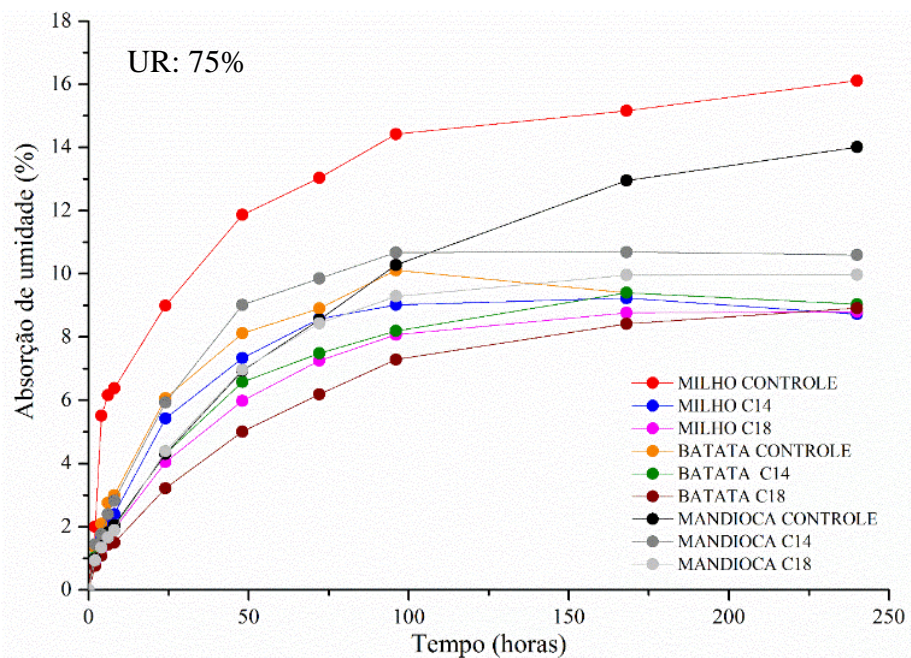
*Valores com a mesma letra não apresentam diferença significativa ($p < 0,05$)

Por outro lado, a adição de ácido não provocou mudanças significativas para as blendas com amido de milho e batata. Já as blendas com amido de mandioca e ácido apresentaram redução de IF, ou seja, tiveram mais resistência ao escoamento e maior viscosidade (corroborando com as curvas de torque). Ao contrário do encontrado nesse trabalho, os autores Beg e colegas (2016) reportaram um aumento no IF quando um compatibilizante foi utilizado em blendas de LDPE/TPS (70/30). Contudo, nas blendas em discussão, a fase de amido está em maior proporção e este apresenta maior resistência ao escoamento do que o PP (ROSA; GUEDES; CARVALHO, 2007). Logo, ao que tudo indica, o efeito compatibilizante do ácido ajuda no encapsulamento do PP pelo amido, reduzindo a fluidez na massa fundida.

5.2.6. Avaliação da absorção de umidade a 75 % UR

Na Figura 55 encontram-se as curvas de absorção de umidade em função do tempo de exposição a um ambiente com 75 % UR. A absorção de umidade foi mais rápida durante as primeiras 24 h de ensaio e diminuiu com o tempo, até atingir um platô após cerca de 100 h, indicando que o equilíbrio foi atingido. O tempo para atingir esse equilíbrio foi similar para todas as amostras.

Figura 55 - Absorção de umidade em função do tempo para as blendas TPS/PP (70/30)



A capacidade máxima de absorção de umidade e a taxa com que isso acontece difere conforme as características do material, logo avaliou-se se o tipo de amido e do ácido possuem influencia. Para isso utilizou-se o modelo matemático de Peleg, este modelo é utilizado para avaliar a taxa absorção de água em alimentos. Este modelo considera que a taxa de absorção chega a zero quando a absorção se torna constante. Como nesse trabalho as blendas possuíam 70 % de teor de amido, o uso deste modelo foi expandido para o uso com as blendas desta etapa. O uso deste modelo para polímeros naturais foi reportado por outros pesquisadores (BERGEL; DA LUZ; SANTANA, 2018; GALDEANO et al., 2009).

A partir dos dados apresentados na Tabela 14, observou-se que o tipo de amido teve influência na taxa inicial de absorção (k_1). A blenda controle de amido de mandioca apresentou o maior valor de k_1 indicando menor taxa de absorção, logo menor transferência de massa. Já a blenda controle de amido de milho apresentou o menor valor, indicando uma maior transferência de massa. Em relação aos valores de k_2 , quanto maior o k_2 , menor é a capacidade máxima de absorção. Assim, a blenda com amido de batata apresentou o maior valor de k_2 , indicando que este amido deu origem a blendas que absorveram menos umidade até atingir o equilíbrio.

Tabela 14 – Constantes de Peleg, k_1 e k_2 , para as blendas TPS/PP (70/30)

Amido		k_1	k_2
MILHO	Controle	1,361	0,056
	C14	2,3733	0,0854
	C18	3,9949	0,0824
BATATA	Controle	2,1648	0,0782
	C14	3,3518	0,0866
	C18	5,6592	0,0800
MANDIOCA	Controle	4,3641	0,0533
	C14	2,2088	0,0701
	C18	3,7365	0,0678

Com a incorporação do ácido, o valor de k_1 aumentou para todas as blendas, exceto para as com amido de mandioca, o que sugere que a incorporação do ácido e sua ação como plastificante diminuiu a taxa de absorção de umidade. Galdeano e colegas (2009) também observaram aumento no valor de k_1 a 76 % UR para filmes de amido de aveia com a adição de plastificantes. Já os valores de k_2 aumentaram para todas as blendas. Como já discutido anteriormente, com a adição de ácido a interação entre o glicerol e o amido aumentam, logo é plausível que haja uma diminuição das hidroxilas disponíveis para interagir com a água. Esse resultado é positivo uma vez que um dos obstáculos para a utilização de materiais a base de amido é sua higroscopicidade que pode desencadear mudanças indesejáveis nas propriedades mecânicas. Entre os ácidos, blendas com C18 apresentaram valores maiores de k_1 quando comparado às blendas com C14. Já os valores de k_2 foram ligeiramente maiores para blendas com C14. Além disso, ácidos carboxílicos, como o ácido esteárico, também são utilizados com o intuito de hidrofobizar materiais devido a suas propriedades químicas (SOBHANA et al., 2017).

Já no caso do amido de mandioca, a incorporação do ácido e sua ação como agente compatibilizante melhorou o encapsulamento do TPS pelo PP, diminuindo a disponibilidade de hidroxilas livres do amido e com isso diminuindo a absorção de água. Os autores Ren e colegas (2009) também observaram que em blendas compatibilizadas de amido a captação de água foi mais lenta e relativamente menor que as amostras não compatibilizadas.

5.2.7. *Conclusões parciais*

Nesta etapa 2 foram produzidas blendas de amido termoplástico/polipropileno (70/30) com distintos amidos (milho, batata e mandioca). Foram utilizados dois ácidos carboxílicos (ácidos mirístico e esteárico) e com o teor de 3 % para melhorar as propriedades das misturas. Para blendas controle (sem ácido), a fonte de amido não influenciou nas propriedades de resistência ao impacto. No entanto, a resistência ao impacto diferiu significativamente da fonte de amido e do tipo de ácido, onde as blendas de mandioca com o ácido mirístico apresentaram os melhores resultados. Verificou-se que a plastificação foi potencializada pela presença de ácidos devido a formação de complexos de amilose-lípido, os quais deram origem a amostras com menor módulo de elasticidade e resistência à tração, mas com maior deformação na ruptura. Redução do valor do torque máximo e deslocamento de Tg também foram observados para blendas com ácido. A partir de imagens MEV, diferentes morfologias puderam ser vistas, onde as blendas controle mostraram uma morfologia co-contínua e fraca adesão interfacial. Enquanto as blendas com ácido mostraram uma morfologia de gotículas com melhor dispersão de grânulos. A análise das constantes de Peleg na absorção de umidade indicou que a taxa de absorção de umidade foi menor após a adição de ácido para o amido de milho e batata, e a capacidade máxima de absorção de todas as blendas foi reduzida pela incorporação do ácido. Os resultados sugeriram que os ácidos carboxílicos agem de maneira diferente de acordo com a fonte de amido.

Com base em todos os resultados, o amido que apresentou o desempenho mais promissor foi o o amido de mandioca. Assim, este será o amido utilizado na próxima etapa.

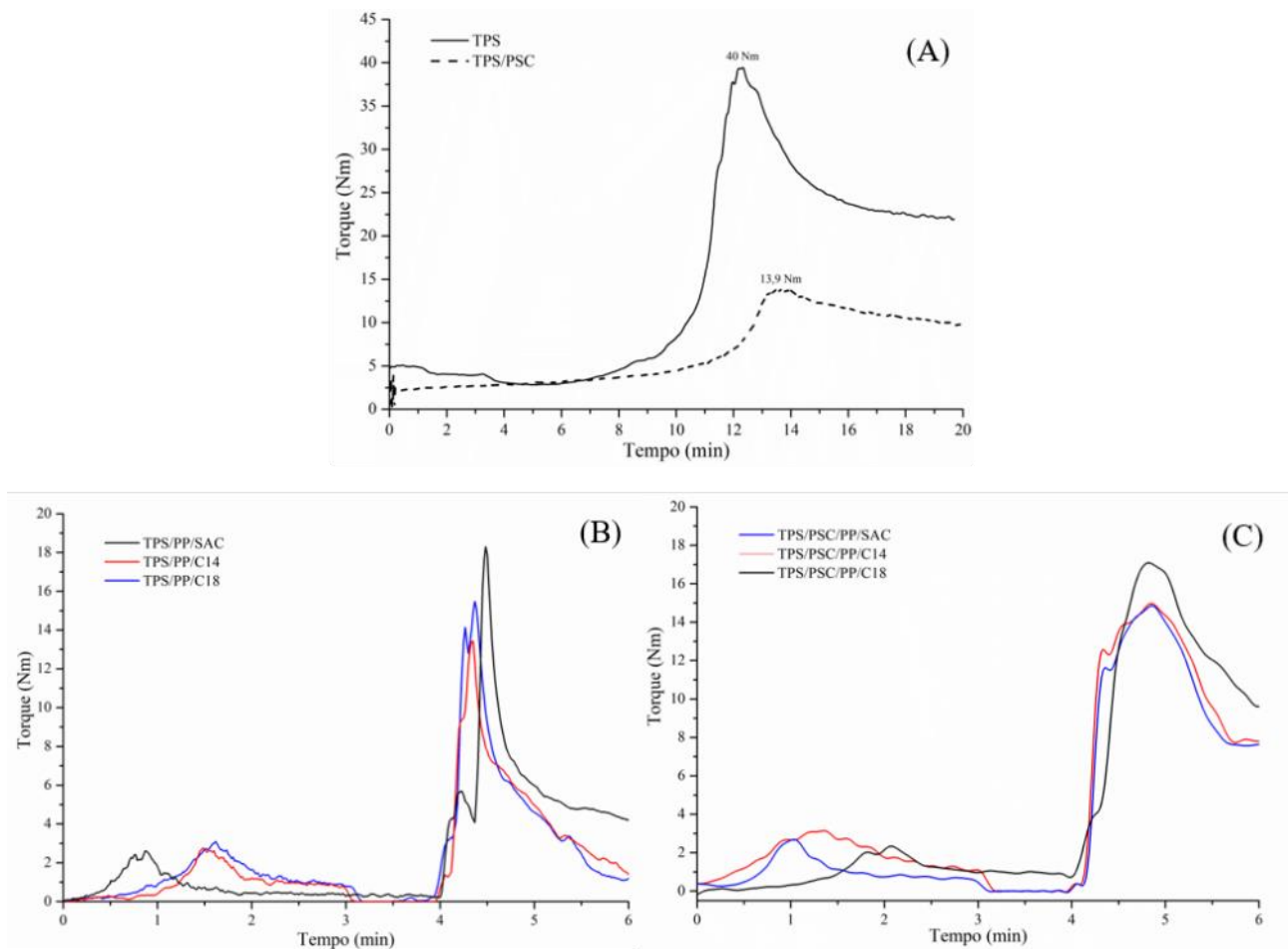
5.3. Etapa 3

Nesta etapa objetivou-se estudar o efeito dos ácidos orgânicos como compatibilizantes em blendas com alto teor de amido (90 %) e polipropileno (10 %). Além disso, uma parte do amido (20 %) foi substituído pela proteína de soja concentrada (PSC) devido às suas propriedades de reticulação, menor capacidade absorção de umidade e melhores propriedades mecânicas. Portanto, estudou-se também o efeito dos ácidos orgânicos em blendas ternárias. Nesta etapa as formulações estudadas foram TPS/PP (90/10) e TPS/PSC/PP (70/20/10) com 3 % de ácido (mirístico e esteárico). Optou-se dar continuidade ao estudo utilizando o amido de mandioca, uma vez que este apresentou melhor desempenho e mais suscetibilidade ao efeito dos ácidos. Parte das análises apresentadas nessa etapa foram realizadas durante a mobilidade acadêmica a Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP) na cidade de Mar del Plata, Argentina, sob orientação da professora Roxana Ruseckaite no Laboratório de Ecomateriales.

5.3.1. Avaliação das propriedades reológicas

A Figura 56A mostra as curvas de torque, para as amostras sem PP, durante a pré-mistura para a gelatinização do amido e a obtenção de amido termoplástico (100 % TPS). Observa-se que, entre os minutos 10 e 16, há a presença do pico máximo de torque (TPS, 40 Nm), indicando o aumento de viscosidade da mistura, devido ao inchaço dos grânulos e formação de um gel, correspondendo ao processo de gelatinização do amido. A plastificação e solubilização do interior do grânulo cria uma pressão interna que pode levar a ruptura da casca (parede externa do grânulo) e liberar seu conteúdo. Assim, é esperado que o pico de viscosidade aumente seguido de diminuição, presumivelmente devido à ruptura da casca do grânulo (RATNAYAKE; JACKSON, 2008). Chen e colegas (2017) também observaram um aumento de viscosidade durante o aquecimento de amostras de amido de milho com 0 %, 5 %, 10 % e 50 % de glicerol.

Figura 56 – Curvas de torque pelo tempo de processamento. (A) pré-mistura TPS (100%) e TPS/PSC (70/20) sem PP, (B) blendas TPS/PP (90/10) e (C) blendas TPS/PSC/PP (70/20/10).



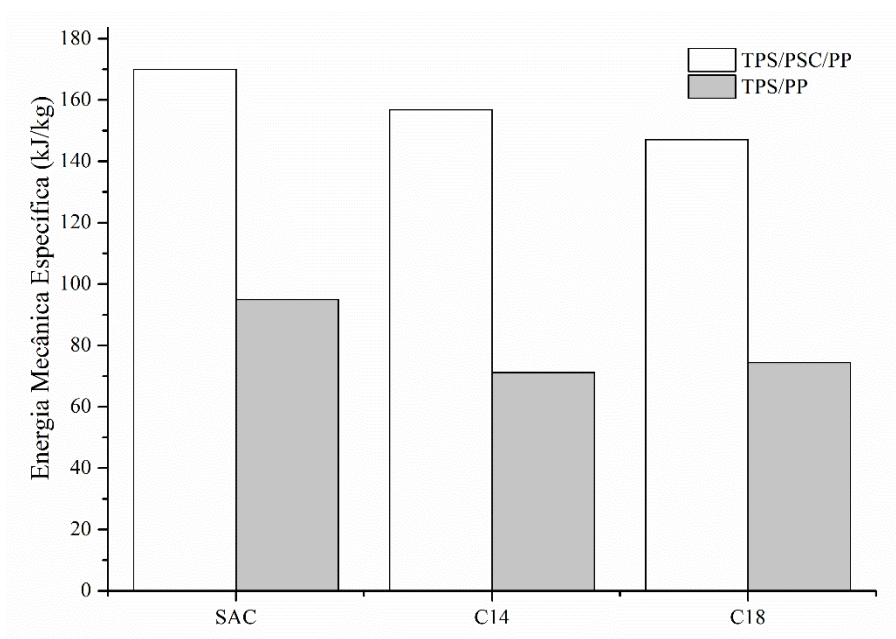
Após a inserção de proteína concentrada de soja (TPS/PSC) houve redução do torque de 40 Nm para 13,9 Nm. Uma hipótese para isso é o fato da PSC ter uma grande quantidade de umidade presente na solução aquosa do tampão adicionado, e essa umidade pode ter facilitado a gelatinização do amido, resultando em diminuição do torque. Antes da inserção a PSC foi misturada com tampão alcalino (pH 10) com o intuito de desnaturar as cadeias (desdobramento da estrutura tridimensional). Como discutido por Mauri e Añón (2006), a formação de ligações SH/SS é considerada mais fácil para proteínas desnaturadas em pH extremos (ácido e alcalino), uma vez que a formação dessas ligações exige que os dois grupos sejam trazidos para uma orientação correta. Uma vez estendida, os grupos SH e ligações SS são expostos e, durante o processamento, a oxidação desses grupos cria espontaneamente ligações cruzadas. Silva e colegas (2013) também

observaram que um aumento da umidade diminuiu o torque de amostras de amido de mandioca processados em câmara de mistura tanto a 60 °C quanto a 80 °C.

Outra explicação para a redução do torque é de que provavelmente as condições de processamento utilizadas nesta etapa de pré-mistura (70 °C, por exemplo) não foram suficientes para reticular a proteína. Uma vez que é esperado o aumento do torque como consequência dos eventos de reticulação que ocorrem durante o processamento, como visto pelos autores (FELIX et al., 2016). Essa conclusão é baseada nos gráficos de torque para as amostras TPS/PSC (45/45) e TPS/PSC (20/70), apresentados no Anexo II, que não mostram formação de pico de torque máximo e o torque atinge um platô estabilizando entre 8 e 9 Nm, respectivamente.

As curvas de torque para as blendas ternárias com PP mostraram diferenças em relação a presença de PSC e de ácido (Figura 56B e 56C). Primeiramente, após 4 min de processamento foi introduzida a pré-mistura e é possível observar que as amostras TPS/PSC/PP/SAC (70/20/10) apresentaram picos de torque mais largos que as amostras TPS/PP/SAC (90/10). Isso também refletiu na energia mecânica específica (EME), Figura 57, onde as blendas com PSC apresentaram maiores valores de energia. Possivelmente, como a temperatura de processamento foi de 165 °C a PSC reticulou e ocasionou o aumento de torque. Huang, Chang e Jane (1999) observaram que amostras de proteína de soja/amido (50/50) apresentaram melhora na resistência à tração quando a temperatura de injeção aumentou de 80 para 130°C e creditaram isso ao aumento das ligações poliméricas ocasionadas pela reticulação. Já as blendas ternárias com ácido apresentaram valores de torque máximo menores que as amostras sem ácido (SAC) e leve redução no valor de EME. O efeito dos ácidos como agente de fluxo e lubrificantes já foi discutido na Etapa 2, seção 6.2.4 (pág. 117).

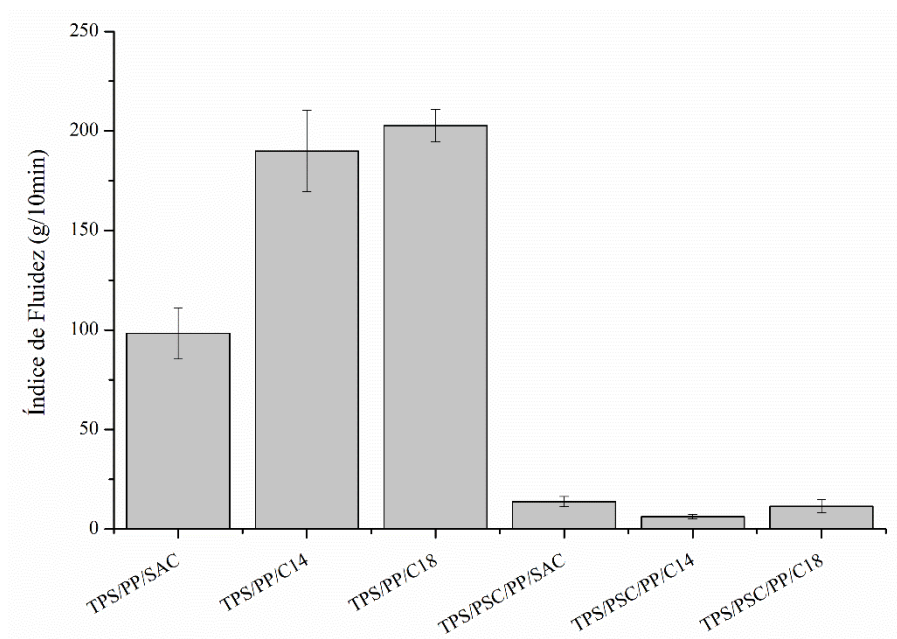
Figura 57 –Energia mecânica específica (EME) para as blends binárias TPS/PP (90/10) e ternárias TPS/PSC/PP (70/20/10)



Uma diferença de processamento entre as etapas 2 e 3 foi o método de incorporação do ácido. Na Etapa 2, o ácido foi adicionado na câmara de mistura junto ao amido não gelatinizado. Enquanto que na Etapa 3, o amido foi gelatinizado previamente da adição do ácido. Isso levantou dúvidas sobre se os mecanismos de formação do complexo amilose-lipídio podem ser afetados por essa diferença de metodologia. O trabalho dos autores Chang, He e Huang (2013) mostrou que quando o ácido foi adicionado ao amido de milho já gelatinizado o teor de complexos amilose-lipídio foi maior do que as amostras de amido não gelatinizado. Além disso, esses autores observaram que para as amostras com amido gelatinizado, os complexos foram formados no interior do grânulo, enquanto que as amostras com amido não gelatinizado, os complexos foram formados na superfície dos grânulos. Assim, no caso dessa 3ª Etapa, pelo ácido ter sido adicionado ao amido já gelatinizado, acredita-se que os complexos amilose-lipídio foram formados em maior quantidade.

Na Figura 58 apresentam-se os resultados de índice de fluidez (IF) realizados a 190 °C/10 kg com 4 min de pré-aquecimento. Observa-se que as blendas ternárias (TPS/PSC/PP) apresentaram grande redução do IF, em comparação as blendas binárias, provavelmente a reticulação da PSC tenha influenciado no aumento da viscosidade e da resistência ao fluxo (VERBEEK; VAN DEN BERG, 2010). Já para as blendas TPS/PP houve um aumento da fluidez com a inserção dos ácidos, provavelmente pelo efeito lubrificante dos mesmos. Isso mostra mais uma vez que os ácidos não compatibilizaram a blenda TPS/PP, uma vez que seria esperado uma redução de IF e não um aumento. Por outro lado, as blendas TPS/PSC/PP apresentaram redução do IF quando se utilizou o ácido mirístico, o que pode indicar o efeito compatibilizante deste ácido. Uma vez que, em blendas cujo amido está em maior proporção, uma melhor compatibilidade pode ocasionar uma diminuição do escoamento, como já discutido na Etapa 2.

Figura 58 – Índice de fluidez para as blendas binárias TPS/PP (90/10) e ternárias TPS/PSC/PP (70/20/10)



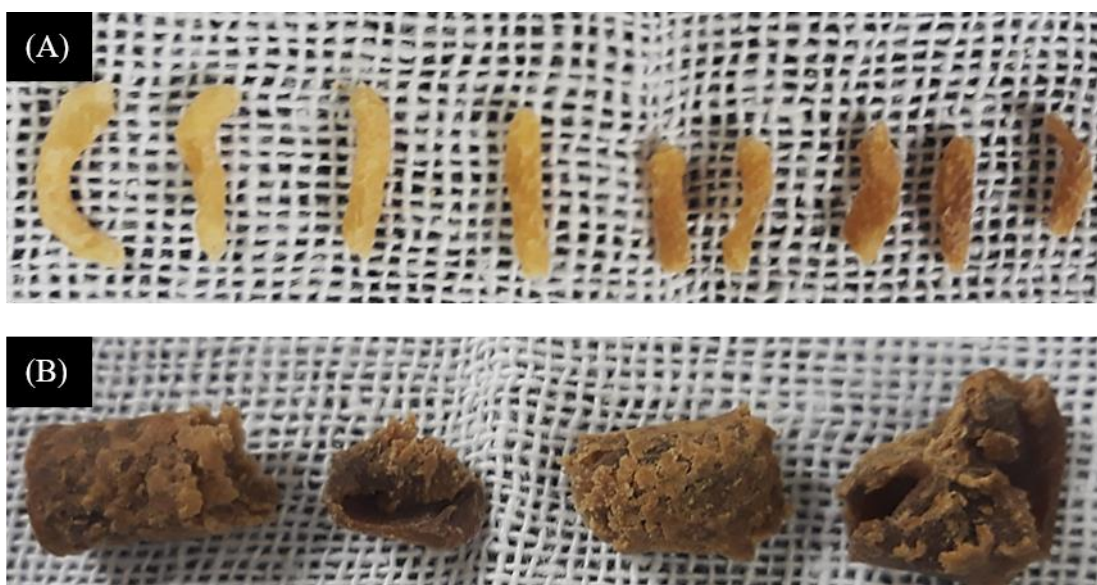
Com o intuito de investigar a hipótese que a temperatura (70 °C) de processamento utilizadas nesta etapa de pré-mistura não foi suficiente para reticular a proteína, foi realizado outro ensaio de índice de fluidez nas amostras de 100 % TPS e TPS/PSC a 190 °C. Contudo, diferentemente da condição utilizada anteriormente, o tempo de pré-aquecimento teve que ser reduzido de 4 min para 2 min, para evitar degradação excessiva das amostras já que estas não continham PP. Os resultados obtidos para a amostra

100 % TPS foi de 129,37 g/10min enquanto que para a amostra TPS/PSC foi de 2,56 g/10min. Apesar de haver uma grande diferença com notável diminuição da fluidez, o ensaio da amostra TPS/PSC não pôde ser realizado até o final, pois após alguns instantes o material parou de escoar e o teste teve que ser interrompido.

Essa drástica redução na fluidez não é esperada para amostras que foram reticuladas completamente, uma vez que um produto reticulado não é mais afetado pela temperatura e não deve fluir devido às ligações cruzadas efetivas. Logo, a intensa redução do IF ocorreu devido a não reticulação ou reticulação parcial da fração proteica da mistura amido/proteína proveniente do primeiro processo (70 °C). Mas ao ser submetido à temperatura alta (190 °C) do teste no plastômetro e por mais tempo, a reticulação ocorreu, ocasionando o fim do escoamento. Possivelmente a redução do IF tenha relação com desnaturação (abertura das cadeias) pela presença do tampão alcalino e não com a reticulação.

Na Figura 59 apresentam-se imagens das amostras TPS/PSC após o ensaio de IF (A) amostras que escoaram e (B) amostras que não escoaram, ficando retidas dentro do equipamento. Pode-se perceber que inclusive a coloração das amostras em (A) passaram de amarelo claro para marrom (da esquerda para direita) (Figura 59A). Já na Figura 59B observa-se uma coloração marrom escuro, coloração que é semelhante às amostras que foram misturadas com o PP.

Figura 59 – Imagens das amostras TPS/PSC (A) nos primeiros minutos e (B) após alguns minutos do ensaio de IF.



Para confirmar que a reticulação ocorreu durante o segundo processamento a 165 °C (quando a fração TPS/PSC foi misturado com o PP) foi realizado o ensaio de IF nessa mesma condição nas amostras TPS/PSC/PP/C14. Foi possível observar uma maior homogeneidade nas amostras após o ensaio (os filamentos apresentaram massas semelhantes ao longo de todo o ensaio) e a mesma coloração marrom escuro (Figura 60). O IF para esta amostra foi de 7,36 g/10min, por tanto maior que a amostra TPS/PSC, possivelmente pela presença do PP e do C14 que auxiliaram no escoamento, impedindo o escoamento da PSC.

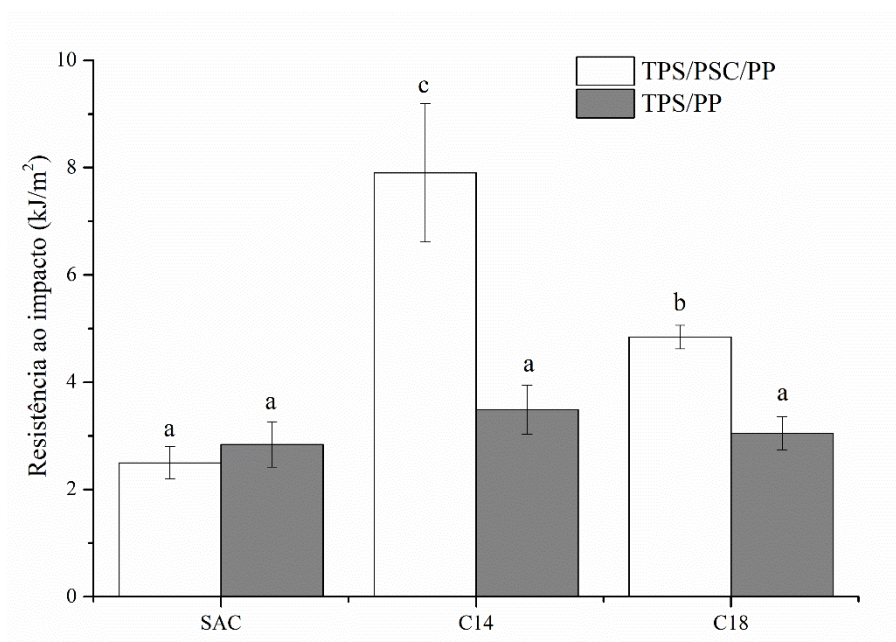
Figura 60 - Imagens-das amostras TPS/PSC/PP/C14 (70/20/10/3) após o ensaio de IF



5.3.2. Avaliação das propriedades mecânicas

A Figura 61 apresenta os resultados de resistência ao impacto das blendas estudadas. Primeiramente, é possível observar que todas as blendas TPS/PP apresentaram valores estaticamente iguais, mesmo com a adição de ácido. Logo, diferentemente das outras etapas, nessa proporção de TPS/PP (90/10), a adição de ácido (3 %) não mostrou efeito como compatibilizante. Os resultados apresentados também mostraram que os valores de resistência ao impacto para blendas TPS/PP/SAC e TPS/PSC/PP/SAC foram estatisticamente iguais, indicando que neste caso, a adição de PSC não favoreceu a resistência ao impacto. A ausência de compatibilidade entre as matrizes biodegradáveis e o polipropileno possivelmente não permitiu que a fase borrachosa (PSC) absorvesse o impacto, ocasionando a fratura com menor energia.

Figura 61 – Resistência ao impacto das blendas binárias TPS/PP (90/10) e ternárias TPS/PSC/PP (70/20/10)



*Valores com a mesma letra não apresentam diferença significativa ($p < 0,05$)

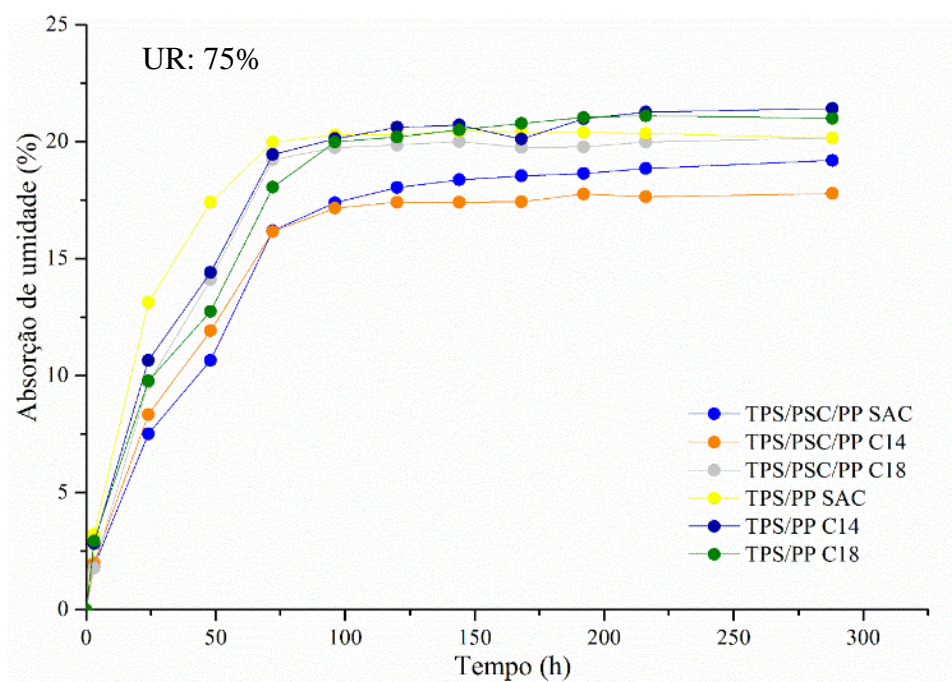
Contudo, para blendas com ácido, a adição de PSC foi benéfica. Ácidos carboxílicos podem reagir com os grupos amina e hidroxila da PSC (LODHA; NETRAVALI, 2005), e a longa cadeia de hidrocarbonetos do ácido também pôde interagir com o polipropileno. Assim, acredita-se que o ácido tenha agido como um agente compatibilizante, se colocando na interface entre o polipropileno, amido termoplástico e a proteína reticulada. As blendas TPS/PSC/PP/C14 apresentaram os maiores valores de resistência ao impacto, indicando que esse ácido parece apresentar melhor desempenho como agente compatibilizante que o C18. Este resultado está coerente com os apresentados na Etapa 2, onde o ácido mirístico também apresentou os melhores resultados para as blendas TPS/PP (70/30) com amido de mandioca.

5.3.3. Avaliação da absorção de umidade a 75 % UR

A absorção de água é considerada um teste qualitativo para analisar a densidade de reticulação em polímeros de fonte proteica. Assim, na Figura 62 encontra-se as curvas de absorção de umidade em função do tempo. As amostras com PSC em geral absorveram menos umidade do que as sem. Alguns autores (BRUYNINCKX et al., 2016; CHINMA;

ARIAHU; ABU, 2012; GÁSPÁR et al., 2005) demonstraram que a reticulação da proteína diminui a disponibilidade de grupos funcionais, resultando em uma menor capacidade de interação com as moléculas de água. A blenda PSC/TPS/PP/C14 apresentou a menor absorção final, provavelmente devido ao melhor efeito compatibilizante deste ácido onde houve melhor encapsulamento dos materiais hidrofílicos pelo hidrofóbico polipropileno. Para as blendas sem PSC a adição de ácido parece ter aumentado levemente a capacidade de absorção das blendas. Como discutido anteriormente, o fato do ácido ter sido misturado ao amido já gelatinizado proporcionou um aumento de complexos amilose-lipídios. Uma vez que a superfície externa desses complexos é hidrofílica, acaba aumentando a hidroflicidade do amido.

Figura 62 – Absorção de umidade das blendas binárias TPS/PP (90/10) e ternárias TPS/PSC/PP (70/20/10)



Assim como na Etapa 2, a análise através do modelo de Peleg também foi utilizado para as blendas ternárias. Como não há consenso na literatura sobre como selecionar os dados para aplicar a equação de Peleg, as curvas foram divididas em 4 seções, entre o início e o fim da análise. O ajuste da equação de Peleg foi testada explorando os dados das 4 seções, entretanto, os valores de k_1 e k_2 não corresponderam ao comportamento observado no gráfico. Além disso, os valores de R^2 não ficaram próximos de 1. Isso indica

que este modelo não foi confiável o suficiente para prever o teor de umidade das blendas ternárias. Provavelmente por se tratar de três materiais, estes apresentam comportamentos muito distintos não sendo possível a utilização do modelo escolhido.

Na literatura foi reportado outro modelo de parâmetro cinético proposto para a absorção de umidade utilizado por Lai, Padua e Wei (1997) para filmes de proteína de zeína com ácidos graxos. Estes autores usaram a hipótese de que o comportamento de absorção de água é semelhante ao processo de reidratação, mas levando em consideração a sua negativa (a taxa de absorção de água é a negativa da taxa de secagem) e interpretaram o teor de umidade no equilíbrio como um nível de absorção de água por saturação. Assim, no início ($t=0$) a taxa de absorção de água é dada por M_s/T e M_s é a capacidade de absorção de água, esses dois parâmetros foram usados para comparar as amostras e encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15 – Parâmetros cinéticos^a de absorção de umidade as para as blendas binárias TPS/PP (90/10) e ternárias TPS/PSC/PP (70/20/10)

Amostras		M_s	M_s/T	R^2
TPS/PP	SAC	20,1586	0,8458	0,9917
	C14	21,4231	0,6923	0,9896
	C18	20,9984	0,5855	0,9865
TPS/PSC/PP	SAC	19,1999	0,4707	0,9877
	C14	17,7830	0,5751	0,9888
	C18	20,1647	0,6930	0,9750

^a M_s = nível de pseudo saturação ($\text{g}_{\text{água}}/100\text{g}_{\text{sólido}}$);

$M_s/T = \text{g}_{\text{água absorvida}}/100\text{g}_{\text{sólido}}/\text{hora}$

Para todas as amostras, os valores de R^2 foram próximos a 1, indicando que houve boa qualidade do ajuste. Apenas com a inserção de ácido mirístico à blenda TPS/PSC/PP diminuiu o valor de pseudo saturação da absorção de umidade, indicando que este ácido reduziu a captação de água da blenda. Já a taxa de inicial de absorção de água diminuiu para as amostras contendo ácido, menos para a amostra TPS/PSC/PP/C18. Essa observação sugere que existiram diferenças entre o efeito do ácido.

5.3.4. Avaliação das propriedades de superfície

Esta análise foi realizada nas amostras injetadas, o ângulo de contato entre a amostra e a gota foi analisado no momento da deposição da gota (0 min) e após 3 min da deposição da gota (Figura 63). Na Figura 64 encontra-se os valores de ângulo de contato para as blendas testadas nesta etapa, onde é possível observar que a blenda TPS/PP/SAC apresentou o menor ângulo de contato indicando uma maior afinidade com o líquido polar utilizado (água destilada) e após 3 min o corpo de prova absorveu toda a gota não sendo possível medir o ângulo, mostrando novamente uma grande hidroflicidade dessa amostra. Já com a incorporação de ácido houve maior estabilidade superficial e diminuição da afinidade com a água, pois há presença da gota após 3 min. Provavelmente isso aconteça, pois o ácido tem a capacidade de migrar para a superfície criando uma camada protetora hidrofóbica, refletindo no aumento do ângulo de contato, em comparação a blenda sem ácido, mas também em diferenças não significativas após 3 min.

Figura 63 – Imagens da gota no tempo de 0 min e depois de 3 min para a amostra TPS/PSC/PP/SAC

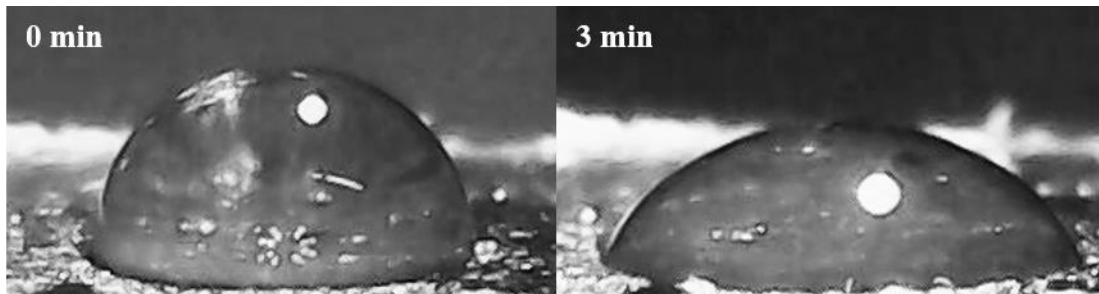
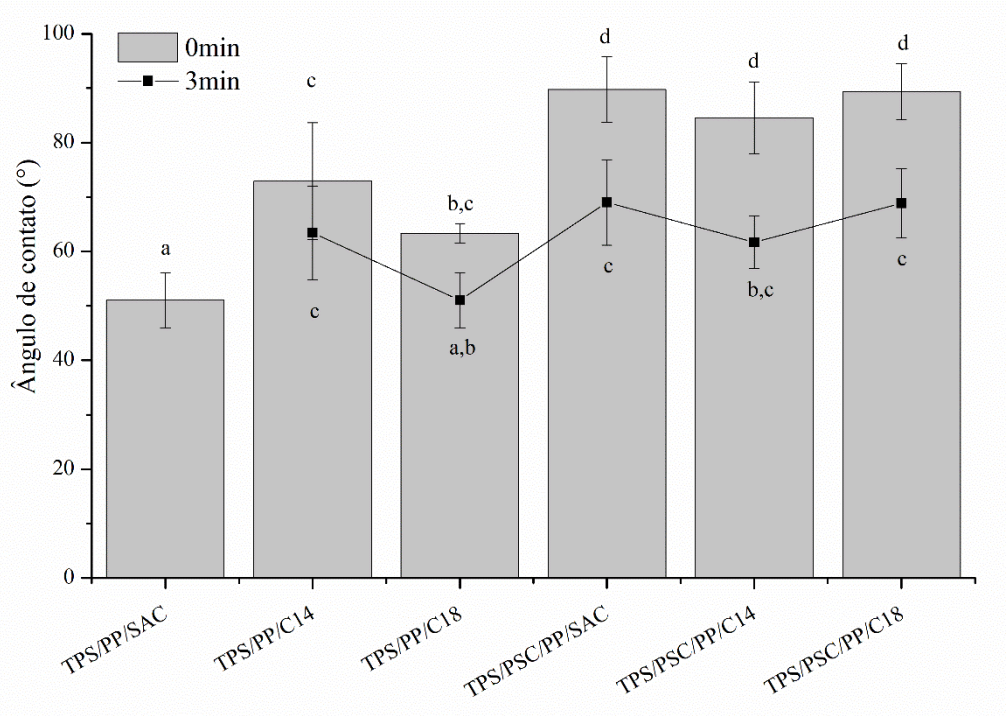


Figura 64 – Ângulo de contato das blendas binárias TPS/PP (90/10) e ternárias TPS/PSC/PP (70/20/10), no tempo de 0 min e após 3 min da aplicação da gota



*Valores com a mesma letra não apresentam diferença significativa ($p < 0,05$)

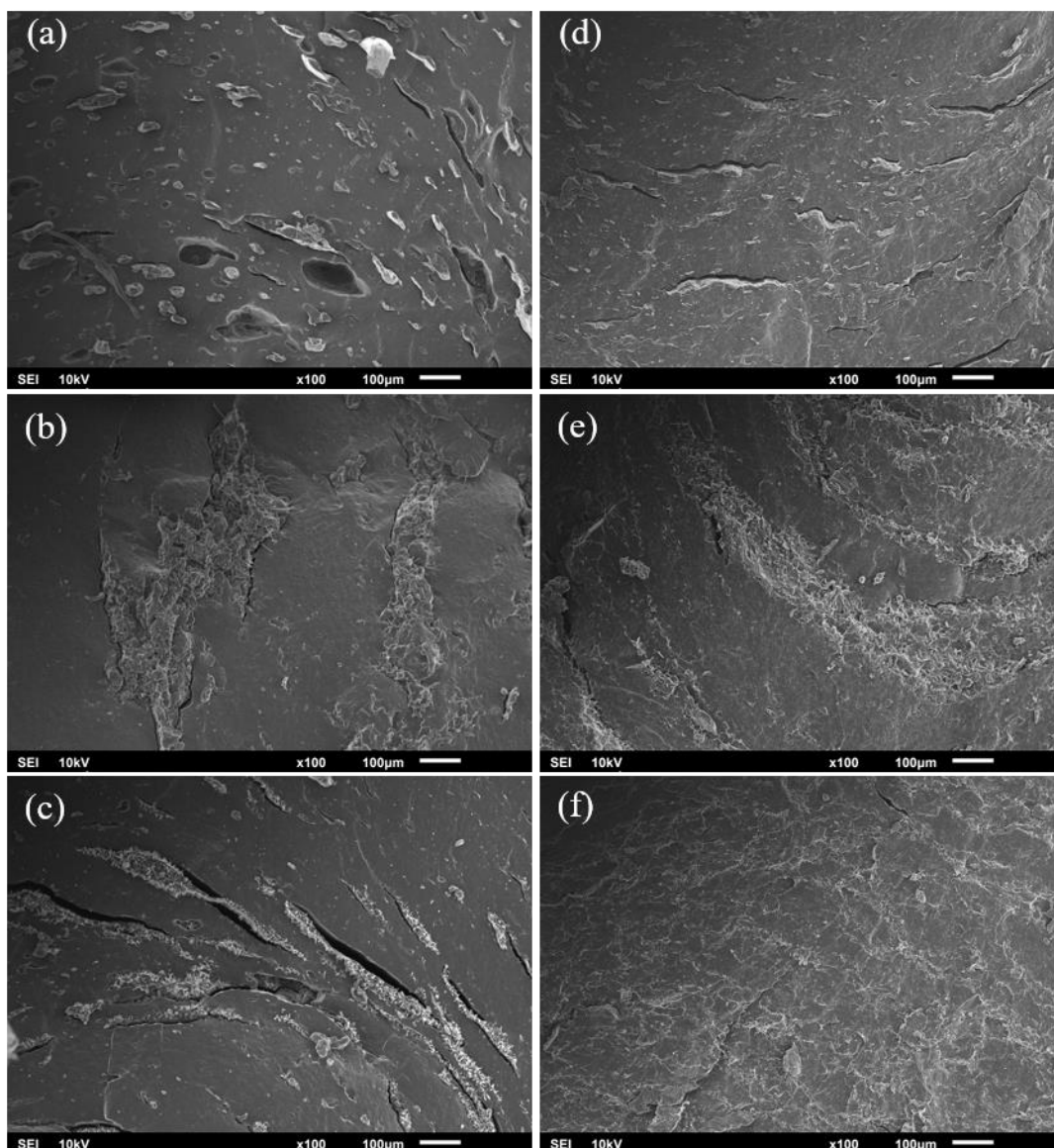
Já nas blendas ternárias, com a incorporação de PSC houve maior estabilidade superficial e diminuição da afinidade com a água, ângulos maiores e estatisticamente diferentes das blendas TPS/PP. Como já discutido na análise de absorção de umidade, a PSC reticulada aumenta a hidrofobicidade da blenda. Huntrakul e colegas (2020) também observaram aumento do ângulo de contato com a inserção de 20 % de proteína de ervilha em filmes de amido de mandioca. Entretanto, as blendas com PSC e ácido não apresentaram diferença significativa entre as amostras sem ácido, o que pode indicar que o ácido teve ficado melhor retido no interior da amostra, o que evitou sua migração para a superfície.

5.3.5. Avaliação das propriedades morfológicas

Através da análise das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies de fratura das amostras após o ensaio de impacto (Figura 65), observa-se que as imagens a esquerda (TPS/PP) apresentam características de fratura frágil, apresentando uma superfície de fratura lisa, onde provavelmente a fase dispersa é o PP e a matriz é o

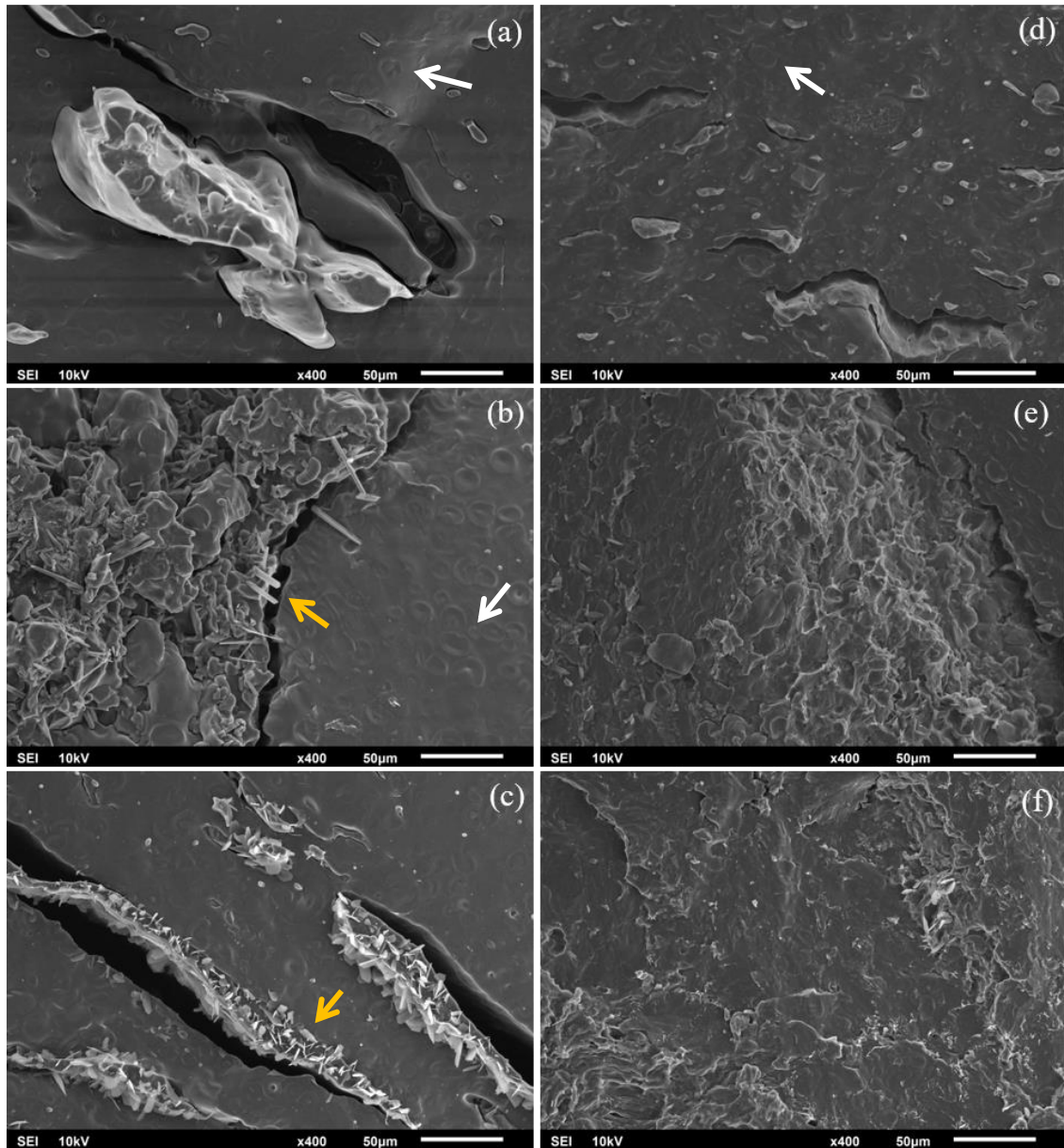
amido gelatinizado. Também é possível observar distinção entre as fases, assim como pontos de aglomeração de PP e muitos vazios, devido a incompatibilidade entre as fases. Já as imagens a direita, blendas TPS/PSC/PP, apresentaram superfície de fratura menos homogênea, indicando um comportamento mais dúctil, onde há deformação plástica aparente. Essa discussão corrobora com as conclusões das propriedades mecânicas.

Figura 65 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das blendas da etapa 3. TPS/PP (90/10): (a) SAC, (b) 3 % C14 e (c) 3 % C18; TPS/PSC/PP (70/20/10): (d) SAC, (e) 3 % C14 e (f) 3 % C18 na ampliação de 100x.



A Figura 66 mostra imagens com maior ampliação (x400) da superfície de fratura das blendas. As imagens das blendas TPS/PP/SAC (Figura 66A) apresentam uma superfície homogênea, provavelmente o amido gelatinizado, mas com aglomerações de PP. Contudo, observa-se lacunas entre as fases, e os aglomerados de PP não estão bem aderidos à fase de amido gelatinizado, indicando baixa compatibilidade. É possível notar também que, diferente das imagens das outras etapas, não é possível observar a estrutura granular do amido, o que indica que o amido passou pelo processo de gelatinização, apesar de ser possível observar o contorno “fantasma” dos grânulos geleificados (indicadas pelas setas brancas). Como explicado por Debet e Gidley (2007), além da solubilização e gelificação da amilose e da amilopectina, há porções não solubilizadas dos grânulos gelatinizados. Essas partes remanescentes são chamados de “fantasmas” devido à retenção da estrutura granular. Outro ponto interessante é a aparente afinidade entre o ácido e o PP, como observa-se nas Figura 66b e 65c, onde é possível novamente visualizar a presença do ácido (indica pelas setas amarelas) na forma de cristais em uma região onde possivelmente encontra-se apenas a matriz de PP.

Figura 66 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das blendas binárias e ternárias da etapa 3. TPS/PP (90/10): (a) SAC, (b) 3 % C14 e (c) 3 % C18; TPS/PSC/PP (70/20/10): (d) SAC (e) 3 % C14 e (f) 3 % C18 na ampliação de 400x.



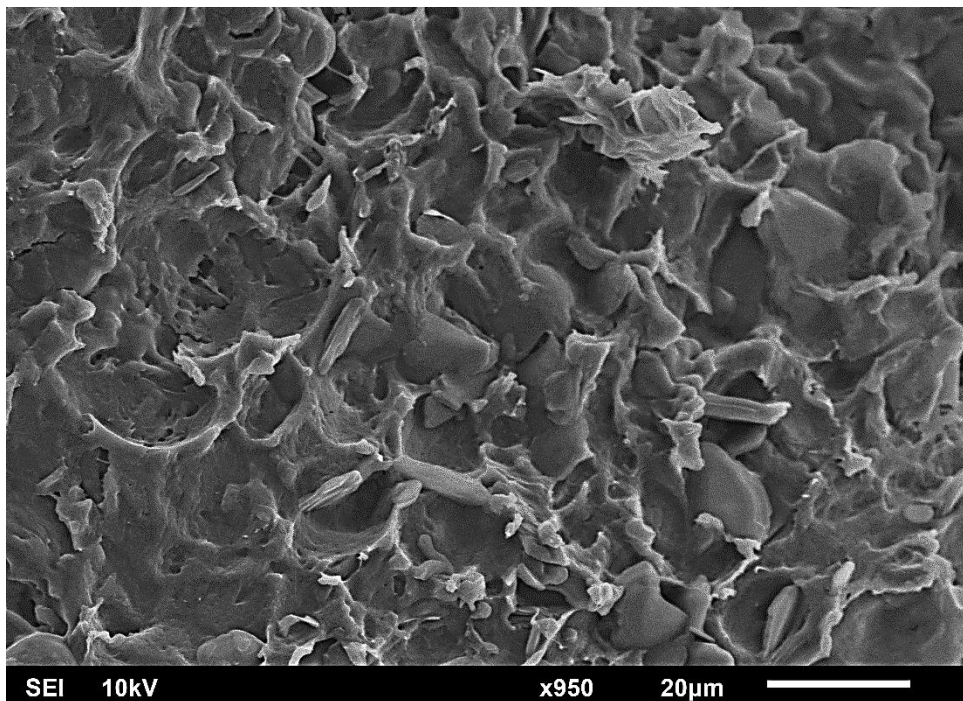
Nas imagens das blendas ternárias TPS/PSC/PP/SAC (Figura 66d), há uma menor quantidade de “fantasmas” do grânulo de amido, indicando uma possível melhora na gelatinização. Além disso, é possível notar a presença de partículas dispersas numa fase contínua, provavelmente aglomerados proteicos dispersos no amido gelatinizado. Este comportamento também foi observado por Huntrakul e colegas (2020), onde as amostras com 20 % de proteína isolado de ervilha e 80 % amido de mandioca apresentaram aglomerados proteicos insolúveis. Azevedo e colegas (2017) também observaram a

formação de aglomerados com a substituição de amido de milho por proteína de trigo em filmes. Contudo, assim como nos trabalhos citados, não foram detectados vazios entre as partículas de proteína e a o amido, indicando boa compatibilidade entre a interface desses componentes.

Entretanto, com a incorporação do ácido (Figura 66e), a morfologia da superfície da fratura se mostrou diferente, onde há duas fases contínuas, onde uma delas é possível ver os contornos fantasma do amido enquanto que a outra parece ser a proteína. Assim, pode-se observar que os grânulos de amido e a fase da proteína interagem formando interações amido-amido, amido-proteína ou proteína-proteína, como reportado por Mohammed e colegas (2013) mas para o caso de amido e glúten.

A Figura 67 mostra uma maior ampliação (950x) da blenda TPS/PSC/PP/C14, onde é possível observar uma estrutura fibrosa, semelhante a uma teia, características de uma forte adesão, corroborada pelo melhor resultado da resistência ao impacto. Essa diferença de morfologia pode ajudar a explicar a melhora nas propriedades mecânicas, uma vez que a proteína reticulada cria uma rede tridimensional que proporciona uma maior resistência ao impacto, por exemplo.

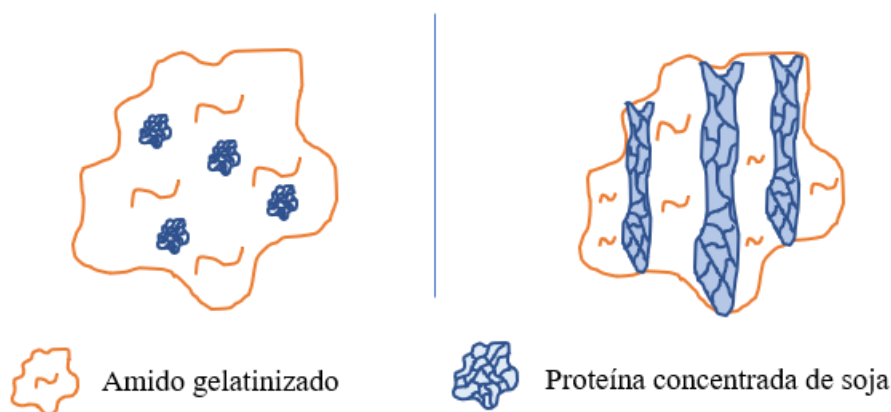
Figura 67 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da blenda TPS/PSC/PP/C14 (70/20/10/3) na ampliação de 950x



Diferente do encontrado por Pommet e colegas (2002) não foi observado migração do ácido palmítico para a superfície da proteína. No trabalho dos autores Ye e colegas (2019) também não foi constatado migração de ácido esteárico à superfície de filmes de proteína isolada de soja. Por outro lado, não foi possível identificar regiões de aglomeração do PP e por tanto os cristais do ácido não estavam muito visíveis, o que indica uma melhora na compatibilidade e que o ácido se interagiu melhor com as cadeias, evitando a migração.

Um desenho esquemático foi proposto para esclarecer esse comportamento e este é apresentado na Figura 68. O desenho a esquerda exemplifica a morfologia para as blendas com TPS/PSC/PP/SAC (70/20/10), onde o amido gelatinizado é a fase contínua e aglomerações de proteína encontram-se dispersas nessa matriz. Já o desenho da direita, representaria a morfologia das blendas com TPS/PSC/PP com ácido mirístico, onde há duas fases contínuas: a proteína e o amido gelatinizado. Li, Yeh e Fan (2007) constaram que em uma mistura binária de proteína e amido, ambos os componentes foram capazes de formar uma rede de gel contínua.

Figura 68 – Esquema gráfico da possível morfologia das blendas da etapa 3



5.3.6. Avaliação das propriedades colorimétricas

Uma série de modificações colorimétricas são esperadas para as amostras com amido e proteína após processamento. Como pode-se observar na Figura 69, os valores de L* foram menores para as blendas com PSC, indicando uma coloração mais escura da

superfície das peças injetadas (Figura 70). Possivelmente isso ocorra devido ao escurecimento não enzimático associada à reação de Mailard, que ocorre quando um carboidrato interage com um aminoácido a elevada temperatura e dão origem a compostos de pigmentação escura (NOOSHKAM; VARIDI; BASHASH, 2019). Essas novas ligações formadas contribuem para a formação de reticulações e melhoram as propriedades mecânicas, como observado por Su e colegas (2010a).

Figura 69 – Análise colorimétrica das blends binárias TPS/PP (90/10) e ternárias TPS/PSC/PP (70/20/10)

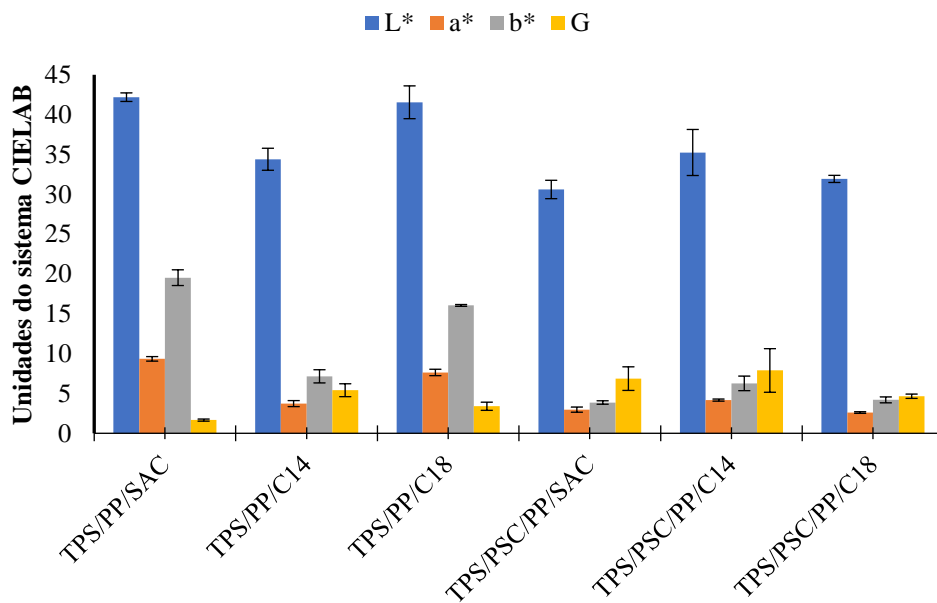
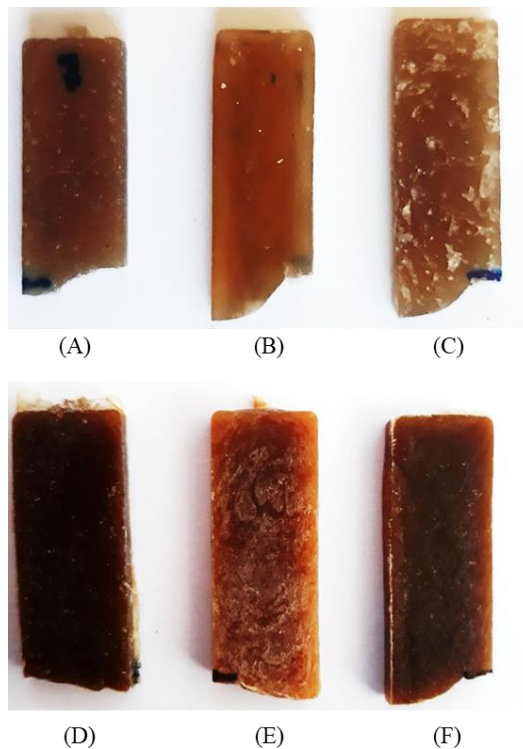


Figura 70 – Imagens dos corpos de prova após ensaio de impacto das blendas binárias (superior) TPS/PP (90/10): (A) SAC, (B) C14 e (C) C1; e blendas ternárias (inferior) TPS/PSC/PP (70/20/10): (D) SAC, (E) C14 e (F) C18.



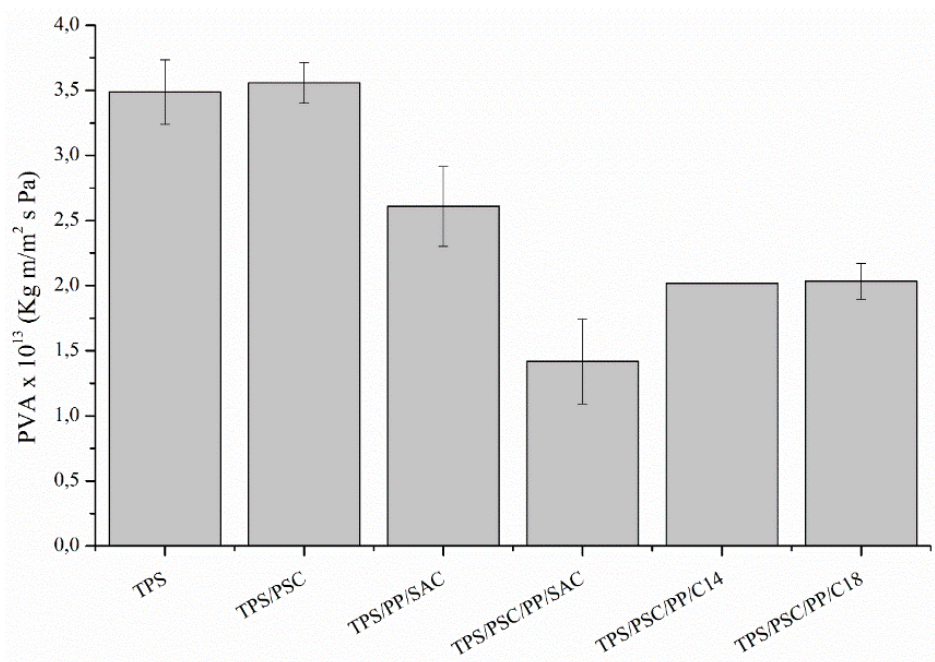
As blendas sem PSC apresentaram valores de a^* e b^* maiores do que as amostras com proteína indicando predominância da coloração amarela e vermelha nessas amostras. Na literatura não foi encontrado avaliação de parâmetros de cor em amostras de blendas com proteína obtidas por injeção, o mais comum são análises em filmes obtidos por *casting* ou compressão. Geralmente, os valores de L^* são mais altos e as amostras em filme são translúcidas, como reportado por Azevedo e colegas (2017) e por (Ciannamea, Stefani e Ruseckaite (2014)). Por outro lado, o parâmetro brilho das blendas TPS/PSC/PP foi ligeiramente maior do que as amostras TPS/PP.

5.3.7. Avaliação das propriedades de permeabilidade ao vapor d'água

A permeabilidade ao vapor d'água (PVA) para amostras em formato de filme é mostrada na Figura 71. A PVA indica a quantidade de água que permeia por unidade de área e tempo através do filme e variou entre 3,55 e $1,42 \times 10^{-13}$ (Kg m/m² s Pa). Esses valores são comparáveis aos reportados em outros estudos com proteína, como em filmes

de gelatina, PVA: $1,20 - 2,0 \times 10^{-13}$ (kg m/m² s Pa) (JONGJAREONRAK et al., 2008) e de proteína de soja, PVA: $1,60 - 6,31 \times 10^{-13}$ (kg m/m² s Pa) (CIANNAMEA; STEFANI; RUSECKAITE, 2014).

Figura 71 – Permeabilidade ao vapor de água das pré-misturas e das blendas da Etapa 3



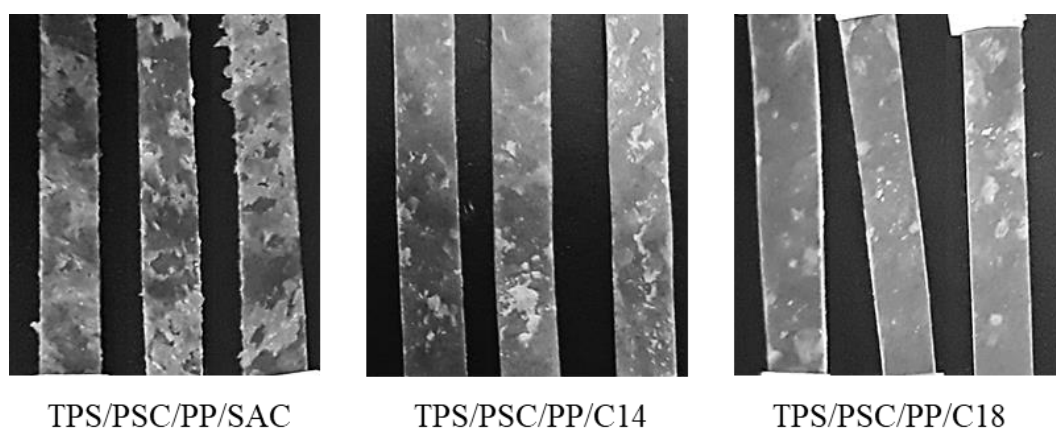
Primeiramente, nota-se que os filmes de pré-mistura TPS e TPS/PSC obtiveram valores semelhantes de PVA. Esse resultado não era esperado, uma vez que, na literatura (AZEVEDO et al., 2017; CHINMA; ARIAHU; ABU, 2012), filmes de amido e com proteína apresentaram menores valores de PVA do que filmes 100 % de amido. A diminuição da permeabilidade está associada a (i) formação da reticulação que leva a diminuição de espaços vazios na rede do filme; e a (ii) interação entre o amido e a proteína reduz a presença de grupos polares disponíveis para associação com moléculas de água.

A blenda TPS/PP/SAC apresentou redução de PVA devido a incorporação do PP que, por ser hidrofóbico, contribui para a diminuição da permeabilidade. Já as blendas TPS/PSC/PP/ apresentaram valores de PVA menores do que a blenda TPS/PP/SAC. Esses resultados demonstram que provavelmente as condições de processamento para a obtenção do filme da pré-mistura TPS/PSC (câmara de mistura a 70 °C e a compressão térmica a 120 °C) não foram suficientes para que houvesse a reticulação da proteína, o que corrobora com os resultados de torque. Contudo, a mistura do TPS/PSC com o PP

em câmara de mistura a 165 °C foi capaz de provocar a reticulação da proteína, influenciando a PVA.

A baixa PVA da amostra TPS/PSC/PP/SAC pode ter ocorrido pela má formação do filme durante a compressão térmica. Como mostra a Figura 72, quando não foi utilizado ácido, a fase TPS/PSC não se misturou corretamente ao PP, formando uma estrutura de bicamada, onde era possível observar duas camadas distintas. Logo, por esse motivo, provavelmente a camada de PP formada foi responsável pela baixa permeabilidade. Por outro lado, também é possível notar que a blenda ternária TPS/PSC/PP/C18 deu origem a filmes com maior homogeneidade.

Figura 72 – Imagens dos corpos de prova em formato de filme



TPS/PSC/PP/SAC

TPS/PSC/PP/C14

TPS/PSC/PP/C18

5.3.8. Avaliação das propriedades de resistência à tração

Os resultados de resistência à tração dos filmes confeccionados por compressão encontram-se na Tabela 16. No geral, as blendas ternárias (TPS/PSC/PP) apresentaram propriedades mecânicas inferiores do que seu componente puro (TPS/PSC), mas entre os ácidos, as blendas com C18 obtiveram menor módulo e maior deformação na ruptura, o que indica um possível efeito plastificante desse ácido. Como mostrado na Figura 72, os filmes apresentaram irregularidades, baixa compatibilidade e má formação. Isso sugere que a integração entre o amido e a proteína, durante a moldagem por compressão, foi dificultada pela prévia reticulação da proteína (que provavelmente tenha ocorrido na etapa de mistura com o PP a 165 °C, como discutido anteriormente). Contudo, para as peças injetadas, a espessura dos corpos-de-prova e/ou as condições de injeção

(temperatura e cisalhamento) permite com que a proteína interaja com o amido, agindo como um tenacificante e melhorando a resistência ao impacto. Enquanto que em formato de filme, a espessura não é suficiente para que a rede tridimensional formada pela proteína consiga suportar as forças de tração. Para uma melhor avaliação das propriedades do filme, o mais indicado seria a obtenção dos filmes por extrusão direta, por exemplo.

Tabela 16 – Propriedades de resistência à tração para as pré-misturas e as blendas ternárias

AMOSTRA	Módulo elástico (MPa)	Resistência à tração na ruptura (kN/m)	Deformação ruptura (%)
TPS	445,09 ± 67,47c	0,44 ± 0,06a	13,95 ± 1,37b
TPS/PSC	328,40 ± 32,62b	0,66 ± 0,09c	25,05 ± 3,63c
TPS/PSC/PP/SAC	284,64 ± 25,71b	0,49 ± 0,06ab	8,35 ± 1,29a
TPS/PSC/PP/C14	288,99 ± 37,60b	0,42 ± 0,03a	7,74 ± 0,83a
TPS/PSC/PP/C18	241,56 ± 35,01a	0,56 ± 0,09b	12,39 ± 1,77b

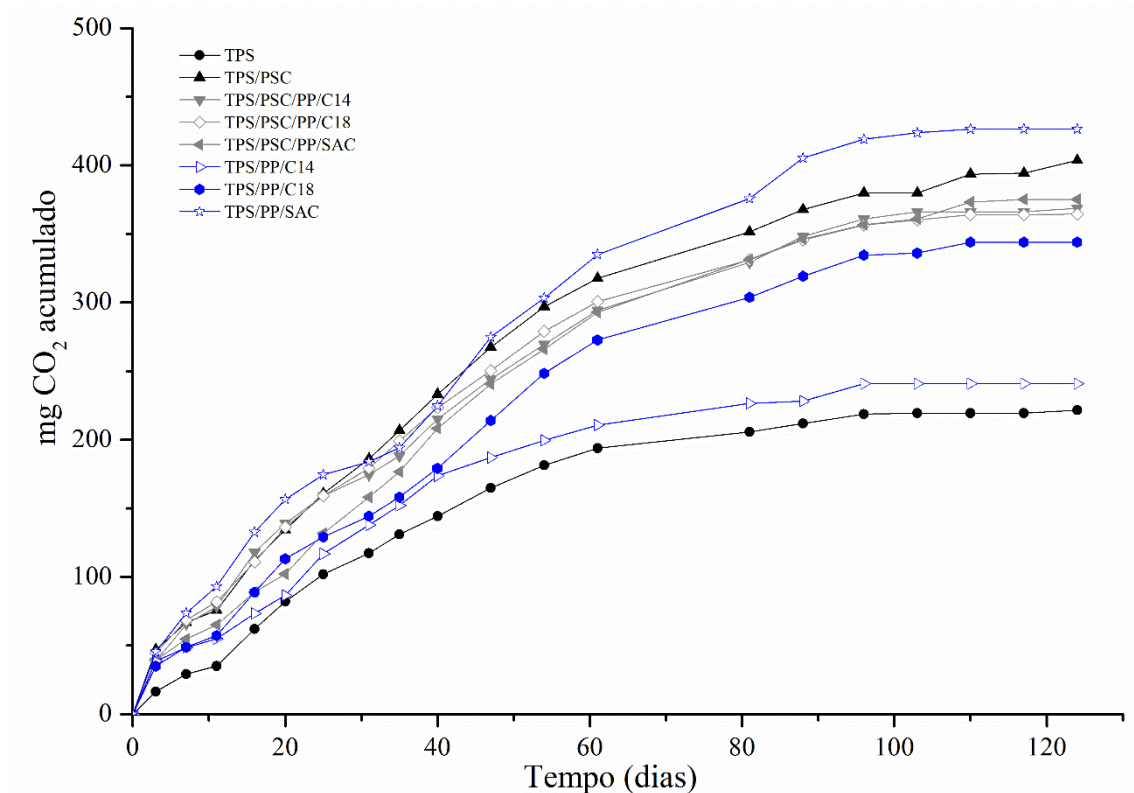
* Valores na mesma coluna contendo o mesmo sobrescrito não são significativamente diferentes entre si (teste de Fisher, $p < 0,05$)

Por outro lado, a amostra TPS apresentou maior módulo elástico e menor deformação na ruptura quando comparada a amostra TPS/PSC. Esse comportamento não era esperado, uma vez que a presença de reticulação leva a uma diminuição da capacidade de movimentação das cadeias, aumentando a rigidez e diminuindo a flexibilidade, como observado por (AZEVEDO et al., 2017; FERREIRA et al., 2009). Contudo, esse resultado corrobora com a hipótese de que as condições usadas na compreensão térmica não foram suficientes para que houvesse a reticulação da proteína e que o aumento da umidade da mistura TPS/PSC teve efeito como plastificante, levando a diminuição do módulo e aumento da deformação na ruptura. Além disso, os autores Chinma, Ariahu e Abu (2012) levantaram a hipótese de que a substituição parcial do amido leva a diminuição no teor de amilose refletindo numa redução da rigidez dos filmes.

5.3.9. Avaliação da biodegradação

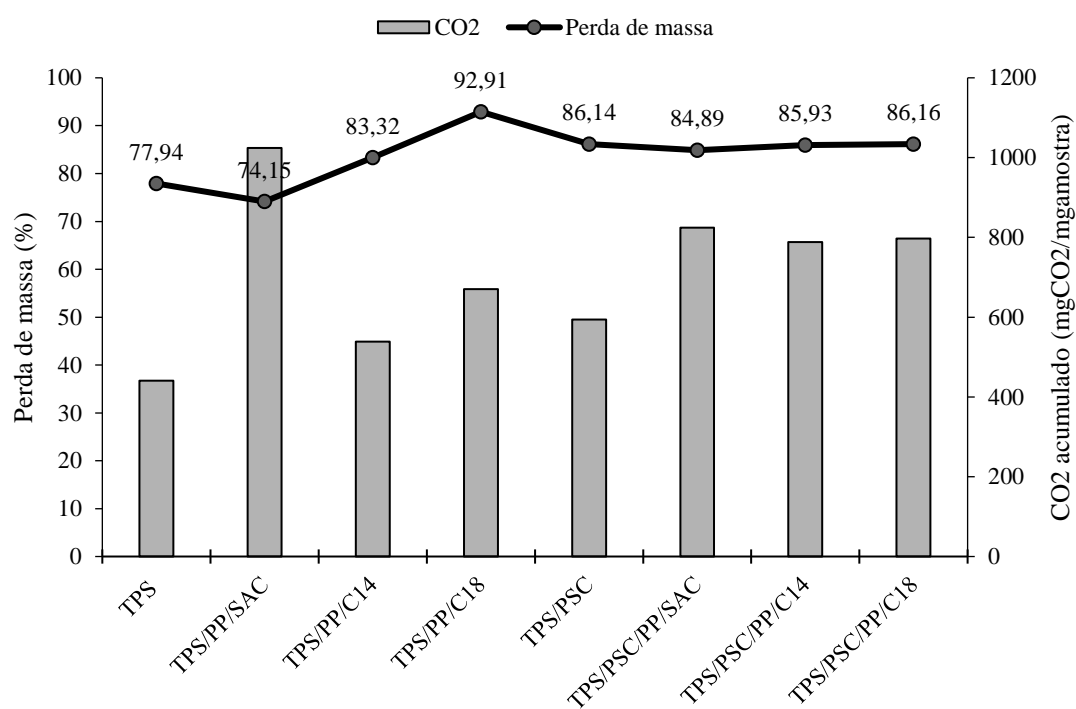
As amostras foram submetidas ao ensaio de biodegradação em compostagem e a geração de gás carbônico foi monitorada por 120 dias, os resultados obtidos nesse ensaio encontram-se na Figura 73. Além disso, conforme a norma ASMT D6400, a desintegração foi medida após 84 dias (12 semanas).

Figura 73 – Geração de CO₂ acumulado pelas amostras em função do tempo de ensaio em compostagem



Para efeitos de discussão, um gráfico combinado da perda de massa e do gás carbônico acumulado após 84 dias é apresentado (Figura 74). Contudo, os valores de gás carbônico apresentados estão em função da quantidade (em mg) de amostra desintegrada, uma vez que as massas iniciais das amostras não eram exatamente as mesmas. Os efeitos dos agentes bióticos nas amostras de PP (controle negativo) não foram observados, ou seja, toda a massa inicial da amostra ficou retida na peneira de 2 mm, logo considerou-se 0 % de perda de massa e esse resultado não foi incluído no gráfico.

Figura 74 - Perda de massa e gás carbônico acumulado após 84 dias



As amostras das pré-misturas TPS e TPS/PSC (controle positivo) apresentaram perda de massa de 77,94 e 86,14 %, respectivamente. Isso indica que a adição da proteína promoveu uma maior perda de massa e, conseqüentemente, uma maior produção de CO₂ uma vez que 440 mgCO₂/mg_{amostra} foram gerados pela amostra TPS e 593 mgCO₂/mg_{amostra} pela amostra TPS/PSC. A inserção de proteína de soja pode ter ajudado no equilíbrio C/N, o qual desempenha um papel fundamental no processo de biodegradação dos materiais (MARIANI et al., 2009).

A análise dos resultados das amostras TPS e TPS/PP indicou que a adição do PP ocasionou uma menor perda de massa, provavelmente pelo menor teor de material biodegradável, já que 10 % era de PP. Contudo, houve uma maior produção de CO₂, o que não era esperado. Esse fato pode se justificar pela maior quantidade de processamentos que a amostra com PP sofreu, aumentando assim a degradação do amido, originando cadeias menores, mais fáceis de serem metabolizadas pelos microrganismos, gerando assim maior quantidade de gás carbônico mesmo apresentando menor perda de massa. Além disso, uma maior fragmentação proporcionou uma maior área de contato facilitando a sua mineralização.

Esse resultado é muito interessante, pois reforça uma discussão sobre a definição de biodegradação que é confusa principalmente devido à sobreposição de definições

básicas. Para a Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM), o plástico biodegradável é "*um plástico degradável no qual a degradação resulta da ação de microorganismos que ocorrem naturalmente, como bactérias, fungos e algas*". Enquanto que um plástico compostável é "*um plástico que sofre degradação biológica durante a compostagem para produzir dióxido de carbono, água, compostos inorgânicos e biomassa a uma taxa consistente com outros materiais compostáveis conhecidos e não deixa resíduos visualmente distinguíveis ou tóxicos*". Uma boa referência para esclarecer todo o processo de biodegradação é a revisão de Lucas e colegas (2008), que descreve as quatro etapas para a degradação biológica final de um polímero: biodeterioração, biofragmentação, assimilação e mineralização. Logo, quando a fragmentação é a única análise para o estudo da biodegradação, pode levar a falsos positivos, uma vez que pode haver fragmentação sem a completa biodegradação (mineralização).

Por outro lado, a inserção de ácidos às blendas TPS/PP parece ter diminuído a biodegradação, uma vez que os valores de gás carbônico acumulado foram menores que as amostras sem ácido. Uma hipótese para isso é que com a inserção de ácido as condições de processamento não são tão extremas, uma vez que os ácidos agem como lubrificantes, diminuindo o cisalhamento e a temperatura da massa, durante o processamento em câmara de mistura. Entretanto, houve maior perda de massa para as amostras com ácido, como discutido anteriormente, a adição do ácido ao amido já gelatinizado proporciona um aumento de complexos amilose-lipídios cuja superfície externa é hidrofílica, o que pode ter facilitado a solubilização do amido à umidade presente no composto, aumentando assim a perda de massa.

A análise dos resultados das amostras TPS/PSC e TPS/PSC/PP, apresentou comportamento semelhante às blendas sem PSC, uma vez que houve maior geração de CO₂ mas menor perda de massa para a blenda sem PP. Enquanto que a adição de ácidos não influenciou nas propriedades de biodegradação das blendas ternárias, em concordância com a análise de molhabilidade onde esse grupo apresentou-se estatisticamente igual. Esse resultado é muito relevante no contexto de que polímeros naturais podem se tornar não degradáveis se reticulados ou misturados com aditivos não degradáveis (CINELLI et al., 2014; GONZÁLEZ; STRUMIA; ALVAREZ IGARZABAL, 2011). Por outro lado, os autores Li e Chen (2000) demonstraram que filmes reticulados de proteína de soro de leite apresentaram perda de massa durante o ensaio de biodegradação. Já os autores Guo e colegas (2015) mostraram que quanto maior

teor de proteína em blendas com PBAT, maior foi a erosão após o ensaio de biodegradação. Analogamente, no trabalho de Su e colegas (2010b) a biodegradação de blendas PVA/proteína de soja isolada dependeu do teor de proteína, uma vez que blendas 100% proteína isolada apresentaram maiores taxas de biodegradação.

Finalmente, o produto da biodegradação não pode ter impactos adversos na capacidade do composto de suportar o crescimento das plantas. Assim, o composto onde foi realizado o teste de biodegradação foi utilizado como substrato para o crescimento de sementes de manjericão grego (*Ocimum Basilicum*). Após 3 semanas, o comprimento das raízes e da planta foi medido (Figura 75), mas não foi possível fazer uma relação entre as medidas e as amostras, visto que diversos fatores influenciam o crescimento não foram padronizados, como distância entre a semente e a superfície, e as próprias características da semente. Apesar disso, todos os compostos foram capazes de suportar a germinação de sementes e com isso concluiu-se que não houve a presença de resíduos tóxicos, sendo então tanto a proteína concentrada de soja quanto os ácidos mirístico e esteárico, na proporção estudada, não eco-tóxicos.

Figura 75 – Sementes de manjericão grego (*Ocimum Basilicum*) germinadas utilizando solo após o ensaio de biodegradação da amostra TPS/PP (90/10)



5.4. Conclusão parcial

Na 3ª Etapa avaliou-se a incorporação de ácidos carboxílicos em blenda binária com alto teor de amido termoplástico (90 %) e polipropileno (10%), TPS/PP, e em blenda ternária composta de amido termoplástico (70 %), proteína de soja concentrada (PSC) (20 %) e polipropileno (10 %), TPS/PSC/PP. Os resultados de torque e de índice de fluidez apontaram que as condições de processamento da pré-mistura, amido termoplástico e proteína de soja concentrada (TPS/PSC), 70 °C por 20 min, não foram suficientes para que houvesse reticulação da proteína. Os resultados de resistência à tração e permeabilidade ao vapor d'água corroboraram com essa hipótese. Por outro lado, as condições de processamento durante a mistura com o PP (165 °C por 7 min) se mostraram suficientes para a formação da reticulação, como observado pelo aumento da energia mecânica específica, diminuição do índice de fluidez, aumento da resistência ao impacto e diminuição da absorção de umidade para as blendas TPS/PSC/PP. As blendas TPS/PSC/PP com ácido mirístico (C14) apresentaram os maiores valores de resistência ao impacto, indicando que esse ácido apresentou melhor desempenho como agente compatibilizante que o ácido esteárico (C18). Os resultados de impacto mostraram que na proporção de 90/10 TPS/PP, a adição de ácido (3 %) não mostrou efeito como compatibilizante. Através da análise da morfologia da superfície de fratura das blendas pode-se notar que tanto o amido quanto a proteína foram capazes de formar uma matriz contínua, mas esse comportamento foi influenciado pela presença do ácido. A biodegradação das blendas com PSC foi favorecida tendo no geral uma maior perda de massa e maior geração de gás carbônico. O resíduo da biodegradação de todas as formulações testadas não apresentou impacto negativamente na germinação das sementes, indicando os compostos utilizados não apresentam ecotoxicidade.

6. CONCLUSÃO FINAL

Neste trabalho blendas de amido plastificado (TPS) e polipropileno (PP), em diferentes proporções, foram estudadas. Ácidos orgânicos (ácido mirístico, C14, e ácido esteárico, C18) foram utilizados como agentes compatibilizantes sustentáveis. O efeito dos ácidos também foi investigado no contexto de blendas ternárias com proteínas de soja.

- Tanto o *grade* do PP quanto o tipo e teor de ácido influenciaram as propriedades das blendas PP/TPS (70/30). Para cada polipropileno utilizado, houve um ácido preferencial, sendo o ácido mirístico (C14) o preferencial para as blendas com polipropileno de alto índice de fluidez (PP-AIF), e o ácido esteárico (C18) para as blendas polipropileno de baixo índice de fluidez (PP-BIF). O teor ótimo ficou entre 3 % e 6,5 % de acordo com os valores de resistência à tração e ao impacto, respectivamente. Em maiores teores (10 %), os ácidos parecem agir também como plastificantes.
- Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que a adição dos ácidos levou a melhorias na interfase entre os dois componentes, mas também se observou um efeito migratório (exsudação) significativo do ácido, o qual foi diferente entre os *grades* de PP testados e aumentou com o teor de ácido.
- Sendo assim, o teor de 3 % foi escolhido como o ótimo para blendas de PP/TPS (70/30).
- O *grade* do PP influenciou a perda de massa das amostras quando submetidas ao ensaio de compostagem em solo simulado, no qual blendas com PP de alto índice de fluidez apresentaram maior perda de massa.
- Os resultados após 1, 3 e 6 ciclos de reprocessamentos por injeção mostraram que o PP parece ter sido mais afetado pelo reprocessamento do que o amido. Provavelmente os aditivos de proteção do PP virgem foram consumidos logo no início do reprocessamento.
- Entre as blendas PP/TPS (70/30), os ciclos de reprocessamento influenciaram o surgimento de grupamentos que auxiliaram na compatibilização das blendas. Não houve indícios que o agente compatibilizante tenha influenciado as propriedades mecânicas entre os ciclos, entretanto a sua incorporação influenciou na polaridade superficial e na estabilidade térmica.
- Em blendas com maior teor de amido, TPS/PP (70/30), os resultados sugeriram que os ácidos orgânicos agem de maneira diferente de acordo com a fonte de amido,

onde as blendas de mandioca com o ácido mirístico apresentaram os melhores resultados.

- A plastificação foi potencializada pela presença de ácidos devido a formação de complexos de amilose-lípido.

- A partir de imagens MEV, diferentes morfologias puderam ser vistas, onde blendas não compatibilizadas mostraram uma morfologia co-contínua e fraca adesão interfacial. Enquanto as blendas com ácido mostraram uma morfologia de gotículas com melhor dispersão de grânulos, mas não houve gelatinização do amido.

- A análise das constantes de Peleg na absorção de umidade indicou que a taxa de absorção de umidade foi menor após a adição de ácido para o amido de milho e batata, e a capacidade máxima de absorção de todas as blendas foi reduzida pela incorporação do ácido.

- Em blendas com alto teor de amido, TPS/PP (90/10), a adição de ácido (3 %) não mostrou efeito como compatibilizante.

- Em blenda composta de amido termoplástico (70 %), proteína de soja concentrada (PSC) (20 %) e polipropileno (10 %), TPS/PSC/PP, os resultados de impacto sugerem que apenas com a inserção do ácido foi possível observar um efeito tenacificante pela adição da proteína de soja.

- As blendas TPS/PSC/PP com ácido mirístico (C14) apresentaram os maiores valores de resistência ao impacto, indicando que esse ácido apresentou melhor desempenho como agente compatibilizante que o ácido esteárico (C18).

- Os resultados apontaram que as condições de processamento influenciaram a reticulação da PSC, onde temperaturas altas (165 °C) foram necessárias para que houvesse reticulação.

- Através da análise da morfologia da superfície de fratura das blendas pode-se notar que tanto o amido quanto a proteína foram capazes de formar uma matriz contínua, mas esse comportamento foi influenciado pela presença do ácido.

- A biodegradação das blendas com PSC foi favorecida tendo no geral uma maior perda de massa e maior geração de gás carbônico. O resíduo da biodegradação de todas as formulações testadas não apresentou impacto negativamente na germinação das sementes, indicando os compostos utilizados não apresentam ecotoxicidade.

Assim, neste trabalho foi demonstrado que os ácidos orgânicos possuem propriedades compatibilizantes, plastificantes e lubrificantes no contexto de blendas de

PP/Amido. Foi possível produzir blendas com alto teor de amido e proteína, com mínimo teor de PP e com bom desempenho mecânico. As blendas binárias e ternárias mostraram ser biodegradáveis, sendo promissoras para o uso em embalagens sustentáveis.

7. REFERÊNCIAS

ABBAS-ABADI, M. S.; HAGHIGHI, M. N.; YEGANEH, H. Effect of the melt flow index and melt flow rate on the thermal degradation kinetics of commercial polyolefins. **Journal of Applied Polymer Science**, 2012.

ABDUL WAHAB, M. K.; ISMAIL, H.; OTHMAN, N. Compatibilization Effects of PE-g-MA on Mechanical, Thermal and Swelling Properties of High Density Polyethylene/Natural Rubber/Thermoplastic Tapioca Starch Blends. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, 2012.

ALI, H. E.; ABDEL GHAFAR, A. M. Preparation and Effect of Gamma Radiation on The Properties and Biodegradability of Poly(Styrene/Starch) Blends. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 130, p. 411–420, jan. 2017.

ALIDADI-SHAMSABADI, M. et al. Preparation and characterization of low-density polyethylene/thermoplastic starch composites reinforced by cellulose nanofibers. **Polymer Composites**, v. 36, n. 12, p. 2309–2316, 5 dez. 2015.

AMER, Z. J. A.; SAEED, A. Q. SOIL BURIAL DEGRADATION OF POLYPROPYLENE/ STARCH BLEND. **International Journal of Technical Research and Applications**, v. 3, n. 1, p. 2320–8163, 2015.

ARUTHELVI, J. et al. **Biodegradation of polyethylene and polypropylene** *Indian Journal of Biotechnology*, 2008.

AVARO, M. R. A. et al. Two Alternative Methods to Predict Amylose Content of Rice Grain by Using Tristimulus CIE Lab Values and Developing a Specific Color Board of Starch-iodine Complex Solution. **Plant Production Science**, v. 14, n. 2, p. 164–168, 3 jan. 2011.

AZEVEDO, V. M. et al. Effect of replacement of corn starch by whey protein isolate in biodegradable film blends obtained by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, 2017.

BAHLOULI, N. et al. Recycling effects on the rheological and thermomechanical properties of polypropylene-based composites. **Materials and Design**, v. 33, n. 1, p. 451–458, jan. 2012.

BARRERA, M. A. et al. Melt flow index on high molecular weight polyethylene: A comparative study of experiments and simulation. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 174, p. 171–177, 2006.

BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 348–356, maio 2017.

BEG, M. D. H. et al. Preparation and Characterization of Low-Density Polyethylene/Thermoplastic Starch Composites. **Advances in Polymer Technology**, v. 35, n. 1, p. 2309–2316, 5 mar. 2016.

BELHASSEN, R. et al. Preparation and properties of starch-based Biopolymers modified with difunctional isocyanates. **BioResources**, 2011.

BELHASSEN, R. et al. Thermoplasticized starch modified by reactive blending with epoxidized soybean oil. **Industrial Crops and Products**, 2014.

BEMILLER, J. N.; WHISTLER, R. L. **Starch: Chemistry and Technology**. 3. ed. [s.l.] Academic, 2009.

BERCINI MARTINS, A.; CAMPOMANES SANTANA, R. M. Structure-properties correlation in PP/thermoplastic starch blends containing sustainable compatibilizer agent. **Materials Research Express**, 13 mar. 2019.

BERGEL, B. F.; DA LUZ, L. M.; SANTANA, R. M. C. Comparative study of the influence of chitosan as coating of thermoplastic starch foam from potato, cassava and corn starch. **Progress in Organic Coatings**, v. 106, p. 27–32, maio 2017.

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

BOUSMINA, M.; AIT-KADI, A.; FAISANT, J. B. Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data. **Journal of Rheology**, v. 43, n. 2, p. 415–433, mar. 1999.

BRUYNINCKX, K. et al. The effect of cross-linking additives on the structure and properties of glassy wheat gluten material. **Industrial Crops and Products**, 2016.

BURDOCK, G. A.; CARABIN, I. G. **Safety assessment of myristic acid as a food ingredient** **Food and Chemical Toxicology**, 2007.

CARLSTEDT, J. et al. Understanding starch gelatinization: The phase diagram approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 129, p. 62–69, set. 2015.

CARPINÉ, D. et al. Development and Characterization of Soy Protein Isolate Emulsion-Based Edible Films with Added Coconut Oil for Olive Oil Packaging: Barrier, Mechanical, and Thermal Properties. **Food and Bioprocess Technology**, 2015.

CARVALHO, A. J. F. et al. Size exclusion chromatography characterization of thermoplastic starch composites 1. Influence of plasticizer and fibre content. **Polymer Degradation and Stability**, v. 79, n. 1, p. 133–138, jan. 2003.

CASTAÑO, J. et al. Morphological and structural changes of starch during processing by melt blending. **Starch/Staerke**, 2017.

CERCLÉ, C.; SARAZIN, P.; FAVIS, B. D. High performance polyethylene/thermoplastic starch blends through controlled emulsification phenomena. **Carbohydrate Polymers**, 2013.

CHABRAT, E. et al. Influence of citric acid and water on thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blends. I: Thermal, mechanical and morphological properties. **Industrial Crops and Products**, 2012.

CHANG, F.; HE, X.; HUANG, Q. Effect of lauric acid on the V-amylose complex distribution and properties of swelled normal cornstarch granules. **Journal of Cereal Science**, v. 58, n. 1, p. 89–95, jul. 2013.

CHEN, L. et al. Thermoplastic films from wheat proteins. **Industrial Crops and Products**, 2012.

CHEN, X. et al. Effect of different compatibilizers on the mechanical and thermal properties of starch/polypropylene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, 2016.

CHEN, X. et al. Investigation of glycerol concentration on corn starch morphologies and gelatinization behaviours during heat treatment. **Carbohydrate Polymers**, 2017.

CHIELLINI, E.; CORTI, A.; SWIFT, G. Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes. **Polymer Degradation and Stability**, 2003.

CHINMA, C. E.; ARIAHU, C. C.; ABU, J. O. Development and characterization of cassava starch and soy protein concentrate based edible films. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, n. 2, p. 383–389, fev. 2012.

CHINMA, C. E.; ARIAHU, C. C.; ABU, J. O. Shelf Life Extension of Toasted Groundnuts through the Application of Cassava Starch and Soy Protein-Based Edible Coating. **Nigerian Food Journal**, v. 32, n. 1, p. 133–138, 2014.

CHIVRAC, F. et al. How does water diffuse in starch/montmorillonite nanobiocomposite materials? **Carbohydrate Polymers**, 2010.

CHUNG, Y. L. et al. Preparation and properties of biodegradable starch-clay nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, 2010.

CIANNAMEA, E. M. et al. Soybean protein films. Characterization and potential as novel delivery devices of *Duddingtonia flagrans* chlamyospores. **Biological Control**, v. 66, n. 2, p. 92–101, 2013.

CIANNAMEA, E. M. et al. Long-term stability of compression-molded soybean protein concentrate films stored under specific conditions. **Food Chemistry**, v. 243, p. 448–452, mar. 2018.

CIANNAMEA, E. M.; STEFANI, P. M.; RUSECKAITE, R. A. Physical and mechanical properties of compression molded and solution casting soybean protein concentrate based films. **Food Hydrocolloids**, 2014.

CINELLI, P. et al. Whey protein layer applied on biodegradable packaging film

to improve barrier properties while maintaining biodegradability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 108, p. 151–157, 2014.

COLTELLI, M. B. et al. State of the art in the development and properties of protein-based films and coatings and their applicability to cellulose based products: An extensive review. **Coatings**, v. 6, n. 1, p. 1–59, 2016.

CÓRDOBA, A. et al. The plasticizing effect of alginate on the thermoplastic starch/glycerin blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 3, p. 409–416, 1 ago. 2008.

DA COSTA, H. M.; RAMOS, V. D.; DE OLIVEIRA, M. G. Degradation of polypropylene (PP) during multiple extrusions: Thermal analysis, mechanical properties and analysis of variance. **Polymer Testing**, v. 26, n. 5, p. 676–684, 2007.

DA RÓZ, A. L. et al. Thermoplastic starch modified during melt processing with organic acids: The effect of molar mass on thermal and mechanical properties. **Industrial Crops and Products**, 2011.

DAI, L.; ZHANG, J.; CHENG, F. Effects of starches from different botanical sources and modification methods on physicochemical properties of starch-based edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 897–905, 1 jul. 2019.

DE PAOLI, M. A. **Estabilização e Degradação de Polímeros**. [s.l: s.n.].

DEBET, M. R.; GIDLEY, M. J. Why do gelatinized starch granules not dissolve completely? Roles for amylose, protein, and lipid in granule “ghost” integrity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 12, p. 4752–4760, 2007.

DONOVAN, J. W. Phase transitions of the starch–water system. **Biopolymers**, v. 18, n. 2, p. 263–275, 1979.

DU, J. et al. Dual-responsive triple-shape memory polyolefin elastomer/stearic acid composite. **Polymer (United Kingdom)**, 2017.

EXARHOPOULOS, S.; RAPHAELIDES, S. N. Morphological and structural studies of thermally treated starch-fatty acid systems. **Journal of Cereal Science**, v. 55, n. 2, p. 139–152, 2012.

FELIX, M. et al. Influence of sorbitol on mechanical and physico-chemical properties of soy protein-based bioplastics processed by injection molding. **Polimeros**, v. 26, n. 4, p. 277–281, 1 out. 2016.

FERG, E. E.; BOLO, L. L. A correlation between the variable melt flow index and the molecular mass distribution of virgin and recycled polypropylene used in the manufacturing of battery cases. **Polymer Testing**, 2013.

FERREIRA, C. O. et al. Characterization of chitosan-whey protein films at acid pH. **Food Research International**, v. 42, n. 7, p. 807–813, 2009.

FERREIRA, W. H. et al. Effect of organoclay on blends of individually plasticized thermoplastic starch and polypropylene. **Industrial Crops and Products**, 2014.

GAHLEITNER, M. Melt rheology of polyolefins. **Progress in Polymer Science**, v. 26, n. 6, p. 895–944, ago. 2001.

GALDEANO, M. C. et al. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. **Materials Science and Engineering C**, 2009.

GÁSPÁR, M. et al. Reducing water absorption in compostable starch-based plastics. **Polymer Degradation and Stability**, 2005.

GONZÁLEZ, A.; STRUMIA, M. C.; ALVAREZ IGARZABAL, C. I. Cross-linked soy protein as material for biodegradable films: Synthesis, characterization and biodegradation. **Journal of Food Engineering**, v. 106, n. 4, p. 331–338, 2011.

GUERRERO, A. et al. Development of soy protein-based matrices containing zinc as micronutrient for horticulture. **Industrial Crops and Products**, 2018.

GUO, G. et al. Structure and property of biodegradable soy protein isolate/PBAT blends. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 731–736, 2015.

GUTIÉRREZ, T. J.; ALVAREZ, V. A. Properties of native and oxidized corn starch/polystyrene blends under conditions of reactive extrusion using zinc octanoate as a catalyst. **Reactive and Functional Polymers**, v. 112, p. 33–44, mar. 2017.

GUZMÁN, M.; MURILLO, E. A. The properties of blends of maleic-anhydride-grafted polyethylene and thermoplastic starch using hyperbranched polyester polyol as a plasticizer. **Polymer Engineering and Science**, 2015.

HAMAD, K.; KASEEM, M.; DERI, F. Effect of recycling on rheological and mechanical properties of poly(lactic acid)/polystyrene polymer blend. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 9, p. 3013–3019, maio 2011.

HAMAD, K.; KASEEM, M.; DERI, F. **Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works** **Polymer Degradation and Stability**, dez. 2013.

HERNANDEZ-IZQUIERDO, V. M.; KROCHTA, J. M. Thermoplastic processing of proteins for film formation - A review. **Journal of Food Science**, v. 73, n. 2, p. 30–39, 2008.

HEYDARI, A.; ALEMZADEH, I.; VOSSOUGH, M. Functional properties of biodegradable corn starch nanocomposites for food packaging applications. **Materials and Design**, 2013.

HOOVER, R. et al. Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review. **Food Research International**, v. 43, n. 2, p. 399–413, mar. 2010.

HUANG, H. C.; CHANG, T. C.; JANE, J. Mechanical and physical properties of protein-starch based plastics produced by extrusion and injection molding. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, n. 9, p. 1101–1108, set. 1999.

HUBACKOVA, J. et al. Influence of various starch types on PCL/starch blends

anaerobic biodegradation. **Polymer Testing**, 2013.

HUNEAULT, M. A.; LI, H. Preparation and properties of extruded thermoplastic starch/polymer blends. **Journal of Applied Polymer Science**, 2012.

HUNTRAKUL, K. et al. Effects of pea protein on properties of cassava starch edible films produced by blown-film extrusion for oil packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 24, n. August 2019, p. 100480, 2020.

IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1215–1233, 2013.

JANTANASAKULWONG, K. et al. Reactive blending of thermoplastic starch and polyethylene-graft-maleic anhydride with chitosan as compatibilizer. **Carbohydrate Polymers**, 2016.

JONGJAREONRAK, A. et al. Antioxidative activity and properties of fish skin gelatin films incorporated with BHT and α -tocopherol. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 3, p. 449–458, 2008.

JULINOVÁ, M. et al. Lignin and starch as potential inductors for biodegradation of films based on poly(vinyl alcohol) and protein hydrolysate. **Polymer Degradation and Stability**, 2010.

K. ODUOLA, M. Effect of Starch on the Mechanical and Rheological Properties of Polypropylene. **American Journal of Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 1, 2015.

KAHAR, A. W. M.; ANN, L. J. **Preparation and Characterisation of Linear Low-Density Polyethylene / Thermoplastic Starch Blends Filled with Banana Fibre**. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. **Anais...**2017

KASEEM, M.; HAMAD, K.; DERI, F. Thermoplastic starch blends: A review of recent works. **Polymer Science Series A**, 2012a.

KASEEM, M.; HAMAD, K.; DERI, F. Rheological and mechanical properties of polypropylene/thermoplastic starch blend. **Polymer Bulletin**, 2012b.

KAUR, B. et al. Progress in starch modification in the last decade. **Food Hydrocolloids**, 2012.

KHANOONKON, N.; YOKSAN, R.; OGALE, A. A. Effect of stearic acid-grafted starch compatibilizer on properties of linear low density polyethylene/thermoplastic starch blown film. **Carbohydrate Polymers**, 2016a.

KHANOONKON, N.; YOKSAN, R.; OGALE, A. A. Morphological characteristics of stearic acid-grafted starch-compatibilized linear low density polyethylene/thermoplastic starch blown film. **European Polymer Journal**, 2016b.

KIMURA, A. et al. Comparison of physicochemical properties of 7S and 11S globulins from pea, fava bean, cowpea, and French bean with those of soybean-french bean 7S globulin exhibits excellent properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 21, p. 10273–10279, 12 nov. 2008.

KNITTER, M.; DOBRZYŃSKA-MIZERA, M. Mechanical properties of isotactic polypropylene modified with thermoplastic potato starch. **Mechanics of Composite Materials**, v. 51, n. 2, p. 245–252, 2015.

KOROL, J.; LENZA, J.; FORMELA, K. Manufacture and research of TPS/PE biocomposites properties. **Composites Part B: Engineering**, 2015.

KUMAR THAKUR, V. **Soy-based Bioplastics**. [s.l.] Smithers Rapra, 2017.

LAGARON, J. M.; LOPEZ-RUBIO, A. Nanotechnology for bioplastics: Opportunities, challenges and strategies. **Trends in Food Science and Technology**, 2011.

LAI, H.-M.; PADUA, G. W.; WEI, L. S. Properties and Microstructure of Zein Sheets Plasticized with Palmitic and Stearic Acids. **Cereal Chemistry Journal**, v. 74, n. 1, p. 83–90, jan. 1997.

LAI, L. S.; KOKINI, J. L. **Physicochemical Changes and Rheological Properties of Starch during Extrusion (A Review)** *Biotechnology Progress*, 1991.

LANDIM, A. P. M. et al. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros**, 2016.

LI, J.; CHEN, H. Biodegradation of whey protein-based edible films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 8, n. 3, p. 135–143, 2000.

LI, J. Y.; YEH, A. I.; FAN, K. L. Gelation characteristics and morphology of corn starch/soy protein concentrate composites during heating. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 4, p. 1240–1247, 2007.

LI, M. et al. Extrusion processing and characterization of edible starch films with different amylose contents. **Journal of Food Engineering**, 2011.

LODHA, P.; NETRAVALI, A. N. Thermal and mechanical properties of environment-friendly “green” plastics from stearic acid modified-soy protein isolate. **Industrial Crops and Products**, v. 21, n. 1, p. 49–64, 2005.

LUCAS, N. et al. **Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques - A review** *Chemosphere*, 2008.

LUCHESE, C. L. et al. Impact of the starch source on the physicochemical properties and biodegradability of different starch-based films. **Journal of Applied Polymer Science**, 2018.

MAHDIEH, Z. et al. Thermoplastic starch/ethylene vinyl alcohol/forsterite nanocomposite as a candidate material for bone tissue engineering. **Materials Science and Engineering C**, v. 69, p. 301–310, 2016.

MAPHALLA, T. G.; EMMAMBUX, M. N. Functionality of maize, wheat, teff and cassava starches with stearic acid and xanthan gum. **Carbohydrate Polymers**, 2015.

MARIANI, P. D. S. C. et al. Effect of soy protein isolate on the thermal, mechanical and morphological properties of poly (ϵ -caprolactone) and corn starch blends.

Polymer Testing, v. 28, n. 8, p. 824–829, 2009.

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

MARTINS, M. H.; DE PAOLI, M. A. Polypropylene compounding with post-consumer material: II. Reprocessing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 78, n. 3, p. 491–495, 2002.

MAURI, A. N.; AÑÓN, M. C. Effect of solution pH on solubility and some structural properties of soybean protein isolate films. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, n. 7, p. 1064–1072, 2006.

MAZEROLLES, T. et al. Development of co-continuous morphology in blends of thermoplastic starch and low-density polyethylene. **Carbohydrate Polymers**, v. 206, n. November 2018, p. 757–766, fev. 2019.

MIRANDA, V. R.; CARVALHO, A. J. F. Blendas compatíveis de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade compatibilizadas com ácido cítrico. **Polímeros**, 2011.

MISHRA, S.; RAI, T. Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches. **Food Hydrocolloids**, 2006.

MOHAMMADI NAFCHI, A.; CHENG, L. H.; KARIM, A. A. Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films. **Food Hydrocolloids**, 2011.

MOHAMMED, M. A. P. et al. Mechanical characterization and micromechanical modeling of bread dough. **Journal of Rheology**, v. 57, n. 1, p. 249–272, 2013.

MORÁN, J. I.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Preparation and Characterization of Three Different Derivatized Potato Starches. **Journal of Polymers and the Environment**, 2013.

NAKAMURA, E. M. et al. **Study and development of LDPE/starch partially biodegradable compounds**. Journal of Materials Processing Technology. **Anais...2005**

NASCIMENTO, U. A. DO; TIMÓTEO, G. A. V.; RABELLO, M. S. Efeito de Plastificantes à base de Poliisobutenos nas Propriedades Físicas e Mecânicas do Polipropilen. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 2, p. 257–261, 2013.

NGUYEN, D. M. et al. Effect of organoclay on morphology and properties of linear low density polyethylene and Vietnamese cassava starch biobased blend. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 163–170, 2016a.

NGUYEN, D. M. et al. Biodegradability of polymer film based on low density polyethylene and cassava starch. **International Biodeterioration and Biodegradation**, 2016b.

NIAOUNAKIS, M. Recycling of biopolymers – The patent perspective.

European Polymer Journal, v. 114, n. September 2018, p. 464–475, 1 maio 2019.

NING, W. et al. The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends. **Carbohydrate Polymers**, 2007.

NODA, T. et al. Determination of the phosphorus content in potato starch using an energy-dispersive X-ray fluorescence method. **Food Chemistry**, 2006.

NOOSHKAM, M.; VARIDI, M.; BASHASH, M. The Maillard reaction products as food-born antioxidant and antibrowning agents in model and real food systems. **Food Chemistry**, v. 275, n. May 2018, p. 644–660, 2019.

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**, 2012.

OLIVATO, J. B. et al. Mixture design applied for the study of the tartaric acid effect on starch/polyester films. **Carbohydrate Polymers**, 2013.

OLIVEIRA, C. F. P. **Obtenção e caracterização de amido termoplástico e de suas misturas com polipropileno**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2015.

OLIVEIRA, T. A. et al. Effect of reprocessing cycles on the degradation of PP/PBAT-thermoplastic starch blends. **Carbohydrate Polymers**, 2017.

ONER, B.; GOKKURT, T.; AYTAC, A. Studies on Compatibilization of Recycled Polyethylene/Thermoplastic Starch Blends by Using Different Compatibilizer. **Open Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 557–563, 24 ago. 2019.

OROZCO, V. H. et al. Preparation and characterization of poly(Lactic Acid)- G-maleic anhydride + starch blends. **Macromolecular Symposia**, v. 277, n. 1, p. 69–80, 2009.

PAETAU, I.; CHEN, C. Z.; JANE, J. L. Biodegradable Plastic Made from Soybean Products. 1. Effect of Preparation and Processing on Mechanical Properties and Water Absorption. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 33, n. 7, p. 1821–1827, 1994.

PANG, M.-M. M.; PUN, M.-Y. Y.; ISHAK, Z. A. M. Degradation studies during water absorption, aerobic biodegradation, and soil burial of biobased thermoplastic starch from agricultural waste/polypropylene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 6, p. 3656–3664, set. 2013a.

PANG, M.-M.; PUN, M.-Y.; ISHAK, Z. A. M. Natural weathering studies of biobased thermoplastic starch from agricultural waste/polypropylene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 6, p. 3237–3246, 15 set. 2013b.

PELEG, M. An Empirical Model for the Prediction. **Journal of Food Science**, v. 53, n. 4, p. 1216–1217, 1988.

PERES, A. M.; PIRES, R. R.; ORÉFICE, R. L. Evaluation of the effect of

reprocessing on the structure and properties of low density polyethylene/thermoplastic starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 210–215, 20 jan. 2016.

PÉREZ R, M. A.; RIVAS Q, B. L.; RODRÍGUEZ-LLAMAZARES, S. POLYPROPYLENE/STARCH BLENDS: STUDY OF THERMAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 58, n. 1, p. 1643–1646, mar. 2013.

POLETTI, M.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. Effect of natural oils on the thermal stability and degradation kinetics of recycled polypropylene wood flour composites. **Polymer Composites**, v. 35, n. 10, p. 1935–1942, 1 out. 2014.

POMMET, M. et al. Study of wheat gluten plasticization with fatty acids. **Polymer**, 2002.

POMMET, M. et al. Intrinsic influence of various plasticizers on functional properties and reactivity of wheat gluten thermoplastic materials. **Journal of Cereal Science**, 2005.

PRACHAYAWARAKORN, J.; POMDAGE, W. Effect of carrageenan on properties of biodegradable thermoplastic cassava starch/low-density polyethylene composites reinforced by cotton fibers. **Materials and Design**, 2014.

PRACHAYAWARAKORN, J.; SANGNITIDEJ, P.; BOONPASITH, P. Properties of thermoplastic rice starch composites reinforced by cotton fiber or low-density polyethylene. **Carbohydrate Polymers**, 2010.

PUSHPADASS, H. A.; BHANDARI, P.; HANNA, M. A. Effects of LDPE and glycerol contents and compounding on the microstructure and properties of starch composite films. **Carbohydrate Polymers**, 2010.

PUTSEYS, J. A.; LAMBERTS, L.; DELCOUR, J. A. **Amylose-inclusion complexes: Formation, identity and physico-chemical properties** **Journal of Cereal Science**, maio 2010.

RAEE, E.; AVID, A.; KAFFASHI, B. Effect of compatibilizer concentration on dynamic rheological behavior and morphology of thermoplastic starch/polypropylene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 48742, p. 1–8, 2019.

RAHMAT, A. R. et al. **Approaches to improve compatibility of starch filled polymer system: A review** **Materials Science and Engineering C**, 2009.

RAMANJANEYULU, B.; VENKATACHALAPATHI, N.; PRASANTHI, G. Testing and characterization of binary and ternary blends with poly (lactic acid), acrylonitrile-butadiene-styrene and tapioca cassava starch powder. **Materials Today: Proceedings**, n. xxxx, out. 2019.

RAPHAELIDES, S. N. et al. Effect of processing history on the physicochemical and structural characteristics of starch-fatty acid extrudates plasticized with glycerol. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p. 727–736, 10 jan. 2011.

RATNAYAKE, W. S.; JACKSON, D. S. Chapter 5 Starch Gelatinization.

Advances in Food and Nutrition Research, v. 55, n. 08, p. 221–268, 2008.

REN, J. et al. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, 2009.

ROCCA-SMITH, J. R. et al. Effect of lipid incorporation on functional properties of wheat gluten based edible films. **Journal of Cereal Science**, 2016.

ROSA, D. S. et al. Starch plasticized with glycerol from biodiesel and polypropylene blends: Mechanical and thermal properties. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 102, n. 1, p. 181–186, 2010.

ROSA, D. S.; GUEDES, C. G. F.; CARVALHO, C. L. Processing and thermal, mechanical and morphological characterization of post-consumer polyolefins/thermoplastic starch blends. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 2, p. 551–557, 2007.

ROY, S. B. et al. Polypropylene and potato starch biocomposites: Physicomechanical and thermal properties. **Journal of Applied Polymer Science**, 2011.

SABETZADEH, M.; BAGHERI, R.; MASOOMI, M. Effect of Corn Starch Content in Thermoplastic Starch/Low-Density Polyethylene Blends on Their Mechanical and Flow Properties. **J Appl Polym Sci**, v. 126, p. 63–69, 2012.

SABETZADEH, M.; BAGHERI, R.; MASOOMI, M. Study on ternary low density polyethylene/linear low density polyethylene/thermoplastic starch blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 119, p. 126–133, mar. 2015.

SABETZADEH, M.; BAGHERI, R.; MASOOMI, M. Effect of nanoclay on the properties of low density polyethylene/linear low density polyethylene/thermoplastic starch blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 141, p. 75–81, mar. 2016.

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

SAMPER-MADRIGAL, M. D. et al. The effect of sepiolite on the compatibilization of polyethylene–thermoplastic starch blends for environmentally friendly films. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 2, p. 863–872, jan. 2015.

SAMPER, M. D. et al. Interference of biodegradable plastics in the polypropylene recycling process. **Materials**, v. 11, n. 10, 2 out. 2018.

SCHMITT, H. et al. Studies on the effect of storage time and plasticizers on the structural variations in thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, 2015.

SESSINI, V. et al. Humidity-Activated Shape Memory Effects on Thermoplastic Starch/EVA Blends and Their Compatibilized Nanocomposites. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 218, n. 24, p. 1700388, dez. 2017.

SHAH, A. A. et al. **Biological degradation of plastics: A comprehensive**

review *Biotechnology Advances*, 2008.

SHANG, X. Y. et al. Influence of compatibilizer on morphology and dynamic rheological behavior of polyethylene-octene elastomer/starch blends. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 57, n. 4, p. 362–373, abr. 2008.

SHARIF, A. et al. Study on the structure and properties of nanocomposites based on high-density polyethylene/starch blends. **Journal of Polymer Research**, 2011.

SHI, R. et al. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. **Carbohydrate Polymers**, 2007.

SHIN, B. Y.; JANG, S. H.; KIM, B. S. Thermal, morphological, and mechanical properties of biobased and biodegradable blends of poly(lactic acid) and chemically modified thermoplastic starch. **Polymer Engineering & Science**, v. 51, n. 5, p. 826–834, maio 2011.

SHIRAI, M. A. et al. Influence of Carboxylic Acids on Poly(lactic acid)/Thermoplastic Starch Biodegradable Sheets Produced by Calendering–Extrusion. **Advances in Polymer Technology**, 2018.

SHUJUN, W.; JIUGAO, Y.; JINGLIN, Y. Preparation and characterization of compatible thermoplastic starch/polyethylene blends. **Polymer Degradation and Stability**, 2005.

SILVA, M. C. DA et al. Characterization of cassava starch processed in an internal mixer. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, 2013.

SILVA, M. C. et al. Processamento de amido de milho em câmara de mistura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 2, p. 303–310, jun. 2004.

SIMONETTA, M.; CARRA, S. General and theoretical aspects of the COOH and COOR groups. In: PATAI, S. (Ed.). . **Carboxylic Acids and Esters (1969)**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd., 1969. p. 1–52.

SOBHANA, S. S. L. et al. Layered double hydroxide interfaced stearic acid – Cellulose fibres: A new class of super-hydrophobic hybrid materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2017.

SOLIMAN, E. A. et al. Preparation and Characterization of Soy Protein Based Edible/Biodegradable Films. **American Journal of Food Technology**, v. 2, n. 6, p. 462–476, 1 jun. 2007.

SONG, X.; ZUO, G.; CHEN, F. Effect of essential oil and surfactant on the physical and antimicrobial properties of corn and wheat starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2018.

SOWBHAGYA, C. M.; BHATTACHARYA, K. R. Simplified Determination of Amylose in Milled Rice. **Starch - Stärke**, v. 31, n. 5, p. 159–163, 1979.

SPICKER, C. et al. The use of rheological behavior to monitor the processing and

service life properties of recycled polypropylene. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 19, p. 174–183, 1 mar. 2019.

ST-PIERRE, N. et al. Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends. **Polymer**, 1997.

SU, J. F. et al. Structure and properties of carboxymethyl cellulose/soy protein isolate blend edible films crosslinked by Maillard reactions. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 1, p. 145–153, 2010a.

SU, J. F. et al. Properties stability and biodegradation behaviors of soy protein isolate/poly (vinyl alcohol) blend films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 7, p. 1226–1237, 2010b.

TABASUM, S. et al. **A review on blending of corn starch with natural and synthetic polymers, and inorganic nanoparticles with mathematical modeling** *International Journal of Biological Macromolecules* Elsevier B.V., 1 fev. 2019.

TAGUET, A. et al. Toughening mechanisms in interfacially modified HDPE/thermoplastic starch blends. **Carbohydrate Polymers**, 2014.

TAGUET, A.; HUNEAULT, M. A.; FAVIS, B. D. Interface/morphology relationships in polymer blends with thermoplastic starch. **Polymer**, 2009.

TELEN, L. et al. Wheat gluten/LDPE based thermoplastic vulcanizates containing LDPE-g-MA as compatibilizer. **Industrial Crops and Products**, 2015.

THAKUR, R. et al. Amylose-lipid complex as a measure of variations in physical, mechanical and barrier attributes of rice starch- κ -carrageenan biodegradable edible film. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 14, p. 108–115, 1 dez. 2017.

THIPMANEE, R. et al. Enhancing distributive mixing of immiscible polyethylene/thermoplastic starch blend through zeolite ZSM-5 compounding sequence. **Carbohydrate Polymers**, 2015.

TIAN, H. et al. Intermolecular interactions and microstructure of glycerol-plasticized soy protein materials at molecular and nanometer levels. **Polymer Testing**, 2018a.

TIAN, H. et al. Fabrication, properties and applications of soy-protein-based materials: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 475–490, dez. 2018b.

VAN DER ZEE, M. Analytical Methods for Monitoring Biodegradation Processes of Environmentally Degradable Polymers. In: **Handbook of Biodegradable Polymers**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. p. 263–281.

VERBEEK, C. J. R.; VAN DEN BERG, L. E. Extrusion Processing and Properties of Protein-Based Thermoplastics. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 295, n. 1, p. 10–21, 18 jan. 2010.

VIEIRA, M. G. A. et al. **Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review** *European Polymer Journal*, 2011.

WANG, N. et al. Effect of citric acid and processing on the performance of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 1, p. 68–73, 2009.

WANG, S. S. et al. Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 14, n. 5, p. 568–585, 1 set. 2015.

WANG, X.; REDDY, C. K.; XU, B. A systematic comparative study on morphological, crystallinity, pasting, thermal and functional characteristics of starches resources utilized in China. **Food Chemistry**, 2018.

WOŹNIAK-BRASZAK, A. et al. Effect of Composition on the Molecular Dynamics of Biodegradable Isotactic Polypropylene/Thermoplastic Starch Blends. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 19, p. 16050–16059, 7 out. 2019.

XIE, F. et al. A new study of starch gelatinization under shear stress using dynamic mechanical analysis. **Carbohydrate Polymers**, 2008.

YE, Q. et al. Bio-based films with improved water resistance derived from soy protein isolate and stearic acid via bioconjugation. **Journal of Cleaner Production**, v. 214, p. 125–131, 20 mar. 2019.

YULIESTYAN, A. et al. Influence of polymer melting point and Melt Flow Index on the performance of ethylene-vinyl-acetate modified bitumen for reduced-temperature application. **Materials and Design**, 2016.

YUN, Y.-H.; NA, Y.-H.; YOON, S.-D. Mechanical Properties with the Functional Group of Additives for Starch/PVA Blend Film. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 14, n. 1, p. 71–78, jan. 2006.

ZENG, M. et al. Mechanical Properties of Thermo-moulded Biofilms in Relation to Proteins/Starch Interactions. **Food Biophysics**, v. 6, n. 1, p. 49–57, 14 mar. 2011.

ZHANG, Y. R. et al. Influence of oxidized starch on the properties of thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, 2013.

ANEXO 1

Tipo de matriz sintética	Teor de amido até 30%	Teor de amido entre 30 e 70%	Teor de amido maior que 70%	Agente compatibilizante	Tipo de amido	Referência
EVOH		x		Ausente	Milho	(MAHDIEH et al., 2016)
EVOH		x		Nanoargila	Ervilha	(SESSINI et al., 2017)
PE		x		Anidrido Maleico	Milho	(KOROL; LENZA; FORMELA, 2015)
PE	x			Argila	Mater-bi	(SAMPER-MADRIGAL et al., 2015)
PE			x	Anidrido Maleico	Mandioca	(GUZMÁN; MURILLO, 2015)
PE		x		Anidrido Maleico	Mandioca	(NGUYEN et al., 2016a)
PE		x		Anidrido Maleico	Mandioca	(NGUYEN et al., 2016b)
PE		x		Ausente	Mandioca	(PERES; PIRES; ORÉFICE, 2016)
PE	x			Anidrido Maleico	Milho	(ALIDADI-SHAMSABADI et al., 2015)
PE	x			Anidrido Maleico	Mandioca	(BEG et al., 2016)
PE		x		Anidrido Maleico	Batata e Milho	(MAZEROLLES et al., 2019)
PE	x			Anidrido Maleico	Milho	(SABETZADEH; BAGHERI; MASOOMI, 2016)
PE	x			Anidrido Maleico	Milho	(SABETZADEH; BAGHERI; MASOOMI, 2015)

PE	x			Ausente	Mandioca	(KAHAR; ANN, 2017)
PE		x		Ácido orgânico	Mandioca	(KHANOONK ON; YOKSAN; OGALE, 2016b)
PE		x		Ácido orgânico	Mandioca	(KHANOONK ON; YOKSAN; OGALE, 2016a)
PE			x	Quitosana	Mandioca	(JANTANAS AKULWONG et al., 2016)
PE	x			Nanoargila	Mandioca	(THIPMANEE et al., 2015)
PE		x		Anidrido Maleico	Não informado	(ONER; GOKKURT; AYTAC, 2019)
PP		x		Ausente	Mandioca	(K. ODUOLA, 2015)
PP	x			Anidrido Maleico	Milho	(RAEE; AVID; KAFFASHI, 2019)
PP			x	Ausente	Milho	(AMER; SAEED, 2015)
PP	x			Silano-basedo	Milho	(CHEN et al., 2016)
PP	x			Ausente	Mater-bi	(SAMPER et al., 2018)
PP		x		Ausente	Batata	(KNITTER; DOBRZYŃSK A-MIZERA, 2015)
PP		x		Ausente	Batata	(WOŹNIAK- BRASZAK et al., 2019)
PS		x		Ausente	Milho	(GUTIÉRREZ; ALVAREZ, 2017)
PS	x			Ausente	Milho	(ALI; ABDEL GHAFFAR, 2017)

ANEXO 2

