

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS –  
PPGTEM

WAGNER GUADAGNIN

AVALIAÇÃO DE COMPATIBILIDADE E PROPRIEDADES DE BARREIRA DO COPOLÍMERO DE  
ETILENO-ACETATO DE VINILA E AMIDO TERMOPLÁSTICO

Farroupilha  
2026

WAGNER GUADAGNIN

AVALIAÇÃO DE COMPATIBILIDADE E PROPRIEDADES DE BARREIRA DO COPOLÍMERO DE  
ETILENO-ACETATO DE VINILA E AMIDO TERMOPLÁSTICO

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Tecnologia e Engenharia de Materiais pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Edson Luiz Francisquetti

## CIP - Catalogação na publicação

Guadagnin, Wagner

Avaliação de compatibilidade e propriedades de barreira do copolímero de etileno-acetato de vinila e amido termoplástico / Wagner Guadagnin. -- 2026. 77 f.

Orientador: Edson Luiz Francisquetti.

Dissertação (Mestrado) -- Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, Campus Farroupilha, Mestrado Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais - PPGTEM, Farroupilha, BR-RS, 2026.

1. Sustentabilidade. 2. biodegradável. 3. filme plástico. 4. umidade. I. Francisquetti, Edson Luiz. II. Título.

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor do IFRS: Prof. Júlio Xandro Heck

Pró-reitora de Administração do IFRS: Tatiana Weber

Diretor do Campus Farroupilha - IFRS: Leandro Lumbieri Coordenadora

do PPGTEM: Prof<sup>a</sup>. Daniela Lupinacci Villanova

## **BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Edson Luiz Francisquetti**

Orientador

---

**Profa. Dra. Mara Zeni Andrade**

---

**Profa. Dra. Ana Maria Coulon Grisa**

---

**Prof. Dr. João Augusto Osório Brandão**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelas bênçãos sempre grandiosas em minha vida; esta conquista é mais uma de tantas que ainda virão.

À minha mãe, que entregou sua vida e abdicou de sua própria saúde para que eu pudesse estudar. Entre tantas batalhas, limpando banheiros, casas e dedicando-se ao trabalho como cabeleireira enquanto suas forças permitiram, ela foi o meu alicerce. Eu não teria vida suficiente para retribuir todo o seu sacrifício e amor.

À minha esposa, Adriana, que caminha ao meu lado há tantos anos com uma paciência e companheirismo admiráveis. Jamais disse "não", às minhas ideias, e nesta jornada não foi diferente. Seu apoio e amor demonstrados diariamente são o que me sustentam.

Ao professor Edson Luiz Francisquetti, por ter aceitado o desafio da orientação. Foi muito mais que um orientador; foi um mentor presente, a quem serei grato por toda a vida.

À professora Mara, que tanto me auxiliou com orientações em artigos, formulações e discussões técnicas, sempre acompanhadas de um café generoso (com açúcar).

À professora Ana Maria, pela valiosa contribuição na banca de qualificação e pelo auxílio fundamental na elaboração dos artigos.

Ao Prof. João Augusto Osório Brandão, profissional de excelência que não mediu esforços para viabilizar experimentos. Agradeço pela parceria nas viagens para congressos e pela prontidão constante. Desejo-lhe muito sucesso.

Ao Lucas Miguel Hallmann, um amigo cuja importância é impossível quantificar ou qualificar. O melhor que posso fazer é desejar que a vida lhe retribua com tudo o que almejas, na esperança de que eu possa, algum dia, retribuir essa amizade à altura.

Ao Vilmar Paulo Nesello Junior, um grande amigo que o mestrado me presenteou. Sua amizade e auxílio diário melhoraram minha perspectiva de vida; sou muito grato por nossa convivência.

Aos amigos Alexandre Gulart e sua esposa Monalise. Agradeço por tudo, desde os mates, jogos do Internacional, estudar até nas noites de domingo. Obrigado por estarem presentes em qualquer dia ou hora.

Aos professores e colegas do mestrado, muito obrigado.

## RESUMO

Nas últimas décadas, o consumo de materiais poliméricos tem crescido exponencialmente em razão de sua versatilidade e de seus custos competitivos, características que os tornam amplamente aplicáveis em diversos setores industriais. Entretanto, o aumento expressivo na produção e no descarte desses materiais tem intensificado a poluição ambiental e visual, ocasionando impactos significativos ao meio ambiente. Nesse cenário, a crescente demanda por alternativas sustentáveis tem impulsionado o desenvolvimento de polímeros com menor impacto ambiental. O Amido Termoplástico (TPS) destaca-se como um material biodegradável promissor; contudo, suas limitações, como elevada sensibilidade à umidade, solubilidade em água, alta rigidez e baixa resistência mecânica, ainda restringem sua aplicação (HEJNA et al., 2019). A incorporação de polímeros sintéticos, como o copolímero etileno-acetato de vinila (EVA), surge como uma estratégia para aprimorar essas propriedades, sendo a formação de blendas poliméricas uma abordagem promissora para mitigar tais limitações. Nesse contexto, Hejna et al. (2019) indicam que o EVA apresenta bom potencial como modificador do TPS, uma vez que estudos prévios demonstram melhorias significativas no desempenho mecânico e na estabilidade térmica das blendas TPS/EVA. Resultados de permeabilidade ao vapor de água (PVA) variaram entre  $1,7 \times 10^{-6}$  e  $2,8 \times 10^{-6}$   $\text{g}\cdot(\text{m}\cdot\text{Pa}\cdot\text{dia})^{-1}$ , valores comparáveis ao EVA puro ( $2,3 \times 10^{-6}$   $\text{g}\cdot(\text{m}\cdot\text{Pa}\cdot\text{dia})^{-1}$ ), indicando que a adição de amido não compromete significativamente as propriedades de barreira. Esse comportamento também foi evidenciado por meio de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que revelaram morfologia relativamente homogênea nas formulações com melhor compatibilização. O objetivo deste trabalho foi desenvolver, preparar e caracterizar compostos de TPS/EVA em diferentes proporções, especificamente 70/30, 60/40 e 50/50 (% m/m), visando compreender os efeitos estruturais e funcionais dessa combinação. Os compostos foram obtidos por extrusão termoplástica e caracterizados quanto à morfologia, propriedades térmicas, resistência mecânica e comportamento de barreira. Observou-se que a formulação contendo 60% de TPS e 40% de EVA apresentou melhor equilíbrio entre resistência mecânica e estabilidade térmica, com aumento de aproximadamente 25% na resistência à tração em comparação ao TPS puro, além de redução na absorção de umidade. Esses resultados indicam que a incorporação controlada de EVA contribui para a melhoria do desempenho do TPS, ampliando sua viabilidade para aplicação em embalagens sustentáveis.

**Palavras-chave:** Sustentabilidade, biodegradável, filme plástico, umidade.

## ABSTRACT

In recent decades, the consumption of polymeric materials has grown exponentially due to their versatility and competitive costs, characteristics that make them widely applicable in various industrial sectors. However, the significant increase in the production and disposal of these materials has intensified environmental and visual pollution, causing significant impacts on the environment. In this scenario, the growing demand for sustainable alternatives has driven the development of polymers with less environmental impact. Thermoplastic starch (TPS) stands out as a promising biodegradable material; however, its limitations, such as high sensitivity to moisture, water solubility, high rigidity, and low mechanical resistance, still restrict its application (HEJNA et al., 2019). The incorporation of synthetic polymers, such as ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA), emerges as a strategy to improve these properties, with the formation of polymer blends being a promising approach to mitigate these limitations. In this context, Hejna et al. (2019) indicate that EVA shows good potential as a TPS modifier, since previous studies demonstrate significant improvements in the mechanical performance and thermal stability of TPS/EVA blends. Water vapor permeability (WVP) results ranged from  $1.7 \times 10^{-6}$  to  $2.8 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot(\text{m}\cdot\text{Pa}\cdot\text{day})^{-1}$ , values comparable to pure EVA ( $2.3 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot(\text{m}\cdot\text{Pa}\cdot\text{day})^{-1}$ ), indicating that the addition of starch does not significantly compromise barrier properties. This behavior was also evidenced by scanning electron microscopy (SEM) analyses, which revealed relatively homogeneous morphology in the formulations with better compatibility. The objective of this work was to develop, prepare, and characterize TPS/EVA composites in different proportions, specifically 70/30, 60/40, and 50/50 (% w/w), aiming to understand the structural and functional effects of this combination. The composites were obtained by thermoplastic extrusion and characterized in terms of morphology, thermal properties, mechanical strength, and barrier behavior. It was observed that the formulation containing 60% TPS and 40% EVA presented a better balance between mechanical strength and thermal stability, with an increase of approximately 25% in tensile strength compared to pure TPS, in addition to a reduction in moisture absorption. These results indicate that the controlled incorporation of EVA contributes to improving the performance of TPS, expanding its viability for application in sustainable packaging.

**Keywords:** Sustainability; biodegradable; plastic film; humidity.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>AA</b>	amido de araruta
<b>AC</b>	ácido cítrico
<b>ACV</b>	análise do ciclo de vida
<b>AS</b>	amido de mandioca acetilado
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>ATR</b>	Reflexão Total Atenuada
<b>C</b>	Carbono
<b>CAGR</b>	Taxa Composta de Crescimento Anual
<b>MMTC</b>	Montmorilonita Modificada com Ácido Cítrico
<b>CNF</b>	celulose nanofibrilada
<b>DOE</b>	Delimitação Estatística de Experimentos
<b>DSC</b>	Calorimetria Exploratória Diferencial
<b>EE</b>	Eficiência Energética
<b>ESO</b>	Óleo de Soja Epoxidado
<b>EVA</b>	Acetato de Vinila Etileno
<b>FTIR</b>	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
<b>G</b>	Glicerol
<b>G.M</b>	gramas por metro
<b>GEE</b>	gases de efeito estufa
<b>GO</b>	Óxido de Grafeno
<b>MAP</b>	embalagem com atmosfera modificada
<b>MET</b>	Microscopia Eletrônica de Transmissão

<b>MEV</b>	microscopia eletrônica de varredura
<b>MMT</b>	Montmorilonita
<b>MPa</b>	Megapascal (unidade de pressão)
<b>N</b>	nitrogênio
<b>OP</b>	permeabilidade ao oxigênio
<b>OH</b>	grupo hidroxila
<b>ORP</b>	potencial de oxirredução
<b>OSE</b>	óleo de soja epoxidado
<b>OTR</b>	taxa de transmissão de oxigênio
<b>PBAT</b>	Poli(adipato-co-tereftalato de butileno)
<b>PCL</b>	Poli(-caprolactona)
<b>PLA</b>	Ácido Polilático
<b>PE</b>	polietileno
<b>PET</b>	polietileno tereftalato
<b>pH</b>	potencial hidrogeniônico
<b>PI</b>	proteína isolada de ervilha
<b>PP</b>	Polipropileno
<b>PVA</b>	Permeabilidade ao Vapor de Água
<b>RDA</b>	Análise de correspondência redundante
<b>RH</b>	Umidade relativa
<b>RPM</b>	rotações por minuto
<b>SiO2</b>	Dióxido de Silício%acroSP Speedup
<b>TGA</b>	Termogravimetria (do inglês Thermogravimetric Analysis)

**TPS** Amido Termoplástico

**UHMWPE** Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (Ultra-High Molecular Weight Polyethylene)

**UT** Unexpected Termination

**VA** acetato de vinila

**VFAs** ácidos graxos voláteis

**DRX** Difração de Raios X

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de preparação dos filmes de PBAT/TPS plastificados com óleo de soja epoxidado (ESO) e glicerol.....	21
Figura 2 – RDA entre a composição microbiana e variáveis ambientais.....	25
Figura 3 – Representação esquemática dos principais desafios e perspectivas associados à sustentabilidade de blendas TPS /EVA .....	26
Figura 4 – Classificação dos principais polímeros biodegradáveis segundo a origem e rota de obtenção.....	28
Figura 5 – Mostrando os três métodos de produção de filmes de TPS : .....	34
Figura 6 – Microestruturas da superfície e da seção transversal de filmes de AS contendo 5%, 10% e 20% de PI.....	36
Figura 7 – Curvas tensão-deformação de TPS com diferentes teores de nano-SiO <sub>2</sub> . ....	38
Figura 8 – Processo de sopro contínuo para filmes de TPS.....	39
Figura 9 – (B) Filmes soprados obtidos com diferentes proporções de PI; (C) Pellets de TPS/PI processados antes da formação dos filmes. ....	40
Figura 10 – Perfil de temperatura ao longo do barril de extrusão utilizado para a produção de filmes à base de TPS e PI. ....	41
Figura 11 – Representação esquemática dos principais tipos de barreiras exigidos para materiais de embalagem de alimentos. ....	44
Figura 12 – Impacto médio no custo total do produto para embalagens produzidas com polímeros convencionais. ....	46
Figura 13 – Distribuição da produção global de bioplásticos em 2019, por tipo de polímero e por região. ....	47
Figura 14 – Projeção de crescimento do mercado de plásticos biodegradáveis por tipo e setor de aplicação.....	48
Figura 15 – Amido de milho nativo, empregado como matriz polimérica para o desenvolvimento dos filmes.....	50
Figura 16 – Driser marca H&M industrial utilizado para a homogeneização das dispersões poliméricas.....	51
Figura 17 – Extrusora monorosca marca SEIBT .....	52
Figura 18 – Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) marca PerkinElmer - modelo Frontier 100 com acessório ATR.....	55
Figura 19 – Analisador Termogravimétrico (TGA) marca PerkinElmer - modelo TGA 4000. ....	55
Figura 20 – Aspecto visual dos filmes poliméricos .....	58
Figura 21 – Espectro de FTIR do TPS (M0).....	60
Figura 22 – Espectros de FTIR -ATR dos compostos M0 (TPS); M1 (EVA); M2 (30/70); M3 (40/60); M4 (50/50) .....	62
Figura 23 – Análise de TGA de M0(TPS); M4 (50/50); M3 (40/60); M2 (30/70) e M1 (EVA). ....	63
Figura 24 – DTG de M0(TPS); M4 (50/50); M3 (40/60); M2 (30/70) e M1 (EVA). ....	63
Figura 25 – Micrografia por MEV de M0 (TPS); M1 (EVA), M4 (50/50); M3 (40/60); M2 (30/70) aumento de 300X.....	65

Figura 26 – Aspecto visual dos filmes poliméricos .....	67
Figura 27 – Figura de análise de distorção adaptada da norma. ....	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros ótimos para reforço de TPS.....	31
Tabela 2 – Propriedades comparativas de filmes de TPS com diferentes aditivos hidrofóbicos (CUI et al., 2021).....	35
Tabela 3- Propriedades mecânicas dos filmes de AS com diferentes teores de PI.....	37
Tabela 4 -Ilustra a formulação das blendas de TPS/EVA.....	53
Tabela 5 - Análise Estatística da Espessura Média e da Variabilidade dos Filmes.....	59
Tabela 6 – Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) das amostras .....	66
Tabela 7 – Análise Estatística da Espessura Média e da Variabilidade ( $\sigma$ ) dos Filmes....	68
Tabela 8 – Propriedades ópticas e espessura das amostras de filmes de TPS/EVA.....	70

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>1.1 Contextualização e motivação.....</b>	<b>13</b>
<b>1.2 Objetivos da pesquisa .....</b>	<b>16</b>
1.2.1 Objetivo Geral.....	16
1.2.2 Objetivos Específicos.....	16
<b>1.3 Contribuições da Dissertação .....</b>	<b>17</b>
<b>1.4 Estrutura da Dissertação.....</b>	<b>18</b>
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>19</b>
<b>2.1 Fundamentos dos Materiais Envolvidos .....</b>	<b>19</b>
2.1.1 Sustentabilidade e Análise do Ciclo de Vida análise do ciclo de vida (ACV) de Blendas TPS/EVA.....	21
<b>2.2 Propriedades Mecânicas.....</b>	<b>25</b>
2.2.1 Estratégias de Reforço e Compatibilização.....	25
2.2.2 Efeito da concentração de glicerol nas propriedades mecânicas .....	26
<b>2.3 Blendas de TPS com Polímeros Hidrofóbicos.....</b>	<b>30</b>
2.3.1 Estratégias de Compatibilização Avançada .....	35
2.3.2 Otimização de Processamento.....	35
<b>2.4 Inovações em Processamento.....</b>	<b>36</b>
2.4.1 Implicações Tecnológicas.....	38
<b>2.5 Propriedades de Barreira em Materiais para Embalagens .....</b>	<b>39</b>
2.5.1 Fatores que Influenciam a Permeabilidade ao Vapor de Água PVA.....	39
<b>2.6 Aplicações Práticas e Mercado .....</b>	<b>43</b>
2.6.1 Viabilidade econômica.....	43
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>47</b>
3.1 Materiais .....	47
3.2 Preparo do Amido Termoplástico (TPS).....	47
3.3 Preparo das Blendas TPS/EVA.....	48
3.4 Caracterização das Amostras.....	49
3.4.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	50
3.4.2 Análise Termogravimétrica (TGA).....	50
3.4.3 Análise Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	51
3.4.4 Determinação da Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) .....	52
3.5 Determinação da espessura.....	52
3.6 Transparência.....	52
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>53</b>
<b>4.1 Caracterização do TPS e blendas por FTIR-ATR.....</b>	<b>53</b>
4.1.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	54
4.1.2 Propriedades da Microestrutura MEV.....	56
4.1.3 Permeabilidade ao Vapor de Água PVA .....	57
<b>4.2 Caracterização dos filmes.....</b>	<b>58</b>
4.2.1 Espessura dos filmes.....	58
<b>4.3 Transparência - NBR 13056 - Adaptada.....</b>	<b>60</b>

<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>63</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>64</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>65</b>

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 Contextualização e motivação

O aumento exponencial da utilização de polímeros pela indústria nas últimas décadas, devido sua versatilidade, tem gerado problemas significativos, sobretudo de natureza ambiental (WANG *et al.*, 2023). O descarte inadequado desses materiais e a falta de soluções eficazes para reutilização ou reciclagem têm contribuído para impactos negativos no meio ambiente. As vidas contemporâneas juntamente com as novas tecnologias têm causado um aumento na produção de resíduos sólidos. Grande parte destes permanece por centenas e milhares de anos no ambiente, causando não só uma crise ambiental como também problemas econômicos e social. O grande consumo de produtos industrializados, como os alimentos, que necessitam de embalagens (primárias, secundárias e terciárias), resulta no aumento de resíduos sólidos e consequentemente em impacto ambiental. (YANG *et al.*, 2023). Atualmente, o mercado internacional é dominado por filmes plásticos não degradáveis derivados de polímeros à base de petróleo. No entanto, os resíduos da degradação do plástico tornam-se microplásticos e entram na cadeia alimentar, causando grave poluição do solo e do ambiente. (NAVARCHIAN; JALALIAN; PIROOZ, 2015)

Os polímeros derivados de matérias-primas à base de petróleo têm encontrado uma importância crescente no setor de embalagens nos últimos anos. Prevê-se que o mercado global de embalagens plásticas atinja US\$269,5 bilhões até 2025 devido ao seu uso crescente em aplicações generalizadas, incluindo cuidados domésticos e pessoais, eletrônicos de consumo e construção, alimentos e bebidas. Este uso crescente de embalagens plásticas criou sérias preocupações ambientais devido à sua não biodegradabilidade e às dificuldades de reciclagem (SADEGHI GHARI; NAZOCKDAST, 2022)

Com a problemática associada ao aumento da produção de materiais poliméricos de difícil degradação, tornam-se necessárias alternativas que reduzam os impactos ambientais e promovam maior sustentabilidade no setor de embalagens.

Na sociedade moderna, a embalagem é considerada um indicador da atividade econômica de países industrializados, pois seu consumo está diretamente relacionado ao nível de desenvolvimento e dinamismo produtivo. Entretanto, o crescimento

econômico deve estar alinhado ao uso responsável dos recursos naturais, conciliando desempenho financeiro e preservação ambiental, de modo a promover o desenvolvimento sustentável (YANG et al., 2023). Nesse sentido, para que contribuam efetivamente com a sustentabilidade, as embalagens devem ser produzidas a partir de fontes ambientalmente adequadas, com tecnologias limpas, possibilidade de recuperação pós-uso e utilização de energia renovável em seus processos produtivos (YANG et al., 2023).

Os polímeros biodegradáveis surgem como alternativas promissoras para a indústria global de embalagens, especialmente diante das crescentes preocupações relacionadas aos impactos ambientais dos plásticos convencionais (SADEGHI GHARI; NAZOCKDAST, 2022). Entre esses materiais, o amido destaca-se por sua ampla disponibilidade e origem renovável, sendo obtido de fontes como milho, batata, arroz e mandioca. Quando plastificado com agentes como o glicerol e submetido ao processamento por fusão, o amido pode originar o Amido Termoplástico (TPS), que apresenta comportamento semelhante ao de polímeros sintéticos convencionais. O TPS pode ser processado por técnicas industriais tradicionais, como extrusão, moldagem por injeção e sopro de filmes, sendo aplicado principalmente em embalagens e, em alguns casos, em áreas biomédicas.

Apesar dessas vantagens, a aplicação em larga escala do TPS é limitada por suas propriedades mecânicas reduzidas, elevada absorção de umidade e instabilidade estrutural ao longo do tempo, especialmente sob diferentes condições de umidade relativa (SADEGHI GHARI; NAZOCKDAST, 2022). Uma estratégia amplamente investigada para superar essas limitações consiste na incorporação do TPS a polímeros mais hidrofóbicos, como polietileno (PE), policaprolactona (PCL) e copolímero de etilenoacetato de vinila (EVA), formando blendas poliméricas capazes de melhorar desempenho e estabilidade (NAVARCHIAN; JALALIAN; PIROOZ, 2015; GIRI; WAN, 2016).

O EVA é um copolímero amplamente utilizado em aplicações industriais, incluindo embalagens flexíveis, cabos, mangueiras, encapsulantes fotovoltaicos, calçados e dispositivos biomédicos. Estudos demonstram que sua incorporação ao TPS pode promover melhorias significativas nas propriedades mecânicas, térmicas e de resistência à absorção de água. Da Róz et al. (2012) relataram o processamento de blendas compatíveis EVA/TPS, enquanto Sessini et al. (2019) observaram que a adição

de 2,5% em massa de EVA hidrolisado resultou em melhorias nas características estruturais e funcionais do TPS.

Além disso, a combinação de polímeros biodegradáveis, como o TPS, com polímeros não biodegradáveis, como o EVA, pode aumentar o teor de material potencialmente compostável em sistemas parcialmente degradáveis, contribuindo para alternativas mais sustentáveis ao final da vida útil do produto. Assim, o presente estudo teve como objetivo preparar blendas de TPS/EVA com diferentes teores de EVA (50%, 60% e 70% em massa), buscando compreender sua microestrutura e propriedades de barreira, de modo a avaliar o potencial dessas formulações para aplicações em embalagens com melhor desempenho e menor impacto ambiental.

## **1.2 Objetivos da pesquisa**

### **1.2.1 Objetivo Geral**

Esta dissertação tem como objetivo central preparar e caracterizar blendas de Amido Termoplástico (TPS) e Copolímero de Etileno-Acetato de Vinila (EVA) em diferentes proporções, a fim de desenvolver um material com desempenho otimizado e maior viabilidade de aplicação, especialmente no setor de embalagens sustentáveis.

### **1.2.2 Objetivos Específicos**

Para alcançar o objetivo geral proposto, a pesquisa se desdobra nos seguintes objetivos específicos:

- Desenvolver e obter as blendas de TPS/EVA por meio do processo de extrusão termoplástica, variando as proporções de cada componente, com o propósito de identificar a formulação mais promissora em termos de desempenho estrutural e funcional.
- Caracterizar as blendas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a fim de analisar a morfologia, a dispersão das fases e o grau de compatibilidade entre o TPS e o EVA.
- Avaliar as propriedades térmicas das blendas, determinando a estabilidade térmica e as transições de fase dos compósitos em diferentes proporções.
- Determinar o comportamento de barreira dos filmes, por meio da análise da permeabilidade ao vapor de água (PVA), comparando os resultados das blendas com os polímeros puros, de modo a verificar possíveis melhorias no desempenho.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Amido

O amido é um polissacarídeo natural amplamente disponível, renovável e biodegradável, o que o torna um material atrativo para o desenvolvimento de embalagens sustentáveis. Sua estrutura é composta por duas frações principais: a amilose, responsável predominantemente pelas regiões amorfas, e a amilopectina, associada à formação de regiões cristalinas. De acordo com Estrada-Monje et al. (2021), a origem botânica do amido influencia diretamente suas propriedades estruturais e funcionais. Os autores demonstraram que o amido de mandioca, contendo aproximadamente 83% de amilopectina, apresentou cristalinidade de 38% em blenda com poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), enquanto o amido de milho, com cerca de 72% de amilopectina, apresentou cristalinidade de 62%, evidenciando diferenças significativas no comportamento estrutural em função da composição.

Navarchian, Jalalian e Pirooz (2015) destacam que a elevada cristalinidade do amido nativo dificulta seu processamento térmico, tornando necessária a utilização de plastificantes para viabilizar sua moldabilidade. Nesse contexto, o amido pode ser convertido em amido termoplástico (TPS) por meio de aquecimento e cisalhamento na presença de plastificantes adequados, como o glicerol, conforme descrito por Wang et al. (2023). O plastificante se intercala entre as cadeias poliméricas, reduzindo as forças intermoleculares e promovendo a ruptura parcial das ligações de hidrogênio. Como consequência, ocorre a diminuição da temperatura de transição vítrea do material, permitindo que o amido seja processado por métodos convencionais, como extrusão e moldagem por injeção.

Evidências experimentais dessas interações moleculares foram apresentadas por Estrada-Monje et al. (2021), que observaram, por meio de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), o deslocamento da banda de absorção do grupo carbonila (C=O) da PCL de 1718 para 1724  $\text{cm}^{-1}$ , indicando interações entre os grupos hidroxila (OH) do amido e as carbonilas da PCL.

Embora o TPS apresente vantagens como biodegradabilidade, baixo custo e origem renovável, seu uso é limitado por propriedades mecânicas reduzidas, elevada



Dentre os polímeros hidrofóbicos utilizados na modificação do Amido Termoplástico (TPS), o copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) destaca-se pela elevada flexibilidade, boa processabilidade e estabilidade térmica, características atribuídas à presença dos grupos acetato de vinila (VAc) em sua estrutura. A fração de VAc influencia diretamente a polaridade do copolímero, favorecendo interações intermoleculares com matrizes polares como o TPS.

Ramaraj, Shit e Nayak (2013) demonstraram que o EVA contendo 18% de acetato de vinila atua como compatibilizante eficaz em blendas de polipropileno (PP)/amido, promovendo redução da temperatura de fusão do PP de 162,3 °C para 158,55 °C e diminuição da cristalinidade de 31,83% para 16,74% na presença de 20% de amido. Esses resultados evidenciam que o EVA pode modificar a organização estrutural da matriz polimérica, favorecendo maior interação interfacial entre fases imiscíveis.

Segundo Da Róz et al. (2012), os grupos acetato conferem polaridade intermediária ao EVA, facilitando a formação de interfaces mais coesas com materiais hidrofílicos, como o TPS. Sadeghi Ghari e Nazockdast (2022) complementam que essa compatibilidade é fundamental para o desenvolvimento de blendas com propriedades mecânicas e de barreira equilibradas, enquanto Sessini et al. (2019) destacam que a seleção adequada de plastificantes é determinante para otimizar as interações interfaciais e a estabilidade do sistema.

O TPS, por sua natureza hidrofílica e estrutura rica em grupos hidroxila (–OH), apresenta elevada afinidade por água, o que compromete sua resistência mecânica e estabilidade dimensional em ambientes úmidos. Sua matriz é predominantemente amorfa após plastificação, o que favorece a processabilidade, porém reduz a rigidez estrutural quando comparada a polímeros sintéticos convencionais. Assim, a incorporação de polímeros hidrofóbicos como o EVA visa reduzir a sensibilidade à umidade, melhorar a resistência mecânica e ampliar a aplicabilidade do material em embalagens.

Estratégias adicionais de reforço também têm sido investigadas. Guo et al. (2017) demonstraram que a incorporação de fibras de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE) em matrizes de TPS resultou em aumento de até 580% na resistência à

tração, além de elevação do ângulo de contato com água para  $80,2^\circ$ , indicando melhora significativa na hidrofobicidade. Esses resultados evidenciam que a combinação de compatibilização química e reforço estrutural pode representar uma abordagem eficaz para superar as limitações intrínsecas do TPS puro, ampliando seu potencial tecnológico.

### **2.1.1 Sustentabilidade e Análise do Ciclo de Vida ACV de Blendas TPS/EVA**

A busca por soluções mais sustentáveis na área de materiais poliméricos tem impulsionado o desenvolvimento de sistemas híbridos capazes de conciliar desempenho técnico e menor impacto ambiental. Nesse contexto, o uso de polímeros parcialmente renováveis e/ou biodegradáveis tem se destacado como alternativa promissora frente aos polímeros tradicionais de base fóssil, especialmente em aplicações de curta duração, como embalagens e filmes agrícolas. Contudo, desafios relacionados à processabilidade, estabilidade estrutural e viabilidade econômica ainda limitam sua ampla adoção industrial. Uma estratégia que vem ganhando relevância é o desenvolvimento de blendas poliméricas que associem matrizes biodegradáveis a polímeros sintéticos com propriedades complementares.

Entre essas combinações, destacam-se as blendas de Amido Termoplástico (TPS) com copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA), que se apresentam como alternativa tecnicamente viável e ambientalmente mais favorável. Esse sistema permite integrar a biodegradabilidade e a origem renovável do TPS com a resistência mecânica, flexibilidade e estabilidade térmica proporcionadas pelo EVA, resultando em materiais com propriedades balanceadas e potencial aplicação em embalagens sustentáveis. Do ponto de vista microestrutural, a presença dos grupos acetato no EVA favorece interações intermoleculares com os grupos hidroxila do TPS, contribuindo para maior coesão interfacial e melhoria das propriedades mecânicas e de barreira. Além disso, a fração de TPS incorporada pode atuar como fase suscetível à degradação biológica, favorecendo rotas de mineralização após o descarte.

A Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) tem sido amplamente utilizada para quantificar e comparar impactos ambientais associados à produção, uso e descarte de materiais poliméricos. Estudos indicam que a substituição parcial do EVA por TPS em formulações de filmes pode reduzir indicadores críticos, como emissões de gases de

efeito estufa (GEE), demanda energética acumulada e toxicidade ecológica (FANG et al., 2022). Essas reduções estão associadas principalmente à incorporação de matéria-prima de base biológica e à maior biodegradabilidade do material final, quando comparado a sistemas totalmente sintéticos.

No que se refere à destinação final, as blendas TPS/EVA demonstram maior compatibilidade com rotas de degradação biológica em comparação a polímeros 100% derivados de petróleo. A matriz de amido é mais facilmente atacada por microrganismos, acelerando processos de degradação em ambientes aeróbios e anaeróbios. Entretanto, a presença do EVA pode influenciar a cinética de degradação, tornando fundamental o controle da proporção entre as fases para equilibrar desempenho mecânico e comportamento ambiental.

Adicionalmente, a valorização de resíduos na produção desses materiais contribui significativamente para a sustentabilidade do processo. A integração de resíduos industriais ricos em carbono e nitrogênio, como na produção de ácidos graxos voláteis (VFAs) por fermentação anaeróbia de lodo e biomassa residual, reforça a viabilidade de estratégias circulares. O aproveitamento de subprodutos agrícolas ou da indústria alimentícia na formulação de TPS, aliado ao uso de EVA reciclado, configura uma abordagem promissora para redução da pegada ambiental no setor de embalagens flexíveis (FANG et al., 2022).

Modelagens baseadas em ACV indicam que parâmetros como a razão carbono/nitrogênio (C/N), o controle do potencial hidrogeniônico (pH) e a presença de minerais como cálcio e magnésio influenciam diretamente a eficiência dos processos fermentativos e a redução de emissões durante a biodegradação. Esses resultados reforçam a necessidade de avaliar não apenas a composição do material, mas também as condições operacionais e o cenário de descarte ao se analisar a sustentabilidade de blendas poliméricas.

A Figura 2 ilustra a relação entre fatores ambientais e perfis microbianos durante a fermentação de resíduos ricos em carbono e nitrogênio, destacando a influência do pH e do potencial de oxirredução (ORP) na conversão eficiente de substratos em VFAs. Esses parâmetros são determinantes para o desempenho ambiental das rotas de degradação final de materiais biodegradáveis, como as blendas TPS/EVA (FANG et al., 2022).

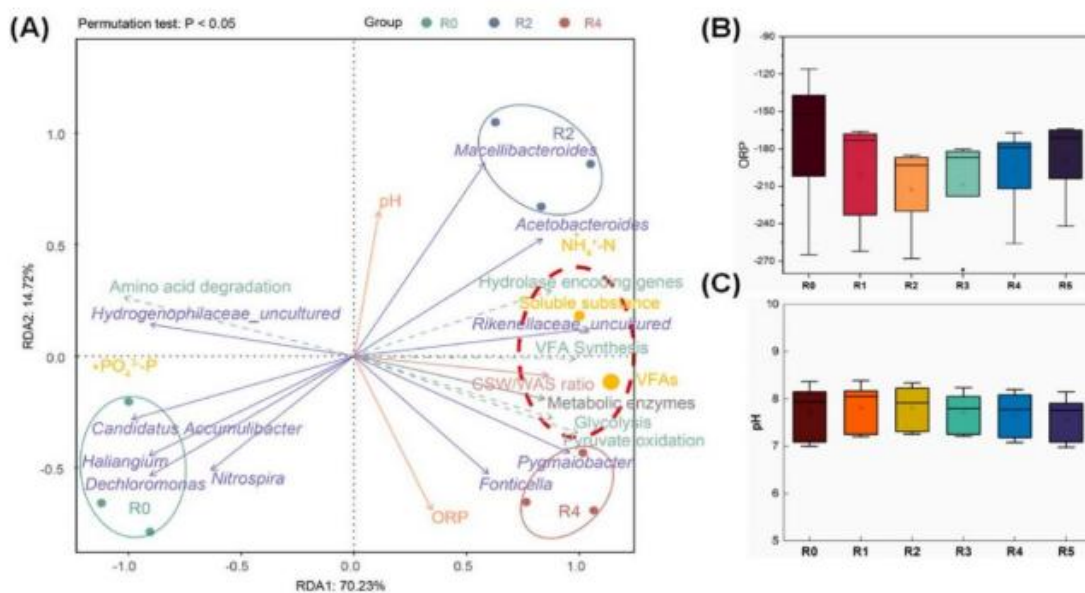


Figura 2 – RDA entre a composição microbiana e variáveis ambientais.

A figura inclui também: (B) variações nos parâmetros ORP e (C) pH, durante o processo de fermentação. Fonte: Adaptado de (VERMA et al., 2024).

Apesar das vantagens ambientais associadas à incorporação de TPS em blendas com polímeros sintéticos como o EVA, diversos desafios ainda limitam a consolidação da sustentabilidade plena desses materiais. Um dos principais entraves refere-se ao custo energético envolvido no processamento do TPS, especialmente nas etapas de secagem, gelatinização e extrusão, que podem demandar temperaturas elevadas e consumo significativo de energia térmica e elétrica. Tais requisitos energéticos podem neutralizar parte dos benefícios ambientais obtidos com o uso de matéria-prima renovável (FANG et al., 2022). Outro ponto crítico diz respeito à compatibilidade dessas blendas com a de reciclagem convencional. O caráter parcialmente biodegradável das blendas TPS/EVA dificulta sua inserção em fluxos de reciclagem mecânica, podendo comprometer a qualidade dos materiais reciclados ou exigir triagem e separação específicas. Dessa forma, a falta de rotas estabelecidas para o reaproveitamento desses materiais no pós-consumo representa um obstáculo relevante à sua viabilidade ambiental em escala industrial (FANG et al., 2022).

Diante dos avanços apresentados, observa-se que as blendas TPS/EVA reúnem características relevantes para prováveis aplicações mais sustentáveis, aliando a utilização de recursos renováveis à melhoria de propriedades técnicas via incorporação de polímeros sintéticos. As análises de ACV indicam que a substituição parcial de polímeros fósseis por componentes de origem biológica pode resultar em reduções

significativas de indicadores ambientais, especialmente em termos de emissões de GEE e demanda energética acumulada (POVEDA-GIRALDO et al., 2025), o uso de bioplásticos à base de amido pode gerar uma economia de 1,63 a 2,10 kg CO<sub>2</sub> eq nas emissões de GEE e uma redução de 29,6 a 76,1 MJ eq na demanda energética por quilograma de material produzido, quando comparado com plásticos de origem fóssil.

Entretanto, a viabilidade ambiental dessas blendas não deve ser analisada exclusivamente sob a ótica de sua composição ou biodegradabilidade teórica. Questões como o elevado consumo energético necessário para processar o TPS, a variabilidade das matérias-primas renováveis e a falta de compatibilidade com a infraestrutura de reciclagem atual representam barreiras importantes para a concretização de uma sustentabilidade plena e operacional (POVEDA-GIRALDO et al., 2025). Assim, futuras estratégias de desenvolvimento devem considerar não apenas a otimização das propriedades físico-químicas e funcionais das blendas, mas também a integração com sistemas produtivos e logísticos mais eficientes. A adoção de abordagens circulares como o uso de matérias-primas secundárias, aprimoramento da reciclabilidade e viabilidade de rotas biotecnológicas de valorização será essencial para que esse tipo de material contribua de forma efetiva para a transição rumo a sistemas de produção e consumo mais sustentáveis.



Figura 3 – Representação esquemática dos principais desafios e perspectivas associados à sustentabilidade de blendas TPS /EVA

## 2.2 Propriedades Mecânicas

### 2.2.1 Estratégias de Reforço e Compatibilização

A seleção criteriosa dos componentes de uma blenda polimérica exerce influência direta sobre sua compatibilidade interfacial e, conseqüentemente, sobre suas propriedades mecânicas. Em sistemas baseados em materiais biodegradáveis, torna-se essencial compreender as diferentes origens e classificações dos polímeros empregados, uma vez que características como polaridade, grau de cristalinidade, massa molar e funcionalidade química determinam o nível de interação entre as fases e a eficiência na transferência de tensões mecânicas.

A Figura 4 apresenta uma classificação dos principais polímeros biodegradáveis utilizados em formulações compatibilizadas, incluindo polímeros naturais (como o Amido Termoplástico – TPS) e sintéticos. Essa diversidade estrutural influencia diretamente a miscibilidade e o comportamento mecânico das blendas. Polímeros naturais, como o TPS, apresentam caráter predominantemente hidrofílico devido à presença de grupos hidroxila, o que pode limitar sua compatibilidade com polímeros apolares. Por outro lado, polímeros sintéticos biodegradáveis, como o Ácido Polilático (PLA) e a poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), possuem diferentes níveis de polaridade e cristalinidade, possibilitando maior versatilidade em estratégias de reforço e compatibilização.

Polímeros como TPS, PLA e PCL, cada um com características estruturais específicas, são amplamente empregados no desenvolvimento de blendas com propriedades mecânicas ajustáveis, permitindo a combinação entre rigidez, tenacidade e processabilidade. A incorporação desses materiais em sistemas multicomponentes pode resultar em melhorias significativas na resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento na ruptura, especialmente quando associada ao uso de compatibilizantes ou plastificantes adequados (Adaptado de MUJTABA et al., 2022).

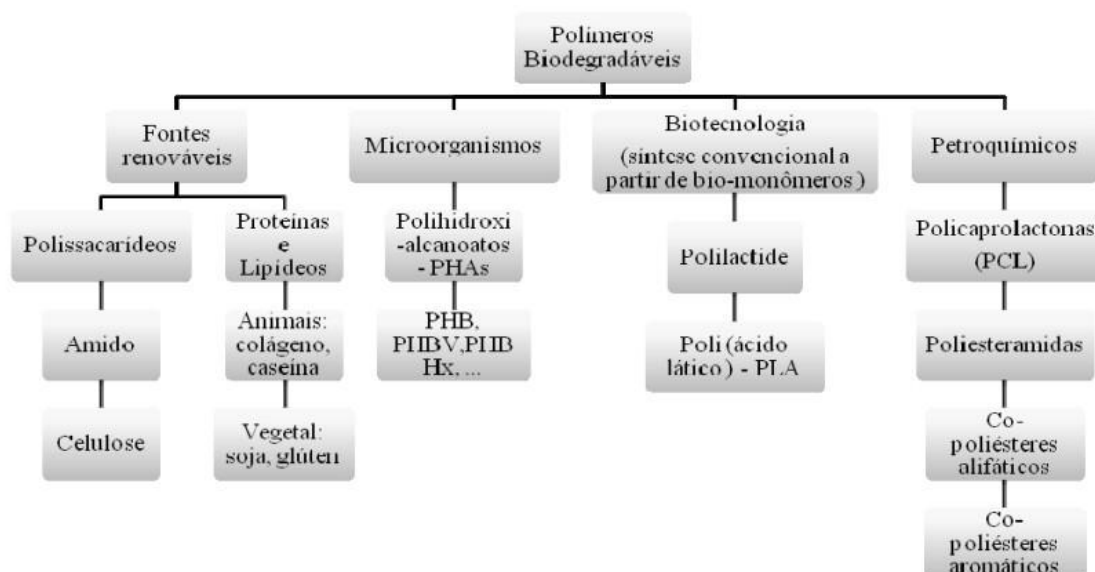


Figura 4 – Classificação dos principais polímeros biodegradáveis segundo a origem e rota de obtenção.

Nesses casos, técnicas como a adição de compatibilizantes, modificação química da matriz ou uso de extrusão reativa podem ser aplicadas para melhorar a adesão interfacial e reduzir a formação de fases distintas (WANG et al., 2024). A compatibilidade entre os componentes é essencial para garantir boa transferência de tensão na interface das fases e, conseqüentemente, melhores propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade, resistência à tração e tenacidade (WAN YUSOF et al., 2024).

Quando compatibilizadas, essas blendas podem apresentar desempenho equivalente ou até superior a polímeros convencionais, com o benefício adicional da biodegradabilidade. A correta seleção dos polímeros e dos parâmetros de processamento se torna, portanto, uma estratégia chave no desenvolvimento de materiais sustentáveis e tecnicamente eficientes para aplicações em embalagens (WANG et al., 2024; WAN YUSOF et al., 2024).

### 2.2.2 Efeito da concentração de glicerol nas propriedades mecânicas

A incorporação de diferentes teores de glicerol (G) promoveu alterações significativas nas propriedades mecânicas dos filmes de amido de araruta (AA). Os valores de resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento na ruptura

exibiram comportamento característico de sistemas plasticizados. Com o aumento da concentração de G (15%, 30% e 45%), observou-se redução progressiva da resistência mecânica e da rigidez do material, acompanhada de aumento expressivo da elongação, atingindo até 57,33% de deformação.

Esses resultados indicam que o glicerol atua como plastificante eficaz ao reduzir as interações intermoleculares entre as cadeias do amido, particularmente as ligações de hidrogênio, promovendo maior mobilidade molecular e flexibilidade do sistema. No entanto, concentrações elevadas podem comprometer a integridade mecânica do material, exigindo um equilíbrio adequado entre flexibilidade e resistência estrutural para aplicações em embalagens. Esse ajuste é especialmente relevante quando se consideram os requisitos estabelecidos pela norma ASTM D882 (American Society for Testing and Materials), que define parâmetros mínimos de resistência à tração e deformação para filmes poliméricos.

Outra abordagem para melhorar as propriedades do TPS consiste na incorporação de fibras sintéticas de alto desempenho. (GUO et al., 2017) demonstraram que a adição de apenas 2% em peso de fibras de UHMWPE aumentou a resistência à tração de compósitos de TPS de 1.5 MPa para 8.7 MPa, enquanto o ângulo de contato com água aumentou de 41.6° para 80.2°, indicando significativa melhora na hidrofobicidade. Este efeito é atribuído à capacidade das fibras de UHMWPE atuarem como reforço estrutural e à sua natureza apolar, que reduz a afinidade com moléculas de água.

Paralelamente, (RAMARAJ; SHIT; NAYAK, 2013) investigaram o uso de EVA como agente compatibilizante em sistemas PP/amido, observando que: a presença de 10% de EVA permitiu a incorporação de até 20% de amido sem degradação térmica durante o processamento; a temperatura de fusão do PP reduziu de 162.3°C para 158.55°C, indicando, modificação na cristalinidade da matriz polimérica e a densidade dos compósitos aumentou linearmente de 0.912 g/cm<sup>3</sup> para 0.985 g/cm<sup>3</sup> com o teor de amido

A utilização de nanopartículas inorgânicas também se mostra eficaz para reforço de TPS. (navarchian; JALALIAN; PIROOZ, 2015) reportaram que a incorporação de 5% de argila modificada com ácido cítrico, montmorilonita modificada com ácido cítrico (MMTC) em filmes de amido/PVA aumentou a resistência à tração em 95%, mantendo a

elongação na ruptura acima de 100%. Este efeito foi atribuído à formação de uma estrutura intercalada, conforme confirmado por análises de Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), onde as camadas de silicato atuaram como reforço mecânico sem comprometer a processabilidade.

No contexto de processamento por sopro, (LIU et al., 2020) demonstraram que: a adição de 1% de nano-Dióxido de Silício ( $\text{SiO}_2$ ) em filmes de amido termoplástico aumentou a resistência à tração de 2.2 MPa para 4.3 Mpa; a temperatura de degradação térmica aumentou de 354.5°C para 366.4°C, indicando maior estabilidade térmica e a cristalinidade do amido foi reduzida, conforme verificado por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e DRX, facilitando o processamento.

Estes resultados sugerem que a combinação de reforços fibrosos (UHMWPE), nanopartículas (MMTC, nano- $\text{SiO}_2$ ) e compatibilizantes (EVA) pode ser uma estratégia promissora para balancear propriedades mecânicas e de barreira em materiais à base de TPS. A seleção adequada destes aditivos deve considerar não apenas a melhoria das propriedades finais, mas também a viabilidade de processamento, uma vez que (GUO et al., 2017) reportaram que teores acima de 3% de UHMWPE podem aumentar significativamente a viscosidade do compósito durante a extrusão.

Um aspecto crítico na utilização de nanopartículas é a otimização dos parâmetros de processamento. Navarchian, Jalalian e Pirooz (2015) identificaram, por meio de um delineamento estatístico de experimentos (DOE), que a velocidade de rotação da extrusora a 24 rpm e o perfil térmico entre 90 °C e 120 °C são determinantes para a dispersão efetiva da argila montmorilonita modificada com ácido cítrico (MMTC). Nesse sistema, o conteúdo ideal de 5% de poli(álcool vinílico) atua como uma ponte de compatibilização entre a matriz de amido e as nanopartículas, evitando confusões com a sigla de permeabilidade ao vapor de água. A morfologia intercalada resultante, confirmada por difração de raios X (DRX) com um espaçamento basal de 0,4 nm, promoveu uma redução de 54% na permeabilidade ao oxigênio.

Para aplicações específicas de filmes soprados, Liu et al. (2020) estabeleceram parâmetros fundamentais, como a razão ótima de 40 partes de glicerol para cada 100 partes de amido seco, o que garante uma elongação na ruptura acima de 100%. Além disso, definiu-se a concentração de 1% de nano-dióxido de silício  $\text{SiO}_2$  como o ponto ideal para o reforço mecânico, elevando a resistência à tração em 95% sem comprometer a

processabilidade. As temperaturas de processamento devem ser mantidas entre 120 °C e 160 °C para evitar a degradação térmica do amido termoplástico (TPS). Esses resultados demonstram que a sinergia entre a seleção criteriosa de aditivos, como a MMTC, o nano-SiO<sub>2</sub> e o poli(álcool vinílico), a otimização dos parâmetros de processamento e o controle da morfologia de intercalação ou exfoliação é essencial para o desenvolvimento de materiais de alto desempenho.

É essencial para desenvolver materiais à base de TPS com propriedades mecânicas aprimoradas e adequada processabilidade industrial. A Tabela 1 sintetiza os parâmetros críticos identificados nos estudos. (NAVARCHIAN; JALALIAN; PIROOZ, 2015) e (LIU et al., 2020), a eficácia dos nanocompósitos de TPS depende fundamentalmente da combinação precisa de parâmetros de formulação e processamento.

A Tabela 1 sintetiza os valores ótimos PARA REFORÇO DE TPS identificados experimentalmente:

Tabela 1 – Parâmetros ótimos para reforço de TPS

	<b>Valor Ótimo</b>
Conteúdo de MMTC	5%
Conteúdo de nano-SiO <sub>2</sub>	1%
Velocidade de extrusão	24 rpm
Temperatura de processamento	120–160°C
Razão glicerol/amido	40:100

Como destacado por Navarchian, Jalalian e Pirooz (2015), a combinação ideal desses parâmetros resulta em uma melhoria de 95% na resistência à tração e em uma redução de 54% na permeabilidade ao oxigênio, assegurando, simultaneamente, a manutenção da biodegradabilidade do material. Complementando essa análise, Liu et al. (2020) afirmam que a metodologia de sopro, quando executada sob esses parâmetros, permite a produção contínua de filmes com alongação na ruptura acima de 100%. Esse desempenho atende aos requisitos técnicos necessários para aplicações industriais em embalagens flexíveis, unindo eficiência mecânica e sustentabilidade ambiental.

### 2.3 Blendas de TPS com Polímeros Hidrofóbicos

Embora a combinação entre TPS e polímeros hidrofóbicos seja uma estratégia promissora, a compatibilidade entre as fases pode ser limitada devido à diferença de polaridade entre os componentes. (WANG et al., 2023) destacam que a imiscibilidade entre TPS e PBAT, outro polímero hidrofóbico, resultou em separação de fases visível por microscopia eletrônica, exigindo a utilização de plastificantes adicionais, como o óleo de soja epoxidado, para melhorar a coesão da matriz. Situação semelhante é observada em blendas com EVA, em que o conteúdo de acetato contribui positivamente para a interação com o TPS, mas ainda pode haver heterogeneidade estrutural dependendo do teor incorporado. (Navarchian; Jalalian; Pirooz, 2015) também observaram que, ao adicionar cargas como argila modificada a sistemas baseados em TPS e PVA, houve melhora na dispersão de fases e na integridade da matriz, o que reforça a importância da modificação da interface nas blendas. Assim, o controle da microestrutura é um fator-chave para alcançar propriedades mecânicas e de barreira adequadas em materiais à base de TPS.

Nesse contexto, Sadeghi Ghari e Nazockdast (2022) investigaram o efeito da morfologia em blendas ternárias compostas por PLA, TPS e EVA, utilizando TPS previamente plastificado com glicerol, sorbitol e ácido cítrico. Os autores relataram que a reticulação dinâmica do EVA durante o processamento favoreceu a formação de uma estrutura percolada na fase dispersa, contribuindo significativamente para o aumento da tenacidade do material. Essa morfologia promoveu mecanismos eficientes de dissipação de energia, como a cavitação, que atuam na resistência à propagação de trincas e, conseqüentemente, na melhoria do desempenho mecânico global. Em comparação às blendas binárias PLA/EVA, os sistemas ternários apresentaram propriedades superiores, evidenciando a sinergia entre os componentes e a importância do controle microestrutural em sistemas multicomponentes à base de TPS.

De modo complementar, Sessini et al. (2019) investigaram sistemas binários EVA/TPS e observaram que o aumento do teor de EVA melhora a estabilidade térmica do TPS e retarda sua degradação sob condições de compostagem, demonstrando a existência de interações favoráveis entre as fases poliméricas. Os autores também destacaram que a compatibilidade entre TPS e EVA, mesmo em sistemas parcialmente

imiscíveis, pode ser aprimorada pela incorporação de nanocargas, como bentonita natural. Essa argila tende a se localizar preferencialmente na matriz de TPS e, durante o processamento, pode migrar para a interface entre as fases, promovendo maior adesão interfacial e melhoria das propriedades mecânicas e de barreira.

A pesquisa de Dang e Yoksan (2021) demonstrou que a substituição parcial do glicerol por polióis de maior massa molar, como xilitol e sorbitol, promove alterações significativas na organização molecular do TPS. Análises microestruturais evidenciaram que sistemas plastificados com combinações de plastificantes apresentam redução de defeitos e descontinuidades na matriz polimérica, distribuição mais homogênea dos componentes e menor formação de aglomerados cristalinos. Essas modificações estruturais explicam a melhoria simultânea das propriedades mecânicas e de barreira observadas experimentalmente. Além disso, os autores verificaram que formulações plastificadas exclusivamente com glicerol apresentam maior tendência à adesão superficial durante a extrusão soprada, enquanto misturas de plastificantes resultaram em melhor estabilidade da bolha, redução de 60–70% na pegajosidade superficial e maior controle da espessura dos filmes.

A análise comparativa desses sistemas permite estabelecer relações claras entre o tamanho molecular do plastificante e as propriedades de barreira, a compatibilidade entre os componentes e a homogeneidade microestrutural, bem como entre os parâmetros de processamento e a qualidade final do filme. Esses achados reforçam a importância da seleção criteriosa de plastificantes em aplicações de embalagem, nas quais o equilíbrio entre processabilidade e desempenho funcional é determinante.

Adicionalmente, Cui et al. (2021) apresentaram um fluxograma comparativo dos três principais métodos de produção de filmes à base de TPS, destacando as etapas de casting (evaporação de solvente), extrusão e moldagem por sopro, cada uma com vantagens específicas dependendo da aplicação final, escala produtiva e requisitos de desempenho mecânico e de barreira.

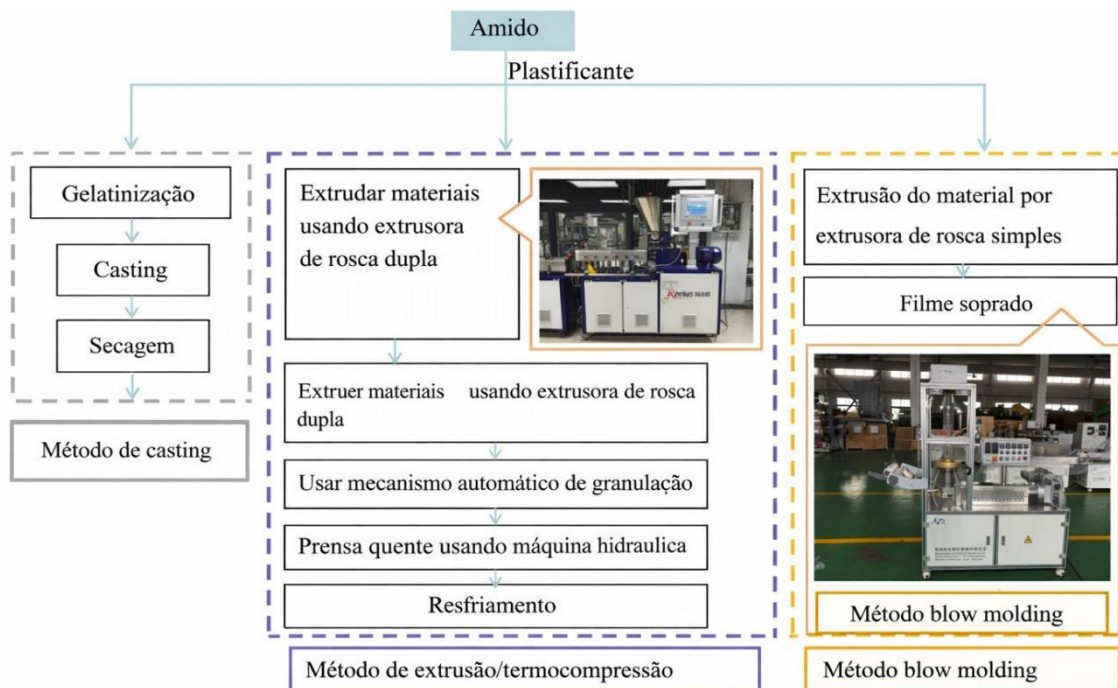


Figura 5 – Mostrando os três métodos de produção de filmes de TPS :

(A) Casting, (B) Extrusão, e (C) moldagem por sopro. Mostrando os três métodos de produção de filmes de TPS: (A) Casting, (B) Extrusão, e (C) moldagem por sopro. As setas indicam o fluxo do processo em cada método. Fluxograma adaptado de (CUI et al., 2021)

Entre os sistemas analisados, destaca-se a blenda de TPS com poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT), que, quando combinada com sericina como agente compatibilizante, apresentou aumento da tensão de ruptura de 5,548 para 9,215 MPa, além de redução significativa na permeabilidade ao oxigênio, evidenciando melhora simultânea nas propriedades mecânicas e de barreira (CUI et al., 2021).

Resultados igualmente relevantes foram observados em sistemas contendo álcool polivinílico (PVA) e óxido de grafeno (GO). A incorporação de GO na concentração de  $4 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  reduziu a permeabilidade ao vapor de água (PVA) para  $1,54 \times 10^{-11} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ , indicando expressiva melhoria na barreira à umidade. Esse desempenho é atribuído à formação de uma estrutura mais tortuosa para a difusão de moléculas de água, promovida pela dispersão das nanopartículas na matriz polimérica (CUI et al., 2021).

A combinação de amido termoplástico (TPS) com polímeros hidrofóbicos é uma estratégia promissora para melhorar propriedades de barreira e resistência mecânica. No artigo revisado por (CUI et al., 2021), destaca-se que filmes de TPS com poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) e sericina como compatibilizante apresentaram aumento

de tensão de ruptura de 5,548 para 9,215 MPa, além de redução na permeabilidade ao oxigênio. Esses resultados são atribuídos à formação de uma estrutura mais coesa entre as fases poliméricas.

A incorporação de nanomateriais em matrizes de TPS tem se mostrado eficaz na melhoria das propriedades de barreira. Conforme demonstrado por (CUI et al., 2021), a adição de nanopartículas como óxido de grafeno (GO) e argila montmorilonita (MMT) altera significativamente a estrutura dos filmes, impactando sua performance. Esses avanços são particularmente relevantes para aplicações em embalagens alimentares, onde a resistência à umidade é crítica.

Além disso, (CUI et al., 2021) mencionam que argila montmorilonita (MMT) organofílica em TPS reduz a permeabilidade ao vapor de água em 31%. A Tabela 3 do artigo compara propriedades de diferentes sistemas, como reproduzido abaixo:

*Tabela 2 – Propriedades comparativas de filmes de TPS com diferentes aditivos hidrofóbicos (CUI et al., 2021)*

<b>Sistema</b>	<b>Permeabilidade ao Vapor de Água (<math>\text{gm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}</math>)</b>	<b>Tensão de Ruptura (MPa)</b>
TPS/PBAT	$2.46 \times 10^{-10}$	9.215
TPS/PVA/GO	$1.54 \times 10^{-11}$	2.64
TPS/MMT	$3.48 \times 10^{-10}$	82.04

Conforme apresentado na Tabela 3, nota-se que o sistema TPS/MMT exibe uma permeabilidade de  $3,48 \cdot 10^{-10} \text{ gm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ . Embora este valor seja superior aos demais sistemas listados, ele representa uma melhoria nas propriedades de barreira em relação à matriz de amido puro analisada no estudo original de Qin et al. (2018), citado por Cui et al. (2021), evidenciando o efeito do caminho tortuoso promovido pelas nanocargas de argila.

Complementando os resultados observados em outras combinações de TPS com polímeros hidrofóbicos, a adição de PI ao AS também contribui significativamente para a melhoria das propriedades mecânicas e de barreira dos filmes extrusados (HUNTRAKUL et al., 2020). Durante o desenvolvimento de filmes à base de TPS, a incorporação de proteínas pode ser uma alternativa viável para melhorar a processabilidade e as propriedades do material final. Uma combinação bastante

promissora envolve o uso de AS com adição de PI, especialmente em formulações com até 20% de proteína. Essa adição contribui para a estabilização do filme durante o processo de extrusão por sopro, reduzindo problemas como colapso da bolha e aderência excessiva ao equipamento (HUNTRAKUL et al., 2020).

Análises morfológicas mostram que a PI tende a se dispersar na matriz de AS na forma de pequenas partículas (com menos de 50  $\mu\text{m}$ ), sem formação de poros visíveis entre as fases. Isso sugere uma boa compatibilidade entre o amido e a proteína, provavelmente mediada por interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio formadas durante o aquecimento. A Fig. 6 mostra imagens obtidas por MEV que ilustram essas estruturas.

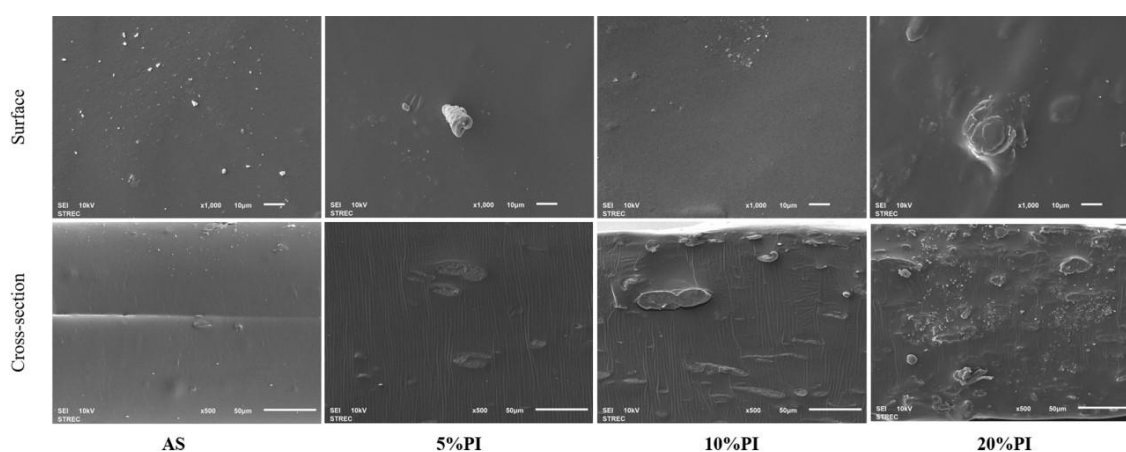


Figura 6 – Microestruturas da superfície e da seção transversal de filmes de AS contendo 5%, 10% e 20% de PI.

As propriedades mecânicas dos filmes também foram significativamente influenciadas pela incorporação de proteína isolada (PI). De modo geral, a adição de PI resultou em redução do alongamento na ruptura (elongation at break – EB) e, em algumas formulações, também da resistência à tração (tensile strength – TS). Esse comportamento pode ser atribuído à diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas e à possível formação de domínios proteicos que restringem a deformação do material.

Entretanto, na formulação contendo 20% de PI, observou-se aumento da resistência à tração na direção da máquina (MD), atingindo  $1,34 \pm 0,50$  MPa, valor superior ao do amido puro (AS). Esse resultado pode estar associado à formação de uma rede proteica mais contínua e estruturada, capaz de atuar como reforço da matriz de amido e melhorar a transferência de tensões no material.

Os dados completos das propriedades mecânicas, avaliadas nas direções transversal (CD – cross direction) e da máquina (MD – machine direction), estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 3- Propriedades mecânicas dos filmes de AS com diferentes teores de PI

Formulação	TS (MPa) CD	TS (MPa) MD	EB (%) CD	EB (%) MD
AS	1.01 ± 0.13	1.02 ± 0.13	178.79 ± 27.20	187.41 ± 37.32
5% PI	0.71 ± 0.10	0.85 ± 0.13	125.07 ± 12.36	136.24 ± 9.55
10% PI	0.53 ± 0.08	0.80 ± 0.14	91.38 ± 11.91	85.21 ± 7.22
20% PI	0.65 ± 0.09	1.34 ± 0.50	43.72 ± 9.75	70.01 ± 6.46

Outro efeito importante da adição de PI é observado na superfície dos filmes. Com o aumento do teor proteico, houve um acréscimo no ângulo de contato com a água, indicando uma tendência à maior hidrofobicidade. Esse comportamento pode estar relacionado à presença de grupos apolares provenientes dos aminoácidos da proteína, especialmente globulinas, que são naturalmente menos hidrofílicas (HUNTRAKUL et al., 2020).

Em relação às propriedades de barreira, foi observado uma redução expressiva nos valores de Permeabilidade ao vapor de água (PVA) e permeabilidade ao oxigênio (OP), sendo essa melhoria atribuída à maior compactação da matriz e à formação de regiões mais cristalinas induzidas pela presença da PI. Por exemplo, a permeabilidade ao oxigênio caiu de 0,276 para 0,120 cc·mm/m<sup>2</sup>·dia·kPa com 20% de PI, indicando potencial aplicação em embalagens de alimentos sensíveis à oxidação (HUNTRAKUL et al., 2020).

### 2.3.1 Estratégias de Compatibilização Avançada

Os desafios de compatibilidade entre o Amido Termoplástico (TPS) e polímeros hidrofóbicos podem ser abordados por meio de estratégias multifatoriais, envolvendo modificação química, adição de compatibilizantes e incorporação de nanocargas. Liu et al. (2020) demonstraram que a incorporação de nanopartículas de dióxido de silício

(nano-SiO<sub>2</sub>) em sistemas de TPS puro resultou em aumento de aproximadamente 95% na resistência à tração, mantendo a elongação na ruptura acima de 100%. Além disso, observou-se redução de cerca de 30% na absorção de umidade, indicando melhoria simultânea nas propriedades mecânicas e na estabilidade higroscópica do material.

Esses resultados sugerem que a nano-SiO<sub>2</sub> atua como agente de reforço estrutural, promovendo maior interação intermolecular e restringindo a mobilidade excessiva das cadeias poliméricas, sem comprometer significativamente a ductilidade do sistema.

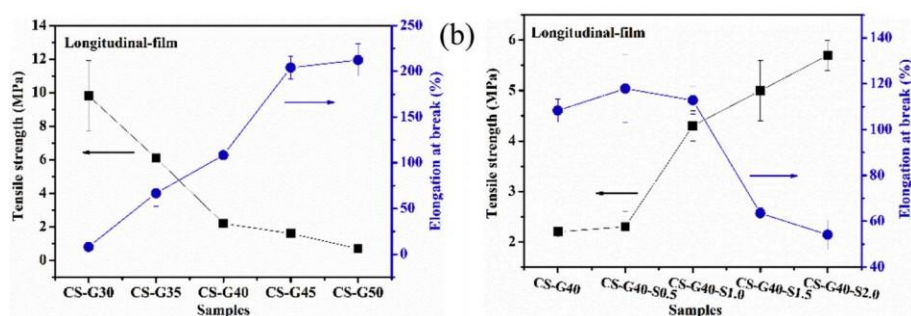


Figura 7 – Curvas tensão-deformação de TPS com diferentes teores de nano-SiO<sub>2</sub>.

Adaptado de (LIU et al., 2020).

### 2.3.2 Otimização de Processamento

A técnica de sopro de filmes, conforme descrita por Liu et al. (2020), apresenta vantagens relevantes para a produção de blendas de TPS/. Entre essas vantagens destacam-se: temperaturas de processamento entre 120 e 160 °C, que evitam a degradação térmica do material; uma taxa de resfriamento controlada, que favorece a orientação molecular; e a tensão aplicada durante o processo de sopro, que promove o alinhamento das cargas no interior da matriz polimérica (Figura 8).

Navarchian, Jalalian e Pirooz (2015) complementam que a combinação de parâmetros de processamento, como velocidade de extrusão de 24 rpm, perfil térmico com gradiente entre 90 e 120 °C e razão adequada de plastificante (40:100, glicerol:amido), é fundamental para garantir dispersão homogênea da fase plastificada, contribuindo para a melhoria das propriedades mecânicas e estruturais do material.

No presente estudo, a adição de nano-SiO<sub>2</sub> desempenha papel importante na modificação da microestrutura do material, uma vez que as nanopartículas atuam como agentes de reforço, promovendo melhor interação interfacial com a matriz de amido termoplástico e contribuindo para maior estabilidade estrutural e desempenho mecânico do filme (Figura 8).



Figura 8 – Processo de sopro contínuo para filmes de TPS.

Adaptado de (LIU et al., 2020, Fig. 1).

## 2.4 Inovações em Processamento

Avanços no processamento de blendas à base de Amido Termoplástico (TPS) têm incorporado técnicas voltadas à melhoria da compatibilidade e da estabilidade do sistema polimérico durante a extrusão. A técnica de extrusão por filme soprado, ilustrada na Figura 9, demonstra os filmes obtidos e os pellets processados, conforme aplicado por Huntrakul et al. (2020). Esse método permite a produção de filmes a partir de amido de mandioca acetilado associado a proteínas vegetais, possibilitando maior controle da morfologia e das propriedades de barreira do material final. Durante o processamento, verificou-se que a temperatura do barril, na faixa de 150–175 °C, e a rotação do parafuso, de aproximadamente 55 rpm, constituíram parâmetros críticos para a obtenção de filmes homogêneos, com boa estabilidade dimensional e adequada

integridade estrutural. O controle desses parâmetros influencia diretamente o grau de plastificação, a dispersão das fases e a uniformidade do filme produzido.

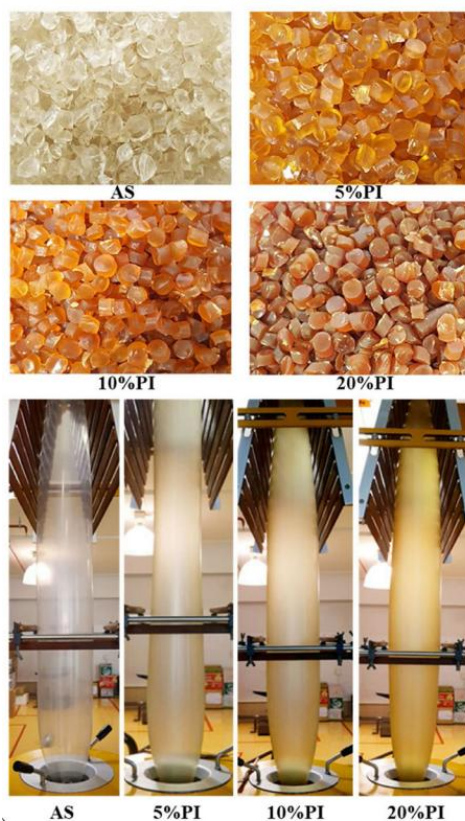


Figura 9 – (B) Filmes soprados obtidos com diferentes proporções de PI; (C) Pellets de TPS/PI processados antes da formação dos filmes.

Adaptado de (HUNTRAKUL et al., 2020).

Na Fig. 10, mostra os perfis de temperatura e os materiais obtidos com diferentes proporções de proteína, ilustrando o impacto direto dos parâmetros de extrusão sobre a aparência dos filmes. A estabilidade do filme durante a extrusão foi favorecida pela presença de proteína, a qual também contribuiu para evitar o colapso das bolhas formadas no processo. Esses resultados demonstram que, além da formulação, a temperatura e a taxa de cisalhamento exercem influência decisiva sobre a morfologia e propriedades mecânicas finais dos filmes.

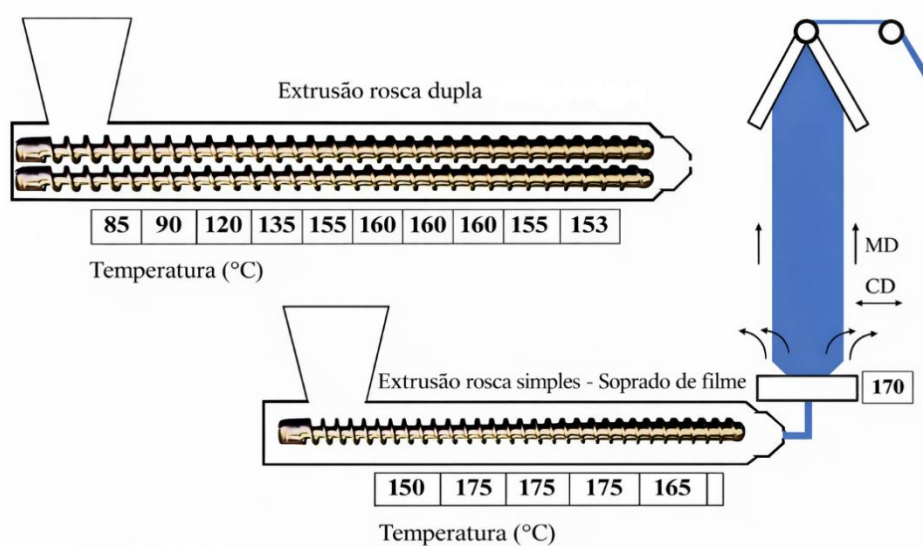


Figura 10 – Perfil de temperatura ao longo do barril de extrusão utilizado para a produção de filmes à base de TPS e PI.

Adaptado de (HUNTRAKUL et al., 2020).

## 2.5 Propriedades de Barreira em Materiais para Embalagens

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) em blendas de TPS com polímeros sintéticos está diretamente relacionada à microestrutura do material e às interações intermoleculares estabelecidas entre seus componentes, conforme discutido por Mano, Koniarova e Reis (2003). Esses autores demonstraram que sistemas como TPS/poli(ácido lático) (SPLA50 e SPLA70) apresentam transições térmicas e estágios de degradação em faixas distintas de temperatura (150–350 °C), evidenciando que o grau de homogeneidade da mistura influencia significativamente o comportamento difusional das moléculas de água.

A análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TGA) revelou a presença de domínios heterogêneos em sistemas parcialmente miscíveis. Essas regiões estruturais distintas podem atuar como caminhos preferenciais para a migração de umidade, favorecendo o aumento da permeabilidade ao vapor de água. Assim, a qualidade da compatibilização interfacial e a dispersão das fases poliméricas desempenham papel fundamental na determinação do desempenho de barreira do material.

De modo geral, sistemas mais homogêneos e com maior coesão interfacial tendem a apresentar menor PVA, uma vez que dificultam a difusão de moléculas de água ao longo da matriz polimérica, aumentando a tortuosidade do caminho difusional.

### **2.5.1 Fatores que Influenciam a Permeabilidade ao Vapor de Água PVA**

O estudo de Mano, Koniarova e Reis (2003), ao investigar blendas de Amido Termoplástico (TPS) com polímeros sintéticos, identificou fatores determinantes para o comportamento da permeabilidade ao vapor de água (PVA). Entre os principais aspectos destacados está a microestrutura do sistema. A presença de fases separadas na blenda, evidenciada por técnicas termoanalíticas, pode gerar caminhos preferenciais para a difusão de vapor de água. A incompatibilidade entre os componentes poliméricos tende, portanto, a aumentar a permeabilidade, uma vez que favorece a formação de domínios heterogêneos e interfaces pouco coesas.

Os autores concluíram que a combinação desses fatores microestrutura, grau de compatibilidade e teor de umidade residual determina o desempenho da blenda como material de embalagem, sendo a homogeneidade da mistura e a qualidade da interação interfacial aspectos críticos para o controle da PVA.

Complementando essas observações, Estrada-Monje et al. (2021), ao estudarem blendas de TPS de mandioca e milho com poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), demonstraram que a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila do amido e os grupos carbonila da PCL pode influenciar o comportamento de permeabilidade ao vapor de água. A análise por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) evidenciou deslocamento da banda de absorção dos grupos carbonila da PCL de  $1718\text{ cm}^{-1}$  para  $1724\text{ cm}^{-1}$ , indicando a ocorrência de interações intermoleculares. Essas interações tendem a reduzir a mobilidade das moléculas de água na matriz polimérica, contribuindo para melhoria das propriedades de barreira.

O estudo de Estrada-Monje et al. (2021) demonstrou que o amido de mandioca, com maior teor de amilopectina (83%), apresentou menor cristalinidade (38%) quando incorporado em blenda com poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), em comparação ao amido de milho, que apresentou cristalinidade de 62%. Essa diferença estrutural influencia diretamente as propriedades de barreira, uma vez que regiões menos cristalinas tendem

a ser mais acessíveis à difusão de moléculas de água, podendo resultar em maior permeabilidade ao vapor de água (PVA).

A análise por Termogravimetria (TGA) realizada pelos autores evidenciou que a decomposição do amido termoplástico ocorreu em torno de 316 °C, enquanto a PCL apresentou degradação em temperaturas superiores, na faixa de 404–408 °C. Essa diferença na estabilidade térmica sugere que a presença da PCL pode modificar a organização microestrutural da blenda, influenciando tanto a estabilidade termomecânica quanto o comportamento difusional da água na matriz polimérica.

De modo geral, o estudo reforça que a PVA em blends amido/PCL é influenciada por múltiplos fatores, incluindo as interações físico-químicas entre os componentes, o grau de cristalinidade da blenda (dependente da origem botânica do amido) e o teor de água residual presente no sistema. Apesar das melhorias observadas no desempenho térmico e mecânico, a elevada hidrofiliabilidade do amido ainda representa um desafio para aplicações que exigem baixa permeabilidade.

Em síntese, os resultados indicam que o controle da PVA em sistemas amido/PCL requer o balanceamento entre a composição estrutural do amido (razão amilose/amilopectina), as condições de processamento e a formação de interações intermoleculares capazes de reduzir a mobilidade das moléculas de água. Estratégias adicionais, como modificações químicas e incorporação de reforços nanoestruturados, tornam-se, portanto, alternativas relevantes para superar essas limitações.

Complementando essa abordagem clássica dos mecanismos de barreira em materiais de embalagem, estudos mais recentes têm ampliado a compreensão acerca do desempenho de biopolímeros frente a diferentes desafios ambientais e funcionais. Essas contribuições são particularmente relevantes no contexto da substituição de polímeros sintéticos por alternativas biodegradáveis em aplicações alimentícias, considerando propriedades como barreira ao vapor de água, oxigênio e gorduras.

Materiais destinados à embalagem devem apresentar propriedades de barreira eficazes contra a penetração de permeantes como vapor de água, oxigênio, lipídios, microrganismos e compostos voláteis. Embora polímeros sintéticos derivados do petróleo, como polietileno (PE), polipropileno (PP) e polietileno tereftalato (PET), apresentem desempenho eficiente nessas aplicações, seu uso está associado a impactos ambientais significativos e dificuldades nos processos de reciclagem, especialmente quando empregados em sistemas multicamadas ou combinados com papel e papelão.

Segundo Mujtaba *et al.*, 2022, a substituição desses revestimentos por alternativas biopoliméricas tem se mostrado promissora. Biopolímeros como a celulose, quitosana, lignina, amidos modificados e bioésteres apresentam propriedades de barreira relevantes, com potencial para aplicação industrial em sistemas de embalagem. A Fig. 11 ilustra os principais tipos de barreira requeridos em sistemas de embalagem de alimentos.

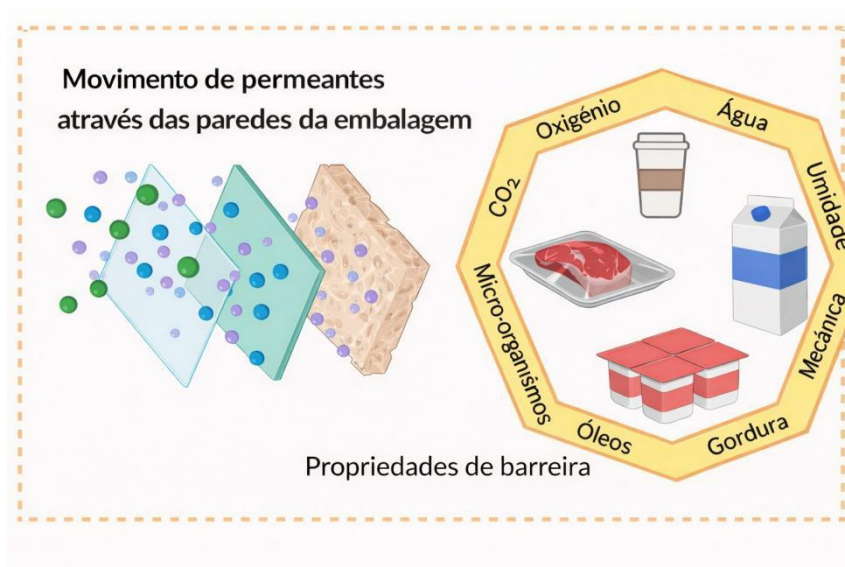


Figura 11 – Representação esquemática dos principais tipos de barreiras exigidos para materiais de embalagem de alimentos.

Adaptado de (MUJTABA *et al.*, 2022).

Entre as propriedades destacadas, a barreira à água (hidrofobicidade) tem recebido atenção crescente, sendo essencial especialmente para embalagens de produtos líquidos ou com alta umidade. Superfícies super-hidrofóbicas, com ângulos de contato superiores a 150°, têm sido desenvolvidas com biopolímeros através de métodos como deposição de nanopartículas e modificação química da superfície.

A permeabilidade ao oxigênio e taxa de transmissão de oxigênio (OTR) representa um desafio crítico. Camadas de revestimento baseadas em fibras de celulose oxidada por tempo demonstraram redução significativa no OTR, especialmente em condições de alta umidade. Da mesma forma, materiais à base de celulose nanofibrilada (CNF), quitosana e alginato têm sido empregados com sucesso em sistemas de embalagem com atmosfera modificada (MAP) (embalagem com atmosfera modificada), prolongando a vida útil de alimentos perecíveis.

Outro aspecto relevante é a barreira contra gordura/óleo. O papel, por natureza, é oleofílico, sendo necessário aplicar revestimentos poliméricos com baixa energia superficial ou promover modificações estruturais para minimizar a absorção por capilaridade.

## **2.6 Aplicações Práticas e Mercado**

### **2.6.1 Viabilidade econômica**

A viabilidade econômica da substituição de polímeros convencionais derivados do petróleo, como polietileno (PE) e polipropileno (PP), por materiais biodegradáveis, como blendas baseadas em Amido Termoplástico (TPS), tem sido avaliada com base em critérios técnicos, ambientais e financeiros. Segundo Stoica et al. (2020), embora o custo direto dos materiais biodegradáveis ainda seja superior ao dos polímeros tradicionais, os benefícios associados à redução de impactos ambientais, à melhoria da saúde pública e ao fortalecimento da imagem mercadológica do produto podem compensar economicamente essa diferença em aplicações específicas.

A análise proposta pelos autores baseia-se em um modelo econométrico de eficiência aplicado a quatro tipos de embalagens destinadas a diferentes produtos alimentícios: garrafas de polímero convencional para bebidas carbonatadas, garrafas de biopolímero para sucos frescos, recipientes de polímero convencional para vegetais e recipientes de biopolímero para vegetais. Os resultados indicam que o custo médio da embalagem biodegradável pode representar entre 15% e 37,5% do custo total do produto, enquanto, no caso dos polímeros convencionais, essa participação varia entre 0,05% e 4%.

Esses dados evidenciam que, embora o investimento inicial em embalagens biodegradáveis seja mais elevado, a decisão pela substituição deve considerar benefícios indiretos e de longo prazo, como redução de passivos ambientais, atendimento a regulamentações ambientais mais restritivas e valorização do produto perante consumidores cada vez mais sensíveis a critérios de sustentabilidade.

A Fig. 12 ilustra essa diferença de impacto financeiro médio no custo do produto final. Apesar do aumento percentual, os autores destacam que essa diferença é considerada aceitável, principalmente em segmentos de mercado que valorizam atributos sustentáveis e que visam reduzir a pegada ambiental dos produtos.

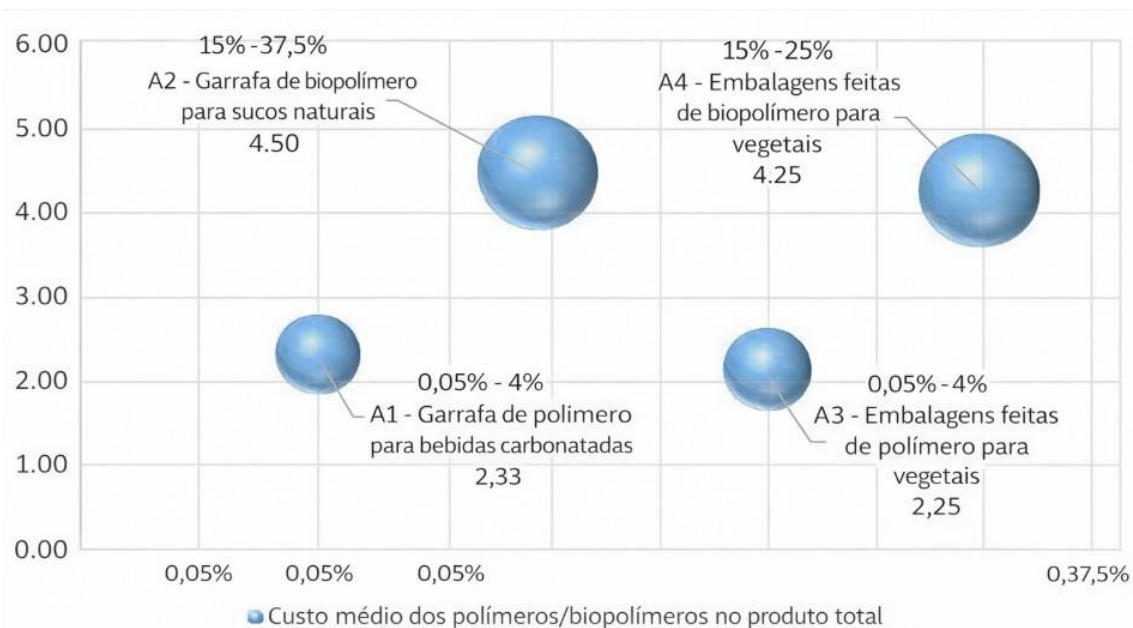


Figura 12 – Impacto médio no custo total do produto para embalagens produzidas com polímeros convencionais.

(A1, A3) e biopolímeros (A2, A4).

Adaptado de (STOICA et al., 2020).

Além da análise econômica apresentada por (STOICA et al., 2020), aspectos mercadológicos e funcionais também têm contribuído na busca da viabilidade das embalagens biodegradáveis. Segundo (SHAIKH; YAQOUB; AGGARWAL, 2021), o mercado global de polímeros biodegradáveis foi estimado em aproximadamente USD 4,65 bilhões em 2019, com projeção de crescimento para USD 12,06 bilhões até 2025. Esse aumento está associado a preocupações ambientais e a políticas públicas voltadas à redução de resíduos poliméricos.

As embalagens flexíveis compostas por biopolímeros, como o TPS e o PLA, representam mais de 53% das aplicações globais de bioplásticos, destacando sua relevância para o setor alimentício. Entre as principais vantagens dessas embalagens estão a possibilidade de compostagem industrial, menor consumo energético na produção e a redução da emissão de GEE em comparação com os polímeros fósseis, como o PE e o PP.

A Fig. 13 mostra a distribuição da produção mundial de bioplásticos por tipo de polímero e região geográfica. Verifica-se que o maior volume de produção está concentrado na Ásia (45%), seguida pela Europa (25%) e América do Norte (18%). Esses dados demonstram a crescente industrialização do setor e a adoção de biopolímeros em

escalas comerciais, o que contribui para a redução de custos unitários e viabiliza sua utilização em aplicações práticas, como bandejas, filmes flexíveis e embalagens termoformadas.

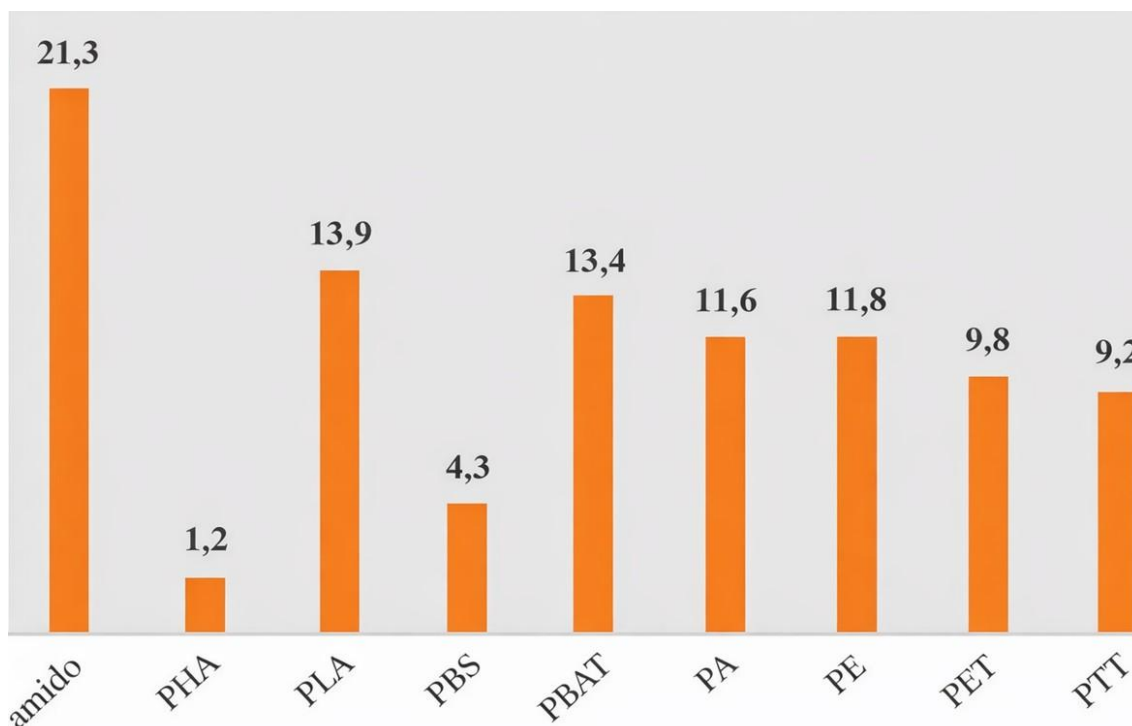


Figura 13 – Distribuição da produção global de bioplásticos em 2019, por tipo de polímero e por região.

Adaptado de (SHAIKH; YAQOOB; AGGARWAL, 2021).

Seguindo a discussão da viabilidade do uso dos materiais com maior capacidade de degradação (VERMA et al., 2024) destacam que o setor de embalagens, que representa uma parcela significativa do consumo global de polímeros. Segundo (VERMA et al., 2024), a indústria de embalagens é uma das que mais cresce no mundo, com previsão de atingir aproximadamente US\$1,3trilhão até 2028, com uma taxa de crescimento anual superior a 3%. A crescente conscientização ambiental e a pressão regulatória para redução de resíduos plásticos de uso único têm direcionado consumidores e indústrias para o uso de materiais de base biológica e biodegradáveis, como as blendas de TPS/EVA.

Especificamente, o uso de polímeros biodegradáveis à base de amido tem se mostrado promissor devido ao menor custo relativo e à ampla disponibilidade da matéria-prima. Conforme destacado por Verma et al. (2024), as blendas de amido

representaram mais de 40% do mercado global de plásticos biodegradáveis em 2021. Essa liderança está associada à versatilidade de aplicação desses materiais, que abrangem setores como embalagens, bens de consumo, agricultura e, em menor escala, o setor automotivo.

Além disso, a Taxa Composta de Crescimento Anual (Compound Annual Growth Rate – CAGR) desse segmento é estimada em 22,25% para o período de 2022 a 2028. Projeções indicam que o mercado global de plásticos biodegradáveis deverá crescer de aproximadamente US\$ 7,69 bilhões em 2021 para cerca de US\$ 31,39 bilhões até 2028, refletindo a crescente demanda por soluções ambientalmente mais sustentáveis.

Casos práticos reforçam essa tendência de consolidação industrial. Parcerias estratégicas, como a da NatureWorks com a IMA Coffee e da BASF com o Fabbri Group, resultaram no desenvolvimento de soluções comerciais viáveis, incluindo cápsulas biodegradáveis para café e filmes esticáveis compostáveis destinados ao acondicionamento de frutas e carnes. Essas iniciativas demonstram a viabilidade industrial da utilização de materiais biodegradáveis em larga escala, evidenciando ganhos ambientais significativos sem comprometimento da funcionalidade e desempenho das embalagens.

A Figura 14 apresenta a projeção de crescimento do mercado de plásticos biodegradáveis por tipo de material e setor de aplicação, ilustrando a expansão prevista para os próximos anos (Adaptado de VERMA et al., 2024).

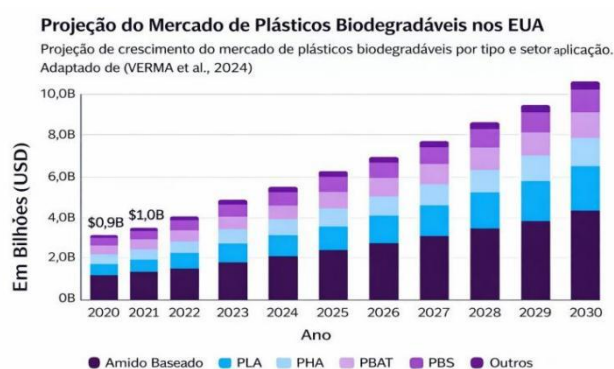


Figura 14 – Projeção de crescimento do mercado de plásticos biodegradáveis por tipo e setor de aplicação.

Adaptado de (VERMA et al., 2024)

Com base nos avanços recentes apresentados na literatura e nas lacunas ainda existentes quanto à compatibilização de blendas TPS/EVA, o presente trabalho propõe uma formulação específica composta por TPS plastificado com 30% de G e EVA com 28% de acetato de vinila (VA), processada por extrusão em diferentes proporções. A proposta busca avaliar a miscibilidade das fases, a estabilidade térmica e as propriedades de barreira dos filmes obtidos, com foco na microestrutura e na (VPA). Para isso, foram empregadas análises térmicas (TGA e DSC), além de caracterização morfológica por MEV, a fim de correlacionar as características estruturais com o desempenho funcional das blendas.

Ao empregar polímeros amplamente disponíveis comercialmente e técnicas compatíveis com a escala industrial, esta pesquisa visa oferecer uma alternativa viável e parcialmente biodegradável para aplicações em embalagens flexíveis. Os materiais utilizados, as etapas de processamento e os métodos analíticos adotados são apresentados a seguir.

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo, descrevemos os materiais selecionados e as metodologias empregadas tanto para a confecção para a análise detalhada das blendas poliméricas à base de amido termoplástico TPS e copolímero de etileno-acetato de vinila EVA.

#### **3.1 Materiais**

Foram utilizados os seguintes materiais: amido de milho nativo, fornecido pela Cargill (EUA) (Figura 15); copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA), contendo 28% em peso de acetato de vinila (VA), adquirido da Braskem (Brasil); glicerol com grau de pureza P.A., da marca Dinâmica (Brasil); ácido cítrico monohidratado P.A., fornecido pela Neon (Brasil); e óleo de soja epoxidado, comercializado sob o nome Dapex®, fornecido pela Inbra (Brasil).



Figura 15 – Amido de milho nativo, empregado como matriz polimérica para o desenvolvimento dos filmes.

Fonte: Fonte: Cargill.

## 3.2. Metodologia

### 3.2.1. Preparo do Amido Termoplástico (TPS)

A pesagem dos materiais foi realizada em balança analítica Shimadzu, modelo UW6200H. Para a preparação do Amido Termoplástico (TPS), utilizou-se uma formulação composta por 100 partes de amido de milho, 25 partes por cem de resina (pcr) de glicerol, 2 pcr de ácido cítrico (AC) e 2 pcr de óleo de soja epoxidado (OSE).

Após a pesagem, os componentes foram transferidos para um misturador intensivo da marca M.H. LTDA (Drais), em escala industrial (Figura 16), onde foram homogeneizados até a obtenção de uma mistura visualmente uniforme. O processo de mistura foi conduzido de forma a garantir adequada dispersão dos plastificantes e do agente de reticulação na matriz de amido, assegurando a uniformidade da composição antes da etapa de processamento térmico.



Figura 16 – Driser marca H&M industrial utilizado para a homogeneização das dispersões poliméricas.

Fonte: LAB 315 IFRS.

Após o processo de mistura e homogeneização, o material foi submetido à extrusão em uma extrusora monorroscas da marca SEIBT, modelo ES-35-FR BGM (EL-25, Brasil) (Figura 17). Inicialmente, a extrusão foi realizada com perfil de temperatura de 90 °C, 120 °C e 110 °C nas respectivas zonas de aquecimento do barril, enquanto a matriz foi mantida a 100 °C. Nessa etapa, o processamento ocorreu sem o uso da matriz de conformação final, com o objetivo de promover a plastificação e pré-homogeneização do sistema.

Posteriormente, o material processado foi reextrusado, desta vez com a matriz acoplada e ajustada à temperatura de 90 °C, visando à obtenção do Amido Termoplástico (TPS) na forma de pellets. Esse procedimento permitiu maior uniformidade granulométrica e melhor controle da etapa subsequente de processamento.

Foram desenvolvidas composições com diferentes proporções mássicas de TPS e copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA), sendo elas: 30% de TPS e 70% de EVA (M2); 40% de TPS e 60% de EVA (M3); e 50% de TPS e 50% de EVA (M4), configurando uma proporção equimássica nesta última formulação.



Figura 17 – Extrusora monorosca marca SEIBT

Fonte: LAB 315 IFRS

### 3.2.2 Preparo das Blendas TPS/EVA

As blendas de Amido Termoplástico (TPS) e copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) foram preparadas por meio do processo de extrusão, utilizando a mesma extrusora monorosca SEIBT descrita anteriormente. Para essa etapa, estabeleceu-se um perfil de temperatura nas zonas de aquecimento de 90 °C, 120 °C e 110 °C, enquanto a matriz foi mantida a 100 °C. As formulações processadas incluíram as proporções mássicas de 30% de TPS e 70% de EVA (M2), 40% de TPS e 60% de EVA (M3) e 50% de TPS e 50% de EVA (M4), conforme detalhado na Seção 3.1.

Adicionalmente, amostras contendo apenas TPS (M0) e apenas EVA (M1) foram processadas sob as mesmas condições operacionais, sendo utilizadas como materiais de controle para as análises comparativas.

Obtenção dos filmes

Após a extrusão e pelletização das blendas, os pellets foram submetidos à etapa de conformação para obtenção dos filmes. O processamento foi realizado por extrusão com matriz plana (ou filme soprado, caso aplicável — ajustar conforme seu método real), mantendo-se parâmetros controlados de temperatura e rotação do parafuso, de modo a garantir espessura uniforme e estabilidade dimensional dos filmes produzidos. Os filmes obtidos foram acondicionados em ambiente controlado antes da realização das análises físico-químicas e mecânicas.

Tabela 4 -Ilustra a formulação das blendas de TPS/EVA

Amostra	TPS (g)	EVA (g)
M0	100	-
M1	-	100
M2	30	70
M3	40	60
M4	50	50

Condições de processamento, como a temperatura na extrusora e a taxa de cisalhamento, são abordadas com destaque, pois devem ser cuidadosamente 2mais baixas do que a fusão do EVA, ao mesmo tempo que garantem a fusão completa de ambos os polímeros para promover a melhor dispersão possível.

### 3.0.4 Caracterização das Amostras

Com o intuito de investigar as propriedades dos materiais desenvolvidos, as amostras foram submetidas a um conjunto de técnicas de caracterização, detalhadas a seguir.

## Determinação da espessura

A espessura dos filmes foi determinada por meio da medição de cinco amostras distintas, utilizando-se um micrômetro digital da marca Mitutoyo. As medidas foram realizadas em diferentes pontos ao longo da superfície de cada filme, e o valor final da espessura foi obtido pela média aritmética das leituras.

## 4.1 Caracterização POR ESPECTROCOSPIA

### 3.4.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

As interações químicas e a estrutura molecular das amostras foram investigadas por meio da Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). As análises foram realizadas em um espectrofotômetro modelo PerkinElmer Frontier 100 (Figura 18), equipado com acessório de Reflexão Total Atenuada (ATR).

Para cada amostra, foram acumuladas 32 varreduras na faixa espectral de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando resolução espectral de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros obtidos foram analisados com o objetivo de identificar possíveis interações intermoleculares, deslocamentos de bandas características e modificações estruturais decorrentes da incorporação dos diferentes componentes nas blends.



Figura 18 – Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) marca PerkinElmer - modelo Frontier 100 com acessório ATR.

### 3.4.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para avaliar a estabilidade térmica e o perfil de decomposição dos materiais, foram realizados ensaios de Análise Termogravimétrica (TGA). As análises foram conduzidas em um equipamento PerkinElmer, modelo TGA 4000 (Figura 19). As amostras, com massa aproximada entre 5 e 10 mg, foram acondicionadas em cadinhos de platina e submetidas a aquecimento programado desde a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) até 900 °C. O ensaio foi realizado sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com fluxo constante de 50 mL·min<sup>-1</sup>, utilizando taxa de aquecimento de 20 °C·min<sup>-1</sup>. Os dados obtidos permitiram a determinação das etapas de perda de massa, temperaturas de degradação e estabilidade térmica das formulações analisadas.

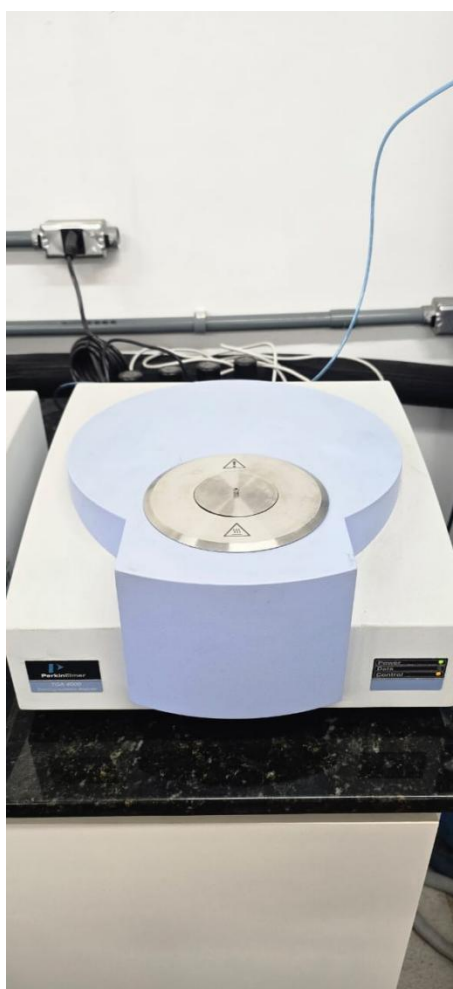


Figura 19 – Analisador Termogravimétrico (TGA) marca PerkinElmer - modelo TGA 4000.

Utilizado para avaliar a estabilidade e o perfil de decomposição térmica dos materiais.

#### *3.4.3 Análise Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

A morfologia e a microestrutura das superfícies de fratura das amostras foram examinadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um equipamento da marca Hitachi, modelo TM3000. Antes da análise, as amostras foram submetidas à fratura criogênica em nitrogênio líquido, com o objetivo de expor uma superfície interna representativa e minimizar deformações plásticas. Os fragmentos obtidos foram montados em suportes metálicos (stubs), com diâmetro padrão de aproximadamente 12 mm, utilizando fita de carbono condutora para reduzir o acúmulo de carga eletrostática durante a análise. As micrografias foram obtidas sob tensão de aceleração de 5 kV, com ampliação padrão de 300×, permitindo a avaliação da dispersão das fases, da adesão interfacial e da presença de possíveis domínios heterogêneos na microestrutura das blendas.

#### *3.4.4 Determinação da Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)*

A capacidade dos filmes em atuar como barreira à passagem de umidade foi avaliada por meio de ensaios de Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA). O teste foi realizado pelo método gravimétrico, conforme a norma ASTM E96/E96M – ASTM International (2016). Os experimentos foram conduzidos estabelecendo-se um gradiente de umidade relativa entre 33% e 64% através das amostras, de modo a promover a difusão controlada de vapor de água. As condições experimentais foram mantidas constantes durante todo o período de análise, garantindo estabilidade térmica e higrométrica. Para assegurar a confiabilidade e reprodutibilidade dos resultados, todas as medições de PVA foram realizadas em duplicata, sendo os valores finais expressos como média dos ensaios.

### **3.6 Transparência**

A transparência dos filmes foi avaliada por dois métodos distintos. O primeiro consistiu em uma análise qualitativa, de caráter visual, adaptada à norma ABNT NBR 13056, utilizada como referência para avaliação da transparência e aparência óptica dos

materiais. O segundo método foi quantitativo, realizado por meio de espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), utilizando um espectrofotômetro modelo BEL UV-M51. As medições permitiram determinar a transmitância óptica dos filmes, fornecendo dados objetivos sobre o grau de transparência das amostras. Os corpos de prova foram cortados em retângulos e aderidos à parede interna da cubeta de quartzo e foi medida a transmitância em 600 nm. A transparência dos biofilmes foi calculada pela Equação 2:

$$\text{Transparência} = \frac{-\log T}{x}$$

Onde

T é a transmissão (resultados foram apresentados como a razão entre a absorvância em 600 nm e a espessura do filme em milímetros ( $Abs_{600nm} \text{ mm}^{-1}$ ).

x é espessura dos filmes

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 20 ilustra as imagens fotográficas dos filmes de EVA, TPS e das respectivas blendas. Após a obtenção das blendas, os filmes foram produzidos e posteriormente recortados em dimensões aproximadas de 7 cm de altura por 1,3 cm de largura, com a finalidade de padronizar a apresentação e facilitar a comparação visual entre as diferentes formulações.

Os recortes apresentados são representativos das composições investigadas, permitindo a análise qualitativa de aspectos como homogeneidade, transparência e integridade superficial dos filmes. A análise visual preliminar dessas amostras é importante para observar características como homogeneidade, transparência e possíveis diferenças de coloração ou opacidade entre os polímeros puros e as diferentes proporções de blenda, características que são detalhadas nas seções desse trabalho.

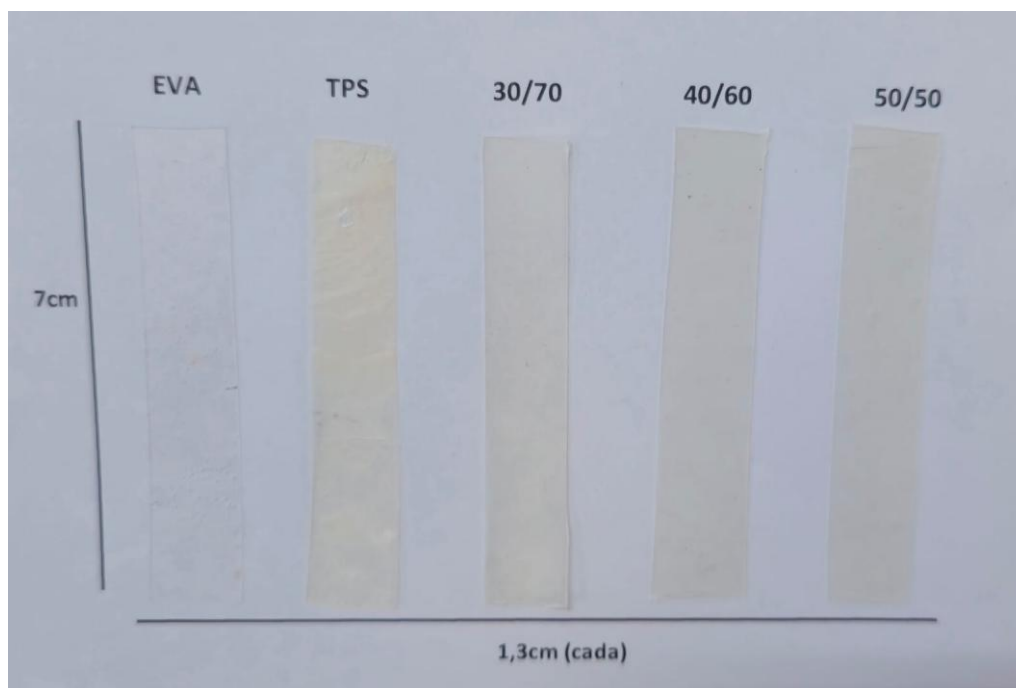


Figura 20 – Aspecto visual dos filmes poliméricos

(M1- EVA, M0 -TPS) e das blends EVA/TPS com diferentes proporções em massa (M2 - 30/70, M3 - 40/60 e M4 - 50/50)

Na tabela estão apresentados as médias e o desvio padrão, referente tabela 9 que são as espessuras dos filmes. O desvio padrão é empregado como a principal métrica estatística de dispersão para quantificar a homogeneidade e a reprodutibilidade no processo da espessura dos filmes (EVA, TPS e Blendas). Esta medida mostra a variação intrínseca dos dados da média aritmética, serve como um indicativo da estabilidade do processo de fabricação dos filmes. Um valor baixo de Desvio Padrão está diretamente ligado a maior consistência do material, importante para a qualidade e desempenho nas aplicações futuras. O contrário, que seria, um  $\sigma$  elevado não apenas aponta para a heterogeneidade da espessura, mas também sinaliza instabilidades no processo de extrusão, comprometer a confiabilidade e a previsibilidade das propriedades do material analisado.

## Espessura dos filmes

Tabela 5 - Análise Estatística da Espessura Média e da Variabilidade dos Filmes.

<b>Material</b>	<b>Média (mm)</b>	<b>Desvio padrão (<math>\sigma</math>)</b>
M1 EVA	0.0224	0.0011
M0 TPS	0.0216	0.0027
M2 30/70	0.0238	0.0011
M3 40/60	0.0326	0.0015
M4 50/50	0.0360	0.0016

Os resultados obtidos indicam que os filmes de EVA e TPS apresentaram espessuras semelhantes. Entretanto, as blendas, especialmente as formulações TPS 3 e TPS 4, exibiram aumento de espessura. Esse comportamento pode estar associado às interações intermoleculares entre os grupos acetato de vinila do EVA e os grupos hidroxila ( $-OH$ ) presentes na estrutura do TPS.

De acordo com Sessini et al. (2019), a compatibilidade parcial entre esses polímeros pode promover aumento do espaçamento intermolecular, resultando em leve expansão estrutural da matriz polimérica. Esse fenômeno pode contribuir para o aumento da espessura observado nas blendas. No referido estudo, esse maior espaçamento interfacial foi explorado para a incorporação de nanoargilas, com o objetivo de melhorar a resistência mecânica e as propriedades de barreira das blendas TPS/EVA.

Esses resultados sugerem que as interações entre TPS e EVA não apenas influenciam a morfologia do material, mas também impactam diretamente parâmetros físicos, como a espessura dos filmes, refletindo alterações na organização estrutural da blenda.

#### 4.1 Caracterização por espectroscopia

Para que o Amido Termoplástico (TPS) seja formado, é fundamental que a estrutura cristalina original do amido seja desorganizada, processo conhecido como ruptura da estrutura semicristalina. Essa transformação ocorre na presença dos plastificantes empregados, como o óleo de soja epoxidado (OSE) e o glicerol, que promovem a quebra das ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares do amido (WANG et al., 2023; ZHU et al., 2021). Na Figura 21, ao analisar o espectro de FTIR do TPS, observam-se picos de absorção característicos dos componentes da formulação. A banda larga em aproximadamente  $3293\text{ cm}^{-1}$  está associada ao estiramento do grupo hidroxila (O–H), indicando a presença de interações por ligações de hidrogênio. Os estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos  $\text{–CH}$  e  $\text{–CH}_2$  são identificados nas regiões próximas a  $2920\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ .

O estiramento da carbonila (C=O), característico do óleo de soja epoxidado, é observado em  $1737\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $1648\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à vibração de estiramento do grupo O–H associado à água absorvida na matriz. Já a vibração de estiramento C–O–C do anel glicosídico, fundamental para a estrutura do amido, é identificada em torno de  $1018\text{ cm}^{-1}$ . Esses resultados confirmam a plastificação efetiva do amido e evidenciam a presença dos grupos funcionais característicos do TPS e de seus aditivos, indicando modificações estruturais compatíveis com a formação da matriz termoplástica.

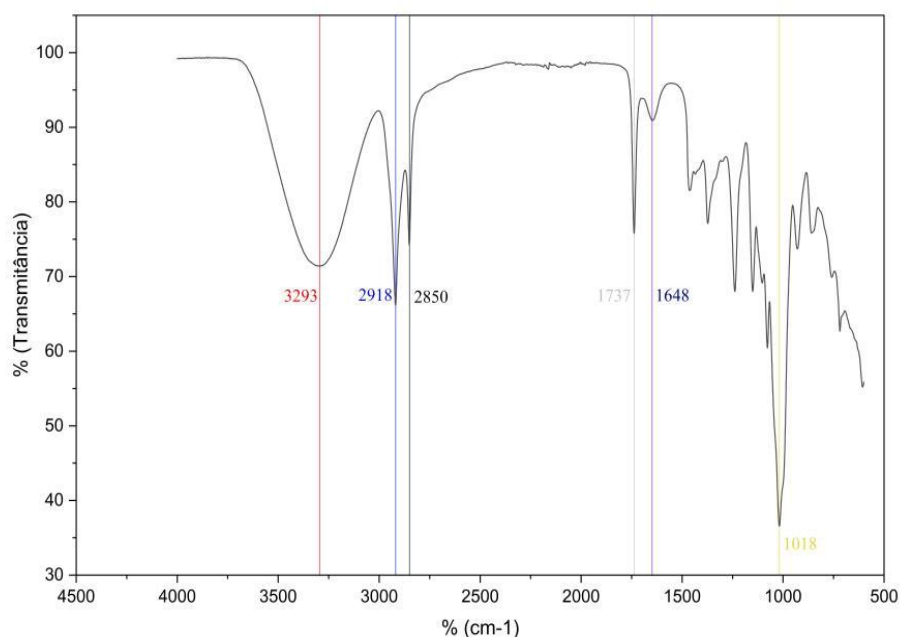


Figura 21 – Espectro de FTIR do TPS (M0)

Na forma de filme e semelhantes aos descritos por (YANG et al., 2023)

Ao analisar os espectros de FTIR das blendas (Figura 22), correspondentes às formulações M0, M1, M2, M3 e M4, observa-se redução na intensidade da banda localizada em aproximadamente  $3290\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento do grupo hidroxila (O–H). Esse fenômeno pode estar associado ao aumento das interações por ligações de hidrogênio entre o amido, o glicerol e o óleo de soja epoxidado (OSE).

A formação dessas novas interações intermoleculares promove o enfraquecimento das ligações de hidrogênio inter e intramoleculares originalmente presentes nas hidroxilas do amido, etapa fundamental para a plastificação e reorganização estrutural do sistema. Segundo Navarchian, Jalalian e Pirooz (2015), a combinação glicerol/OSE é capaz de estabelecer ligações de hidrogênio mais estáveis com os grupos hidroxila do amido, o que pode resultar em alterações na intensidade e, em alguns casos, deslocamento da frequência de estiramento da banda O–H no espectro do TPS.

Essas modificações espectrais indicam mudanças na rede de interações intermoleculares da matriz polimérica, refletindo a eficiência do processo de plastificação e a influência da composição nas propriedades estruturais das blendas. Adicionalmente, na banda de  $1648\text{ cm}^{-1}$  (estiramento O–H), também se observa uma variação de sua intensidade com a variação da quantidade de TPS nas blendas. (YU et al., 2021).

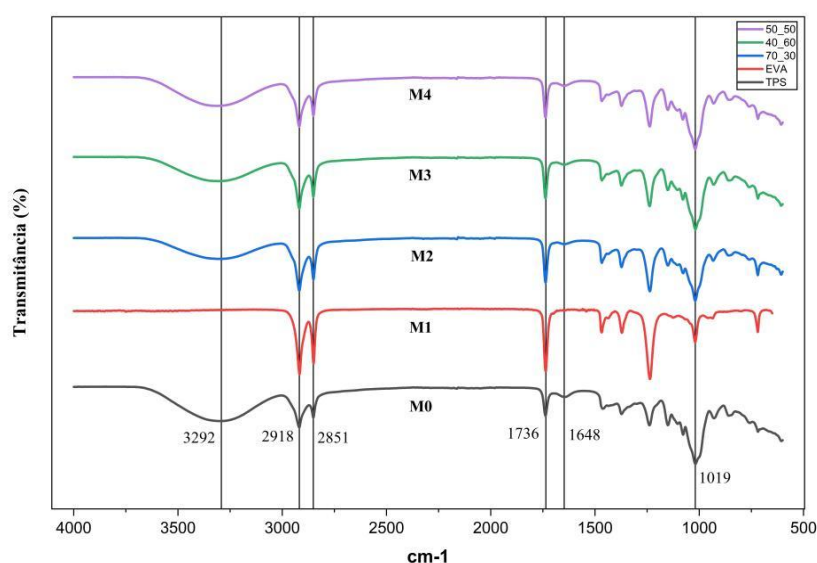


Figura 22 – Espectros de FTIR -ATR dos compostos M0 (TPS); M1 (EVA); M2 (30/70); M3 (40/60); M4 (50/50) .

#### 4.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As Figuras 23 e 24 apresentam os resultados das análises termogravimétricas (TGA) e de suas respectivas curvas derivadas (DTG) para o Amido Termoplástico (TPS), o EVA e as blendas correspondentes. A formulação M0, composta exclusivamente por TPS, apresenta três principais etapas de perda de massa, além de um resíduo térmico significativo acima de 600 °C. A primeira etapa de perda de massa, observada em torno de 198 °C, é atribuída predominantemente à volatilização da água residual e do glicerol presente na matriz de TPS, refletindo a eliminação de componentes de baixa massa molar. Esse comportamento está em concordância com os resultados descritos por Mano, Koniarova e Reis (2003), que identificaram perdas de massa na faixa de 120 °C a 250 °C associadas à remoção de água adsorvida e ao início da degradação de plastificantes e outros constituintes voláteis do amido.

As etapas subsequentes de degradação estão relacionadas à decomposição térmica da cadeia polimérica do amido, envolvendo a ruptura de ligações glicosídicas e a formação de resíduos carbonáceos, característicos de materiais polissacarídicos submetidos a aquecimento em atmosfera inerte. A segunda perda de massa, evidenciada em torno de 350°C, corresponde à principal etapa de decomposição térmica da matriz amilácea, envolvendo a degradação da amilose (fração linear do amido), do complexo amilose-glicerol, o que indica uma interação efetiva entre o amido e o plastificante e da amilopectina (fração ramificada do amido), conforme relatado por (estrada-monje et al., 2021). A terceira perda de massa, recorrente em torno de 500°C, é atribuída à decomposição mais completa dos resíduos carbonáceos e subprodutos mais estáveis termicamente formados nas etapas anteriores, representando a degradação final da cadeia carbônica residual, antes de se consolidar em um resíduo final acima de 600°C, composto por materiais carbonizados ou cinzas inorgânicas.

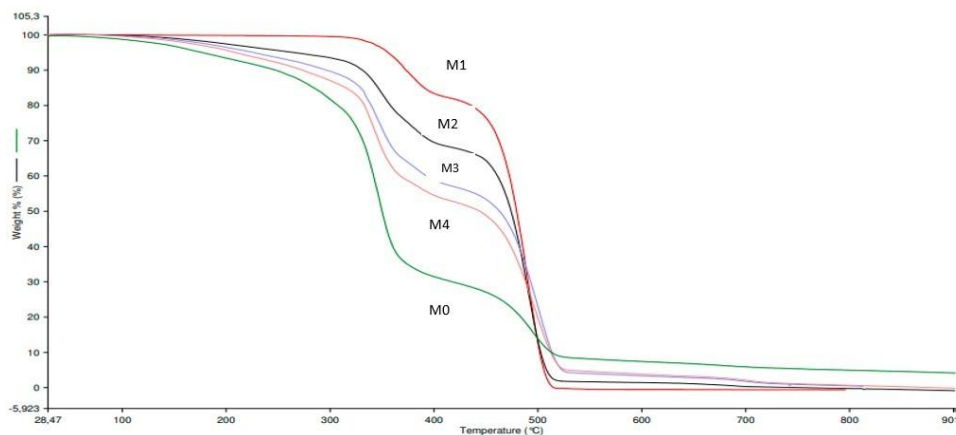


Figura 23 – Análise de TGA de M0(TPS); M4 (50/50); M3 (40/60); M2 (30/70) e M1 (EVA).

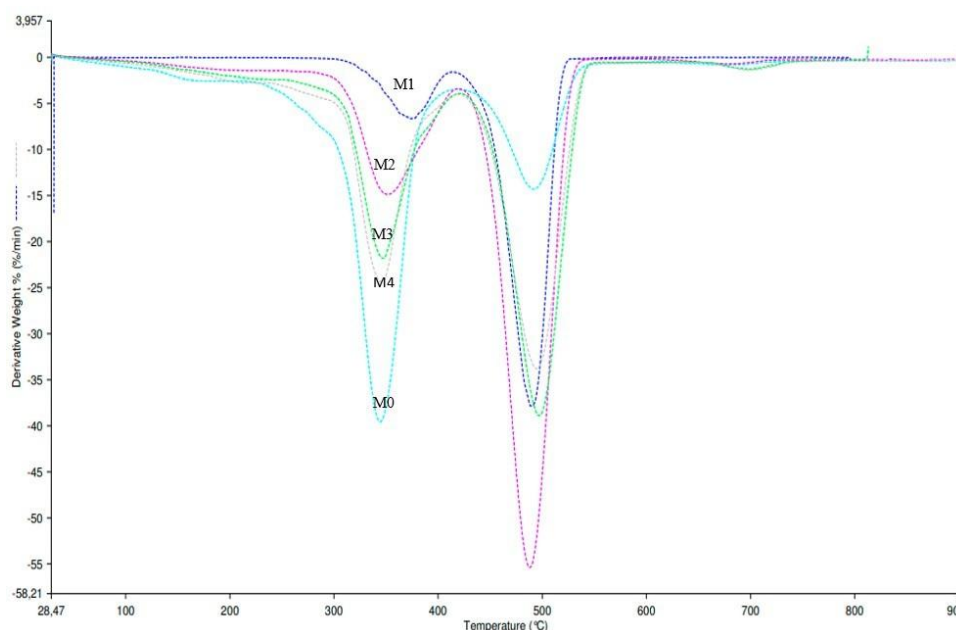


Figura 24 – DTG de M0(TPS); M4 (50/50); M3 (40/60); M2 (30/70) e M1 (EVA).

O resíduo observado no TPS acima de 600°C é possivelmente atribuído à reticulação do amido termoplástico, um processo induzido pela presença do ácido cítrico. O ácido cítrico é reconhecido por promover a reticulação do amido de milho por meio de reações de monoesterificação entre os grupos hidroxila do amido e as funções carboxílicas do ácido, resultando na formação de estruturas mais estáveis termicamente e com maior tendência à formação de resíduo carbonáceo (coque), conforme descrito por Lai et al. (2023). Esse processo contribui para o aumento da estabilidade térmica do sistema e para a modificação do perfil de degradação do TPS.

A blenda M1, correspondente ao EVA puro, apresenta perfil de degradação característico desse copolímero. A primeira etapa de perda de massa está associada à

desacetilação das unidades de acetato de vinila, processo que envolve a eliminação de ácido acético. A segunda etapa, observada em temperaturas mais elevadas, corresponde à degradação da cadeia principal polimérica, composta predominantemente por segmentos de etileno.

As demais formulações (M2, M3 e M4) exibem perfis de degradação térmica que combinam as características dos dois componentes poliméricos, evidenciando eventos associados tanto ao TPS quanto ao EVA. Esse comportamento confirma a presença de ambas as fases nas blendas e indica que a estabilidade térmica do sistema resulta da contribuição conjunta dos constituintes, podendo variar conforme a proporção mássica entre eles.

#### **4.1.2 Propriedades da Microestrutura MEV**

Ao se misturar dois polímeros, como o Amido Termoplástico TPS e o EVA, através do processo de extrusão, a expectativa é que ocorra uma dispersão e distribuição efetivas das partículas, visando a formação de uma fase única e homogênea. Uma dispersão inadequada pode resultar na formação de aglomerados provenientes do emaranhamento de cadeias poliméricas, comprometendo a transmissão de tensão e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas do material. As micrografias obtidas na Figura 25 não revelam a presença de aglomerados ou fases separadas, evidenciando uma fase compacta e lisa (indicada pelas setas amarelas). Contudo, em todas as amostras, observa-se a presença de pequenos grânulos de amido (seta vermelha), também na Figura 25. Nas amostras M2, M3 e M4, esses grânulos tendem a desaparecer.

Segundo Garcia Muñoz et al., 2023, durante o processo de obtenção da blenda TPS/EVA por extrusão, o cisalhamento e o aquecimento promovem a desnaturação (ou gelatinização/desestruturação) dos grânulos de amido. Embora o amido desnaturado tenda a recristalizar ao resfriar, a presença do EVA na blenda interfere nesse processo de recristalização devido a uma possível interação polar entre os grupos hidroxila (-OH) do amido e o acetato de vinila presente no EVA. Essa interação favorece a formação de uma fase homogênea (setas amarelas), sendo crucial para blendas biodegradáveis de TPS/EVA. Conforme destacado por García-Muñoz *et al.*, 2023, a presença dessas interações promoveu uma homogeneidade no ataque microbiano nos filmes de EVA/amido obtidos, o que é um fator desejável para a biodegradabilidade.

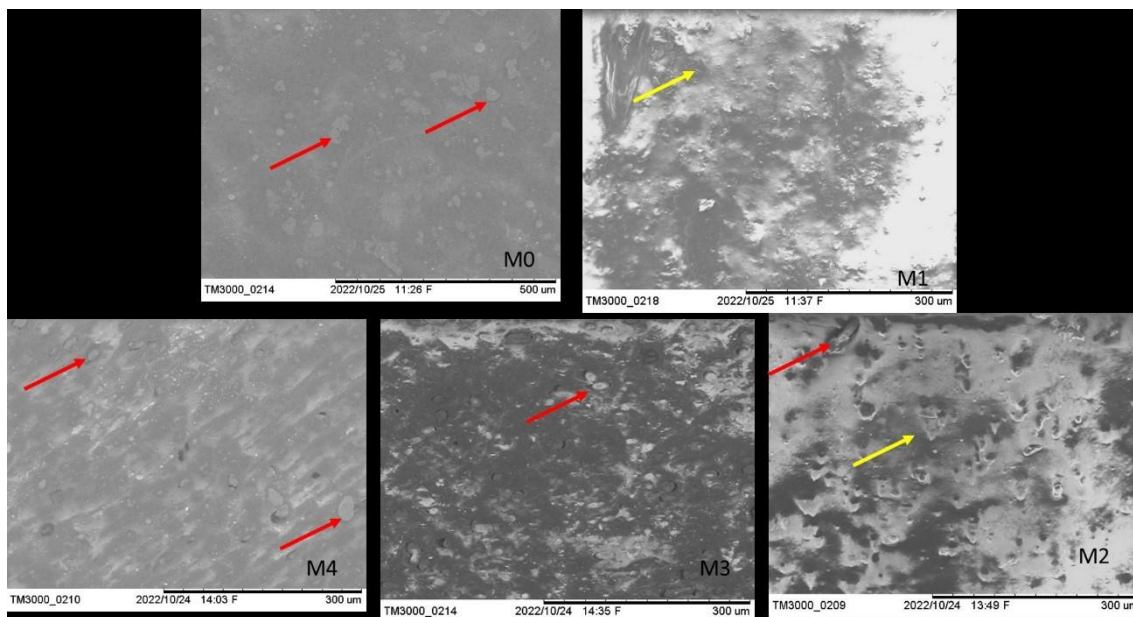


Figura 25 – Micrografia por MEV de M0 (TPS); M1 (EVA), M4 (50/50); M3 (40/60); M2 (30/70) aumento de 300X.

#### 4.1.3 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

Os valores de permeabilidade ao vapor de água (PVA) obtidos para as blendas variaram entre  $1,7 \times 10^{-6}$  e  $2,8 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot (\text{m} \cdot \text{Pa} \cdot \text{dia})^{-1}$ , valores comparáveis ao observado para o EVA puro ( $2,3 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot (\text{m} \cdot \text{Pa} \cdot \text{dia})^{-1}$ ). Esse comportamento indica que a incorporação de Amido Termoplástico (TPS) ao EVA não promoveu aumento significativo da permeabilidade dos filmes.

Tal resultado pode estar relacionado às interações intermoleculares entre o EVA e o TPS, evidenciadas pelas análises morfológicas por MEV, que indicaram boa dispersão das fases. Inicialmente, poder-se-ia esperar aumento da permeabilidade com a incorporação de TPS, uma vez que o amido e o glicerol são materiais hidrofílicos, e o glicerol, atuando como plastificante, tende a reduzir as interações intra e intermoleculares do amido, diminuindo a densidade da matriz e favorecendo os processos de adsorção e dessorção de água, conforme relatado por Dai e Sheng et al. (2010).

Entretanto, o fato de não ter sido observado aumento expressivo da PVA sugere que as interações entre os grupos hidroxila ( $-\text{OH}$ ) do amido e as unidades de acetato de

vinila do EVA podem ter reduzido o caráter hidrofílico do TPS na blenda. Essa interação pode ter limitado a mobilidade molecular e aumentado a coesão interfacial, contribuindo para a manutenção das propriedades de barreira.

Em estudo semelhante, Olivato et al. (2011) avaliaram a PVA em filmes de TPS/PBAT (55:45) sob gradiente de umidade relativa (RH) de 0–75% e observaram redução de aproximadamente 35% na permeabilidade. Segundo os autores, a diminuição da PVA foi atribuída à presença do PBAT, que contém grupos éster de caráter mais hidrofóbico, bem como à ação do ácido cítrico, favorecendo a formação de ligações cruzadas e reduzindo a mobilidade molecular.

De modo análogo, no presente estudo, a interação entre os grupos –OH do amido e as unidades de acetato de vinila do EVA, aliada à natureza parcialmente hidrofóbica do EVA, pode ter contribuído para restringir a difusão do vapor de água. Corroborando essa interpretação, Bilck et al. (2015) reportaram valor de PVA de aproximadamente  $3,3 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot(\text{m}\cdot\text{Pa}\cdot\text{dia})^{-1}$  para PBAT puro sob gradiente de RH de 0–85%, enquanto para a blenda PBAT/TPS (50:50 m/m) o valor foi de cerca de  $3,0 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot(\text{m}\cdot\text{Pa}\cdot\text{dia})^{-1}$ , resultados próximos aos observados neste trabalho.

Esses dados mostrados na tabela 7 reforçam que a simples presença de TPS não implica necessariamente aumento da permeabilidade, sendo o desempenho final fortemente dependente das interações interfaciais, da morfologia da blenda e do grau de compatibilidade entre as fases.

Tabela 6 – Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) das amostras

<b>Amostra</b>	<b>Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) [<math>\text{g}(\text{m}\cdot\text{Pa}\cdot\text{dia})^{-1}</math>]</b>
M1 (EVA)	2.354E-06
M2 TPS (30/70)	2.492E-06
M3 TPS (40/60)	1.715E-06
M4 TPS (50/50)	2.841E-06

## 4.2 Caracterização dos filmes

### 4.2.1 Espessura dos filmes

Obtidas as blendas foram feitos os filmes, que estão apresentadas na figura 26 como recortes (aproximadamente 7 cm de altura por 1,3 cm de largura) para facilitar a comparação visual e são representativas das formulações investigadas. A análise visual preliminar dessas amostras é importante para observar características como homogeneidade, transparência e possíveis diferenças de coloração ou opacidade entre os polímeros puros e as diferentes proporções de blenda, características que são detalhadas nas seções desse trabalho.

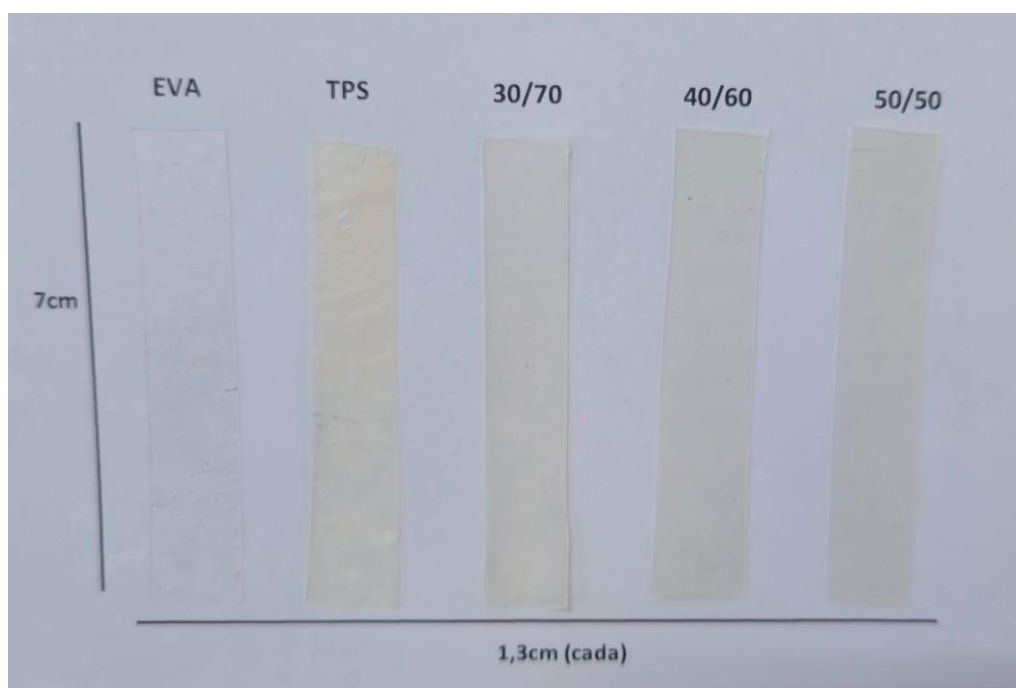


Figura 26 – Aspecto visual dos filmes poliméricos

(M1- EVA, M0 -TPS) e das blendas EVA/TPS com diferentes proporções em massa (M2 - 30/70, M3 - 40/60 e M4 - 50/50)

Na tabela 8 estão apresentadas as médias e o desvio padrão, referente tabela 9 que são as espessuras dos filmes. O desvio padrão é empregado como a principal métrica estatística de dispersão para quantificar a homogeneidade e a reprodutibilidade no

processo da espessura dos filmes (EVA, TPS e Blendas). Esta medida mostra a variação intrínseca dos dados da média aritmética, serve como um indicativo da estabilidade do processo de fabricação dos filmes. Um valor baixo de Desvio Padrão está diretamente ligado a maior consistência do material, importante para a qualidade e desempenho nas aplicações futuras. O contrário, que seria, um  $\sigma$  elevado não apenas aponta para a heterogeneidade da espessura, mas também sinaliza instabilidades no processo de extrusão, comprometer a confiabilidade e a previsibilidade das propriedades do material analisado.

Os resultados obtidos demonstram que os filmes de EVA e TPS apresentam mesma espessura, já as blendas apresentam um aumento de espessura possivelmente devido a interação química entre o vinil acetato e os grupos OH do TPS, pois segundo (SESSINI et al., 2019) a compatibilidade existente entre ambos os polímeros aumenta o espessamento molecular, provocando inchamento na blenda, em seu estudo utilizou esse espaçamento para introdução de nanoargilas para melhorar a resistência mecânica das blendas.

Tabela 7 – Análise Estatística da Espessura Média e da Variabilidade ( $\sigma$ ) dos Filmes

Material	Média(mm)	Desvio Padrão( $\sigma$ )	Contagem
M1 EVA	0.0224	0.0011	5
M0 TPS	0.0216	0.0027	5
M2 30/70	0.0238	0.0011	5
M3 40/60	0.0326	0.0015	5
M4 50/50	0.0360	0.0016	5

#### 4.3 Transparência - NBR 13056 - Adaptada

Para a verificação da transparência dos filmes, foi utilizada uma adaptação da norma ABNT NBR 13056 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2000).

De cada amostra de filme soprado, foram recortados corpos de prova em formato retangular, os quais foram posicionados sobre uma página impressa de livro. A avaliação consistiu na observação visual da nitidez e da distorção da escrita visualizada através dos filmes, permitindo análise qualitativa do grau de transparência de cada formulação.

A Figura 27 apresenta os registros visuais obtidos, evidenciando as diferenças de transmitância óptica e opacidade entre as amostras analisadas.

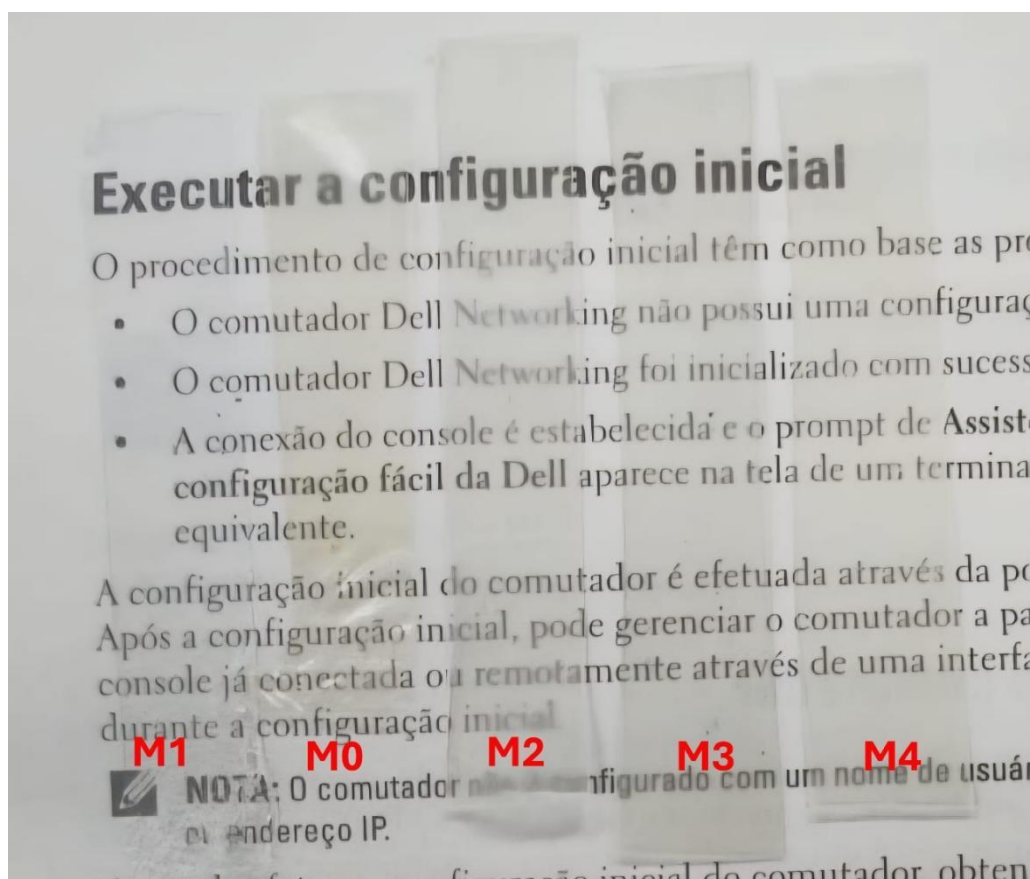


Figura 27 – Figura de análise de distorção adaptada da norma.

M1 (EVA), M0 (TPS), M2 (30/70), M3 (40/60), M4 (50/50)

A transparência dos filmes apresentou uma correlação direta com a concentração de EVA. No filme de EVA puro, observa-se a ausência de distorção significativa na visualização do texto subjacente. Em contrapartida, o filme de TPS exibe uma tonalidade amarelada, provocando distorções ópticas. Nota-se que a incorporação de 30% de EVA (M1) resultou em uma redução da transparência, comportamento possivelmente atribuído à morfologia da blenda nessa proporção específica. Contudo, com o aumento da concentração de EVA para 50% (M2) e 70% (M3), os filmes recuperaram a clareza visual. Esse fenômeno sugere que o EVA passa a atuar como

matriz polimérica nessas concentrações, conforme evidenciado nas amostras M2 e M4 da Figura 27.

Tabela 8 – Propriedades ópticas e espessura das amostras de filmes de TPS/EVA

<b>Amostra</b>	<b>Abs(600 nm)</b>	<b>Espessura(mm)</b>	<b>Transparência(Abs<sub>600</sub> mm<sup>-1</sup>)</b>
M0	0,571	0,022	25,955
M1	0,146	0,022	6,636
M2	0,997	0,024	41,541
M3	1,051	0,033	31,845
M4	1,114	0,036	30,944

Autor (2026).

Os resultados compilados na Tabela 9 evidenciam o comportamento óptico das blendas conforme a metodologia proposta por (SALES et al., 2021). De acordo com os autores, valores elevados de transparência (calculados pela razão entre absorvância e espessura) indicam, paradoxalmente, uma maior opacidade ou menor clareza visual, tendência observada nas amostras M2, M3 e M4 com o incremento sistemático dos teores de TPS. Observa-se que, por este método, o filme de EVA puro apresentou o menor índice numérico, o que divergiu dos resultados obtidos via norma NBR 13056. Essa discrepância ocorre pois, conforme ressaltado por (SALES et al., 2021), o método de absorvância a 600 nm é particularmente sensível à presença de fases dispersas e à cristalinidade do amido, podendo não refletir fielmente a transparência óptica de matrizes sintéticas puras e homogêneas como o EVA.

A transparência dos filmes apresentou correlação direta com a concentração de EVA nas formulações. O filme constituído exclusivamente por EVA (M1) demonstrou elevada transparência, apresentando mínima distorção na visualização do texto posicionado sob a amostra. Em contraste, o filme de TPS (M0) exibiu tonalidade levemente amarelada e maior distorção da escrita, característica associada à natureza semicristalina e à microestrutura heterogênea do amido plastificado.

A incorporação inicial de EVA à matriz de TPS resultou em alterações visuais perceptíveis. Na formulação com menor teor de EVA, observou-se redução da

transparência, possivelmente devido à presença ainda predominante da fase rica em amido e à dispersão heterogênea entre as fases poliméricas.

À medida que a concentração de EVA foi aumentada (M2 – 50% EVA e M3 – 70% EVA), verificou-se recuperação progressiva da transparência dos filmes. Esse comportamento sugere que, em maiores concentrações, o EVA passa a atuar como fase contínua (matriz), promovendo maior homogeneidade estrutural e reduzindo a dispersão de luz causada por domínios ricos em TPS.

Esse efeito é visualmente evidenciado nas amostras M2 e M4 apresentadas na Figura 27, nas quais se observa maior nitidez da escrita sob o filme, indicando melhoria na transmitância óptica.

## **5 CONCLUSÕES**

Os objetivos deste estudo foram plenamente alcançados, por meio da preparação e caracterização de blendas de Amido Termoplástico (TPS) e Copolímero de Etileno-Acetato de Vinila (EVA) em diferentes proporções, visando ao desenvolvimento de um material com desempenho satisfatório para aplicações em embalagens sustentáveis. As formulações propostas foram obtidas com sucesso por extrusão, e a análise detalhada de suas propriedades físico-químicas permitiu validar a viabilidade técnica das blendas desenvolvidas.

As análises morfológicas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) indicaram que a incorporação de EVA, aliada às condições de processamento adotadas, promoveu melhoria na dispersão das fases, especialmente nas formulações com maior teor desse copolímero. Embora o sistema tenha apresentado comportamento parcialmente imiscível, a redução do tamanho das partículas da fase dispersa nas blendas otimizadas sugere interação interfacial satisfatória, fator determinante para o aprimoramento das propriedades mecânicas e de barreira.

Do ponto de vista térmico, a presença de EVA contribuiu para o aumento da estabilidade térmica das blendas, evidenciado pelo deslocamento da temperatura inicial de degradação para valores superiores aos observados no TPS puro. Esse resultado demonstra que a combinação dos polímeros favorece maior resistência térmica, ampliando o potencial de aplicação do material.

Em relação às propriedades de barreira, a Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA), tradicionalmente considerada uma das principais limitações do TPS, foi significativamente reduzida nas formulações com maior teor de EVA. Os valores obtidos mostraram-se comparáveis aos do EVA puro, evidenciando que a estratégia de blendagem é eficaz para mitigar a alta sensibilidade à umidade do TPS, sem comprometer o desempenho global do material.

Dessa forma, a elaboração de blendas entre polímeros biodegradáveis e renováveis, como o TPS, e matrizes sintéticas parcialmente hidrofóbicas, como o EVA, consolida-se como alternativa promissora no desenvolvimento de materiais com desempenho equilibrado. Essa abordagem permite ampliar a fração de componentes de origem renovável em sistemas parcialmente degradáveis, contribuindo para a redução do impacto ambiental associado aos polímeros convencionais e impulsionando o avanço tecnológico em direção a soluções mais sustentáveis para o setor de embalagens.

## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Para a continuidade desta linha de pesquisa, sugere-se:

1. A investigação da avaliação das propriedades mecânicas (como ensaios de tração e resistência ao impacto) das blendas, para complementar a caracterização do desempenho do material.
2. Análise de ângulo de contato expandindo a análise para diferentes líquidos.
3. A avaliação da biodegradabilidade das formulações de melhor desempenho em diferentes ambientes (solo, compostagem).
4. O escalonamento da produção das blendas para testes em aplicações piloto na indústria de embalagens.

## REFERÊNCIAS

- ALDAS, M. et al. Effect of processing temperature profile during melt extrusion on thermoplastic starch production. **Food Packaging and Shelf Life**, Elsevier, v. 47, p. 101411, 2025. DOI: [10.1016/j.fpsl.2024.101411](https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2024.101411)
- AOUADI, N. E. H. et al. Investigation of mechanical properties and biodegradability of compatibilized thermoplastic starch/ high impact polystyrene blends reinforced by organophilic montmorillonite. **Polymers and Polymer Composites**, SAGE Publications, v. 29, p. S1113–S1124, 2021. <https://doi.org/10.1177/09673911211046803>
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13056: Filmes plásticos: Verificação da transparência – método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2000. 2 p. Link oficial: [ABNT Catalogo - NBR 13056](#)
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM E96/E96M-16: Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. West Conshohocken, PA: **ASTM International**, 2016. Link Oficial: [ASTM E96/E96M Catalog](#)
- AZEVEDO, V. M. et al. Propriedades de barreira, mecânicas e ópticas de filmes de concentrado proteico de soro de leite. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 69, n. 4, p. 255–264, 2014. ISSN 2238-6416. DOI: [10.14295/2238-6416.v69i4.321](https://doi.org/10.14295/2238-6416.v69i4.321)
- BERRUEZO, M. et al. Preparation and characterization of polystyrene/starch blends for packaging applications. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, **SAGE Publications**, v. 30, n. 2, p. 141–161, 2014. <https://doi.org/10.1177/8756087913504581>
- BILBAO, A. C. F. Inovação Frugal em Sistemas Locais de Inovação: um estudo da cidade de Timbó/SC. 139 p. Dissertation (Dissertação de Mestrado Profissional) — **Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI)**, Programa de Mestrado Profissional em Propriedade Intelectual e Inovação, Rio de Janeiro, 2020. Link de Acesso: [Repositório Institucional do INPI](#)
- BILCK, A. P. et al. Using glicerol produced from biodiesel as a plasticiser in extruded biodegradable films. **Polímeros**, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, v. 25, p. 331–335, 2015. DOI: [10.1590/0104-1428.1887](https://doi.org/10.1590/0104-1428.1887)
- BRANDELERO, R. P. H.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Effect of the method of production of the blends on mechanical and structural properties of biodegradable starch films produced by blown extrusion. *Carbohydrate Polymers*, **Elsevier**, v. 86, n. 4, p. 1344–1350, 2011. DOI: [10.1016/j.carbpol.2011.06.045](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.045)
- BRANDÃO, J. A. O. et al. Structural changes of polyethylene in blown films with different pro-oxidants. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Associação Brasileira de Polímeros, v. 31, n. 4, p. e20210058, 2021. ISSN 1678-5169. DOI: [10.1590/0104-1428.20210058](https://doi.org/10.1590/0104-1428.20210058)

- CEBALLOS, R. L. et al. Effect of greenly synthesized silver nanoparticles on the properties of active starch films obtained by extrusion and compression molding. **Carbohydrate Polymers**, Elsevier, v. 261, p. 117871, 2021.

DOI: [10.1016/j.carbpol.2021.117871](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117871)

CHEN, P. et al. Effect of acid hydrolysis on the multi-scale structure change of starch with different amylose content. **Food Hydrocolloids**, Elsevier B.V., v. 69, p. 359–368, 2017.

DOI: [10.1016/j.foodhyd.2017.03.003](https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.03.003)

CUI, C. et al. Bioactive and intelligent starch-based films: A review. **Trends in Food Science Technology**, v. 116, p. 854–869, 2021. ISSN 0924-2244. Available from Internet: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224421005112>>.

DOI: [10.1016/j.tifs.2021.08.024](https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.08.024)

- Da Róz, A. et al. Compatible blends of thermoplastic starch and hydrolyzed ethylenevinyl acetate copolymers. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 1, p. 34–40, 2012. ISSN 0144-8617. Available from Internet: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861712004079>>.

DOI: [10.1016/j.carbpol.2012.04.055](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.04.055)

DAI, H.; HE, X.; SHENG, X. Preparation and properties of starch-based film using n, n-bis (2-hydroxyethyl) formamide as a new plasticizer. **Carbohydrate Polymers**, Elsevier, v. 79, n. 2, p. 306–311, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.08.012>

DANG, K. M.; YOKSAN, R. Thermoplastic starch blown films with improved mechanical and barrier properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 188, p. 290–299, 2021. DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2021.08.013](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.013)

DRAKOPOULOS, S. X. et al. Thermoplastic starch processed under various manufacturing conditions: thermal and electrical properties. **Supporting Information**.

ESTRADA-MONJE, A. et al. Thermoplastic starch-based blends with improved thermal and thermomechanical properties. **Polymers**, v. 13, n. 23, p. 4263, 2021. Available from Internet: <https://doi.org/10.3390/polym13234263>

FANG, S. et al. Reutilization of waste crawfish shell and sludge for efficient volatile fatty acids production by synchronously regulating the bioavailable substrates and microbial metabolic traits. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier, v. 349, p. 131456, 2022. DOI: [10.1016/j.jclepro.2022.131456](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131456)

GAO, W. et al. Development and characterization of starch films prepared by extrusion blowing: The synergistic plasticizing effect of water and glycerol. **LWT - Food Science and Technology**, Elsevier, v. 148, p. 111820, 2021. DOI: [10.1016/j.lwt.2021.111820](https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111820)

GARCÍA-MUÑOZ, M. A. et al. Influence of compatibility in the eva/starch/organoclay biodegradable nanocomposite on thermal properties and flame self-extinguishing behavior. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, Taylor Francis, v. 62, n. 17, p. 2318–2333, 2023. DOI: [10.1080/25740881.2023.2241517](https://doi.org/10.1080/25740881.2023.2241517)

GIRI, S.; WAN, C. Electronic applications of ethylene vinyl acetate and its composites. In: \_\_\_\_\_. *Flexible and Stretchable Electronic Composites*. Cham: **Springer International Publishing**, 2016. p. 61–85. ISBN 978-3-319-23663-6. Available from Internet: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-23663-6\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-23663-6_3)

GONZÁLEZ-SOTO, R. A. et al. Resistant starch production from non-conventional starch sources by extrusion. *Starch - Stärke*, v. 65. DOI: [10.1002/star.201200085](https://doi.org/10.1002/star.201200085)

GUO, B. et al. Ultra-high molecular weight polyethylene fiber-reinforced thermoplastic corn starch composite. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 30, n. 4, p. 564–577, 2017. DOI: [10.1177/0892705715600326](https://doi.org/10.1177/0892705715600326)

GÓMEZ-ALDAPA, C. A. et al. Effect of polyvinyl alcohol on the physicochemical properties of biodegradable starch films. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier B.V., v. 239, p. 122027, 2020. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2019.122027](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122027)

GÓMEZ-LÓPEZ, R. A. et al. Co-plasticization of starch with glycerol and isosorbide: Effect on retrogradation in thermo-plastic cassava starch films. *Polymers*, MDPI, v. 15, n. 9, p. 2104, 2023. DOI: [10.3390/polym15092104](https://doi.org/10.3390/polym15092104)

HEJNA, A. et al. Studies on the combined impact of starch source and multiple processing on selected properties of thermoplastic starch/ethylene-vinyl acetate blends. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 27, n. 5, p. 1112–1126, 2019. ISSN 1572-8900. DOI: [10.1007/s10924-019-01416-8](https://doi.org/10.1007/s10924-019-01416-8)

HONG, J. H. et al. A study on the properties of starch/glycerine blend. *Starch - Stärke*, v. 50, n. 6, p. 250–257, 1998. DOI: [10.1002/\(SICI\)1521-379X\(199806\)50:6<250::AID-STAR250>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-379X(199806)50:6<250::AID-STAR250>3.0.CO;2-4)

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*, Elsevier, v. 24, p. 100480, 2020. DOI: [10.1016/j.foodpack.2020.100480](https://doi.org/10.1016/j.foodpack.2020.100480)

HUO, Y. et al. An insight into the multi-scale structures and pasting behaviors of starch following citric acid treatment. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 117, p. 126–133. DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2018.05.115](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.115)

JANNATIHA, N.; SEDAGHAT, N.; RAZAVI, S. M. A. Effect of tartaric acid and castor oil on the characteristics of low-density polyethylene/thermoplastic starch composite films. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, Elsevier, v. 11, p. 100898, 2025. DOI: [10.1016/j.carpta.2024.100898](https://doi.org/10.1016/j.carpta.2024.100898)

KIM, J.-Y.; HUBER, K. C. Corn starch granules with enhanced load-carrying capacity via citric acid treatment. *Carbohydrate Polymers*, Elsevier Ltd., v. 91, n. 1, p. 39–47, 2013. DOI: [10.1016/j.carbpol.2012.07.067](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.07.067)

KÜSTER, A. N. et al. Formulations, processing, and application of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch blends: A review. *Polymers*, MDPI, v. 17, n. 11, p. 1457, 2025. DOI: [10.3390/polym17111457](https://doi.org/10.3390/polym17111457)

LAI, D. S. et al. Thermoplastic starch hybrid biocomposite films with improved strength and flexibility produced through crosslinking via carboxylic acid. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, SAGE Publications, 2023. DOI: [10.1177/08927057231174787](https://doi.org/10.1177/08927057231174787)

LI, L. et al. Effect of a dual modification by hydroxypropylation and acid hydrolysis on the structure and rheological properties of potato starch. **Food Hydrocolloids**, Elsevier B.V., v. 76, p. 359–368, 2018. DOI: [10.1016/j.foodhyd.2017.01.034](https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.01.034)

LIU, W. et al. Preparation, reinforcement and properties of thermoplastic starch film by film blowing. **Food Hydrocolloids**, v. 108, p. 106006, 2020. DOI: [10.1016/j.foodhyd.2020.106006](https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106006)

MANO, J. F.; KONIAROVA, D.; REIS, R. L. Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 14, p. 127–135, 2003. DOI: [10.1023/A:1022201402264](https://doi.org/10.1023/A:1022201402264)

MATHEUS, J. R. V. et al. Biopolymers as green-based food packaging materials: A focus on modified and unmodified starch-based films. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, Wiley, v. 22, n. 2, p. 1148–1183, 2023. DOI: [10.1111/1541-4337.13098](https://doi.org/10.1111/1541-4337.13098)

MOHAN, C. C. et al. Effect of film constituents and different processing conditions on the properties of starch based thermoplastic films. **International Journal of Biological Macromolecules**, Elsevier, v. 120, p. 2007–2016, 2018. DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2018.09.183](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.09.183)

MOŚCICKI, L. et al. Application of extrusion-cooking for processing of thermoplastic starch (tps). **Food Research International**, v. 47, n. 2. DOI: [10.1016/j.foodres.2012.01.002](https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.01.002)

MUJTABA, M. et al. Trends and challenges in the development of bio-based barrier coating materials for paper/cardboard food packaging; a review. **Science of The Total Environment**, Elsevier, v. 851, p. 158328, 2022. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2022.158328](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158328)

MÜLLER, C. M. O.; PIRES, A. T. N.; YAMASHITA, F. Characterization of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends obtained by extrusion and thermopressing. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 3, p. 426–434, 2012. DOI: [10.1590/S0103-50532012000300008](https://doi.org/10.1590/S0103-50532012000300008)

NAVARCHIAN, A. H.; JALALIAN, M.; PIROOZ, M. Characterization of starch/poly(vinyl alcohol)/clay nanocomposite films prepared in twin-screw extruder for food packaging application. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, v. 31, n. 3, p. 309–336, 2015. DOI: [10.1177/8756087914555829](https://doi.org/10.1177/8756087914555829)

OLIVATO, J. B. et al. Compatibilisation of starch/poly (butylene adipate co-terephthalate) blends in blown films. **International Journal of Food Science Technology**, WileyBlackwell, v. 46, n. 9, p. 1934–1939, 2011. DOI: [10.1111/j.1365-2621.2011.02704.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2011.02704.x)

POVEDA-GIRALDO, J. A. et al. Environmental life cycle assessment of renewable starch alternative plastic: a comparative analysis of end-of-life scenarios in the Republic of Korea. **Journal of Cleaner Production**, v. 520, p. 146178, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.146178>

QIN, Y. et al. Effect of montmorillonite on the properties of phosphate hydroxypropyl starch substitution/poly(vinyl alcohol) composite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 1822-1829, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.10.054>

RAMARAJ, B.; SHIT, S. C.; NAYAK, S. K. Effect of ethylene vinyl acetate on physicomechanical and thermal properties of polypropylene and starch biocomposites. **Journal of Elastomers & Plastics**, v. 44, n. 6, p. 515–530, 2013. DOI: [10.1177/0095244312437651](https://doi.org/10.1177/0095244312437651)

REDDY, N.; YANG, Y. Citric acid cross-linking of starch films. **Food Chemistry**, Elsevier Ltd., v. 118, n. 3, p. 702–711, 2010. DOI: [10.1016/j.foodchem.2009.05.050](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.05.050)

REMYA, R.; JYOTHI, A. N.; SREEKUMAR, J. Effect of chemical modification with citric acid on the physicochemical properties and resistant starch formation in different starches. **Carbohydrate Polymers**, Elsevier B.V., 2018. DOI: [10.1016/j.carbpol.2018.06.104](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.104)

SABETZADEH, M.; BAGHERI, R.; MASOOMI, M. Effect of oxidized starch on morphology, rheological and tensile properties of low-density polyethylene/linear low-density polyethylene/thermoplastic oxidized starch blends. **Journal of Polymers and the Environment**, Springer US, v. 26, p. 2219–2226, 2018. DOI: [10.1007/s10924-017-1111-y](https://doi.org/10.1007/s10924-017-1111-y)

Sadeghi Ghari, H.; NAZOCKDAST, H. Morphology development and mechanical properties of pla/differently plasticized starch (tps) binary blends in comparison with pla/dynamically crosslinked “tps+eva” ternary blends. **Polymer**, v. 245, p. 124729, 2022. ISSN 0032-3861. DOI: [10.1016/j.polymer.2022.124729](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.124729)

SALES, P. F. de et al. Caracterização e aplicação de filmes biodegradáveis de amido de milho incorporados com extrato de própolis-verde. **ForScience**, v. 9, n. 2, p. e958, 2021. ISSN 2318-6356. DOI: [10.29069/forscience.2021v9n2.e958](https://doi.org/10.29069/forscience.2021v9n2.e958)

SESSINI, V. et al. Thermal and composting degradation of eva/thermoplastic starch blends and their nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 159, p. 184–198, 2019. ISSN 0141-3910. DOI: [10.1016/j.polymdegradstab.2018.11.025](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.11.025)

SHAIKH, F. et al. Comparative study on effects of citric and lactic acid treatment on morphological, functional, resistant starch fraction and glycemic index of corn and sorghum starches. **International Journal of Biological Macromolecules**, Elsevier B.V., v. 135, p. 314–327, 2019. DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2019.05.155](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.155)

SHAIKH, S.; YAQOOB, M.; AGGARWAL, P. An overview of biodegradable packaging in food industry. **Current Research in Food Science**, Elsevier, v. 4, p. 503–520, 2021. DOI: [10.1016/j.crf.2021.07.005](https://doi.org/10.1016/j.crf.2021.07.005)

SILVA, L. R. C. da; RIOS, A. d. O.; SANTANA, R. M. C. Polymer blends of poly(lactic acid) and starch for the production of films applied in food packaging: A brief review. **Polymers from Renewable Resources**, SAGE Publications, v. 0, n. 0, p. 1–46, 2023. DOI: [10.1177/20412479231182103](https://doi.org/10.1177/20412479231182103)

SKOCZINSKI, P. et al. Bio-based Building Blocks and Polymers - **Global Capacities, Production and Trends 2023-2028**. Hürth, Germany, 2024. Available from Internet: <https://www.renewable-carbon.eu/publications>

SMAIL, D.; CHAOUI, S. Influence of organoclay filler and dicumyl peroxide (dcp) on the properties of the low-density polyethylene (ldpe)/ thermoplastic starch (tps) blend. **Polymers and Polymer Composites**, SAGE Publications, v. 29, n. 9, p. 1599–1611, 2021. DOI: [10.1177/09673911211051515](https://doi.org/10.1177/09673911211051515)

SOEST, J. van et al. Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in b-type crystallinity. **Carbohydrate Polymers**, Elsevier Science Limited, v. 29, n. 3, p. 225–232, 1996. DOI: [10.1016/0144-8617\(96\)00033-2](https://doi.org/10.1016/0144-8617(96)00033-2)

SOWBHAGYA, C. M.; BHATTACHARYA, K. R. Simplified determination of amylose in milled rice. **Starch - Stärke**, v. 31, n. 5, p. 159–163, 1979. ISSN 0038-9058. DOI: [10.1002/star.19790310506](https://doi.org/10.1002/star.19790310506)

STOICA, M. et al. The financial impact of replacing plastic packaging by biodegradable biopolymers—a smart solution for the food industry. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier, v. 277, p. 124013, 2020. DOI: [10.1016/j.jclepro.2020.124013](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124013)

TARIQUE, J.; SAPUAN, S.; KHALINA, A. Effect of glycerol plasticizer loading on the physical, mechanical, thermal, and barrier properties of arrowroot (maranta arundinacea) starch biopolymers. **Scientific Reports, Nature Publishing Group**, v. 11, n. 1, p. 13900, 2021. DOI: [10.1038/s41598-021-93207-1](https://doi.org/10.1038/s41598-021-93207-1)

TAVARES, M. P. et al. Avaliação da influência da carboximetilcelulose como reforço em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Revista DELOS**, v. 18, n. 71, p. 01–24, 2025. ISSN 1988-5245. <https://doi.org/10.55905/rdelosv18.n71-082>

TONGDEESOONTORN, W. et al. Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films. **Chemistry Central Journal**, v. 5, n. 1, p. 6, 2011. DOI: [10.1186/1752-153X-5-6](https://doi.org/10.1186/1752-153X-5-6)

VALA, N. S. et al. Enhancing the properties of pla/tps blends using pla-g-ma as a compatibilizer: a study on thermal, morphological, mechanical, chemical, and biodegradation characteristics. **Colloid and Polymer Science**, Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature, v. 303, p. 1081–1095, 2025. DOI: [10.1007/s00396-024-05364-y](https://doi.org/10.1007/s00396-024-05364-y)

VERMA, R. et al. Biodegradable plastics and polymers for packaging: Current advances and future perspectives. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, Elsevier, v. 9, p. 100143, 2024. DOI: [10.1016/j.crgsc.2024.100143](https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2024.100143)

WAN YUSOF, W. R.; SABAR, S.; ZAILANI, M. A. Starch-Chitosan Blends: a comprehensive review on the preparation, physicochemical properties and applications. **Biopolymers**, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/bip.23602>

WANG, H.-H. et al. High-performance thermoplastic starch/poly(butylene adipate-terephthalate) blends through synergistic plasticization of epoxidized soybean oil and glycerol. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 242, p. 124716, 2023. ISSN 0141-8130. DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2023.124716](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124716)

YANG, J. et al. Preparation and characterization of bioplastics from silylated cassava starch and epoxidized soybean oils. **Carbohydrate Polymers**, v. 300, p. 120253, 2023. ISSN 0144-8617. DOI: [10.1016/j.carbpol.2022.120253](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120253)

YU, H. et al. Effects of different plasticizers on the properties of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends. **Carbohydrate Polymers**, Elsevier, v. 271, 2021. DOI: [10.1016/j.carbpol.2021.118430](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118430)

ZDANOWICZ, M. Influence of urea content in deep eutectic solvents on thermoplastic starch films' properties. **Applied Sciences**, MDPI, v. 13, n. 3, p. 1383, 2023. DOI: [10.3390/app13031383](https://doi.org/10.3390/app13031383)

ZHU, M. et al. Preparation and characterization of sustainable thermoplastic starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) composite films reinforced by cellulose nanocrystals and plasticized by glycerol/epoxidized soybean oil. **Journal of Applied Polymer Science**, Wiley, v. 138, n. 17, 2021. DOI: [10.1002/app.50293](https://doi.org/10.1002/app.50293)

ZOU, Y. et al. Formation of high amylose corn starch/konjac glucomannan composite film with improved mechanical and barrier properties. **Carbohydrate Polymers**, Elsevier, v. 251, p. 117039, 2021. DOI: [10.1016/j.carbpol.2020.117039](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117039)