

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

ANA CLARA LANCAROVICI ALVES

**Blendas de amido e quitosana plastificadas com solventes eutéticos
profundos**

São Carlos

2023

ANA CLARA LANCAROVICI ALVES

Blendas de amido e quitosana plastificadas com solventes eutéticos profundos

Versão Corrigida

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutora em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho.

São Carlos

2023

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

A474b Alves, Ana Clara Lancarovici
 Blendas de amido e quitosana plastificadas com solventes
 eutéticos profundos / Ana Clara LancaroviciAlves;
 orientador Antonio José Felix Carvalho. São Carlos,
 2023.

 Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência
 e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em
 Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais --
 Escola de Engenharia de SãoCarlos da Universidade de São
 Paulo, 2023.

 1. TPS. 2. DES. 3. Extrusão. 4. Blendas
 Poliméricas. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **ANA CLARA LANCAROVICI ALVESANCO**.

Título da tese: "Blendas de amido e quitosana plastificadas com solventes eutéticos profundos".

Data da defesa: 16/06/2023.

Comissão Julgadora

Resultado

Prof. Titular **Antonio José Felix de Carvalho**
(Orientador)
[Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP]

Aprovado

Profa. Dra. **Rafaela Cristina Sanfelice**
[Universidade Federal de Alfenas/UNIFAL]

Aprovada

Prof. Dr. **Marcelo Aparecido Chinelatto**
[Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP]

Aprovada

Profa. Dra. **Eliane Trovatti**
[Universidade de Araraquara/UNIARA]

Aprovada

Profa. Dra. **Udiane Cristina Costa**
[Universidade Federal de São Carlos/UFSCar]

Aprovada

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Materiais:

Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Carlos De Marqui Junior**

Aos meus pais Donizeti e Marlene e minhas irmãs Driely e Danielle, pelo amor, apoio e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Toni pela oportunidade, confiança e orientação ao longo de toda minha jornada na pós-graduação.

À CAPES pela bolsa concedida. O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Ao Ricardo Gomes, pela disposição, conhecimento técnico e pela amizade que fizeram toda a diferença na realização do presente trabalho.

À Dra. Eliane Trovatti pelas ideias, discussões e sugestões que contribuíram bastante no desenvolvimento do projeto.

Aos colegas de laboratório Deliane, Lucas, Kelly e Talita por todas discussões e parcerias durante esses anos. Também às amigas da universidade Joseane e Jakelyne pela amizade e pelos momentos de descontração nos cafés e almoços.

A todos os amigos, funcionários e professores do Departamento de Engenharia de Materiais (SMM).

À minha família, em especial meus pais Donizeti e Marlene e minhas irmãs Driely e Danielle pelo incentivo, paciência e amor incondicional. E também ao meu namorado Gabriel pela toda compreensão e companheirismo durante esses anos.

À Deus pela vida, por trilhar meu caminho e colocar pessoas tão especiais nessa jornada.

A todos que de alguma forma estiveram envolvidos na realização deste trabalho e na participação desta etapa da minha vida, meus sinceros agradecimentos.

Muito obrigada!

RESUMO

Alves, A.C.L. **Blendas de amido e quitosana plastificados com solventes eutéticos profundos**. 156 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

A demanda por materiais biodegradáveis e em especial derivados de recursos renováveis com o propósito de substituir materiais não biodegradáveis tem crescido continuamente nas duas últimas décadas. O amido termoplástico (TPS) é um dos materiais mais estudados para a produção de plásticos biodegradáveis e já faz parte da composição de diversos produtos para aplicações como embalagens de curta duração. A incorporação da quitosana ao amido termoplástico poderia gerar materiais com características interessantes, uma vez que ela é um produto obtido através da desacetilação da quitina, o segundo polissacarídeo mais abundante depois da celulose. Contudo, a quitosana apresenta algumas limitações de processamento por apresentar baixa temperatura de decomposição, o que limita a sua utilização em alta escala. O uso de plastificantes como os solventes eutéticos profundos (DES) tem sido bastante estudado e têm se mostrado eficientes para polímeros como a quitosana. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência de algumas formulações de DES como plastificante da quitosana e do amido e o seu emprego no desenvolvimento de blendas poliméricas termoplásticas TPS/quitosana. Para avaliar a eficiência do DES formado por cloreto de colina (ChCl) e glicerol na plastificação do amido e da quitosana, diferentes concentrações molares de ChCl foram preparadas (0, 33 e 50%) e processadas por extrusão. Todas as formulações estudadas se mostraram eficientes na plastificação do amido, no entanto foi verificado sinais de exudação do plastificante na formulação com 50% de ChCl. O aumento do teor de ChCl nas amostras resultou em uma melhor estabilidade térmica bem como aumento da T_g e da rigidez. Para avaliar a eficiência na plastificação da quitosana, utilizando método de termocompressão, diferentes plastificantes foram utilizados como: glicerol, DES-G (ChCl/glicerol), DES-AC (ChCl/ácido cítrico) e uma mistura de ChCl e um novo polioliol formado por cadeias longas com 10 unidades de carbono. Foram avaliados TPS com 20, 25 30% de glicerol, com 30% de DES-glicerol e quitosana com 30% de DES-glicerol, com 30%DES-ácido cítrico, bem como com quitosana plastificada com apenas 30%glicerol. Para efeito de comparação também foram testadas amostras sem a adição dos plastificantes, apenas com solução aquosa de ácido acético obtidos pelo método de solução e de termocompressão. Todos os líquidos apresentaram efeito plastificante nos filmes de quitosana, comprovados pelo deslocamento de absorções características no infravermelho. Também foi observada redução da temperatura de transição vítrea, T_g , comprovando também o efeito dos plastificantes. Entre todas as amostras testadas, aquelas plastificadas com DES-ácido cítrico foram a que apresentaram maior eficiência do plastificante com relação a plastificação da quitosana. Foi verificado também que a adição de solução aquosa de ácido acético na formulação de algumas blendas favorece a aglomeração da quitosana na matriz de amido. De um modo geral, o aumento do teor de quitosana nas blendas resultou no aumento do módulo de Young.

Palavras-chave: DES. TPS. Extrusão. Blendas Poliméricas.

ABSTRACT

Alves, A.C.L. **Blends of starch and chitosan plasticized with deep eutectic solvents.** 156 p. Thesis (Doctorate Degree) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

The demand for biodegradable materials, particularly those derived from renewable resources, as a substitute for non-biodegradable materials has been steadily increasing over the past two decades. One of the most extensively studied materials for the production of biodegradable plastics is thermoplastic starch (TPS), which is already incorporated into various products for short-term packaging applications. The incorporation of chitosan into thermoplastic starch could potentially yield materials with desirable characteristics, as chitosan is a product obtained through the deacetylation of chitin, the second most abundant polysaccharide after cellulose. However, chitosan does present some processing limitations due to its low decomposition temperature, limiting its use on a large scale. The use of plasticizers such as deep eutectic solvents (DES) has been widely studied and shown to be effective for polymers like chitosan. The objective of this study was to evaluate the efficiency of various DES formulations as plasticizers for chitosan and starch, as well as their application in the development of thermoplastic polymer blends of TPS/chitosan. In order to evaluate the efficiency of DES formed by choline chloride (ChCl) and glycerol in the plasticization of starch and chitosan, different molar concentrations of ChCl (0%, 33%, and 50%) were prepared and processed through extrusion. All formulations studied were effective in plasticizing starch, although signs of plasticizer exudation were observed in the formulation with 50% ChCl. Increasing the ChCl content in the samples resulted in improved thermal stability, as well as an increase in T_g (glass transition temperature) and rigidity. To evaluate the efficiency of chitosan plasticization, different plasticizers were used in a thermocompression method, including glycerol, DES-G (ChCl/glycerol), DES-AC (ChCl/citric acid), and a mixture of ChCl and a novel long-chain polyol consisting of 10 carbon units. TPS samples with 20%, 25%, and 30% glycerol, as well as chitosan samples with 30% DES-glycerol, 30% DES-citric acid, and 30% glycerol alone, were evaluated. For comparison purposes, samples without the addition of plasticizers, but with an aqueous acetic acid solution obtained by the solution and thermocompression methods, were also tested. All liquids demonstrated a plasticizing effect on the chitosan films, as evidenced by characteristic infrared absorption shifts. A reduction in the glass transition temperature (T_g) was also observed, further confirming the effect of the plasticizers. Among all tested samples, those plasticized with DES-citric acid exhibited the greatest efficiency in terms of chitosan plasticization. It was also observed that the addition of an aqueous acetic acid solution to the formulation of some blends promoted chitosan agglomeration within the starch matrix. Overall, increasing the chitosan content in the blends resulted in an increase in the Young's modulus.

Keywords: DES. TPS. Extrusion. Polymeric Blends

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do amido: a) amilose e b) amilopectina.	26
Figura 2 - Modelo da estrutura da amilopectina. Fonte: adaptado de Thompson (2000).....	28
Figura 3 - Estruturas químicas de quitina e celulose	30
Figura 4 - Estrutura química da quitosana (x: grau de acetilação)	31
Figura 5 - Diagrama de fases de uma blenda polimérica binária mostrando o comportamento da temperatura crítica de solução superior (UCST) e temperatura crítica de solução inferior (LCST). Fonte: adaptado de Robeson (2007).....	36
Figura 6 - Representação esquemática da variação da temperatura de transição vítrea em função da composição de um sistema monofásico (miscível), à esquerda, e de um sistema polifásico (imiscível), à direita. Fonte: Canevarolo (2004).	38
Figura 7 - Estrutura química do Poliol-C10	40
Figura 8 - Representação esquemática do diagrama de fases de uma mistura eutética binária simples. Fonte: adaptado de Martins, Pinho e Coutinho (2019)	42
Figura 9 - Representação esquemática comparativa do diagrama de fases sólido-líquido de uma mistura eutética ideal simples (linha vermelha) e uma mistura eutética profunda (linha azul). Fonte: adaptado de Martins, Pinho e Coutinho (2019).....	44
Figura 10 - Representação esquemática das interações de ligações de hidrogênio da mistura eutética de cloreto de colina/ureia (1:2). Fonte: Longo Jr. e Craveiro (2018).	45
Figura 11 - Principais diferenças e semelhanças entre os Solventes Eutéticos Profundos e os Líquidos Iônicos.	47
Figura 12 - Estrutura química da Colina	47
Figura 13 - Diagrama esquemático de uma extrusora de rosca simples. Fonte: adaptado de Bacalhau, Cunha e Afonso (2018).....	49
Figura 14 - Esquema de uma rosca simples. Fonte: Giles, Wagner e Mount (2005).....	50
Figura 15 - Elemento de mistura do tipo Maddock. Fonte: Rauwendaal (2001).	50
Figura 16 - Micrografia obtida por MEV dos grânulos de amido puro (à esquerda) e do amido termoplástico (à direita). Fonte: Autoria própria.....	51
Figura 17 - Esquema das formulações das blends TPS/quitosana.....	65
Figura 18 - Curva termogravimétrica de um material hipotético, dando destaque a obtenção do ponto T_{ONSET}	69
Figura 19 - Filmes de TPS(30) variando a composição do plastificante ChCl/Glicerol - da esquerda para direita: 50, 33 e 0% de ChCl.	73

Figura 20 - Imagens obtidas por MEV da superfície crio-fraturada das amostras de TPS com diferentes concentrações de ChCl: a) 50%; b) 33% e c) 0%.	74
Figura 21 - Espectro de FTIR dos TPS com diferentes razões molares do plastificante ChCl:glicerol; a) espectro completo das amostras e b) ampliação da região selecionada do mesmo espectro.	75
Figura 22- Curvas termogravimétricas dos filmes de amido termoplástico plastificado com ChCl:glicerol com diferentes razões molares.	76
Figura 23 - Curvas de $\tan \delta$ e módulo de armazenamento (E') obtidos pela técnica de DMTA dos TPS plastificados com ChCl/Glicerol com diferentes concentrações de ChCl: a) 50%; b) 33% e c) 0%.	78
Figura 24 - Propriedades mecânicas do TPS plastificado com ChCl/glicerol com diferentes concentrações molares de ChCl; a) tensão na ruptura; b) Módulo de Young; c) alongamento na ruptura.	80
Figura 25 - Curvas termogravimétricas TGA: (a) glicerol e (c) Polioli e DTG: (b) glicerol e (d) polioli-C10.	82
Figura 26 - Curvas de DSC referentes ao aquecimento: após o resfriamento rápido (a) e após o resfriamento lento (b), da amostra de Polioli-C10.	84
Figura 27 - Misturas de cloreto de colina e Polioli-C10 com diferentes razões molares (ChCl:Polioli-C10).	86
Figura 28 - Curvas de DSC referentes ao aquecimento das misturas cloreto de colina e Polioli em diferentes composições após resfriamento lento de 1°C/min: a) 2:1; b) 1,5:1; c) 1:1; d) 1:2; e) 1:3 e f) 1:10.	87
Figura 29 - Faixa de temperatura de fusão das misturas cloreto de colina e Polioli.	88
Figura 30 - Filmes de quitosana obtidos pelo processo de solução: a) Qui-Sol, e por termocompressão: b) Qui-TC, c) Qui-Gli, d) Qui(DES-G), e) Qui (DES-AC) e f) Qui(ChCl-Pol).	90
Figura 31 - Micrografias obtidas por MEV da superfície crio-fraturada dos filmes de quitosana com diferentes formulações: a) Qui-Sol, b) Qui-TC, c) Qui-Gli, d) Qui(DES-G), e) Qui(DES-AC) e f) Qui(ChCl-Pol).	92
Figura 32 - Espectro de FTIR dos filmes de quitosana: a) espectro completo das amostras e b) ampliação da região destacada em a.	93
Figura 33 – Curvas de: (a) TGA e (b) DTG dos filmes de quitosana com diferentes formulações.	95

Figura 34 - Curvas da tangente de perda ($\tan \delta$) e módulo de armazenamento (E') em função da temperatura das amostras de filmes de (a) quitosana obtido pelo método de solução e de (b) quitosana obtido pelo método de termocompressão.....	97
Figura 35 - Curvas de: (a) tangente de perda ($\tan \delta$) e (b) módulo de armazenamento (E') em função da temperatura das amostras obtidas pelo método de termocompressão: Qui-Gli, Qui(DES-G), Qui(DES-AC) e Qui(ChCl-Pol).....	98
Figura 36 - Propriedades mecânicas dos diferentes filmes de quitosana; a) tensão na ruptura; b) Módulo de Young; c) deformação na ruptura.	100
Figura 37 - Filmes de TPS20gli (à esquerda) e TPS25gli(à direita) e suas respectivas blendas	103
Figura 38 -Filmes de TPS30gli (à esquerda) e TPS30DES (à direita) e suas respectivas blendas	104
Figura 39 - Micrografias de MEV da superfície fraturada das blendas com TPS20gli (à esquerda) e TPS25gli (à direita)	106
Figura 40 - Micrografias de MEV da superfície fraturada das blendas com TPS30gli (à esquerda) e TPS30DES (à direita).....	107
Figura 41 - Micrografia de microscopia ótica das amostras: a) TPS(20gli) e b) TPS(25gli) com aumento de 20x.....	108
Figura 42 - Micrografia de microscopia ótica com luz polarizada das amostras: a) TPS20gli (à esquerda) e b) TPS25gli (à direita).....	109
Figura 43 - Micrografia de microscopia ótica das amostras a)TPS(20gli) puro, b) TPS(20gli)	110
Figura 44 – Espectro de FTIR para os materiais puros e das blendas TPS(20gli)/qui (DES-G): a) espectro completo das amostras e b) ampliação da região selecionada do mesmo espectro e das blendas TPS(25gli)/qui (DES-G): c) espectro completo das amostras e d) ampliação da região selecionada do mesmo espectro.....	111
Figura 45 - Espectro de FTIR das blendas TPS(30DES)/Qui(DES-G): a) espectro completo das amostras e b) ampliação da região destacada em a.	112
Figura 46 - Espectro de FTIR das blendas TPS(30gli)/Qui(DES-AC) e TPS(30gli)/Qui(gli): a) espectro completo das amostras e b) ampliação da região destacada em a.	112
Figura 47 – Curvas de TG e DTG das blendas: a) TPS(25gli)/Qui(DES-G) e b) TPS(25gli)/Qui(DES-G) com e sem ácido acético.....	114
Figura 48 – Curvas de Tg e DTG das blendas: a) TPS(30DES)/Qui(DES-G) e b) TPS(30gli)/Qui(DES-AC) e TPS(30gli)/Qui(gli).....	115

Figura 49 - Curvas da tangente de perda, $\tan \delta$, e módulo de armazenamento, E' , em função da temperatura dos filmes: a) TPS(20gli) e b) TPS(25gli).	117
Figura 50 - Curvas da tangente de perda, $\tan \delta$: a) e b) e módulo de armazenamento: c) e d) em função da temperatura dos materiais puros e das blendas TPS(25gli)/qui (DES): a) e c) e das blendas TPS(20gli)/qui (DES): b) e d).....	118
Figura 51 - Curvas da tangente de perda, $\tan \delta$: a) c) e e) e módulo de armazenamento: b), d) e f) em função da temperatura dos materiais puros e das blendas TPS(30DES)/Qui (DES-G): a) e b), das blendas TPS(30gli)/Qui (DES-AC): c) e d) e das blendas TPS(30gli)/Qui(gli).....	119
Figura 52 - Gráfico de barras com os valores de tensão na ruptura obtidos pelo ensaio de tração das blendas TPS/quitosana com diferentes composições.	122
Figura 53 - Gráfico de barras com os valores de módulo de Young obtidos pelo ensaio de tração das blendas TPS/quitosana com diferentes composições	123
Figura 54 - Gráfico de barras com os valores de deformação na ruptura obtidos pelo ensaio de tração das blendas TPS/quitosana com diferentes composições.....	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição dos filmes de quitosana	63
Tabela 2 - Composição dos amidos termoplásticos.....	66
Tabela 3 - Composição das blendas TPS/quitosana	67
Tabela 4 - Programa de temperatura utilizado na análise de DSC	70
Tabela 5 - Valores de transição vítrea obtida por tan delta e do módulo de armazenamento, na temperatura de 25°C, dos diferentes TPS.....	79
Tabela 6 - Dados obtidos pela técnica de TGA	83
Tabela 7 - Valores de Tg, obtido pela curva de tan δ e de módulo de armazenamento obtidos pela técnica de DMTA dos filmes de quitosana.....	99
Tabela 8 - Valores de Tg, obtido pela curva de tan δ e de módulo de armazenamento (E'), na temperatura de 25°C obtidos pela técnica de DMTA das blendas TPS/quitosana.....	121

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
2. OBJETIVO.....	23
2.1. Objetivos Específicos	23
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
3.1. Amido	25
3.2. Quitina e Quitosana	29
3.3. Blendas Poliméricas.....	32
3.3.1. Principais métodos de obtenção de blendas	32
3.3.2. Miscibilidade	33
3.3.3. Termodinâmica da mistura	34
3.3.4. Caracterização das Blendas	37
3.4. Plastificantes	38
3.4.1. Polióis	39
3.4.2. Solventes Eutéticos Profundos (DES)	41
3.5. Processamento por extrusão.....	48
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	51
4.1. Amido Termoplástico (TPS).....	51
4.2. Filmes de Quitosana.....	53
4.2.1. Quitosana Plastificada com DES.....	55
4.3. Blendas TPS/Quitosana	57
5. MATERIAIS E MÉTODOS	61
5.1. Materiais	61
5.2. Metodologia	61
5.2.1. Estudo do Amido termoplástico	61
5.2.2. Estudo dos filmes de quitosana	62
5.2.3. Estudo das Blendas TPS/Quitosana.....	64
5.2.4. Caracterizações	68
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
6.1. Estudo do Amido Termoplástico	73
6.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	73
6.1.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .	75
6.1.3. Análise Termogravimétrica (TGA)	76
6.1.4. Análise Térmica-Dinâmico Mecânica (DMTA).....	77

6.1.5.	Ensaio de Tração	79
6.1.6.	Conclusões Parciais	81
6.2.	Estudo dos filmes de Quitosana.....	81
6.2.1.	Caracterização do Poliol-C10.....	81
6.2.2.	Caracterização dos filmes de quitosana.....	89
6.2.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	91
6.2.4.	Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ...	93
6.2.5.	Análise Termogravimétrica (TGA)	94
6.2.6.	Análise Térmica-Dinâmico Mecânica (DMTA).....	96
6.2.7.	Ensaio de Tração	99
6.2.8.	Conclusões Parciais	101
6.3.	Estudo das Blendas TPS/Quitosana	103
6.	CONCLUSÕES.....	126
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	128

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com o futuro do meio ambiente têm sido pauta de muitos estudos e discussões nas últimas décadas principalmente no quesito da poluição. O plástico, principalmente o usado na indústria alimentícia para embalagem, conservação, transporte e consumo, é um dos materiais mais comumente descartados no meio ambiente. Assim, várias proposições de pesquisa têm sido feitas para desenvolver materiais mais sustentáveis para substituir os plásticos sintéticos convencionais de uso único e consumo imediato. Esses novos materiais podem ser obtidos a partir de diversas misturas de polímeros biodegradáveis com aditivos como plastificantes, antioxidantes e agentes antimicrobianos (JIMÉNEZ-REGALADO et al., 2021).

Polímeros naturais como amido, quitosana e celulose são considerados apropriados para diversas aplicações devido ao seu baixo custo, biodegradabilidade e alta disponibilidade (GRANDE; PESSAN; CARVALHO, 2015). O amido pode ser encontrado com facilidade em células de diferentes plantas e é composto basicamente por duas estruturas macromoleculares, a amilose que é linear e a amilopectina que é ramificada. Pode ser facilmente processado com tecnologias já utilizadas no processamento de plásticos convencionais, uma vez que a estrutura semicristalina de seus grânulos pode ser eliminada (YE et al., 2018). Este processo consiste em um sistema com alta pressão, temperatura, cisalhamento, combinado com um plastificante eficiente, como alguns polióis, que são capazes de produzir um material com baixa cristalinidade conhecido como amido termoplástico (TPS) (AVEROUS; BOQUILLON, 2004; LEROY et al., 2012). No entanto, o TPS tem aplicações limitadas principalmente devido à sua baixa resistência à tração e alta sensibilidade à umidade. Um método comum para superar essas desvantagens e fornecer outras propriedades funcionais é desenvolver misturas com outros polímeros naturais (BOURTOOM; CHINNAN, 2008; CARVALHO et al., 2003).

A quitosana, obtida pela desacetilação controlada da quitina, um polímero presente no exoesqueleto de crustáceos, pode ser uma ótima alternativa para compor a mistura polimérica com o amido, por ser também um polímero biocompatível, abundante, não tóxico, biodegradável e com propriedades antimicrobianas (MARTÍNEZ-CAMACHO et al., 2010; MATET et al., 2013; ZHANG et al., 2022). No entanto, sua processabilidade é dificultada devido à sua degradação em temperaturas abaixo da fusão.

Assim, o método convencional utilizado para obtenção de filmes de quitosana é pelo processo de solução, que por sua vez, não permite grandes escalas de produção e os filmes obtidos são geralmente frágeis, o que limita muito a sua aplicação (MATET et al., 2013; RADHA; LAL; DEVAKY, 2022).

Nesse contexto, estudos foram realizados para aplicação de técnicas de tratamento termomecânico na presença de plastificantes não voláteis na obtenção de filmes de quitosana (DANG; YOKSAN, 2016; LOPEZ et al., 2014). Alguns autores desenvolveram filmes de quitosana plastificados por compressão térmica utilizando solventes eutéticos profundos (DES – *Deep Eutectic Solvents*), onde foram obtidos filmes com propriedades mecânicas e resistência à umidade superiores quando comparados aos filmes obtidos pelo método de solução (GALVIS-SÁNCHEZ et al., 2016, 2018).

Os solventes eutéticos profundos foram introduzidos pela primeira vez por Abbot e colaboradores (2003) como uma alternativa mais sustentável aos líquidos iônicos. O DES pode ser obtido simplesmente pela mistura de dois ou mais componentes capazes de formar um complexo entre um receptor (sal de amônio quaternário) e um doador de ligação de hidrogênio (ácidos carboxílicos, polióis e uréia) em uma proporção estequiométrica bem definida (EL ACHKAR; GREIGE-GERGES; FOURMENTIN, 2021; MARTINS; PINHO; COUTINHO, 2019). O deslocamento das cargas que ocorrem através das ligações de hidrogênio é responsável pela queda da temperatura de fusão da mistura, que é significativamente menor do que os componentes individuais, formando assim uma mistura eutética (ZHANG et al., 2012).

Os resultados obtidos por esses estudos motivaram o presente trabalho a desenvolver blendas poliméricas de amido termoplástico e quitosana plastificada, utilizando solventes eutéticos profundos a base de cloreto de colina, na tentativa de obter materiais poliméricos mais sustentáveis e com propriedades adequadas para possível aplicação em embalagens funcionais.

2. OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver e caracterizar blendas poliméricas de amido termoplástico e quitosana via extrusão, plasticizados com solventes eutéticos profundos a base de cloreto de colina. Esses sistemas foram avaliados com o propósito de verificar sua eficiência na obtenção de materiais termoplásticos com potencial para aplicação em embalagens funcionais.

2.1. Objetivos Específicos

- Avaliar a eficiência de solventes eutéticos profundos (DES) como agente plastificante do amido bem como a real importância da composição eutética na plastificação desse polímero.
- Avaliar a eficiência do DES, com glicerol e ácido cítrico, como agente plastificante da quitosana e também a capacidade de obter filmes de quitosana utilizando com glicerol e ácido acético via termocompressão.
- Avaliar a influência da concentração de plastificante no amido termoplástico para obtenção das blendas amido/quitosana;
- Avaliar influência tanto da composição amido/plastificante, quanto da composição quitosana/plastificante na obtenção das blendas amido/quitosana.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Amido

O amido é a principal reserva de carboidratos na maioria das plantas e representa uma das principais fontes de energia na dieta humana, uma vez que está presente em diversos alimentos como nas massas, arroz, batata, mandioca entre outros (CARVALHO, 2008). Por outro lado, outros tipos de indústrias também têm grande interesse nessa matéria prima, em setores como o de papel e cartão, de adesivos e na indústria têxtil (LAYCOCK; HALLEY, 2014). O interesse pelo amido se dá devido a sua grande abundância, seu baixo custo, sua biodegradabilidade e ainda por apresentar um comportamento não tóxico (YU et al., 2021).

Nos vegetais onde ocorre, o amido é armazenado nas células vegetais devido a formação de glicose durante a fotossíntese e seus grânulos podem ser encontrados principalmente nas raízes e tubérculos, assim como nos caules, folhas, frutos e até em pólenes (ASHOGBON; AKINTAYO, 2014). No entanto, a composição, o tamanho e a forma dos grânulos vão depender da sua origem botânica.

O amido é um polissacarídeo composto por unidades repetidas de D-glicopiranosose, unidas por ligações α -1,4 e é formado basicamente por dois constituintes, amilose e amilopectina, ambos são polissacarídeos compostos por unidades de glicose, porém a forma que as unidades estão ligadas umas às outras resulta em diferentes propriedades (ZOU et al., 2012). A Figura 1 representa as estruturas dos componentes do amido. Devido à grande quantidade de grupos hidroxilas (OH) fica evidente seu caráter hidrofílico.

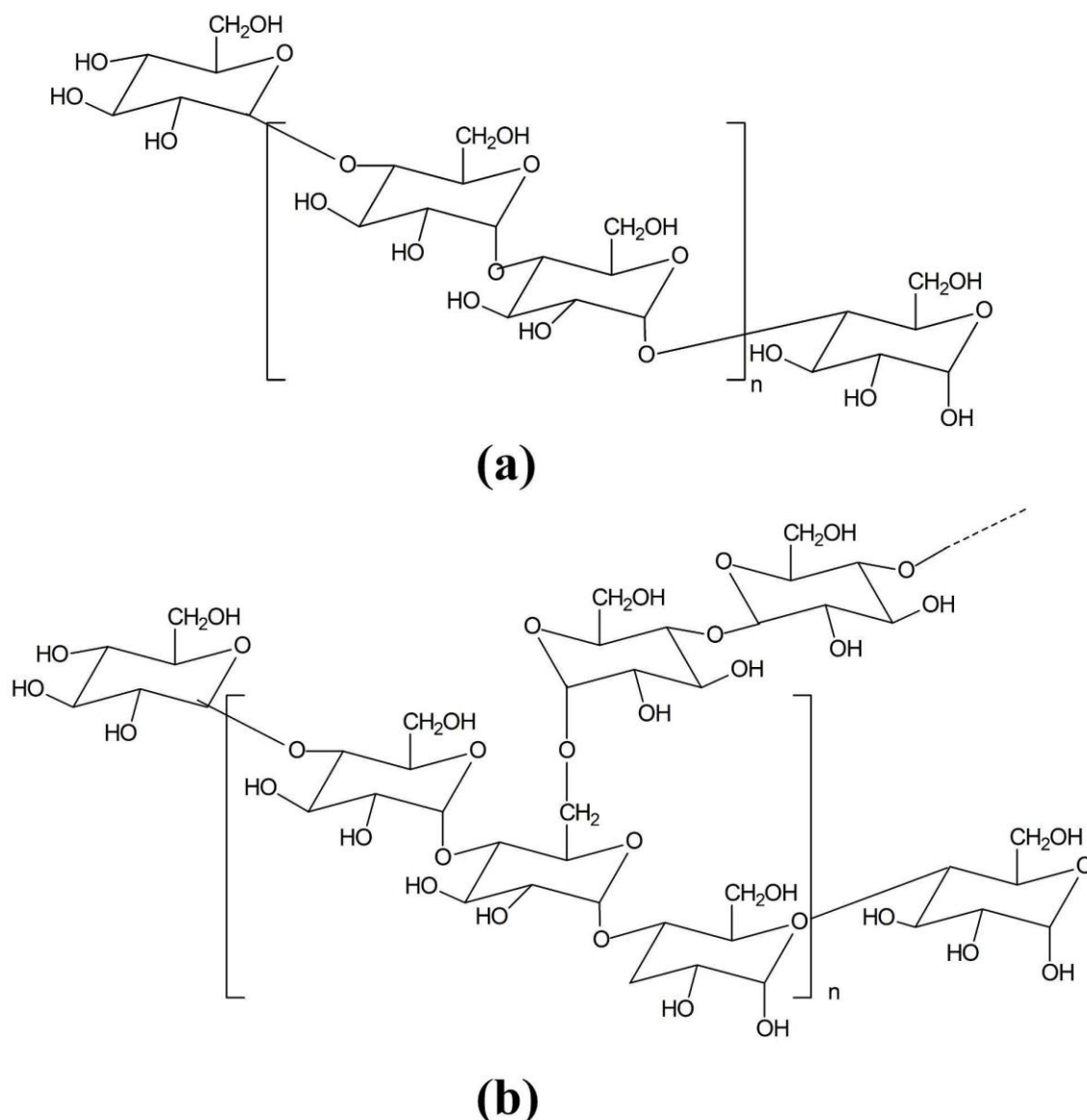


Figura 1 - Estrutura química do amido: a) amilose e b) amilopectina.

A amilopectina é o constituinte presente em maior quantidade no amido, podendo em alguns casos ser o único componente (DENYER et al., 2001). Cada molécula de amilopectina é composta por inúmeras cadeias curtas, ramificadas, unidas por ligações glicosídicas do tipo α -1,4 e são ramificadas por ligações glicosídicas do tipo α -1,6. A amilopectina apresenta elevada massa molar, da ordem de 10^8 g/mol.

A matriz granular semicristalina é formada por amilopectina, onde as cadeias adjacentes formam duplas hélices que se compactam em lamelas cristalinas, enquanto os pontos de ramificação dão origem a lamelas amorfas (SEUNG, 2020). As cadeias unitárias da amilopectina são divididas em três tipos: A, B e C, cada cadeia com suas funções e

características distintas (DENARDIN; SILVA, 2009). As cadeias do tipo A são as mais curtas unidas por ligações glicosídicas α -1,4 com uma única ligação α -1,6 (FALUA et al., 2022). As cadeias do tipo B são baseadas em comprimento e agrupamento e são divididas em quatro níveis B1, B2, B3 e B4. As cadeias do tipo A e B1 são mais externas, formam cachos simples e são organizadas em duplas hélices, enquanto que as do tipo B2, B3 e B4 podem formar dois, três ou mais de quatro cachos, estas são consideradas exclusivamente cadeias de ligação em moléculas de amilopectina. Cada macromolécula contém apenas uma cadeia do tipo C que carrega o grupo terminal redutor, sendo composta de ligações do tipo α -1,4 e α -1,6 (DENARDIN; SILVA, 2009; PÉREZ; BERTOFT, 2010). A Figura 2 ilustra o modelo proposto por Thompson (THOMPSON, 2000).

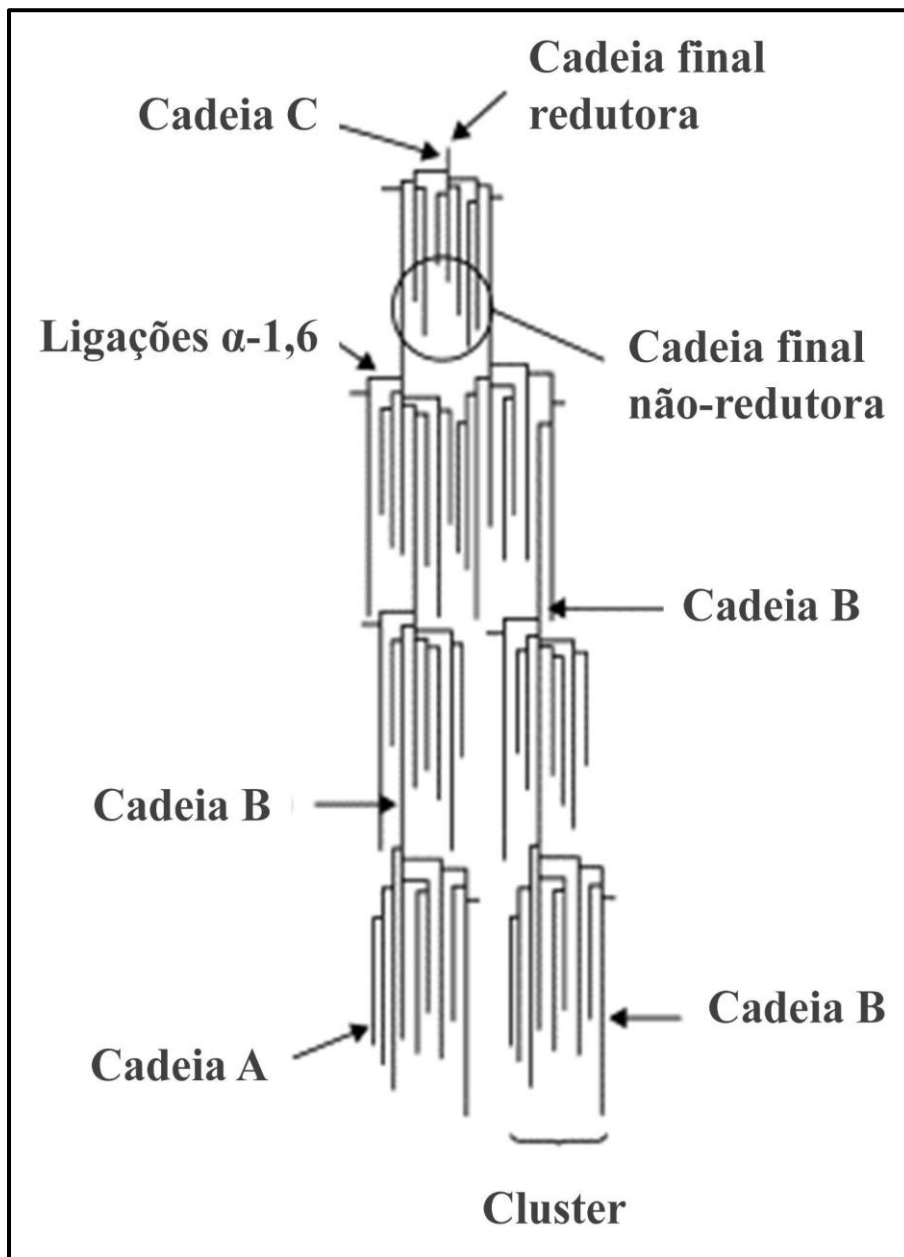


Figura 2 - Modelo da estrutura da amilopectina. Fonte: adaptado de Thompson (2000)

A amilose é composta basicamente de cadeias lineares unidas por ligações do tipo α -1,4-glicosídicas, podendo ter alguns pontos de ramificação (ligações α -1,6). Comparado com a amilopectina, a amilose é uma molécula menor (com massa molar na ordem de 10^5 g/mol) e com cadeias mais longas (SEUNG, 2020). O teor de amilose normalmente varia entre 20 e 30%, de acordo com a origem botânica do amido. No entanto é possível também obter diferentes teores em uma mesma espécie, de acordo com o grau de maturação da planta que tende a aumentar o teor de amilose (WANG et al., 2015).

A localização precisa da amilose dentro do grânulo de amido ainda é muito discutida, mas dados de espalhamento de raios-X sugerem que esteja localizada dentro das regiões amorfas do grânulo, podendo ser mais abundantes perto da superfície (SEUNG, 2020; TETLOW; BERTOFT, 2020). As cadeias maiores de amilose podem se emaranhar com as cadeias internas de amilopectina, resultando em um efeito inibitório de lixiviação da mesma. No entanto, as cadeias menores podem facilmente serem lixiviadas para fora do grânulo (DENARDIN; SILVA, 2009; ZHU, 2018).

Como dito anteriormente a estrutura dos grânulos de amido, como tamanho, forma e cristalinidade variam de acordo com a origem botânica. O diâmetro dos grânulos pode variar de 2 a 100 μ m e podem apresentar formatos esféricos, ovais, cilíndricos ou poliédricos (CORNEJO-RAMÍREZ et al., 2018). Há também evidências de que a razão amilose/amilopectina, é capaz de alterar a estrutura semicristalina do amido, que pode variar entre 15 e 45% (RIVADENEIRA-VELASCO et al., 2021). Alguns estudos consideram que a região amorfa do grânulo é composta pela amilose e pelas cadeias longas de amilopectina e a região cristalina pelas cadeias curtas de amilopectina. Sendo assim, um aumento no teor de amilose pode afetar diretamente a organização das lamelas cristalinas nos grânulo, bem como o grau de empacotamento da amilopectina (RIVADENEIRA-VELASCO et al., 2021).

Diferentes padrões de polimorfismo cristalino podem ser encontrados em diferentes fontes de amido, de acordo com o empacotamento das cadeias ramificadas de amilopectina. Sendo assim a estrutura cristalina do amido pode ser definida por três padrões, tipo-A, tipo-B e tipo-C, cada um com perfil de difração de raio-X diferente. O tipo-A que está presente nos cereais é caracterizado pelas numerosas cadeias ramificadas, o tipo-B que é um padrão presente em tubérculos e amidos com alto teor de amilose, apresentam alta proporção de cadeias longas, já o padrão tipo-C, comum em leguminosas, legumes e caules é um intermediário entre os padrões A e B (TESTER; KARKALAS; QI, 2004; CORNEJO-RAMÍREZ et al., 2018).

3.2. Quitina e Quitosana

Juntamente com a celulose e o amido, a quitina está entre os polímeros mais abundantes encontrados na natureza. A quitina é um polissacarídeo de origem animal apresentado na forma de fibras com cadeias lineares formadas por unidades de 2-acetil-2-deoxi-D-glicopiranosose unidas por ligações β (1-4). É o principal constituinte do exoesqueleto externo de insetos e

crustáceos como camarões, caranguejos e lagostas (GOY; BRITTO; ASSIS, 2009). A estrutura química da quitina se assemelha à da celulose como é observado na Figura 3.

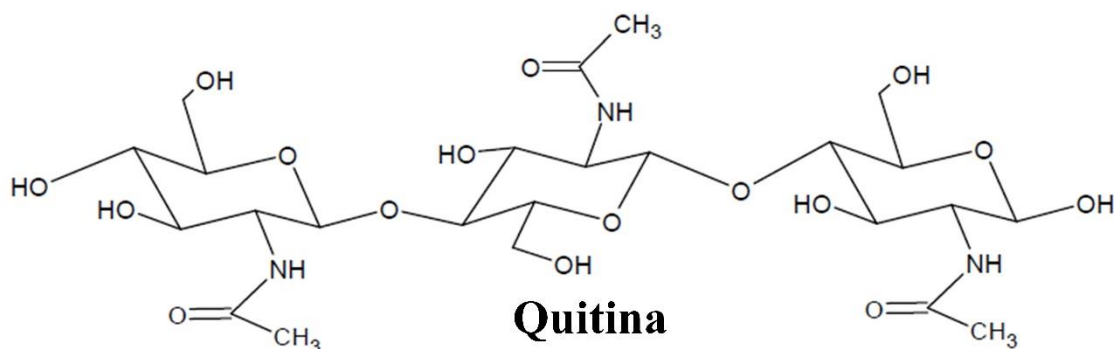


Figura 3 - Estruturas químicas de quitina e celulose

Apesar da quitina ser um material de grande abundância e apresentar características funcionais como biocompatibilidade, bioatividade, biodegradabilidade e alta resistência mecânica, o elevado grau de cristalinidade e as fortes ligações de hidrogênio entre as cadeias tornam a quitina um material praticamente insolúvel em qualquer tipo de solvente (MUXIKA et al., 2017; KOZMA; ACHARYA; BISSESSUR, 2022). Por consequência disso a quitosana, principal derivado da quitina, vem sendo alvo de pesquisas.

Uma forma de obter a quitosana através da quitina é por meio de reações de hidrólise dos grupos acetamidas, obtendo assim grupos aminos (NH_2), tal processo é conhecido como desacetilação (TSIGOS et al., 2000). Esse processo é comumente realizado sob condições alcalinas visto que as ligações glicosídicas presentes na quitina são muito suscetíveis a hidrólise ácida (RAVI KUMAR, 2000). Quando no produto dessa reação estiver presente em média um valor superior a 40% de grupos amino, obtêm-se então a conhecida quitosana. No entanto, a quitosana raramente vai apresentar completa desacetilação, resultando em um copolímero formado por uma unidade repetitiva composta de duas unidades diferentes, β (1-4) 2-acetamida-2-desoxi-D-glicose e β (1-4) 2-amino-2-desoxi-D-glicose como é observado na Figura 4.

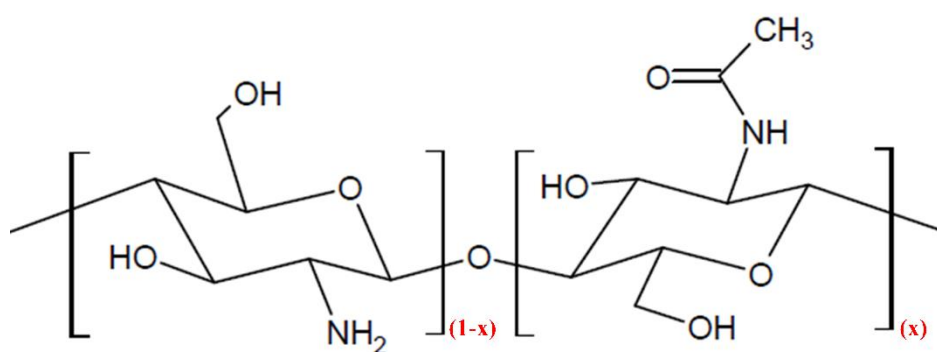


Figura 4 - Estrutura química da quitosana (x: grau de acetilação)

A quitosana pode ser classificada de acordo com a média dos grupos acetamida residuais, conhecido como grau de acetilação (GA), que são responsáveis pelas propriedades físico-químicas deste polímero. Sendo assim, o GA é um dos principais fatores que diferencia quitosanas e quitinas comerciais. Essa característica, assim como a massa molar são altamente induzidas pelas condições da reação, como tempo, temperatura e as concentrações alcalinas (KOZMA; ACHARYA; BISSESSUR, 2022). Um grau de acetilação baixo significa que uma maior quantidade de grupos amino está disponível e as cadeias estão mais estendidas favorecendo a condução de prótons. O mesmo fenômeno pode ser observado com a redução da massa molar (ARANTES et al., 2015).

Quando o grau de acetilação é reduzido a 50%, o polímero torna-se solúvel em meio aquoso ácido ($\text{pH} < 6,3$) agindo como um tipo de polieletrólito portador de carga positiva devido a presença de grupos amino que atuam como uma base de Lewis, podendo ser facilmente protonados ($-\text{NH}_3^+$), permitindo sua interação com diversos tipos de moléculas (MUXIKA et al., 2017; LUPATINI et al., 2018). Considerando certas aplicações na área biomédica, é muitas vezes desejável quitosanas de baixa massa molar, pois exibem maiores atividades biológicas e atividade antimicrobiana, por exemplo. Como consequência vários métodos de despolimerização foram desenvolvidos na tentativa de reduzir a massa molar da quitosana incluindo tratamento ácido prolongado, degradação enzimática, entre outros (ARANTES et al., 2015).

Características como biodegradabilidade, biocompatibilidade, por ser atóxica, valores moderados de permeabilidade à água e ao oxigênio e atividade antimicrobiana têm feito com

que a quitosana seja alvo de muitos estudos nas últimas décadas (MARTÍNEZ-CAMACHO et al., 2010).

3.3. Blendas Poliméricas

De acordo com Paul (1978), blendas poliméricas são materiais ou produtos acabados obtidos a partir da mistura de duas ou mais espécies diferentes de polímeros, sem que haja ligações químicas primárias entre os componentes, no qual cada elemento contribui com pelo menos 2% da massa total da mistura (PAUL, 1978; VALDES; VALLE; MANERO, 2013)PAUL, 1978). Uma forma de classificar as blendas poliméricas é de acordo com a sua miscibilidade, ou seja, a capacidade de dois ou mais polímeros se misturarem em escala molecular. Do ponto de vista prático e tecnológico, as misturas com mais de uma fase podem também ser classificadas como blendas imiscíveis. Devido à dificuldade em desenvolver novos polímeros que pode exigir muito tempo e muitas vezes acabam sendo economicamente inviáveis, as blendas possuem um significativo potencial tecnológico uma vez que são misturas simples projetadas com a finalidade de gerar materiais com propriedades químicas, estruturais, mecânicas, morfológicas e biológicas otimizadas (MUTHURAJ; MISRA; MOHANTY, 2018).

A melhoria no desempenho de materiais poliméricos para diversas aplicações industriais importantes é alcançada com propriedades complementares. As blendas poliméricas produzem propriedades intermediárias de seus componentes individuais. Para o sistema de dois polímeros existe a possibilidade de influência mútua de ambos os componentes (MUTHURAJ; MISRA; MOHANTY, 2018).

3.3.1. Principais métodos de obtenção de blendas

As blendas poliméricas podem ser obtidas através de diferentes métodos, que são: por solução, por reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN) e por mistura mecânica no estado fundido. O método ideal para cada mistura vai depender principalmente dos materiais a serem utilizados e das propriedades finais esperadas (BARRETO LUNA et al., 2015)(BARRETO LUNA et al., 2015).

O método de obtenção por solução consiste em utilizar um solvente comum que seja capaz de solubilizar ambos os polímeros puros. O solvente é então evaporado para dar origem

a blenda que pode ser na forma de filmes. Esse método é considerado um processo físico sem que haja alteração da estrutura química dos polímeros, no entanto, sua utilização é prejudicada pela dificuldade de produção em grande escala, sendo normalmente obtidas em laboratório (BARRETO LUNA et al., 2015; SILVA et al., 2016).

As blendas obtidas por IPN são misturas onde os constituintes encontram-se na forma de reticulados que se interpenetram formando um único reticulado, sem que haja algum tipo de reação química entre eles. São conhecidos como semi-IPN, quando apenas um dos constituintes está na forma reticulada (BARRETO LUNA et al., 2015). Esse tipo de blenda é requerido para melhorar a interação entre fases e a compatibilidade de polímeros previamente misturados por solução ou por mistura mecânica. Ao controlar a cinética da separação de fases no processo de formação dessas blendas é possível obter as propriedades esperadas. No entanto, devido a formação das ligações cruzadas, os materiais obtidos por esse método apresentam dificuldades de serem reciclados (SILVA et al., 2016).

Por fim, a obtenção de blendas pelo método de mistura mecânica consiste na mistura dos polímeros no estado fundido ou amolecido combinado com ação mecânica e de cisalhamento. A preparação dessas misturas pode ser feita utilizando diferentes tipos de equipamentos que incluem misturadores internos, de eixo único ou multi eixo, e extrusoras, de rosca simples ou dupla (VALDES; VALLE; MANERO, 2013). Esse é procedimento mais utilizado em indústrias por razões econômicas e por permitir produção em grandes escalas (HAGE; PESSAN, 2001).

3.3.2. *Miscibilidade*

Uma outra forma de classificar as blendas é de acordo com a sua miscibilidade, que é a capacidade de dois ou mais materiais poliméricos se misturarem em escala molecular sendo assim caracterizado como um material homogêneo, ou seja, com a existência de apenas uma fase sem haver qualquer segregação dos componentes da mistura. Elas podem ser classificadas como miscíveis, imiscíveis (SANTOS et al., 2015).

Enquanto a miscibilidade é limitada a um conjunto específico de condições, as blendas imiscíveis são as dominantes, pois a maioria dos pares de polímeros são imiscíveis e podem resultar em materiais com propriedades inferiores aos dos componentes individuais da mistura

(UTRACKI; WILKIE, 2014; SEYNI; GRADY, 2021). No entanto, as blendas imiscíveis também podem apresentar bons desempenhos quando interações são observadas nas interfaces. Para isso é necessário que haja tensão interfacial adequada levando a um tamanho de fase pequeno o suficiente para permitir que o material seja considerado macroscopicamente homogêneo (SUBRAMANIAN, 2017a).

3.3.3. Termodinâmica da mistura

Diversos fatores são essenciais para que uma certa blenda polimérica possa alcançar a miscibilidade, como por exemplo, algumas características estruturais dos polímeros, tais como a composição da mistura, massa molar e sua distribuição, bem como a cinética do processo de mistura, temperatura e viscosidade (VALDES; VALLE; MANERO, 2013). Fatores cinéticos são também relevantes, uma vez que a mistura dos polímeros requer tempo suficiente para que as cadeias poliméricas se difundam umas nas outras, em especial no caso das blendas miscíveis. No entanto, a condição fundamental para obtenção de uma mistura miscível é de natureza termodinâmica, determinada pela variação na energia livre de Gibbs da mistura, ΔG_m , dada pela Equação 1

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

onde ΔH_m é a variação da entalpia da mistura, T é a temperatura absoluta e ΔS_m é a variação da entropia da mistura.

Na condição onde ΔG_m é maior que zero, para qualquer razão entre os componentes, a blenda será imiscível, ou seja, estarão presentes em fases separadas e puras. Para obter a miscibilidade completa da mistura além do valor de ΔG_m negativo, a sua derivada segunda em relação à fração volumétrica do segundo componente ϕ_2 deve ser positiva, conforme mostrado na a Equação 2.

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2} \right)_{T,p} > 0 \quad (2)$$

Valores negativos na Equação 2, mesmo com $\Delta G_m < 0$, possibilitam a existência de uma região no diagrama de fases onde a mistura se separa e é observado uma fase rica em um dos componentes e a outra fase rica no outro componente da blenda (ROBESON, 2007).

Como visto na Equação 1, a entropia é um dos fatores responsáveis pela miscibilidade das blendas poliméricas. A redução do número de graus de liberdade do sistema em função do aumento do grau de polimerização, faz com que a variação de entropia de mistura para polímeros de elevada massa molar seja muito baixa, propiciando a formação de blendas imiscíveis. A variação da entropia pode ser representada pela equação 3.

$$\Delta S_m = \left(\frac{RV}{V_R}\right) \left[\left(\frac{\phi_1}{x_1}\right) \ln \phi_1 + \left(\frac{\phi_2}{x_2}\right) \ln \phi_2 \right] \quad (3)$$

onde R é a constante dos gases, V é o volume da blenda, V_R é o volume de referência (geralmente é o volume molar da unidade repetitiva menor), ϕ_i é a fração volumétrica dos polímeros, 1 e 2, e x_i é o grau de polimerização dos polímeros, 1 e 2.

A Equação 3 indica que o aumento da massa molar direciona o sistema para maiores imiscibilidades, com valores baixos de ΔS_m , tendendo à zero, pois quanto maior a massa molar, menor será o número de pontas das cadeias e menores serão as possibilidades conformacionais, o que leva a uma redução da entropia configuracional. Além disso, vale ressaltar que para materiais de baixa massa molar, o aumento da temperatura geralmente leva a um aumento da miscibilidade à medida que o termo $T\Delta S_m$ aumenta, levando o ΔG_m a valores mais negativos. Já no caso de materiais com maiores massas molares, o termo $T\Delta S_m$ é pequeno e fatores como contribuições de entropia não combinatória e valores de ΔH_m dependentes da temperatura, podem dominar e levar a um comportamento inverso, ou seja o aumento da temperatura pode levar a redução da miscibilidade nesse caso (ROBESON, 2007).

Em sistemas com valores baixos de ΔS_m , a miscibilidade depende essencialmente da variação da entalpia de misturas, ΔH_m , representada na Equação 4.

$$\Delta H_m = RT \left(\frac{V}{V_R}\right) X_{ij} \phi_i \phi_j \quad (4)$$

onde X representa a interação adimensional por segmento de polímero.

Sendo assim, para obter um sistema miscível, ΔG_m é menor que zero, é necessário que $\Delta H_m \leq 0$, resultando em interações intermoleculares elevadas, podendo ser obtidas por forças dipolares, ligações de hidrogênio, entre outras. Devido à dificuldade de obter interações moleculares elevadas a maioria das blendas são termodinamicamente imiscíveis (ROBESON, 2007).

Em blendas poliméricas, é possível observar diferentes comportamentos, em relação à miscibilidade da mistura, ao variar a proporção de cada componente. É possível prever as composições nas quais a mistura sempre separará em mais de uma fase e também aquelas nas quais a mistura pode formar uma única fase como é observado na Figura 5.

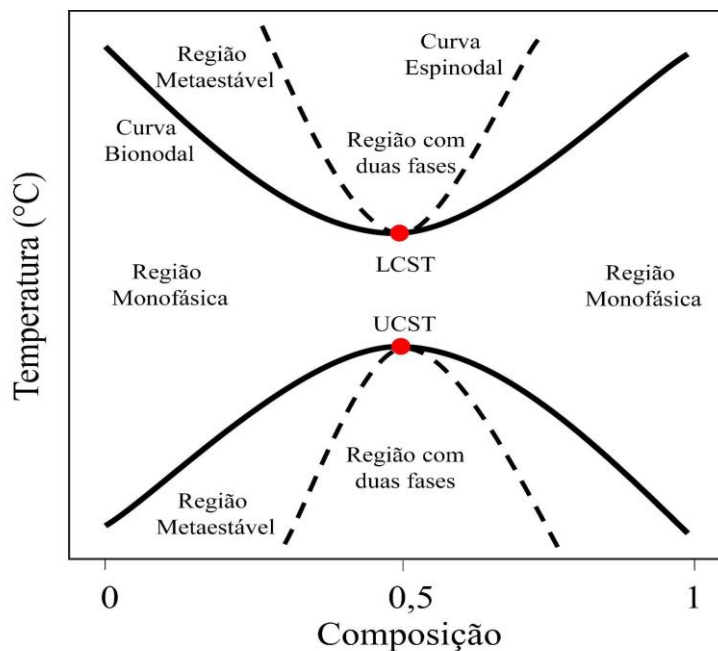


Figura 5 - Diagrama de fases de uma blenda polimérica binária mostrando o comportamento da temperatura crítica de solução superior (UCST) e temperatura crítica de solução inferior (LCST).
Fonte: adaptado de Robeson (2007).

A Figura 5 apresenta um diagrama de fases de um sistema binário, onde há três regiões com diferentes graus de miscibilidade: a região monofásica, miscível, entre as curvas binodais, as regiões metaestáveis fragmentadas em binodais e espinais e as regiões com duas fases, imiscíveis, limitadas pelas curvas espinais (UTRACKI; WILKIE, 2014). Também é possível notar que a temperatura é um fator que está diretamente relacionado ao equilíbrio das fases. Quando um sistema que a princípio é miscível se separa em mais de uma fase com o aumento da temperatura, observa-se uma mistura crítica de solução inferior (*Lower Critical Solution*

Temperature, LCST). Nesse caso é comum valores negativos de entropias e entalpias. Quando o sistema apresenta separação de fases abaixo de uma certa temperatura, têm-se uma temperatura crítica de solução superior (*Upper Critical Solution Temperature, UCST*), essas misturas geralmente apresentam valores positivos de entalpias e entropias (ROBESON, 2007; VALDES; VALLE; MANERO, 2013).

O comportamento mais comum nas blendas poliméricas é o LCST. É fundamental controlá-lo, principalmente em situações onde temperaturas mais elevadas são capazes de provocar uma separação de fases, como no caso de processamentos de transformação que podem acarretar em propriedades indesejadas no produto final. Já o comportamento UCST é mais incomum de ser observado de forma que a temperatura do ponto crítico pode estar abaixo da temperatura de transição vítrea da mistura (ROBESON, 2007).

3.3.4. Caracterização das Blendas

Alguns métodos experimentais são utilizados para determinar se uma blenda é miscível ou imiscível. A análise através da temperatura de transição vítrea da mistura é uma das formas mais utilizadas na determinação da miscibilidade de uma blenda polimérica. Dependendo da morfologia e da natureza química do sistema, a técnica de calorimetria de varredura diferencial (DSC) mostra que vários sinais de transição vítrea podem se manifestar em um grau de heterogeneidade identificados por tamanhos de domínios entre 15 a 20nm. Eventos menores podem ser observados usando técnicas de análises térmicas mais sensíveis e com maior resolução como a análise térmica-dinâmico mecânica (DMTA) (KALOGERAS, 2016).

O deslocamento da T_g em relação a composição da blenda, pode ser um indicador de miscibilidade ou da formação de uma blenda multifásica onde os componentes não estão no estado puro (Figura 6) (KALOGERAS; BROSTOW, 2008; SANTOS et al., 2015). O critério mais comum na determinação da miscibilidade é com base na identificação de apenas uma transição vítrea com temperatura intermediária entre as dos componentes puros, de acordo com a composição da mistura. Os sistemas imiscíveis apresentam duas T_g , cada uma referente a um componente da mistura, e pode ser observado uma convergência das T_g de ambas as fases quando a derivada segunda da mistura é negativa em uma região de composição da mistura (Figura 6). No caso de sistemas imiscíveis com energia livre de mistura positiva para qualquer

composição, ocorrem duas T_g que coincidem com a T_g dos componentes puros em qualquer composição da mistura (VALDES; VALLE; MANERO, 2013; KALOGERAS, 2016).

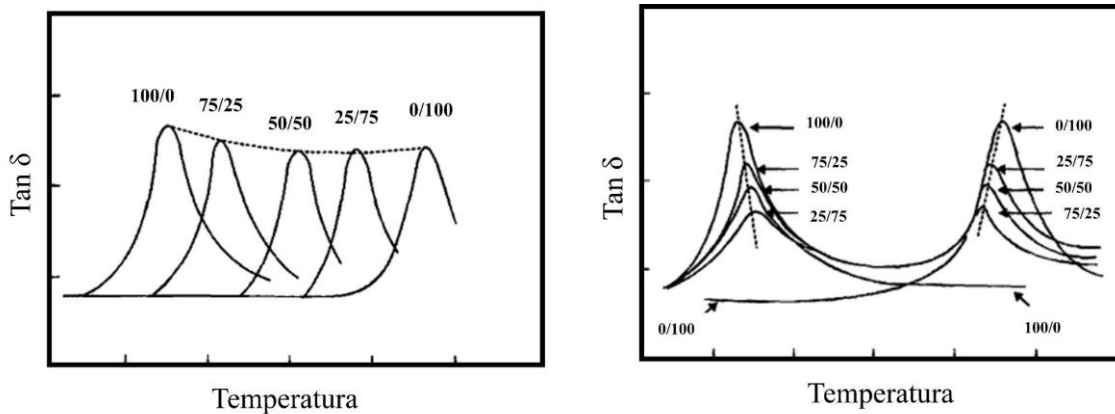


Figura 6 - Representação esquemática da variação da temperatura de transição vítrea em função da composição de um sistema monofásico (miscível), à esquerda, e de um sistema polifásico (imiscível), à direita. Fonte: Canevarolo (2004).

3.4. Plastificantes

No geral, os plastificantes são uma importante categoria de substâncias não voláteis e de baixa massa molar, amplamente utilizados como aditivos na indústria de polímeros. São compostos orgânicos de baixa pressão de vapor que atuam como solvente dos polímeros e são empregados para reduzir a temperatura de transição vítrea, aumentar a flexibilidade e facilitar o processamento dos polímeros (ALHANISH; ABU GHALIA, 2021).

A principal função do plastificante é se entropar nas cadeias poliméricas, porém, há alguns obstáculos que acabam dificultando seu desempenho, como por exemplo as forças atrativas entre as macromoléculas do polímero, bem como as forças intermoleculares entre o polímero e o plastificante e entre as próprias moléculas do plastificante. Sendo assim, para que o plastificante consiga agir de forma eficiente no polímero, todas as interações do sistema (plastificante-plastificante, plastificante-polímero, polímero-polímero) devem ser da mesma ordem de grandeza. Deste modo, o plastificante pode modificar as propriedades mecânicas do polímero, bem como suas temperaturas de fusão e de transição vítrea sem alterar sua natureza química (RABELLO, 2000).

Ao penetrar entre as moléculas do polímero, o plastificante proporciona um aumento na mobilidade das cadeias, ou seja, há um aumento no seu volume livre (REINECKE; NAVARRO; PÉREZ, 2011). O volume livre é definido como o espaço interno disponível dentro de um polímero e à medida que esse volume aumenta, mais espaço é fornecido pelas moléculas ou pelo movimento das cadeias poliméricas, tornando o polímero mais flexível. Nos polímeros, o volume livre pode surgir de várias fontes como, nos movimentos de grupos terminais e de cadeias laterais e no movimento interno dos polímeros (GODWIN, 2017).

Para garantir a boa eficiência do plastificante no sistema é importante que ele apresente algumas características básicas como pureza, baixa toxicidade, uma boa taxa de difusão no polímero e massa molar suficientemente grande para que não seja perdido na forma de vapor durante o processamento. Ele deve também ser capaz de reduzir a temperatura de processamento, afim de evitar a degradação do polímero, em alguns casos, e modificar algumas propriedades do produto final (RABELLO, 2000).

3.4.1. Polióis

No desenvolvimento de materiais biodegradáveis é interessante a utilização de um plastificante que seja também biodegradável. Normalmente os polímeros biodegradáveis e plastificantes são higroscópicos, podendo ter o teor de umidade afetado pelas condições do ambiente. No entanto, a água tem mostrado ser um plastificante natural importante no processamento de, por exemplo, polissacarídeos, mas o seu baixo ponto de evaporação durante o processo faz com que seja necessário a adição de um outro plastificante menos volátil e com grupos polares como OH, COOH e NH₂, capazes de formar ligações de hidrogênio com o polímero. Nesse sentido, os plastificantes mais comumente utilizados são os polióis, mono, di e oligossacarídeos (VIEIRA et al., 2011; MONTILLA-BUITRAGO et al., 2021).

Os polióis constituem uma classe de compostos orgânicos, disponíveis de forma abundante tanto no reino vegetal quanto no reino animal. No entanto, a sua extração é considerada inviável devido às baixas concentrações encontradas. Desta forma os polióis são normalmente obtidos por meio de transformações químicas ou biológicas dos oligossacarídeos. Esses métodos apesar de serem industrial e economicamente atrativos são limitados à produção

de polióis contendo de 2 a 6 átomos de carbono nas suas cadeias como o glicerol, o xilitol e o sorbitol (SANTOS et al., 2019).

Em um estudo feito por Santos e colaboradores (2019), foram produzidos polióis de cadeias longas, contendo de 10 a 21 unidades de carbono, utilizando um novo método, cuja etapa principal envolve uma condensação de Claisen entre moléculas de γ -valerolactona (GVL) para fornecer um hemiacetal cíclico com rendimento de 85%, aplicando condições simples e ambientalmente amigáveis. A Figura 7 apresenta a estrutura química do Polioliol com 10 unidades de carbono (Polioliol-C10).

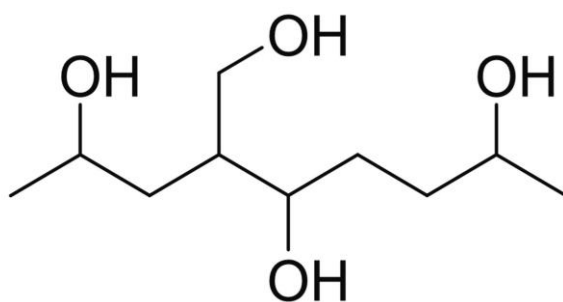


Figura 7 - Estrutura química do Polioliol-C10

A γ -valerolactona é um éster cíclico constituída de 5 átomos de carbono que pode ser obtida através do bagaço da cana-de-açúcar. O processo de hidrólise ácida da biomassa lignocelulósica pode resultar na formação do ácido levulínico, que por sua vez pode ser um meio de obtenção ácido valérico que quando reagido com álcoois resulta na obtenção de uma família de ésteres de valerato, comumente empregados como aditivos de gasolina e diesel. Outra alternativa é a conversão do ácido levulínico em γ -valerolactona (GVL), usada como matéria-prima para produzir olefinas líquidas (ZHANG et al., 2022). No entanto, apesar do grande interesse em utilizar a biomassa como matéria-prima renovável na produção de combustíveis e outros produtos químicos, geralmente os produtos obtidos através dessa biomassa são limitados a uma estrutura química com 5 ou 6 carbonos. Logo, métodos que permitam o acesso a cadeias com unidades de carbono maiores são mais interessantes para o desenvolvimento de moléculas com alto valor agregado (SANTOS et al., 2019).

3.4.2. *Solventes Eutéticos Profundos (DES)*

O termo eutético foi usado pela primeira vez por Frederick Guthrie em 1884 para descrever uma temperatura de liquefação mais baixa do que a dada por qualquer outra proporção (MARTINS; PINHO; COUTINHO, 2019). No entanto, essa descrição foi melhorada e hoje o termo reação eutética é definido como uma reação isotérmica reversível de uma fase líquida que é então transformada em duas (ou mais) fases sólidas diferentes durante o resfriamento do sistema (GAMSJÄGER et al., 2008). O ponto eutético é um invariante isobárico do sistema e representa a composição e a temperatura mínima de fusão ao longo das duas curvas de fusão que se cruzam. As misturas eutéticas apresentam interessantes propriedades e têm sido muito utilizadas devido à liquefação e maior solubilidade proporcionada pela redução do ponto de fusão da mistura quando comparados com os componentes puros (GAMSJÄGER et al., 2008).

O ponto de fusão de dois componentes, sólido A e sólido B, depende fortemente de sua interação recíproca: ao considerar uma mistura binária de sólido A + sólido B, a diferença no ponto de fusão na composição eutética em comparação com a de uma mistura teórica ideal que é diretamente proporcional à interação entre os dois componentes únicos sólido A e sólido B. Quanto mais forte a interação, maior será a depressão do ponto de fusão da mistura (SEKHARAN et al., 2021). Este efeito está esquematicamente mostrado no diagrama de fases apresentado na Figura 8.

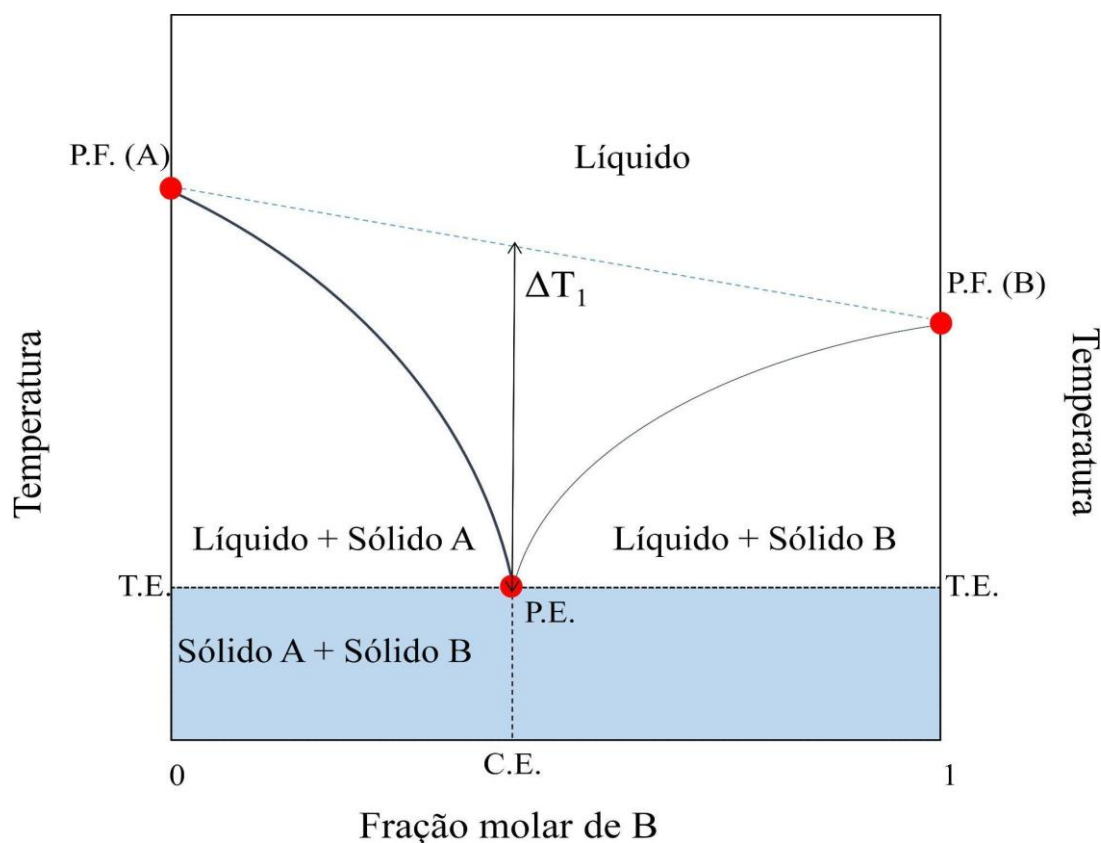


Figura 8 - Representação esquemática do diagrama de fases de uma mistura eutética binária simples.
 Fonte: adaptado de Martins, Pinho e Coutinho (2019)

Nas últimas décadas uma nova classe de solventes foi apresentada por Abbott et al. (2003) intitulada de Solventes Eutéticos Profundos (*Deep Eutectic Solvents* – DES) como substituinte de baixo custo e mais sustentável dos líquidos iônicos em diversas aplicações. Esses solventes são frequentemente definidos como misturas binárias ou ternárias onde seus componentes são capazes de formar um complexo entre um receptor (sais de amônio quaternário) e um doador de ligações de hidrogênio (ácidos carboxílicos, poliois e ureia), chamados de HBA (*Hydrogen Bond Aceptor*) e HBD (*Hydrogen Bond Donor*), respectivamente. Essa complexação que é formada através das ligações de hidrogênio entre o ânion de halogênio presente no sal orgânico e o HBD resulta na deslocalização das cargas que é responsável pela significativa queda na temperatura de fusão quando comparado com seus componentes puros individualmente (PAIVA et al., 2014).

Segundo Thang, Zhang e Row (2015) a redução significativa do ponto de fusão dos DES, em comparação com seus constituintes puros, é atribuído à redução das forças

coulombianas com o grande volume e distribuição de cargas assimétricas dos íons moleculares. O doador de ligações de hidrogênio atua como um agente complexante e interage com grupos aniônicos para formar ligações de hidrogênio, aumentando o tamanho molecular do DES e conseqüentemente diminuindo as interações com os grupos catiônicos reduzindo o ponto de fusão. Isto é, as ligações de hidrogênio interferem na capacidade de cristalização dos compostos puros iniciais, sendo assim a energia de rede diminui e conseqüentemente o ponto de fusão (ZAINAL-ABIDIN et al., 2017). As mudanças de entropia decorrentes da formação de uma fase líquida também foram propostas por influenciar o baixo ponto de fusão dessas misturas e quanto mais baixo o ponto de fusão do material de partida menor será a redução no ponto eutético (ΔT) (ABBOTT et al., 2004).

Segundo Smith, Abbot e Ryder (2014) a diferença entre o ponto de fusão na composição eutética de uma mistura binária (A+B) comparada com a mistura teórica ideal, ΔT_1 , é dada pela magnitude da interação entre os componentes A e B, sendo assim quanto maior a interação maior é ΔT_1 . Os autores consideraram que a mistura ideal, apresentada pela linha tracejada na Figura 8, seria composta pela média ponderada das temperaturas de fusão dos componentes puros com a fração molar. No entanto, a definição de um solvente eutético profundo ainda é um assunto muito discutido na literatura, uma vez que toda mistura de compostos sólidos imiscíveis apresentam um ponto eutético e que muitos compostos têm a capacidade de formar ligações de hidrogênio entre eles quando misturados. Sendo assim, alguns autores não consideram a presença de um ponto eutético como condição única para definir um solvente eutético profundo (EL ACHKAR; GREIGE-GERGES; FOURMENTIN, 2021).

Recentemente Martins, Pinho e Coutinho (2019) propuseram uma definição para melhor distinguir os DES das misturas eutéticas convencionais, especificando que se trata de uma mistura de dois ou mais compostos puros onde a temperatura do ponto eutético é inferior à de uma mistura líquida ideal, apresentando desvios negativos significativos de idealidade ($\Delta T_2 > 0$), onde ΔT_2 representa a diferença entre o ponto eutético ideal e o real, como ilustra a Figura 9.

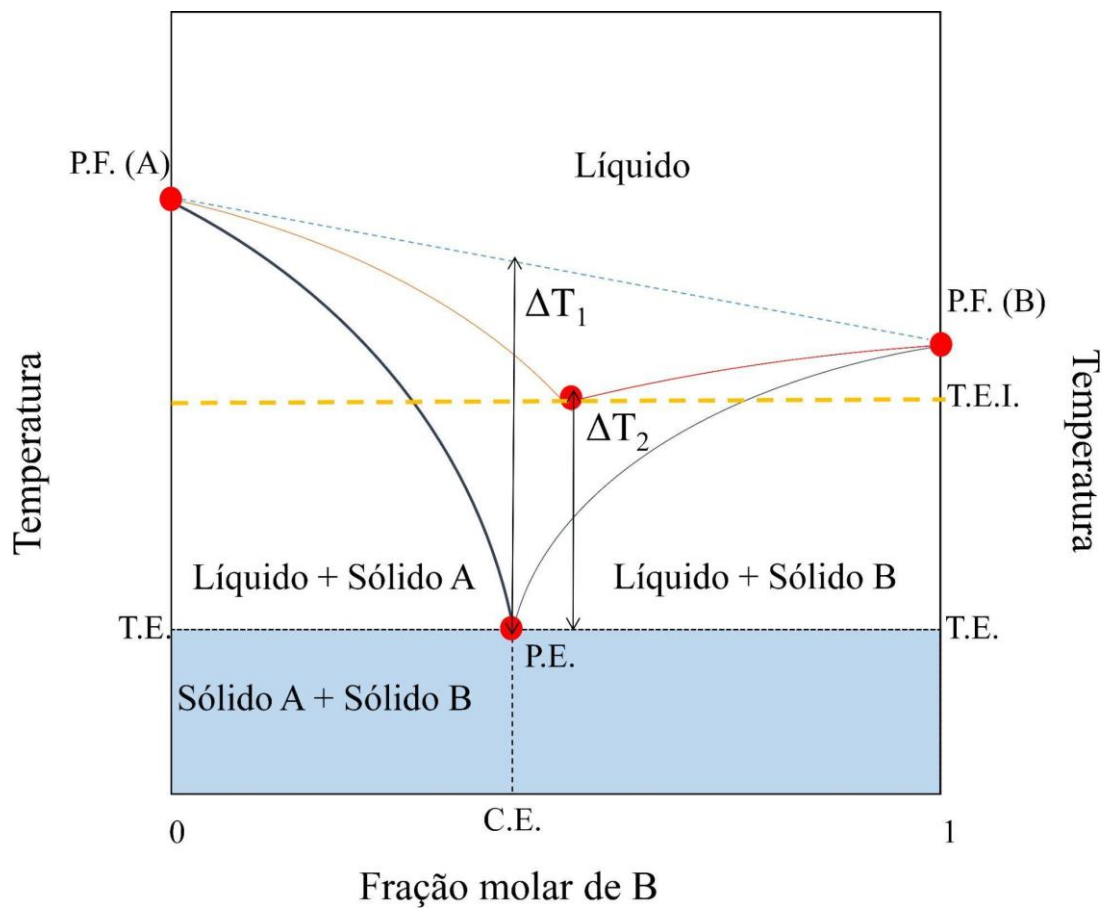


Figura 9 - Representação esquemática comparativa do diagrama de fases sólido-líquido de uma mistura eutética ideal simples (linha vermelha) e uma mistura eutética profunda (linha azul). Fonte: adaptado de Martins, Pinho e Coutinho (2019)

Sendo assim, para uma mistura eutética ser denominada profunda ela deve apresentar uma temperatura eutética significativamente inferior à da mistura cuja a fase líquida apresenta o comportamento ideal e não à média ponderada das temperaturas de fusão dos seus componentes (MARTINS; PINHO; COUTINHO, 2019).

A primeira combinação eutética profunda apresentada por Abbott e colaboradores (2003) foi cloreto de colina e uréia, na proporção 1:2, com temperatura de fusão de 12°C que é significativamente inferior quando comparada com seus componentes puros, 303 e 133°C, respectivamente. A considerável queda na temperatura de fusão fez com que a mistura líquida se tornasse um solvente muito atrativo comercialmente, hoje conhecido como Relina, sendo amplamente utilizado em diversas aplicações (MARCUS, 2019). O mecanismo de complexação desse solvente foi esquematizado por Longo e Craveiro (2018), onde o ânion

halogenado do cloreto de colina interage com a uréia que é a doadora de ligação de hidrogênio como está apresentado na Figura 10.

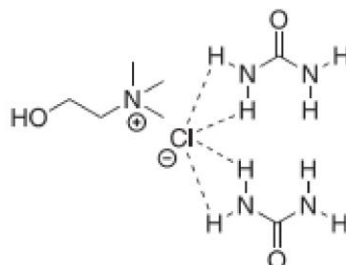


Figura 10 - Representação esquemática das interações de ligações de hidrogênio da mistura eutética de cloreto de colina/uréia (1:2). Fonte: Longo Jr. e Craveiro (2018).

No ano seguinte, Abbott e colaboradores (2004) obtiveram misturas eutéticas profundas com cloreto de colina e diversos ácidos carboxílicos atuando como HBD. Desde então diversas misturas eutéticas profundas vêm sendo estudadas com propriedades que variam de acordo com a sua composição. Segundo esses autores, os DES podem ser descritos pela fórmula geral apresentada pela Equação 5.



Os primeiros elementos estão relacionados com os sais orgânicos, onde Cat^+ é a princípio qualquer cátion de amônio, fosfônio ou sulfônio, sendo o primeiro o mais comumente utilizado. O elemento X^- é uma base de Lewis e corresponde ao ânion halogenado presente no sal. Já o elemento Y pode tanto ser um ácido de Lewis ou Bronsted, que corresponde ao doador de ligação de hidrogênio e z corresponde ao número de moléculas que vão interagir com o ânion (SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014).

Os DES foram amplamente classificados de acordo com os agentes complexantes utilizados e foram subdivididos em três principais grupos por Abott e colaboradores (2007), tipo I, II e III. Os DES do tipo I são representados por $\text{Cat}^+ \text{X}^- z \text{MCl}_x$, onde MCl são cloretos de metais como Zn, Sn, Fe e Al. Os do tipo II, $\text{Cat}^+ \text{X}^- z \text{MCl}_x \cdot \text{H}_2\text{O}$, apresentam na sua composição cloretos metálicos hidratados de Cr, Cu, Co e Fe. Já o tipo III com fórmula geral $\text{Cat}^+ \text{X}^- z \text{RZ}$ se diferencia pela presença de moléculas orgânicas do tipo RZ, onde R é um radical e Z é um

grupo funcional podendo ser uma hidroxila, uma carboxila ou até mesmo de funções nitrogenadas como aminas. O surgimento desse terceiro tipo expandiu bastante a versatilidade dos DES, pois a grande diversidade de grupos funcionais e radicais permite a obtenção de propriedades específicas para diferentes aplicações.

Uma nova categoria de DES foi apresentada mais recentemente por Choi (2011) chamada de solventes eutéticos profundos naturais (*Natural Deep Eutectic Solvent* – NADES) para se referir aos DES formados por compostos orgânicos naturais abundantes, como por exemplo os açúcares, álcoois, aminoácidos, ácidos orgânicos e também os derivados de colina. No entanto, muitos autores optam pelo uso do termo DES mesmo quando formados por componentes naturais (ESPINO et al., 2016; BENVENUTTI; ZIELINSKI; FERREIRA, 2019).

Portanto, os solventes eutéticos profundos foram apresentados como uma alternativa para substituir os líquidos iônicos (LI), de modo que alguns autores consideram que eles pertencem a uma mesma família de solventes, também conhecida como Misturas de Baixa Temperatura de Transição (*Low Transition Temperature Mixture- LTTM*) (DURAND; LECOMTE; VILLENEUVE, 2016). Os LI são sais compostos por cátions orgânicos e ânions orgânicos ou inorgânicos com temperatura de fusão abaixo de 100°C, geralmente líquidos em temperatura ambiente (VAN OSCH et al., 2013). Inicialmente esses líquidos foram apresentados como não voláteis, não inflamáveis e estáveis no ar e na água, sendo então chamados de solventes verdes. No entanto, recentemente, devido à grande variedade de LI existente percebeu-se que uma grande maioria desses solventes eram voláteis, inflamáveis, instáveis e até mesmo tóxicos deixando de ser interessantes em muitas aplicações (PŁOTKA-WASYLKA et al., 2020). A Figura 11 apresenta algumas características particulares dos LI e DES e suas similaridades.

Líquidos Iônicos	LI/DES	Solventes Eutéticos Profundos
<ul style="list-style-type: none"> • Compostos principalmente por cátion e ânion • Caro e difícil de sintetizar em larga escala • Necessita purificação • Tóxico • Não biodegradável 	<ul style="list-style-type: none"> • Ampla faixa de líquido • Baixa volatilidade • Capacidade de dissolver componentes orgânicos e inorgânicos • Altamente ajustável 	<ul style="list-style-type: none"> • Formados por doadores e receptores de ligações de hidrogênio • Mais baratos • Não tóxicos • Maior biodegradabilidade • Estáveis

Figura 11 - Principais diferenças e semelhanças entre os Solventes Eutéticos Profundos e os Líquidos Iônicos.

A maioria dos solventes eutéticos apresentados pela literatura são à base do cátion de amônio quaternário colina, também conhecido como (2-hidroxiethyl) –trimetilamônio. Esse cátion é não tóxico e relativamente de baixo custo, quando comparado com imidazólio e piridínio. É classificado como um provitamínico na Europa e é usado como suplemento alimentar principalmente para frangos (SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014). A estrutura química do cloreto de colina está apresentada na Figura 12.

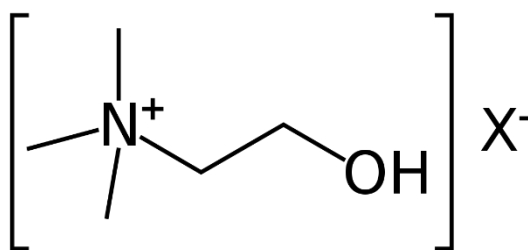


Figura 12 - Estrutura química da Colina

O ânion dos sais derivados da colina também afeta o ponto de fusão dos solventes eutéticos, por exemplo, em combinação com a uréia, o ponto de fusão de um DES derivado do sal de colina diminui na ordem $F > NO_3 > Cl > BF_4$, sugerindo uma correlação com a força de ligação do hidrogênio (VALDES; VALLE; MANERO, 2013).

3.5. Processamento por extrusão

De um modo geral, os polímeros termoplásticos são aplicados em conjunto com outros materiais como cargas, plastificantes, corantes e pigmentos e por isso devem passar por um processo de compostagem para gerar um produto intermediário ou o produto final. O primeiro envolve processos de extrusão, por exemplo, e o segundo pode envolver processos como preparação de filmes por temocompressão e moldagem por injeção (VLACHOPOULOS; STRUTT, 2003; OLATUNJI; OLSSON, 2016).

A extrusão é uma das operações mais utilizadas no processamento de termoplásticos. O processo envolve a fusão de polímeros sob calor e cisalhamento para atingir a uniformidade e a forma desejada, envolvendo as seguintes etapas: transporte sólido, aquecimento e fusão do polímero, bombeamento para seção de moldagem, formação do fundido no tamanho desejado e arrefecimento e solidificação. Além da extrusão outros processos também podem ser utilizados tais como, moldagem por injeção, por sopro, por compressão e termoformagem (OLATUNJI; OLSSON, 2016).

O processo de extrusão é simplesmente baseado no fluxo de um material fundido em uma rosca. O material, na forma de grânulo ou em pó, é adicionado ao sistema através de um funil de alimentação, é forçado contra as paredes de um cilindro e transportado pela rosca. Gradativamente os polímeros são amolecidos ou plastificados pelo contato com a parede aquecida do cilindro e pelo calor provocado pelo cisalhamento do material entre a rosca e o cilindro e por fim, o material é pressionado contra a matriz com o perfil desejado (OLATUNJI; OLSSON, 2016). A Figura 13 mostra o diagrama esquemático de uma extrusora.

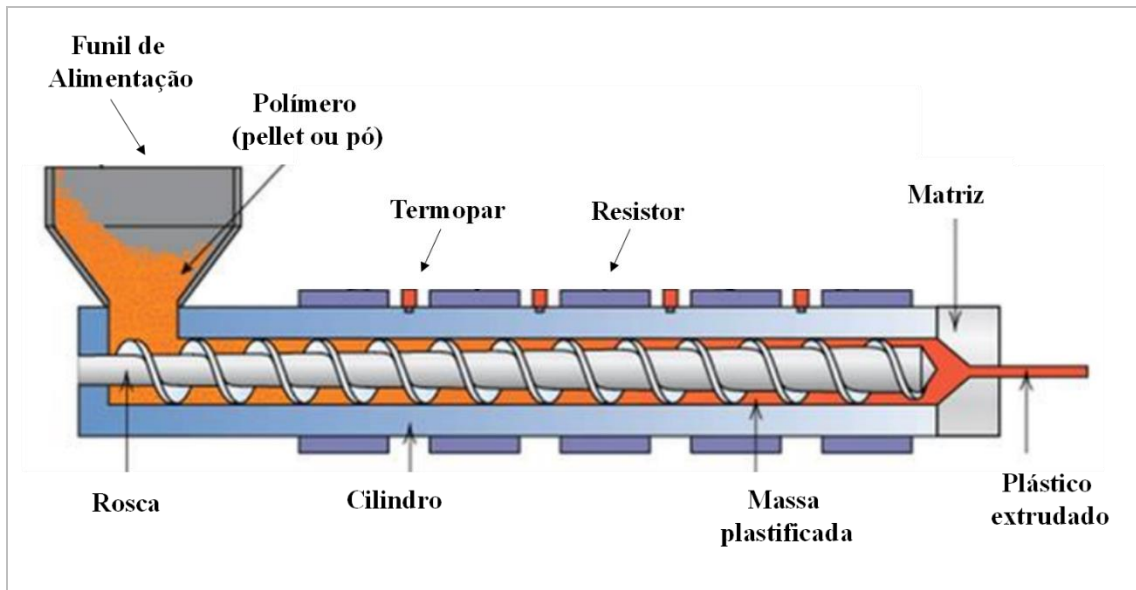


Figura 13 - Diagrama esquemático de uma extrusora de rosca simples. Fonte: adaptado de Bacalhau, Cunha e Afonso (2018)

A rosca é um elemento essencial para o bom funcionamento de uma extrusora, tendo a função de transportar, amolecer ou plastificar e homogeneizar o material polimérico. Aproximadamente 80% da energia térmica e mecânica utilizada na transformação dos polímeros é produzida pela rosca, pelo movimento e cisalhamento sobre o material, os outros 20% são gerados por aquecedores externos (MANRICH, 2013). Com base nisso, as extrusoras mais utilizadas são classificadas de acordo com o tipo de rosca, podendo ser do tipo rosca simples ou dupla rosca.

A rosca simples apresenta basicamente três seções. A seção de alimentação com filetes mais profundos para transportar grânulos e/ou pós vindos do funil de alimentação. Na segunda seção, a de compressão, há uma redução gradativa na altura dos filetes para obtenção de um material fundido que é efeito do conjunto temperatura, pressão e cisalhamento. A terceira e última seção é a de dosagem, nessa região a rosca apresenta filetes mais rasos para o controle da vazão do equipamento, geração de pressão e para promover uma mistura eficiente. É comum a utilização de uma placa quebra de fluxo entre o cilindro e a matriz permitindo a filtragem de partículas indesejadas e para auxiliar na obtenção de uma mistura uniforme (GILES; WAGNER; MOUNT, 2005). A Figura 14 apresenta um esquema de rosca simples e suas seções.

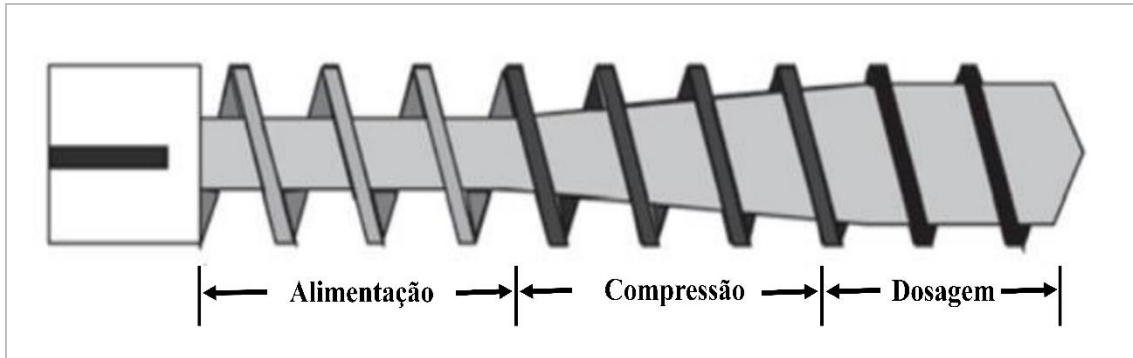


Figura 14 - Esquema de uma rosca simples. Fonte: Giles, Wagner e Mount (2005)

Nas últimas décadas, as extrusoras dupla rosca mostraram destaque no processamento de polímeros em grande escala devido a sua versatilidade e vantagens como máquinas de processamento e reação. Esse tipo de extrusora oferece maior controle sobre a distribuição do tempo de residência do polímero e maior capacidade de transferência de calor e massa que as de rosca simples, no entanto seu uso muitas vezes é limitado pelo alto custo de obtenção e por apresentar uma alta complexidade do fluxo, devido ao grande número de variáveis inter-relacionadas (VLACHOPOULOS; STRUTT, 2003; SUBRAMANIAN, 2017b).

Para melhorar a eficiência de mistura das extrusoras de rosca simples, alguns elementos de rosca vêm sendo desenvolvidos, como por exemplo o elemento de mistura Maddock Figura 15. Esse elemento é um dos mais utilizados nesse tipo de extrusora e proporciona uma mistura dispersiva no material fundido. Esses dispositivos são indispensáveis para que ocorra a quebra de aglomerados presentes na mistura. Eles devem permitir que todos elementos do fluido alcancem um elevado nível de tensão de cisalhamento em um pequeno intervalo de tempo (RAUWENDAAL, 2001).

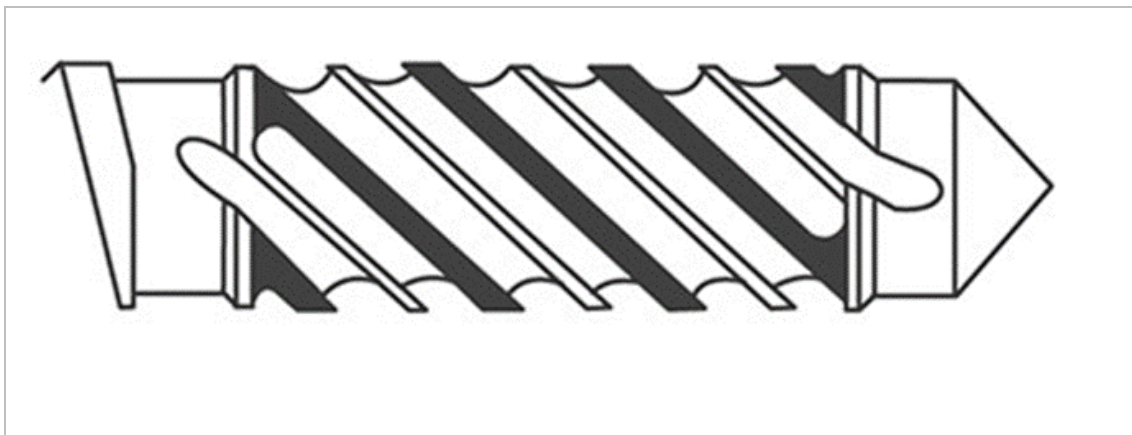


Figura 15 - Elemento de mistura do tipo Maddock. Fonte: Rauwendaal (2001).

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Amido Termoplástico (TPS)

Devido às hidroxilas presentes na estrutura do amido responsáveis pelas interações intra e intermoleculares via ligações de hidrogênio, os grânulos quando aquecidos na ausência de umidade se decompõe antes que ocorra sua fusão (ZHANG; REMPEL; LIU, 2014). Isso impossibilita caracterizar o amido como um material termoplástico. Entretanto na presença de um agente plastificante e sob altas temperaturas e cisalhamento inicia-se um processo capaz de destruir sua estrutura cristalina, permitindo a processabilidade do polímero (ZHANG; REMPEL; MCLAREN, 2014).

Ao iniciar a desestruturação com a redução da cristalinidade do grânulo, ocorre a transição de ordem para desordem da estrutura cristalina do amido causado pelo plastificante no material. A próxima etapa é denominada gelatinização, na qual os grânulos de amido se incham, causando o rompimento das ligações de hidrogênio intermoleculares e destruindo toda a ordem remanescente. A temperatura inicial para que ocorra a etapa de gelatinização varia entre 60 e 70 °C (TAKO et al., 2014).

Uma vez destruída a estrutura cristalina dos grânulos devido a ação do plastificante juntamente com calor e cisalhamento, o amido se torna um material fundido. O material obtido após esse processo é conhecido como amido desestruturado ou amido termoplástico (TPS) (MOHAMMADI NAFCHI et al., 2013). A estrutura granular do amido bem como a estrutura do TPS podem ser observadas na Figura 16.

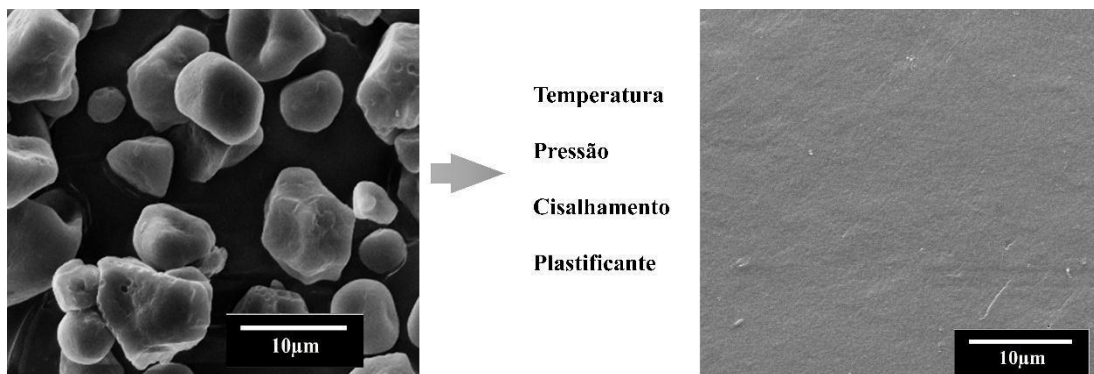


Figura 16 - Micrografia obtida por MEV dos grânulos de amido puro (à esquerda) e do amido termoplástico (à direita). Fonte: Autoria própria.

No processo de plastificação do amido, as moléculas do plastificante substituem as ligações de hidrogênio intermoleculares, destruindo a estrutura cristalina do grânulo de amido. Para que isso ocorra, é interessante que o agente plastificante seja polar, hidrofílico e compatível com o amido. A presença da água, além de necessária para que ocorra o processo de gelatinização, desempenha também o papel de agente plastificante. No entanto, é fundamental a adição de outro plastificante para facilitar o processamento e conseqüentemente obter um material mais flexível. São diversos os plastificantes já utilizados no processamento do TPS, no entanto é mais comum o uso de polióis, tal como glicerol (PONTES, 2004).

Compostos hidrofílicos, como polióis (glicerol e sorbitol) são comumente usados em filmes de amido (MALI et al., 2005; TALJA et al., 2007; TEIXEIRA et al., 2007; MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008). Esses materiais se mostraram capazes de melhorar a processabilidade e aumentar a flexibilidade do amido termoplástico. Outros compostos como alguns açúcares (VEIGA-SANTOS et al., 2007; GALDEANO et al., 2009), aminoácidos e ácidos graxos (ROTTA et al., 2009) também já foram empregados para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira do TPS.

Recentemente alguns estudos foram desenvolvidos para obtenção de amido termoplástico utilizando solventes eutéticos profundos como agentes plastificantes (RAMESH; SHANTI; MORRIS, 2012; ZDANOWICZ; JOHANSSON, 2017). Leroy e colaboradores (2012) mostraram a eficiência de alguns solventes eutéticos à base de cloreto de colina, como glicerol e uréia, como plastificante e também a capacidade de atuarem como inibidores de captação de água e compatibilizantes em casos de misturas com uma fase hidrofílica. Ao comparar o TPS plastificado com o DES cloreto de colina/glicerol com o plastificado apenas com glicerol foi observado um aumento na resistência à tração, que foi de 6,5 para 8,5 MPa, e um aumento de 30% no alongamento com a utilização do DES. Ainda, a amostra composta pelo DES cloreto de colina/uréia foi capaz de evitar a recristalização do amido.

Abbott e colaboradores (2014) também avaliaram o uso de DES à base de cloreto de colina com diferentes doadores de ligações de hidrogênio (glicerol, ureia e etilenoglicol) na plastificação do amido. As propriedades mecânicas desses filmes foram avaliadas e o uso da mistura cloreto de colina e glicerol resultou na maior tensão de ruptura quando comparado com as outras amostras, com valor ainda maior que a amostra de polietileno de baixa densidade que foi comparado pelos autores. Por outro lado, o uso do etileno glicol resultou numa ductilidade significativamente maior.

Um estudo feito por Zdanowicz (2021) comparou o uso de solventes eutéticos profundos, a base de ureia com polióis e açúcares como plastificantes do amido de batata. O autor comparou o efeito de 6 composições de DES, ureia:glicerol (1:1 e 1:2), ureia:sorbitol (1:1), ureia/sorbitol/glicerol (2:1:1), ureia/glucose/glicerol (1:1:2) e ureia/frutose/glicerol (1:1:2). As misturas foram caracterizadas por meio de ensaio mecânico de tração, DMTA, FTIR e TGA. Foi verificado que todos os solventes DES testados foram capazes de plastificar o amido por meio do processo de termocompressão. No entanto, os filmes com ureia/glicerol foram os mais flexíveis com o alongamento na ruptura maior de 200%, na mistura 1:1, enquanto que a mistura ureia/sorbitol apresentou o menor alongamento em torno de 32%. A estabilidade térmica do amido foi pouco afetada pela adição dos plastificantes que apresentaram início de perda de massa em 5°C mais cedo (próximo de 290°C). Na análise da T_g foi observado menor valor também nas misturas de amido com ureia/ sorbitol 24 e 35°C, enquanto que a mistura a mistura ureia/sorbitol apresentou T_g em 53°C, sendo a mais alta entre as amostras, ao mesmo tempo que os maiores módulos de armazenamento foram observados nas misturas com açúcares na composição, ureia/glucose/glicerol e ureia/frutose/glicerol.

Diversos estudos sobre o amido termoplástico têm sido desenvolvidos principalmente devido seu caráter biodegradável e por ser proveniente de fontes renováveis de baixo custo e fácil cultivo (MENDES et al., 2016). No entanto, apesar de seu caráter sustentável, há algumas limitações que acabam desfavorecendo o seu uso como suas propriedades mecânicas e térmicas relativamente baixas e sua alta susceptibilidade a umidade, embora em alguns casos essa característica possa ser vista como vantajosa para o material. Uma alternativa muito usada para melhorar as propriedades do TPS e ampliar seu potencial de aplicações é o uso desse material como componente em uma blenda polimérica.

4.2. Filmes de Quitosana

Os filmes de quitosana pura são normalmente obtidos utilizando soluções aquosas ácidas, o que os limita para uso em baixa escala de produção. Isso se deve às numerosas ligações de hidrogênio inter e intramolecular presentes nas moléculas de quitosana. Resultando na degradação antes que ocorra sua fusão (LIU; TIAN; HU, 2004). Portanto é necessário a sua dissolução em um solvente apropriado para que seja conferida sua funcionalidade. O emprego de soluções ácidas provoca a protonação dos grupos amino que promovem a dissolução da

quitosana induzida pela repulsão eletrostática desses grupos (FERNÁNDEZ-SAIZ; LAGARON, 2011).

Os filmes de quitosana obtidos pelo método de solução são geralmente frágeis quando finos e quando preparados com espessuras maiores apresentam superfícies rugosas devido ao aumento da tensão interna, além de ser um processo demorado e caro (ZHANG et al., 2019). Devido à dificuldade em obter quitosana termoplástica utilizando métodos convencionais já usados em outros polissacarídeos, cujos materiais são incorporados ao equipamento ainda no estado sólido, estudos têm mostrado a possibilidade na presença de plastificantes como glicerol, glicol, polietileno glicol juntamente com certas quantidades de solução aquosa de ácido acético para auxiliar no processamento. No entanto o nível de produtividade ainda é baixo (ZHANG et al., 2019).

Encontrar métodos eficazes para produzir quitosana plastificada tem sido um grande desafio nas últimas décadas. Epure et al. (2011) prepararam filmes de quitosana plastificada com glicerol por método de tratamento termomecânico. Para plastificação da quitosana foi adicionado glicerol como plastificante e solução de ácido acético para ajudar na sua desestruturação. Os componentes foram misturados em agitador mecânico à 80°C e em seguida prensados à quente à 100°C por 15 minutos. As propriedades da quitosana plastificada foram comparadas com filmes de quitosana sem glicerol. A adição de 25% (m/m) de glicerol resultou em uma redução da resistência à tração, mas uma melhoria significativa nas propriedades de alongamento na ruptura também foi observada. Foram obtidos materiais dúcteis, enquanto que os filmes sem glicerol se apresentaram frágeis e extremamente quebradiços. Tanto as propriedades mecânicas quanto os resultados obtidos por DMTA, que apresentou queda significativa da T_g , confirmam o efeito plastificante do glicerol e da água na quitosana. A adição de plastificante aumentou a absorção de água, resultado muito comum devido aos grupos hidroxila presentes no glicerol. Os autores consideraram o método utilizado muito eficiente para obter filmes de quitosana plastificada, que apresentaram ganhos em algumas propriedades que quando obtidas pelo método de solução (EPURE et al., 2011).

Utilizando a mesma metodologia, Matet e colaboradores (2013) analisaram o efeito de diferentes polióis não voláteis como glicerol, xilitol e sorbitol, em diversas propriedades. Através da técnica de difração de raio X (DRX), foi observado que o aumento na concentração do poliól provocou a redução da cristalinidade dos filmes de quitosana, que também foi dependente do tipo de poliól usado. A redução da cristalinidade ocorreu na seguinte ordem, sorbitol, xilitol e glicerol. Confirmando os resultados do DRX, as micrografias obtidas

mostraram que tanto a quitosana plastificada quanto a não plastificada exibiram um certo grau de cristalinidade, reduzido nas amostras que apresentavam poliol na composição. Essa cristalinidade foi justificada pelos autores em função da baixa concentração de solução de ácido acético utilizada, que mesmo com o tratamento termomecânico não foi capaz de dissolver completamente a quitosana. A redução na resistência à tração com o aumento na concentração de poliol também foi observado. Entretanto, entanto ocorreu também um aumento no alongamento na ruptura. Além disso, mudanças da estabilidade térmica também foram verificadas. Os resultados do TGA mostraram perda de massa mais lenta nas formulações de sorbitol e mais rápida nas formulações de glicerol. A estabilidade térmica foi menor nas amostras de quitosana contendo poliol em comparação com a amostra de quitosana contendo apenas ácido acético. De acordo com os resultados obtidos, os autores consideram o método utilizado uma ótima alternativa para substituir métodos por solução em preparação de filmes de quitosana em maior escala.

O uso de plastificantes na tentativa de obter quitosana plastificada têm apresentado resultados motivadores com melhoras na elasticidade e redução na fragilidade dos filmes, que por sua vez têm limitado suas aplicações. No entanto, a utilização de métodos de obtenção de filmes de quitosana que não sejam por solução ainda é pouco descrita na literatura e muitas vezes a dispersão de partículas não fundidas são tratadas como blenda.

4.2.1. Quitosana Plastificada com DES

Em função das limitações no processamento da quitosana como material termoplástico, estudos recentes têm sido publicados no sentido de obter quitosana termoplástica por meio do uso de plastificantes.

Galvis- Sánches e colaboradores (2016) utilizaram uma mistura eutética natural de cloreto de colina e ácido cítrico como precursor para fabricação de biofilmes transparentes de quitosana pelo método de moldagem por termocompressão. A eficiência do processo na produção dos filmes foi avaliada de acordo, principalmente, com o desempenho mecânico, resistência à tração e alongamento na ruptura, e comparados com filmes de quitosana obtidos apenas com ácido cítrico. Os filmes plastificados com DES apresentaram maior elasticidade, opacidade e ganho na resistência à tração. No entanto, maiores valores de permeabilidade ao vapor também foram observados para esses filmes.

Posteriormente, os mesmos autores investigaram, o potencial do uso de quatro diferentes solventes eutéticos à base de cloreto de colina, preparados com ácido málico, ácido láctico, ácido cítrico e glicerol como doadores de ligações de hidrogênio, utilizados como plastificantes de quitosanas com diferentes graus de desacetilação, GD, (76 e 81%). Imagens da morfologia das blendas obtidas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), revelaram que os DES interagem de forma diferente de acordo com sua composição e com o tipo de quitosana. Filmes de quitosana com GD de 76% apresentaram superfície mais lisa e uniforme, quando comparado com a de GD 81% que apresentou zonas com microfraturas. Além de que os filmes com a quitosana de maior GD obtiveram aparência mais opaca, maior espessura e apresentaram maior permeabilidade ao vapor de água. O desempenho mecânico dos filmes de quitosana plastificados com solventes eutéticos como plastificante foi relacionado pelos pesquisadores Galvis-Sanchez e colaboradores (GALVIS-SÁNCHEZ et al., 2018) com a quantidade de grupos hidroxilas presentes em cada HBD, uma vez que provavelmente essas podem formar fortes ligações de hidrogênio com a quitosana. Sendo assim, a tensão de ruptura das blendas foi maior para essa ordem de HBD: ácido cítrico, ácido málico, ácido láctico e glicerol. As blendas com quitosana de 81% GD apresentaram valores de tensão na ruptura inferiores à de 76% GD (GALVIS-SÁNCHEZ et al., 2018).

No entanto, o método por solução ainda é o mais utilizado para obtenção de filmes de quitosana. Sendo assim estudos apresentaram resultados de filmes de quitosana plastificada com DES pelo método tradicional. Almeida e colaboradores (2018) estudaram o papel dos solventes eutéticos e da curcumina nas propriedades dos filmes de quitosana. O ácido láctico foi utilizado como HBD (1:1) e diferentes concentrações de DES e curcumina foram aplicadas para investigar o efeito nas propriedades dos filmes. Foi observado que ao aumentar a concentração dos DES como plastificante, em até 30%, foi observado redução no módulo de Young nos filmes, bem como nos valores de tensão na ruptura quando comparados ao filme de quitosana pura. As imagens obtidas por MEV da seção transversal dos filmes fraturados mostraram uma superfície lisa, homogênea e compacta. Entretanto, ficou nítido a existência de partículas menores nos filmes de quitosana/DES que foram relacionadas à presença do plastificante. Alteração nas propriedades de barreira a vapor também foram observadas. Houve aumento da permeabilidade com a adição do DES, resultado já esperado uma vez que em geral a adição de plastificantes aumenta o volume livre e por consequência a permeação nos materiais poliméricos. No entanto, não foi verificada mudança significativa ao aumentar a concentração do mesmo.

A abordagem envolvendo o uso de DES como plastificante ainda é muito recente, portanto há muito o que ser investigado, principalmente devido às numerosas combinações eutéticas possíveis. No geral, os resultados mostraram que a mistura quitosana e DES à base de cloreto de colina são materiais bastante promissores para a produção de biofilmes. Além de que o uso dos solventes eutéticos como plastificante permitiu que os filmes de quitosana possam ser obtidos por métodos que utilizam tratamentos térmicos sem que haja sua degradação, eliminando uma de suas maiores limitações.

4.3. Blendas TPS/Quitosana

A incorporação de quitosana em filmes à base de amido foi relatada como uma alternativa para reduzir a afinidade com a água e melhorar suas propriedades mecânicas, devido à formação de ligações de hidrogênio intermoleculares entre grupos amino da quitosana e os grupos hidroxila presentes no amido (XU et al., 2005).

Com o intuito de investigar o efeito da quitosana no amido termoplástico, Ren e colaboradores (2017), propuseram o desenvolvimento das blendas TPS/quitosana, variando a concentração de quitosana na mistura que foi obtida pelo método de solução. A possível interação entre as moléculas de quitosana e de amido foram confirmadas a partir da técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), que apresentou deslocamento das bandas principais para comprimentos de onda mais altos e pela técnica de difração de raio X, DRX, que indicou redução da cristalinidade com o aumento da concentração de quitosana. Resultados como aumento da solubilidade dos filmes, da resistência à tração e no alongamento, bem como redução no módulo de elasticidade também foram observados. Em função dos resultados obtidos, os autores sugeriram que os filmes biodegradáveis TPS/quitosana podem ser potencialmente usados como filmes de embalagens ativas para aplicações alimentícias e farmacêuticas.

Grande parte dos trabalhos encontrados na literatura relacionados a materiais amido-quitosana desenvolveu seus estudos em filmes obtidos pelo método de solução. Sendo assim, métodos de processamento como extrusão, extrusão-sopro, compressão ou moldagem por injeção são menos relatados. O método por solução é uma técnica muito adequada em escala laboratorial, no entanto é considerado um procedimento de alto consumo de energia.

Consequentemente, técnicas que envolvem o processamento no estado fundido têm sido alternativas viáveis devido a sua alta produtividade.

Neste contexto, Lopez e colaboradores (2014) desenvolveram blendas biodegradáveis de amido contendo quitosana e quitina plastificadas com glicerol, obtidas pelo método de termocompressão. Diferentes concentrações de quitosana e quitina foram adicionadas ao amido para analisar os efeitos nas blendas. Os resultados obtidos pela análise de FTIR sugeriram algumas modificações estruturais na matriz do TPS, atribuída às interações entre os grupos hidroxilas do amido e dos grupos amino presentes na quitosana. As micrografias obtidas por MEV apresentaram superfícies homogêneas e lisas, sem presença de poros e trincas e sem migração de glicerol. A eficácia do método de termocompressão foi demonstrada devido às seções homogêneas com ausência de grânulos de amido não fundido e sem aglomerados visíveis de quitina e quitosana. Também foi verificada redução na permeabilidade de vapor de água com a incorporação tanto de quitosana quanto de quitina. No entanto devido ao caráter mais hidrofóbico da quitina, foi observado maior redução na permeabilidade que nas blendas com quitosana. A adição desses polímeros ao TPS resultou também em um ganho na resistência à tração e no módulo de elasticidade. As atividades antimicrobianas demonstraram que os filmes de TPS com quitosana reduziram o crescimento dos fungos testados.

Dang e Yoksan (2015) propuseram a incorporação de pequenas quantidades de quitosana plastificada (0,37 – 1,45%), na tentativa de melhorar a processabilidade dos filmes obtidos por extrusão-sopro e as propriedades dos filmes de TPS. A solução aquosa de quitosana e ácido acético foi adicionada ao amido e glicerol, a mistura foi deixada em estufa por 18 h, para então serem processadas em uma extrusora de rosca dupla. Posteriormente, os filmes foram obtidos por sopro em uma extrusora de rosca simples conectada a um acessório de sopro de matriz cilíndrica. As possíveis interações foram confirmadas pelo deslocamento de bandas características observadas na técnica de FTIR e redução da cristalinidade investigada por DRX. Os autores observaram que a incorporação de pequenas quantidades de quitosana conferiu ao TPS uma intensa coloração amarelada e aumento na opacidade do material. No entanto, houve ganho na tensão de ruptura e no módulo de elasticidade. Redução na absorção de água também foi observado. Os resultados mostraram que as películas à base de TPS e quitosana oferecem potencial para aplicação na indústria de alimento, como filmes comestíveis. Embora esses autores tenham se referido a essas misturas como blendas, é mais certo que se trate de um compósito, uma vez que a quitosana adicionada como material moído não funde para formar uma fase dispersa como ocorre em uma blenda imiscível de dois termoplásticos.

Seguindo a linha de processamento por extrusão, Mendes et al. (2016) produziram misturas amido-quitosana com alto grau de dispersão e distribuição por esse método. Maiores concentrações de quitosana foram utilizadas nesse trabalho, 10 e 15%. No processo de plastificação da quitosana foi utilizado ácido acético, glicerol e água nas seguintes proporções, 2, 33 e 50% p. Foram adicionados também, para ajudar no processamento, 1% p de ácido esteárico e 1% de ácido cítrico. A blenda com baixa concentração de quitosana apresentou superfícies homogêneas. No entanto quando aumentada a concentração de quitosana é notável a presença de partículas de quitosana dispersas na matriz de amido, observadas pela técnica de MEV. As misturas apresentaram boa estabilidade térmica, na qual a incorporação da quitosana resultou em filmes mais estáveis termicamente. Segundo esses autores, a adição de 5 e 10% de quitosana teve um efeito similar a um plastificante na matriz TPS, aumentando o alongamento e reduzindo a resistência à tração e no módulo de elasticidade. Os autores concluíram que as misturas têm potencial para aplicações em embalagens, especialmente quando é necessário um alto rendimento no processamento do polímero, quando comparado com o método de obtenção por solução.

Resultados interessantes no desenvolvimento de blendas TPS/quitosana já foram obtidos pelo método de solução indicando alto potencial da mistura principalmente em aplicações como embalagens ativas alimentícias e farmacêuticas. Porém esse método é pouco viável devido à baixa produtividade e o alto custo apresentado. Poucos trabalhos focados no desenvolvimento dessas blendas por métodos termomecânicos são encontrados na literatura, principalmente devido à dificuldade de obter quitosana plastificada por fusão. Sendo assim, uma vez que os solventes eutéticos apresentaram grande eficiência como agentes plastificantes da quitosana, sua utilização na blenda TPS/quitosana é uma alternativa interessante para permitir a obtenção da mesma por métodos termomecânicos, como o de extrusão.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Materiais

Os materiais utilizados na execução desse trabalho foram:

- Amido de milho regular, com aproximadamente 30% de amilose (Amidex 3001®), foi fornecido pela Ingredion.
- Quitosana comercial Galena com 90% de grau de desacetilação, origem/procedência China (dados em Apêndice A).
- Cloreto de Colina, Sigma-Aldrich - código C1879, procedência China.
- Glicerol bi-destilado fornecido pela Synth - Brasil.
- Ácido acético fornecido pela Synth - Brasil.
- Ácido Cítrico, Synth - Brasil
- Poliol-C10 - com massa molar de 189 g/mol, fórmula mínima $C_{10}H_{21}O_3$, sintetizado conforme apresentado por Santos e colaboradores (SANTOS et al., 2019) cedido gentilmente pelo Prof. Antônio Carlos Bender Burtoloso do IQSC/USP e Dra. Camila Santos - IQSC/USP.

5.2. Metodologia

5.2.1. Estudo do Amido termoplástico

Para avaliar o efeito do solvente eutético profundo ChCl/glicerol nas propriedades do amido termoplástico, três formulações de TPS foram produzidas. Foi utilizado como plastificante o glicerol, o DES ChCh/glicerol (razão molar 1:2) e a mistura ChCl/glicerol na razão molar (1:1).

5.2.1.1. Preparação das misturas cloreto de colina/Glicerol

Cloreto de colina (ChCl), o receptor de ligações de hidrogênio, foi previamente seco a 70°C por 24h, para então ser misturado ao glicerol, esse último atuando como doador de ligações de hidrogênio, nas proporções molares 1:1 e 1:2 (DES). As misturas foram aquecidas até 80°C sob agitação até que fossem obtidos líquidos claros e homogêneos. Os líquidos foram resfriados lentamente até a temperatura ambiente.

5.2.1.2. Preparação do TPS

Todas as amostras de amido termoplástico foram preparadas com a mesma razão amido/plastificante. Foram adicionados ao amido de milho (com 11% de umidade) 30% (m/m) da mistura ChCl:glicerol. As misturas foram homogeneizadas manualmente e depois peneiradas para a obtenção de um pó homogêneo. Todas as formulações foram armazenadas sob temperatura ambiente por 24h a fim de promover a difusão dos plastificantes pelos grânulos de amido.

5.2.1.3. Extrusão e Prensagem

Todas as formulações de TPS foram obtidas via extrusão utilizando uma extrusora monorosca da AX Plásticos, modelo LAB-16, com uma rosca de 16 mm, L/D 26 equipada com elemento misturador Maddock em sua extremidade (Apêndice B). As melhores condições encontradas para extrusão das blendas foi com o perfil de temperatura – 110, 115 e 120°C, sentido da alimentação para matriz, operando com rotação de 40 rpm e empregando uma cabeça/matriz com duas saídas para filamentos com diâmetro de 3 mm. As blendas foram prensadas a 140°C em uma prensa hidráulica (Solab- SL10), a fim de se obter placas planas.

5.2.2. Estudo dos filmes de quitosana

5.2.2.1. Preparação das misturas ChCl/Poliol-C10

O cloreto de colina foi previamente seco a 70°C por 24h e misturado com poliol em diferentes proporções na tentativa de obter uma composição eutética da mistura ChCl/Poliol com proporções de 2:1; 1,5:1; 1:1; 1:2; 1:3 e 1:10 (mol/mol) (equivalente a concentração de poliol, em massa, na mistura de 0,33; 0,40; 0,50; 0,66; 0,75 e 0,91). Todas as misturas foram

agitadas a 100°C para a obtenção de um líquido homogêneo e límpido. Posteriormente, as misturas foram resfriadas à temperatura ambiente.

5.2.2.2. *Preparação dos DES*

O cloreto de colina foi previamente seco a 70°C por 24h, para então ser adicionado aos doadores de ligações de hidrogênio, glicerol e ácido cítrico, na proporção adequada para obtenção de uma mistura eutética, com razão molar de 1:2 e 1:1 (SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014), respectivamente. A mistura foi aquecida até 80°C sob agitação até que fosse obtido um líquido claro e homogêneo. O líquido foi resfriado lentamente até temperatura ambiente.

5.2.2.3. *Preparação dos filmes de quitosana*

Para avaliar o efeito dos solventes eutéticos profundos e da mistura ChCl/Poliol no desenvolvimento de filmes de quitosana, diferentes formulações foram preparadas. A Tabela 1 apresenta a composição de todos os filmes preparados.

Tabela 1 - Composição dos filmes de quitosana

	Plastificante	Método de obtenção
Qui- Sol	Sem plastificante	Solução
Qui- TC	Sem plastificante	Termocompressão
Qui-Gli	Glicerol	Termocompressão
Qui (DES-G)	ChCl/Glicerol	Termocompressão
Qui (DES-AC)	ChCl/Ác. cítrico	Termocompressão
Qui (ChCl-Pol)	ChCl/Poliol-C10	Termocompressão

5.2.2.4. *Preparação dos filmes de quitosana plastificada*

A quitosana utilizada se apresenta na forma de pó e foi previamente seca em estufa a 60 °C por 24 horas. As misturas de quitosana com os plastificantes (glicerol, DES-G, ChCl-Pol e

DES-AC), numa proporção em massa de 70/30, foram obtidas com o auxílio de um almofariz e pilão, foram misturados por 15 minutos ou mais, até se obter um pó não aglomerado homogêneo. O material foi colocado em estufa a 80 °C por 30 minutos e imediatamente após retirado da estufa foi adicionada ao material lentamente uma solução aquosa de ácido acético a 3% (m/m), de forma que fosse obtida uma razão de quitosana/solução de 25:75. O material foi macerado manualmente por mais 15 minutos e então foi peneirado para obtenção de um pó homogêneo. A mistura obtida foi prensada a quente em uma prensa hidráulica a 105°C por 5 minutos. Os filmes de quitosana foram retirados da forma e resfriados lentamente até temperatura ambiente.

5.2.2.5. Preparação do filme de quitosana/ácido acético (Qui-TC)

A quitosana em pó foi seca em estufa a 60 °C por 24 horas e então foi adicionado lentamente uma solução aquosa de ácido acético a 3%, garantindo uma razão de quitosana/solução de 25:75. O material foi macerado manualmente por mais 15 minutos e então foi peneirado para obtenção de um pó homogêneo. A mistura obtida foi prensada a quente em uma prensa hidráulica a 105°C por 5 minutos. Os filmes de quitosana foram retirados da forma e resfriados lentamente até temperatura ambiente.

5.2.2.6. Preparação do filme de quitosana pelo método de solução

Para obtenção dos filmes de quitosana foi adicionado 1,5%, em massa, de quitosana em uma solução de ácido acético a 2%. A solução resultante foi moldada em placas de PTFE e seca naturalmente a temperatura ambiente.

5.2.3. Estudo das Blendas TPS/Quitosana

Após analisar os filmes de TPS e de quitosana separadamente, algumas formulações foram selecionadas para o desenvolvimento de blendas TPS/quitosana. Entre os filmes de TPS, apenas a formulação de amido e ChCl/gli (1:1) não foi utilizada na preparação das misturas com quitosana por apresentar migração do plastificante para a superfície do filme. Entre os

filmes de quitosana apenas as formulações Qui(gli), Qui(DES-G) e Qui(DES-AC) foram utilizadas, pois as amostras apenas com ácido acético não apresentaram caráter termoplástico e a amostra Qui(ChCl/Pol) também não foi utilizada. As formulações das blendas desenvolvidas estão esquematizadas na Figura 17.

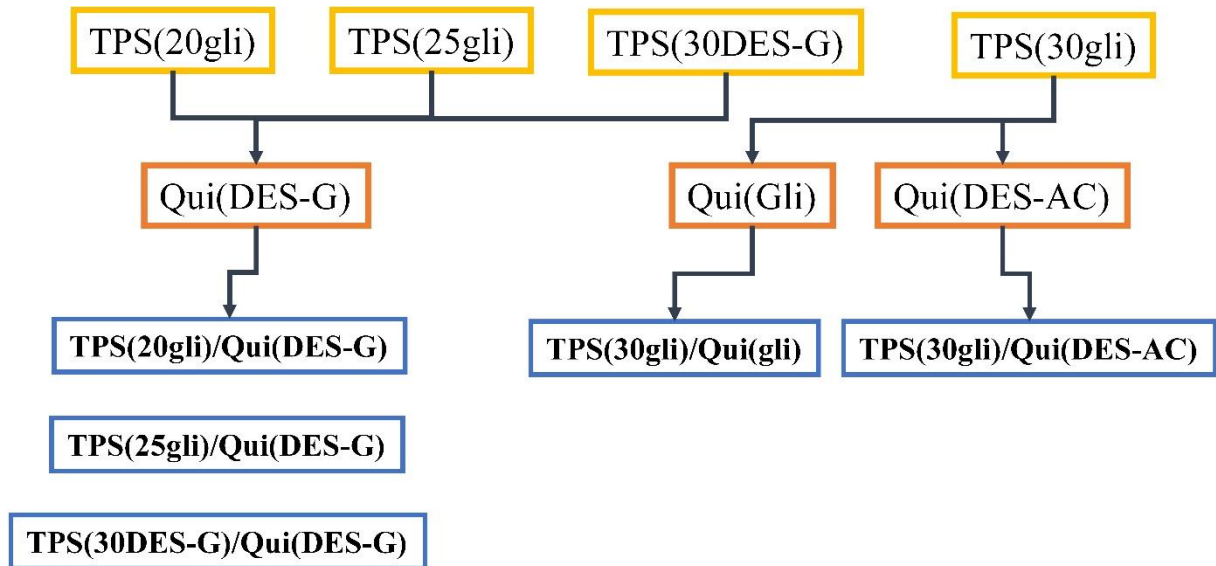


Figura 17 - Esquema das formulações das blendas TPS/quitosana

5.2.3.1. Preparação dos TPS

Com o propósito de avaliar o efeito dos plastificantes nas blendas TPS/quitosana, foram preparadas diferentes formulações de amido termoplástico. As composições de todos os TPS estão dispostas na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição dos amidos termoplásticos

	Plastificante	Razão mássica amido/plastificante
TPS (20gli)	Glicerol	80/20
TPS (25gli)	Glicerol	75/25
TPS (30gli)	Glicerol	70/30
TPS (30DES)	ChCl/Gli	70/30

Quatro formulações de amido termoplástico foram preparadas, como mostra a Tabela 2. Os plastificantes foram adicionados ao amido de milho usado como recebido, contendo 11% de umidade. As misturas foram homogeneizadas manualmente e depois peneiradas para obter um pó homogêneo. Todas formulações foram armazenadas sob temperatura ambiente por 24h com o objetivo de promover a difusão do glicerol pelos grânulos do amido.

5.2.3.2. Preparação das blendas TPS(20gli)/quitosana(DES) e TPS(25gli)/quitosana(DES)

Para cada formulação de TPS, duas composições de blendas foram preparadas, com 5 e 10% (m/m) de quitosana. As pré misturas amido/glicerol e quitosana/DES-G (itens 5.2.3.1 e 5.2.2.3), foram manualmente misturadas separadamente e armazenadas em temperatura ambiente por 24 horas. Em seguida foram misturados, em sacos plásticos, seguindo as composições apresentadas na Tabela 3. Também foram preparadas blendas contendo quitosana/DES sem a adição de solução aquosa de ácido acético.

Tabela 3 - Composição das blendas TPS/quitosana

	TPS (%)	Tipo de plast. no TPS	Quitosana/ plast. na blenda final (%)	Tipo de plast. na quitosana	Adição de AA na quitosana	Teor de quitosana na blenda final (%)
TPS(20gli)	100	Glicerol	0	-	Não	-
5Qui(DES-G)AA	92,8	Glicerol	7,2	DES-G	Sim	5
5Qui(DES-G)	92,8	Glicerol	7,2	DES-G	Não	5
10Qui(DES-G)AA	85,7	Glicerol	14,3	DES-G	Sim	10
10Qui(DES-G)	85,7	Glicerol	14,3	DES-G	Não	10
TPS(25gli)	100	Glicerol	0	-	Não	-
5Qui(DES-G)AA	92,8	Glicerol	7,2	DES-G	Sim	5
5Qui(DES-G)	92,8	Glicerol	7,2	DES-G	Sim	5
10Qui(DES-G)AA	85,7	Glicerol	14,3	DES-G	Não	10
10Qui(DES-G)	85,7	Glicerol	14,3	DES-G	Não	10
TPS(30gli)	100	Glicerol	0	-	Não	-
10Qui(gli)	85,7	Glicerol	14,3	Glicerol	Não	10
15Qui(gli)	78,6	Glicerol	21,4	Glicerol	Não	15
10Qui(DES-AC)	85,7	Glicerol	14,3	DES-AC	Não	10
15Qui(DES-AC)	78,6	Glicerol	21,4	DES-AC	Não	15
TPS(30DES)	100	DES-G	0	-	Não	-
10Qui(DES-G)	85,7	DES-G	14,3	DES-G	Não	10
15Qui(DES-G)	78,6	DES-G	21,4	DES-G	Não	15

*AA – Solução aquosa de ácido acético (3%)

5.2.3.3. Preparação das blendas TPS(30DES)/quitosana(DES-G)

Para esta formulação de TPS, amido/DES-G (70/30), duas composições de blendas foram preparadas, com 10 e 15% (w/w) de quitosana. As pré-misturas amido/DES (item 5.2.1.2) e quitosana/DES-G (item 5.2.2.4), foram manualmente misturadas separadamente e armazenadas em temperatura ambiente por 24 horas. Em seguida foram misturados seguindo as composições detalhadas na Tabela 3.

5.2.3.4. Preparação das blendas TPS(30gli)/quitosana(DES-AC)

Para esta formulação de TPS, amido/glicerol (70/30), duas composições de blendas foram preparadas, com 10 e 15% (w/w) de quitosana. As pré-misturas amido/glicerol (item 5.2.1.2) e quitosana/ChCl:Ác. cítrico (item 5.2.2.4), foram manualmente misturadas

separadamente e armazenadas em temperatura ambiente por 24 horas. Em seguida foram misturados seguindo as composições detalhadas na Tabela 3.

5.2.3.5. Preparação das blendas TPS(30gli)/quitosana(gli)

Para esta formulação de TPS, amido/glicerol (70/30), duas composições de blendas foram preparadas, com 10 e 15% (w/w) de quitosana. As pré-misturas amido/glicerol (item 5.2.1.2) e quitosana/glicerol (item 5.2.2.4) foram manualmente misturadas separadamente e armazenadas em temperatura ambiente por 24 horas. Em seguida foram misturados seguindo as composições detalhadas na Tabela 3.

5.2.4. Caracterizações

5.2.4.1. Caracterização das misturas ChCl/Poliol-C10

5.2.4.1.1. Determinação da temperatura de ebulição

A temperatura de ebulição do poliol foi estimada por termogravimetria (TGA) conduzidas no equipamento Perkin-Elmer, Pyris1 TGA em uma faixa de temperatura de 25°C a 500°C. As análises foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio e com a utilização de um porta amostra de platina. Aproximadamente 1 mg de alumina (Al_2O_3) foi adicionado a cada amostra cujo massa era de aproximadamente 5 mg para evitar a volatilização explosiva.

A determinação da temperatura de ebulição do poliol foi baseada em um estudo feito por Toxqui-Terán e colaboradores (2018) onde eles caracterizaram diferentes polióis quanto aos eventos térmicos. Utilizando uma combinação de termogravimetria simultaneamente com análise térmica diferencial (DTA) eles provaram que a perda de massa apresentada no TGA por esses materiais é resultado de um processo endotérmico como o fenômeno de ebulição. Ao testarem diferentes taxas de aquecimento foi observado que a faixa de temperatura de ebulição desses polióis aumentam quando utilizadas taxas mais altas.

Sendo assim, o presente trabalho utilizou a técnica de termogravimetria para estabelecer uma faixa de temperatura relacionada à ebulição dos materiais (T_{ONSET} , T_{PICO} e T_{FINAL}) e foram tomadas em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15, 25 e 50 °C/min). Como o glicerol

apresenta temperatura de ebulição já conhecida, em torno 290°C, ele foi utilizado como parâmetro para definir a faixa de temperatura de ebulição do Polioli-C10. A T_{ONSET} é obtida pelo cruzamento entre as linhas tangentes à curva de perda de massa conforme ilustra a Figura 18.

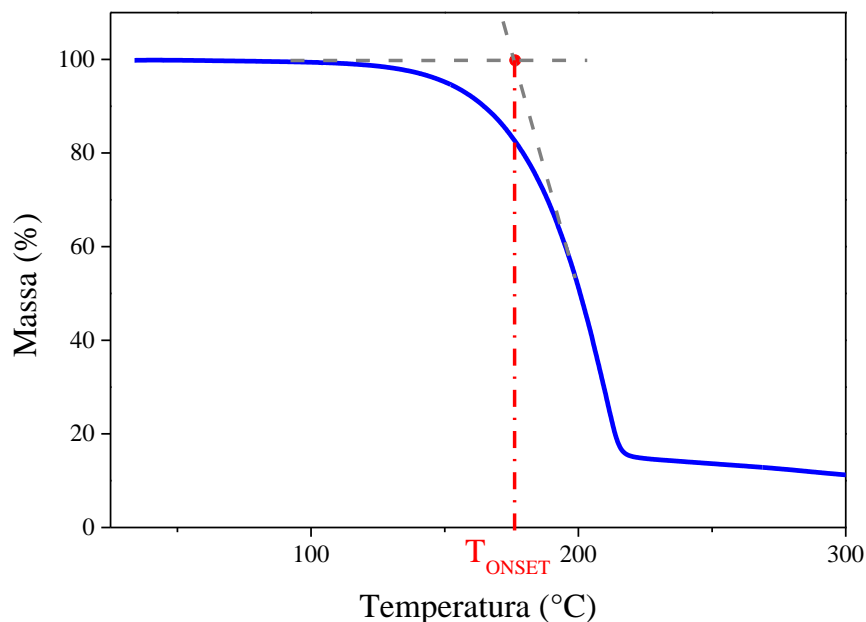


Figura 18 - Curva termogravimétrica de um material hipotético, dando destaque a obtenção do ponto T_{ONSET}

5.2.4.1.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de DSC foi realizada com o objetivo de determinar a temperatura de fusão, cristalização e transição vítrea dos materiais envolvidos. Foi utilizado um equipamento DSC 8000 – Perkin-Elmer, operando com atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min.

O programa de temperatura utilizado nas análises é apresentado na Tabela 4. Três etapas de aquecimento foram realizadas, a primeira para eliminar o histórico térmico da amostra, sendo os dados coletados do terceiro aquecimento considerados somente quando não divergentes do segundo aquecimento. Os intervalos de temperatura investigados foram de -70° a 150°C a uma taxa de aquecimento de 20°C/min no primeiro aquecimento e 10°C/min no segundo e terceiro aquecimentos. O resfriamento foi realizado a uma taxa de 50 °C/min para as duas primeiras curvas e 1 °C/min no último resfriamento para observar se um resfriamento muito baixo poderia

induzir a cristalização da amostra. A T_g foi tomada a partir do ponto na curva térmica correspondente à metade da transição.

Tabela 4 - Programa de temperatura utilizado na análise de DSC

Etapa / faixa de temperatura	Taxa (°C/min)	Isoterma (min)
1° Aquecimento : 25°C → 150°C	20	2
1° Resfriamento: 150°C → -70°C	50	5
2° Aquecimento: -70°C → 150°C	10	2
2° Resfriamento (rápido): 150°C → 90°C	50	5
2° Resfriamento (lento): 90°C → -70°C	1	30
3° Aquecimento: -70°C → 100°C	10	2

5.2.4.2. Caracterização dos filmes

5.2.4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o objetivo de avaliar a morfologia dos materiais, sobretudo verificar a desestruturação dos grânulos de amido e de quitosana durante o seu processamento. Foram obtidas imagens das seções transversais dos filmes após fratura frágil realizada em nitrogênio líquido. As amostras a serem analisadas foram fixadas em um suporte metálico com o auxílio de uma fita dupla face de carbono e recobertas com e platina em uma evaporadora à vácuo. As imagens foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Inspect F-50 (FEI, Nederland).

5.2.4.2.2. Microscopia Ótica (MO)

As imagens de microscopia ótica foram obtidas com ampliação de 5 vezes utilizando um microscópio ótico – marca Leica, modelo DM2700M– com uma câmera digital e o software *Las V4.6* acoplados.

5.2.4.2.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, equipado com um acessório de reflectância atenuada com cristal de seleneto de zinco recoberto com filme de ouro de três reflexões. A espessura das amostras foi de aproximadamente 0,1mm.

5.2.4.2.4. Termogravimetria (TGA)

As análises de TGA foram realizadas com a finalidade de verificar a estabilidade térmica dos materiais. Foi utilizado um equipamento Perkin Elmer, modelo Pyris 1 TGA, em um intervalo de temperatura de 25 a 550 °C, usando um porta amostras de platina. A técnica foi realizada com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 40 ml/min. A massa das amostras utilizadas foi em torno de 5mg.

A temperatura correspondente ao início da perda de massa (T_{ONSET}) de cada material foi definida pela intersecção da tangente à linha da base com a tangente do pico da primeira derivada. A temperatura correspondente à máxima perda de massa (T_{PICO}), foi definida como o valor do pico da derivada.

5.2.4.2.5. Análise Térmica-Dinâmico Mecânica (DMTA)

As análises de DMTA foram realizadas em um equipamento Perkin Elmer, modelo Pyris DMA 8000. Os corpos de prova foram confeccionados em seção retangular com dimensões de aproximadamente 10mm de comprimento, 6mm de largura e 0,4 mm de espessura e condicionados em ambiente fechado com umidade relativa controlada de 53%, proporcionada por uma solução saturada do sal nitrato de magnésio ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), a uma temperatura de 23-26°C, até atingir o equilíbrio ou massa constante. Isso foi realizado a fim de padronizar e permitir a comparação dos resultados com a literatura uma vez que se trata de materiais higroscópicos.

Após condicionados, foram submetidos a um ensaio de tração com frequência de 1Hz no modo tensão, com deslocamento máximo de 10µm. Para obtenção do gráfico com os valores do módulo elástico (E'), módulo de perda (E'') e $\tan \delta$ (relação entre E' e E'') foi utilizada uma faixa de temperatura de -100 a 120°C, com taxa constante de aquecimento de 5°C/min.

5.2.4.2.6. *Ensaio de Tração*

Os ensaios de tração foram realizados com o objetivo de determinar as propriedades mecânicas dos materiais, como tensão e deformação na ruptura e módulo de elasticidade. O ensaio foi realizado em uma máquina universal de ensaios, Instron 5969 Universal Material Testing Machine, adotando as condições estabelecidas pela norma ASTM D-638. Para a confecção dos corpos de prova foram prensadas a quente para então serem estampadas no formato de gravata estabelecido pela norma.

Após confeccionados, os corpos de prova foram condicionados em ambiente fechado com umidade relativa controlada de 53%, como apresentado no item 5.2.5. Foram ensaiados 5 corpos de prova de cada amostra, sob temperatura ambiente e velocidade de 10mm/minuto.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Estudo do Amido Termoplástico

Filmes de amido termoplástico foram obtidos pelo processo de extrusão seguido de prensagem à quente. Na Figura 19 estão dispostos os filmes de TPS com diferentes formulações de plastificantes.

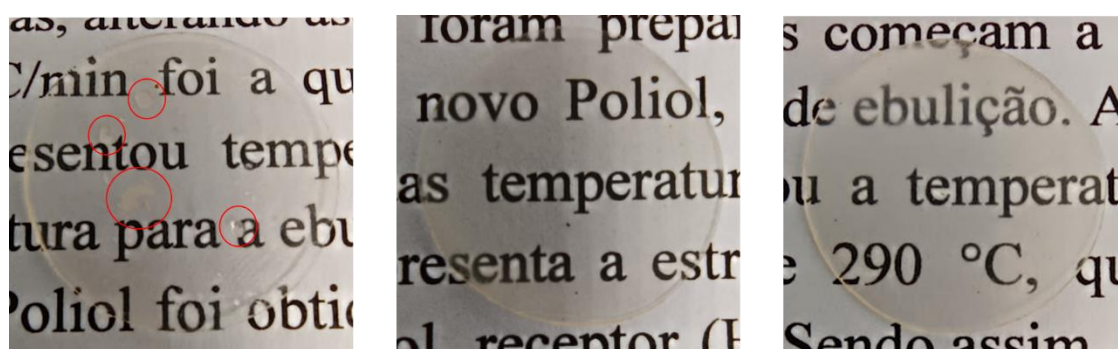


Figura 19 - Filmes de TPS(30) variando a composição do plastificante ChCl/Glicerol - da esquerda para direita: 50, 33 e 0% de ChCl.

Todos os filmes de TPS apresentaram superfícies lisas e com boa transparência, no entanto foi observado que após o processamento o filme de TPS plastificado com a formulação que contém 50% de ChCl apresentou gotículas de plastificante na superfície, indicando que houve migração do mesmo.

6.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias das superfícies fraturadas obtidas por MEV dos TPS variando a composição (razão molar) do plastificante ChCl/DES são apresentadas na Figura 20. Em todas as amostras preparadas ocorreu plastificação do amido, uma vez que em nenhuma das amostras foi observada a presença de grânulos indicando que houve uma completa desestruturação do amido. As microscopias apresentam morfologias homogêneas e lisas.

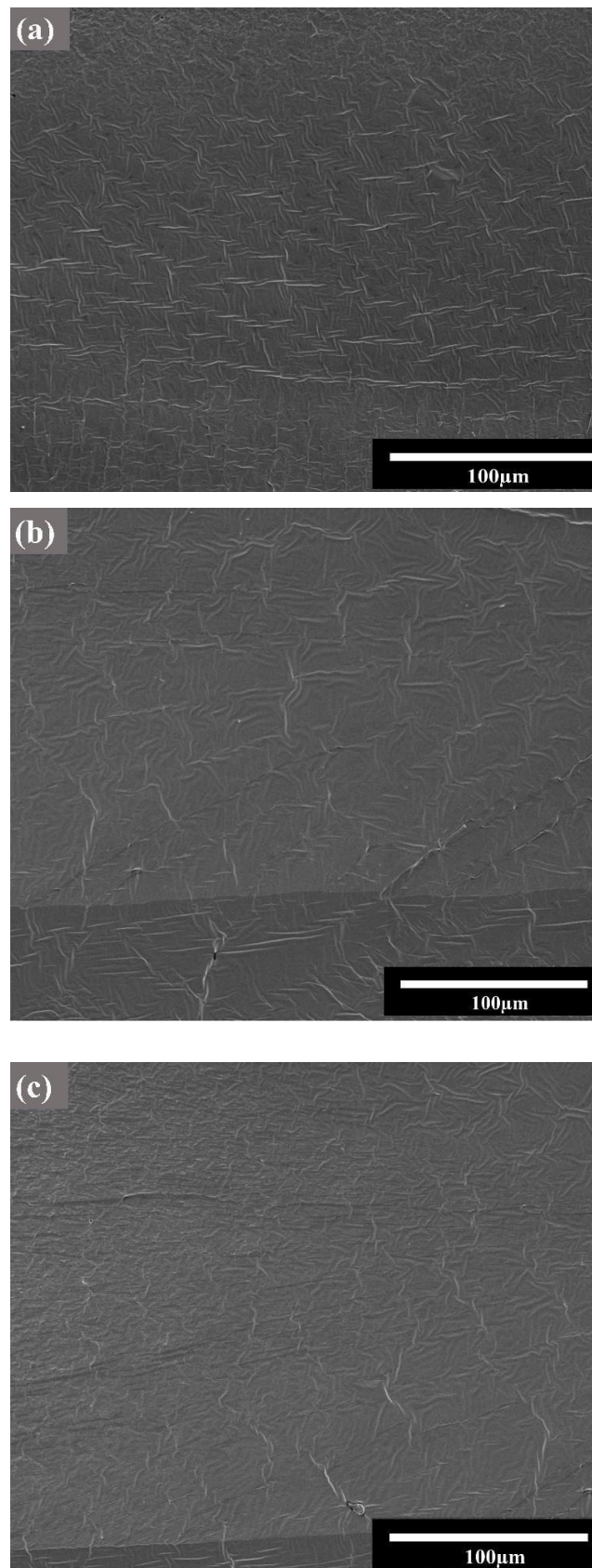


Figura 20 - Imagens obtidas por MEV da superfície crio-fraturada das amostras de TPS com diferentes concentrações de ChCl: a) 50%; b) 33% e c) 0%.

6.1.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR-ATR das três amostras de TPS plastificadas com ChCl/glicerol, com diferentes razões molares, são apresentadas na Figura 21. Em todas as amostras é possível observar as absorções características de polissacarídeos.

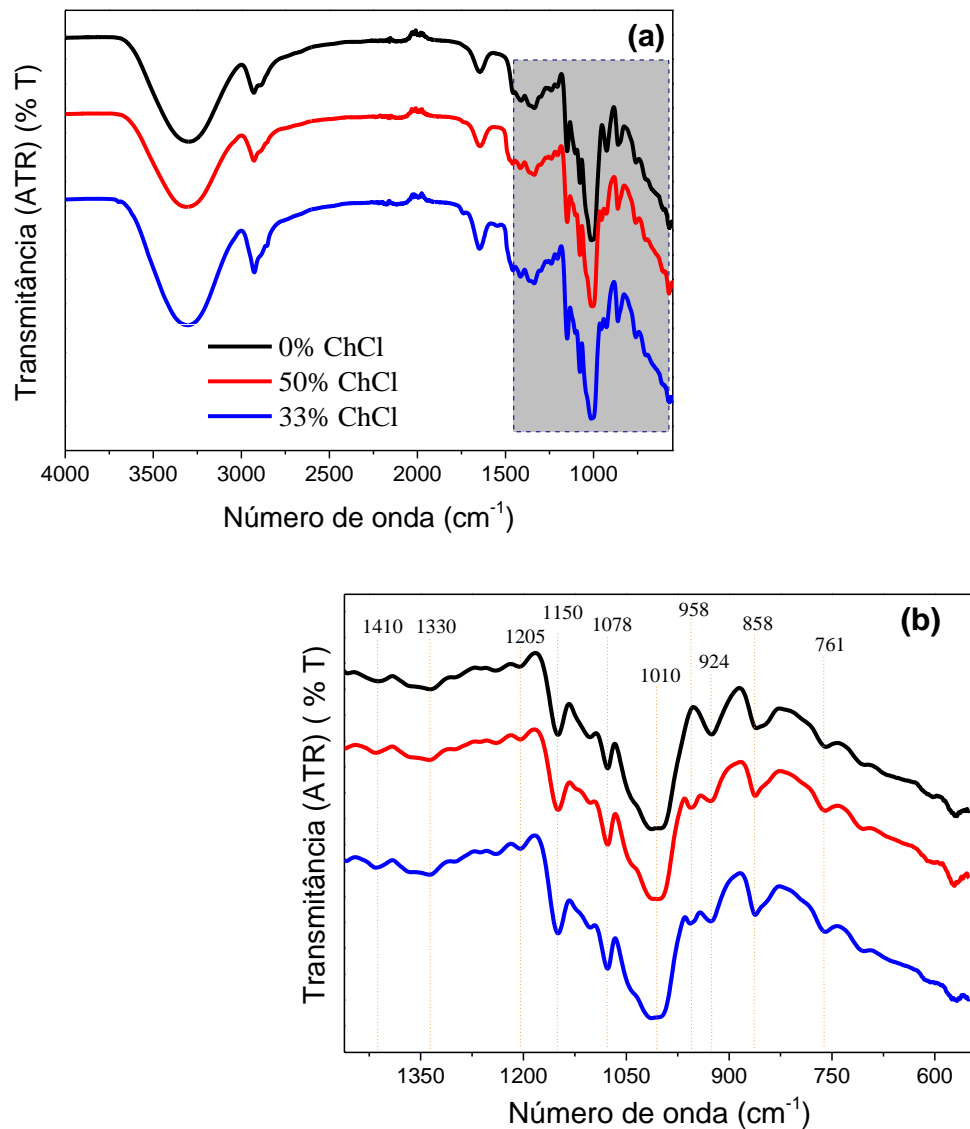


Figura 21 - Espectro de FTIR dos TPS com diferentes razões molares do plastificante ChCl:glicerol; a) espectro completo das amostras e b) ampliação da região selecionada do mesmo espectro.

Uma banda larga na faixa de $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ é observada nas amostras é referente ao estiramento relacionado com os grupos hidroxilas. A banda observada no intervalo $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ é atribuída a deformação axial dos grupos C-H e a banda dupla evidencia a presença do plastificante (ZDANOWICZ, 2020). Outras bandas características dos componentes do amido também foram observadas como em 1650 cm^{-1} , referente à adsorção de água, em 1410 e 1333 cm^{-1} relacionado às ligações CH e CH_2 , em 1150 e 925 cm^{-1} referente às ligações glicosídicas α 1,4 (C-O-C) presentes no amido e bandas referentes aos anéis glicopiranosose (C-O-C) em 1078 e 862 cm^{-1} e ao estiramento de álcoois secundários e primários (C-OH) em 1016 e 990 cm^{-1} (DANG; YOKSAN, 2015). Não foi verificado o aparecimento de novos picos, indicando que a interação entre o amido e o plastificante são de caráter físico e não formam ligações covalentes formando derivados (ZDANOWICZ, 2020).

6.1.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 22 apresenta as curvas de perda de massa em função da temperatura dos TPS plastificados com glicerol e cloreto de colina/glicerol.

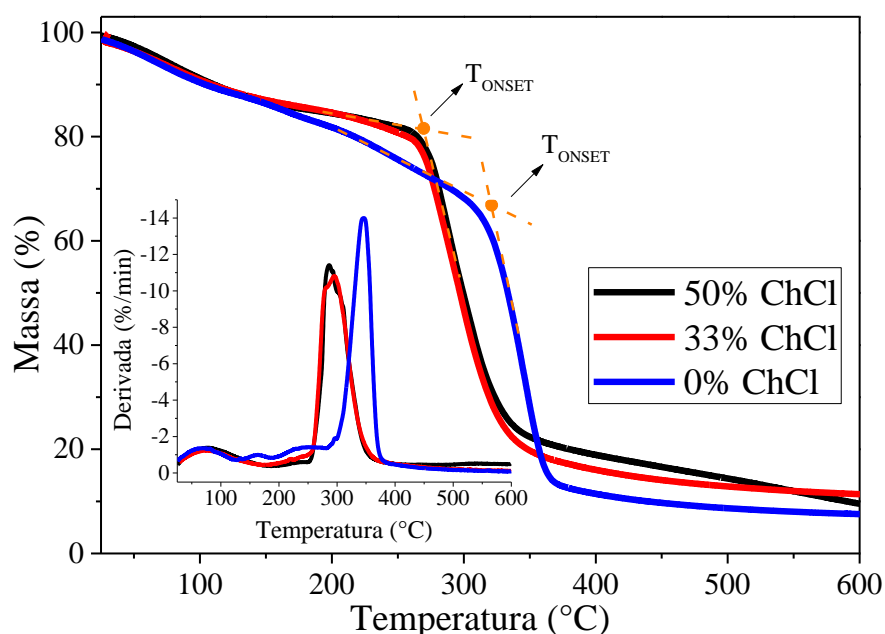


Figura 22- Curvas termogravimétricas dos filmes de amido termoplástico plastificado com ChCl:glicerol com diferentes razões molares.

Todas as amostras apresentaram um perfil semelhante com a presença de um evento térmico, comprovados pela presença do pico na curva da derivada. As curvas apresentam perda de massa inicial até aproximadamente 105°C atribuída devido principalmente a água presente no material, em especial no amido, de forma que é observado uma queda de aproximadamente 10% que é da ordem de grandeza da umidade presente no amido utilizado.

As curvas obtidas pelas três formulações de TPS permaneceram semelhantes até temperaturas próximas de 160°C, com perda de aproximadamente 15% de massa. As amostras plastificadas com a mistura ChCl/glicerol mantiveram uma certa estabilidade até 265°C com perda de mais 5% da massa, sendo essa temperatura a correspondente a Tonset (definida conforme é mostrado na Figura 22). A máxima taxa de perda de massa do material, caracterizada pelo pico na curva da derivada, ocorreu em torno de 290 °C. Na curva que representa o TPS plastificado com glicerol é observado uma perda de massa em torno de 32% até a temperatura considerada a T_{ONSET} que ocorre em aproximadamente 315°C, a máxima perda de massa marcada pelo pico da derivada ocorre em 345°C. No final da análise, em 600°C é detectado uma massa final de 7% e 10% de amido/glicerol e amido/ChCl:glicerol, respectivamente, referentes à resíduos de carbono devido à pirolise do material.

6.1.4. Análise Térmica-Dinâmico Mecânica (DMTA)

Filmes de TPS plastificado com ChCl/glicerol com diferentes razões molares foram investigados pela técnica de DMTA e as curvas obtidas estão apresentadas na Figura 23 e os dados dispostos na Tabela 5.

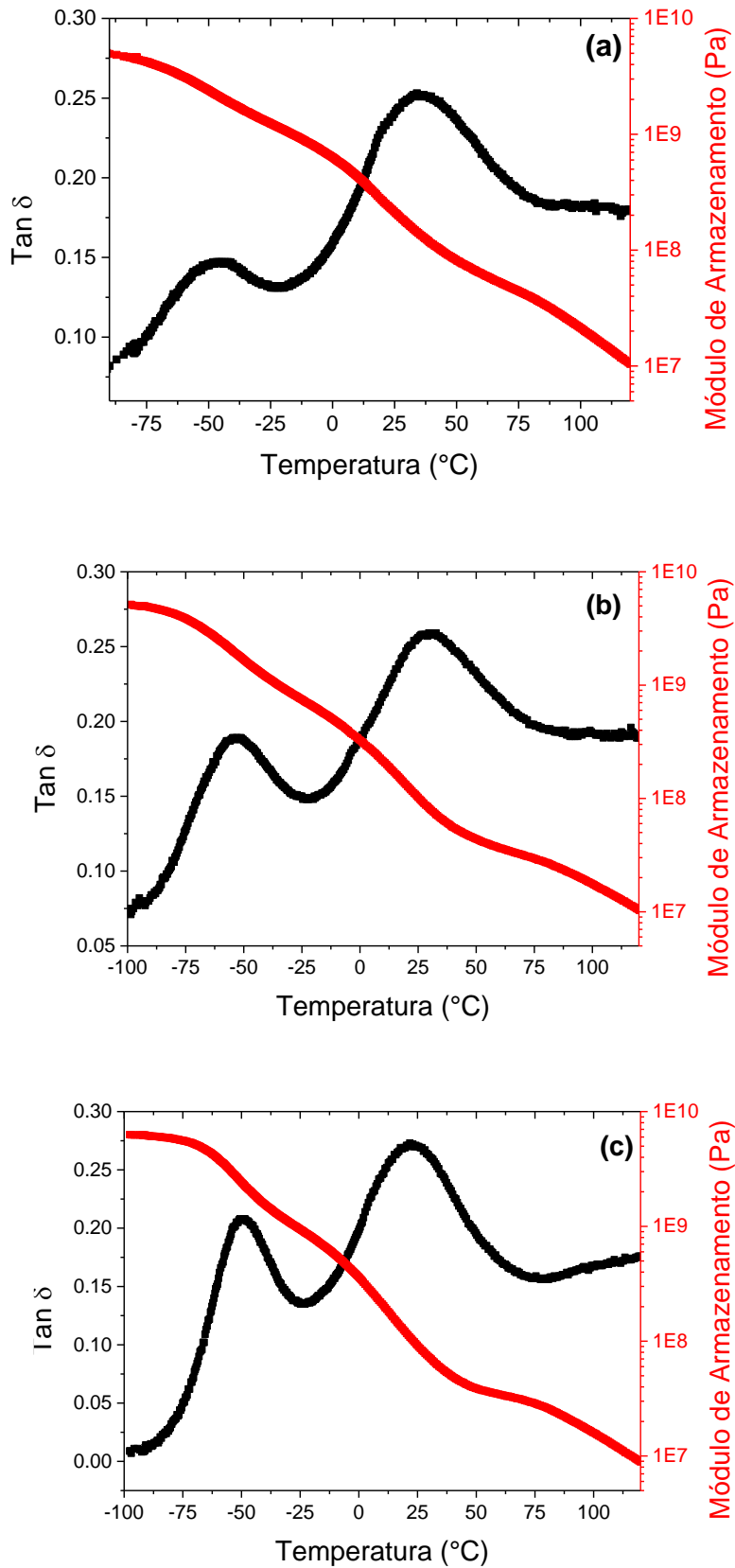


Figura 23 - Curvas de $\tan \delta$ e módulo de armazenamento (E') obtidos pela técnica de DMTA dos TPS plastificados com ChCl/Glicerol com diferentes concentrações de ChCl: a) 50%; b) 33% e c) 0%.

Todas as amostras apresentaram duas relaxações principais de fases separadas, observadas pela presença de dois picos na curva $\tan \delta$. O primeiro pico em temperaturas próximas de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ é atribuído a uma relaxação secundária, relaxação β , de pequenas moléculas de glicerol (ZDANOWICZ et al., 2019). O segundo pico, que coincide com uma queda acentuada na curva E' , é referente a uma relaxação α de fases rica em amido e é atribuída a temperatura de transição vítrea do material (ZDANOWICZ et al., 2019). Ao comparar as três amostras de TPS é observado que houve variação da T_g com a mudança na composição do plastificante, onde fica claro um aumento na temperatura com o aumento na concentração do sal cloreto de colina indicando que a redução do teor de glicerol provoca um aumento da temperatura de transição vítrea.

Ao analisar a curva do módulo E' observa-se duas quedas no módulo de armazenamento indicando transições da fase rica em plastificante (glicerol) e da fase rica em amido, conforme observado nas curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura. Ao variar a composição do plastificante ChCl/glicerol há uma mudança no valor módulo, onde é verificado uma queda significativa com o aumento da concentração de glicerol, variando de 212 MPa para o TPS com 50% de ChCl para 94 MPa para o TPS produzido apenas com glicerol.

Tabela 5 - Valores de transição vítrea obtida por $\tan \delta$ e do módulo de armazenamento, na temperatura de 25°C , dos diferentes TPS

	T_g ($\tan \delta$)	E' (MPa)
TPS(ChCl/Gli - 50%ChCl)	34 $^{\circ}\text{C}$	212
TPS(ChCl/Gli - 30%ChCl)	30 $^{\circ}\text{C}$	102
TPS(ChCl/Gli - 0%ChCl)	21 $^{\circ}\text{C}$	94

6.1.5. Ensaio de Tração

Os resultados mecânicos de tração permitiram calcular os valores de tensão na ruptura, módulo de Young e deformação na ruptura, os quais são apresentados na Figura 24.

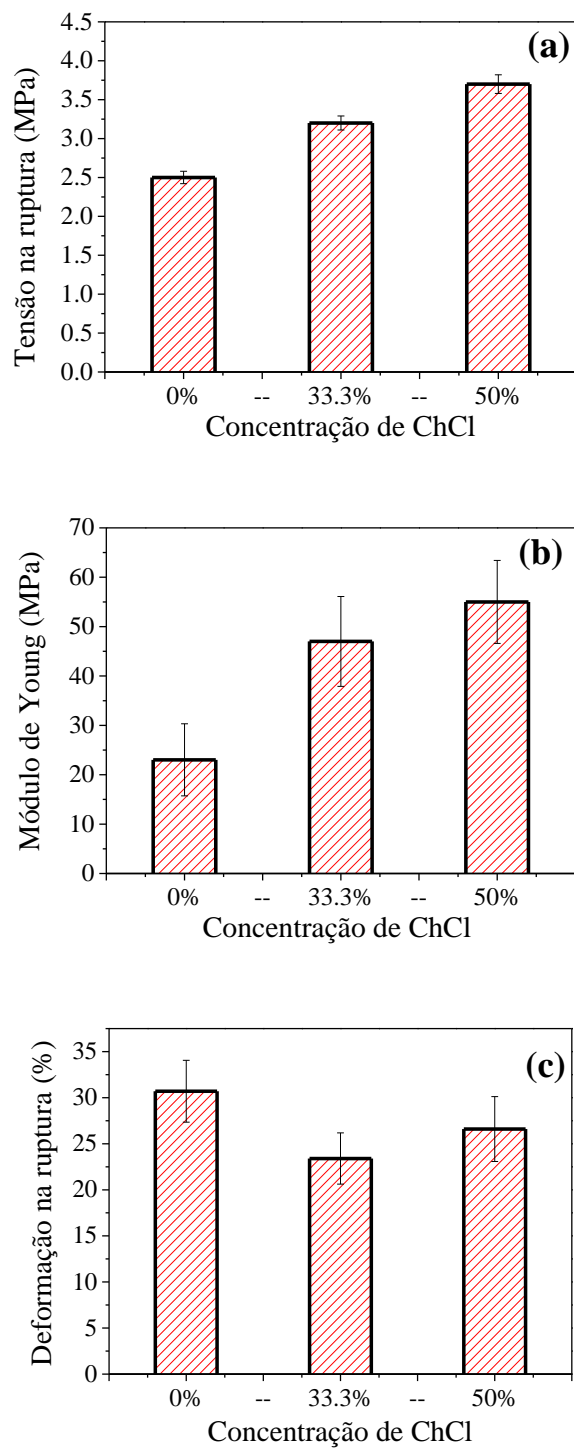


Figura 24 - Propriedades mecânicas do TPS plastificado com ChCl/glicerol com diferentes concentrações molares de ChCl; a) tensão na ruptura; b) Módulo de Young; c) alongamento na ruptura.

Os ensaios mecânicos foram realizados com o intuito de analisar o efeito do cloreto de colina, na mistura ChCl/glicerol, nas propriedades mecânicas do TPS. É possível notar algumas

variações nas propriedades mecânicas como na tensão de ruptura. Um aumento na tensão é observado com o aumento na concentração de cloreto de colina na composição do plastificante indo de 2,5 MPa, na amostra plastificada apenas com glicerol, para 3,7 MPa quando a máxima concentração de ChCl é utilizada. Em relação ao módulo de Young também é possível observar um ganho significativo com o aumento do teor de ChCl na mistura, mostrando concordância com os módulos apresentados nas curvas obtidas pela técnica de DMTA. No entanto, as amostras de TPS plastificadas com ChCl/glicerol (33 e 50%) não apresentaram diferenças significativas. Os resultados de alongamento na ruptura não apresentaram mudanças com a variação da composição do plastificante.

6.1.6. Conclusões Parciais

As três composições de plastificante (ChCl/glicerol) utilizadas na preparação do amido termoplástico foram eficientes, produzindo materiais termoplásticos com diferentes temperaturas de transição vítrea. No entanto, houve sinais de exudação do plastificante, com 50% de ChCl na composição, para superfície do filme podendo ser um indicativo de excesso de plastificante no amido.

A estabilidade térmica dos materiais plastificados realizada por meio das medidas de termogravimetria (TGA) mostrou que inicialmente os TPS apresentam perda de água até aproximadamente 106°C e mantém uma certa estabilidade até 160°C no TPS com glicerol e até 200°C nos TPS(ChCl/gli) com perda de aproximadamente 15% da massa inicial.

Observou-se que a temperatura de transição vítrea (T_g) e a rigidez dos materiais plastificados com cloreto de colina/glicerol, aumentam com o aumento do teor de cloreto de colina.

6.2. Estudo dos filmes de Quitosana

6.2.1. Caracterização do Polioliol-C10

6.2.1.1. Estimativa da temperatura de ebulição

A Figura 25 apresenta as curvas de TGA e DTG (derivada da massa) do glicerol e do Polioliol-C10 obtidas com as taxas de aquecimento de 5, 10, 15, 25 e 50 °C/min.

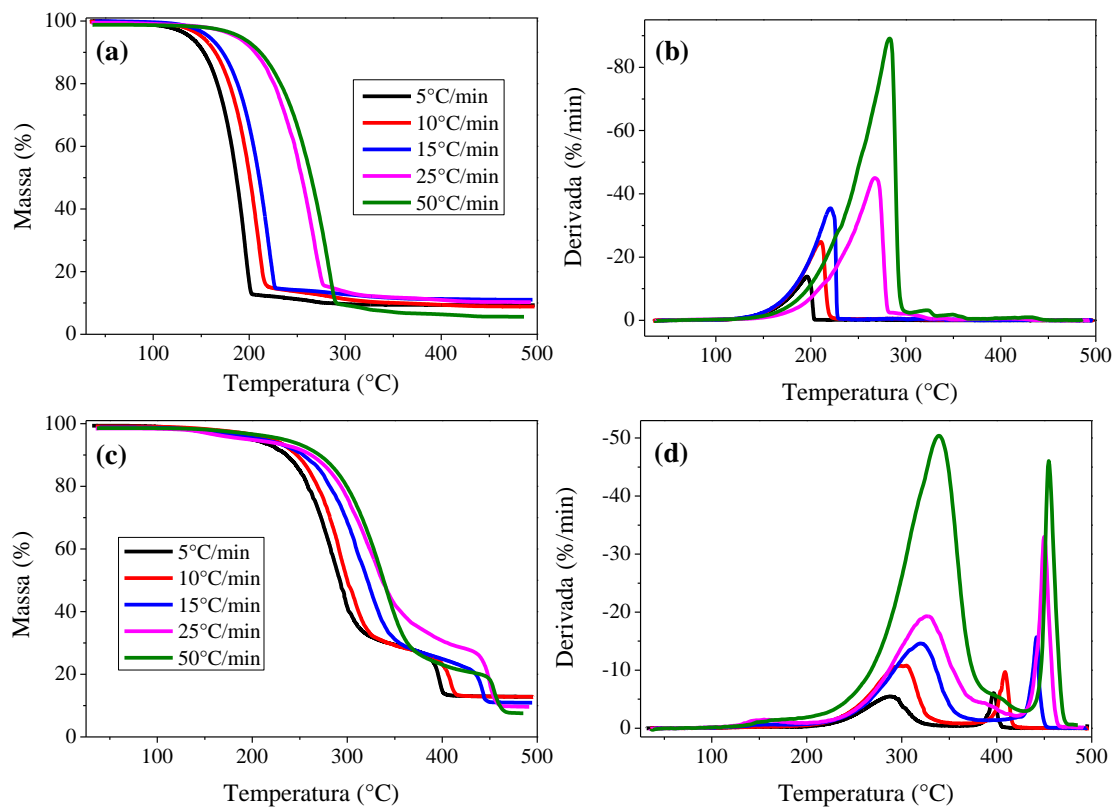


Figura 25 - Curvas termogravimétricas TGA: (a) glicerol e (c) Polioli e DTG: (b) glicerol e (d) polioli-C10.

A Tabela 6 apresenta os dados obtidos a partir das curvas de TGA e DTG. Nesse caso a temperatura onset (T_{ONSET}) corresponde ao início da ebulição do líquido, a temperatura do pico (T_p) corresponde à máxima taxa de perda de massa, obtida pelo valor do pico da primeira derivada da curva TGA e a T_{FINAL} corresponde à taxa final de perda de massa.

Tabela 6 - Dados obtidos pela técnica de TGA

Glicerol	T_{ONSET}	T_{PICO} (ebulição)	T_{FINAL} (ebulição)
5°C/min	80 °C	195°C	210 °C
10°C/min	115 °C	210 °C	228 °C
15°C/min	120 °C	220 °C	238 °C
25°C/min	137 °C	267 °C	285 °C
50°C/min	150 °C	283 °C	300°C
Poliol-C10	T_{ONSET}	T_{PICO} (ebulição)	T_{FINAL} (ebulição)
5°C/min	120 °C	285°C	340 °C
10°C/min	144 °C	300 °C	353 °C
15°C/min	146 °C	320 °C	380 °C
25°C/min	157 °C	327 °C	400 °C
50°C/min	170 °C	340 °C	410°C

Foi observado que ao aumentar as taxas de aquecimento os materiais começam a perder massa em temperaturas mais altas, alterando assim as temperaturas de ebulição. A curva obtida com taxa de 25°C/min foi a que gerou um resultado mais próximo da temperatura de ebulição do glicerol, com temperaturas próximas de 290 °C, que é a temperatura encontrada na literatura para a ebulição do glicerol. Sendo assim, a faixa de temperatura de ebulição do Polioli foi obtida através da curva com a mesma taxa de aquecimento.

A curva de TGA do glicerol mostrou apenas um evento térmico, com início em 137 °C, que foi confirmado pela derivada da massa (DTG) que apresentou um único pico à 267 °C e indicando temperatura final desse evento à 285°C, sendo essa a temperatura de ebulição encontrada para o glicerol. Na curva de TGA do Polioli foram observados dois eventos térmicos confirmados pela presença de dois picos na curva da DTG, que foi em torno de 327 e 450°C, respectivamente. Apenas o primeiro evento foi considerado como ebulição desse material, que teve temperatura final estimada em 400°C.

6.2.1.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de DSC é usada para determinar eventos térmicos como as transições de fase ou mudanças conformacionais. Essas alterações são induzidas pela variação de temperatura na amostra e incluem as temperaturas de transição vítrea, de fusão e de cristalização. As curvas de DSC obtidas para o poliól são apresentadas na Figura 26.

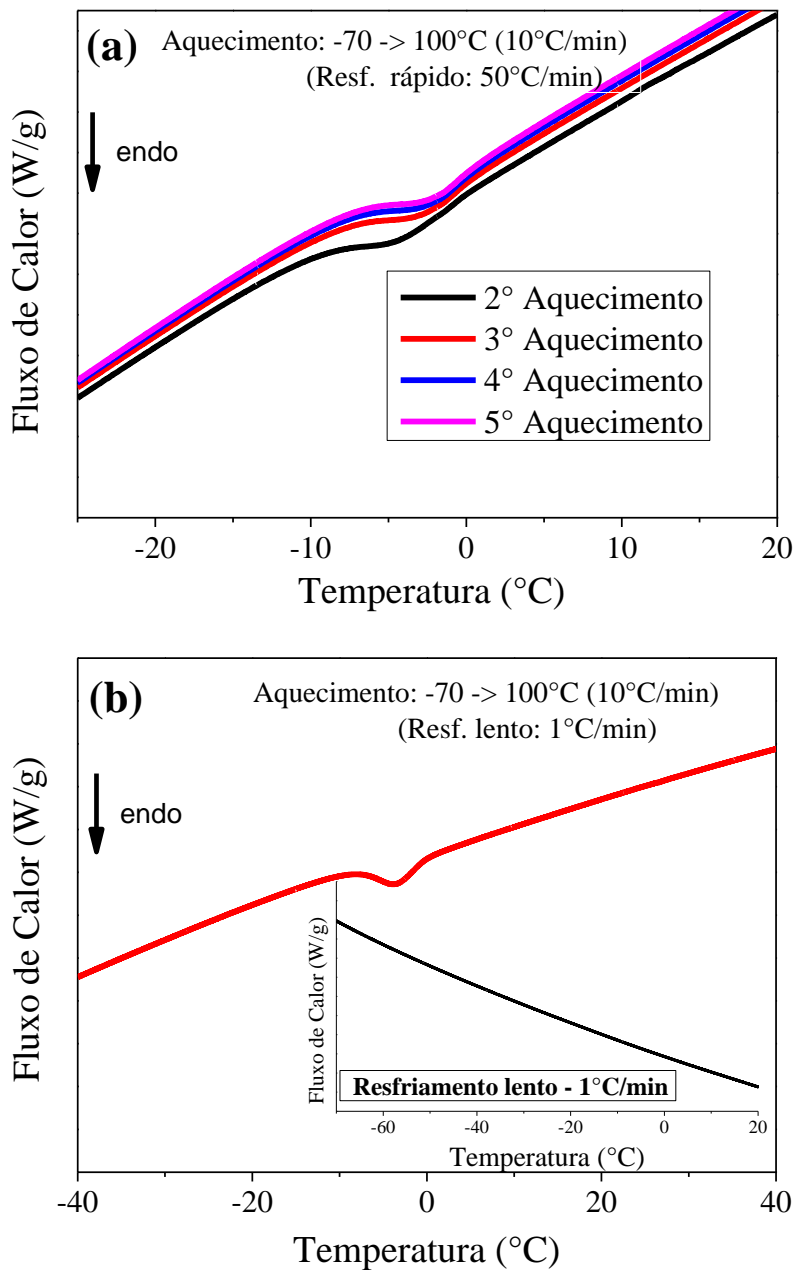


Figura 26 - Curvas de DSC referentes ao aquecimento: após o resfriamento rápido (a) e após o resfriamento lento (b), da amostra de Poliól-C10.

O primeiro aquecimento foi feito após um resfriamento rápido com uma taxa de 50°C/min, a fim de dificultar a cristalização do material, facilitando a observação da transição vítrea. Essa varredura foi repetida por mais três vezes para reprodução do valor obtido. O segundo aquecimento foi feito após um resfriamento lento de 1°C/min, com a finalidade de permitir que as cadeias se orientem na formação de uma estrutura cristalina e então facilitar a investigação da temperatura de fusão cristalina do material.

Em ambas as corridas de aquecimento foi observado apenas transições vítreas, representadas pelo deslocamento da linha base, em aproximadamente -6 °C. Como no resfriamento lento nenhuma transição foi observada é evidente que o material apresenta dificuldades para se cristalizar, o que é uma consequência da própria estrutura do Polioliol-C10 que possui quatro centros quirais, permitindo 16 combinações de estereoisômeros (SANTOS et al., 2019). Essas combinações dificultam o empacotamento das cadeias impossibilitando que ocorra a cristalização e consequentemente a fusão cristalina do material.

6.2.1.3. Caracterização das misturas ChCl/Polioliol-C10

A Figura 27 ilustra as diferentes composições obtidas da mistura ChCl e Polioliol-C10. Ao serem resfriadas foi verificado que as amostras 2:1 e 1,5:1(ChCl/Polioliol) apresentaram aspecto esbranquiçado e textura pastosa, enquanto que as demais composições se apresentaram como líquidos transparentes.

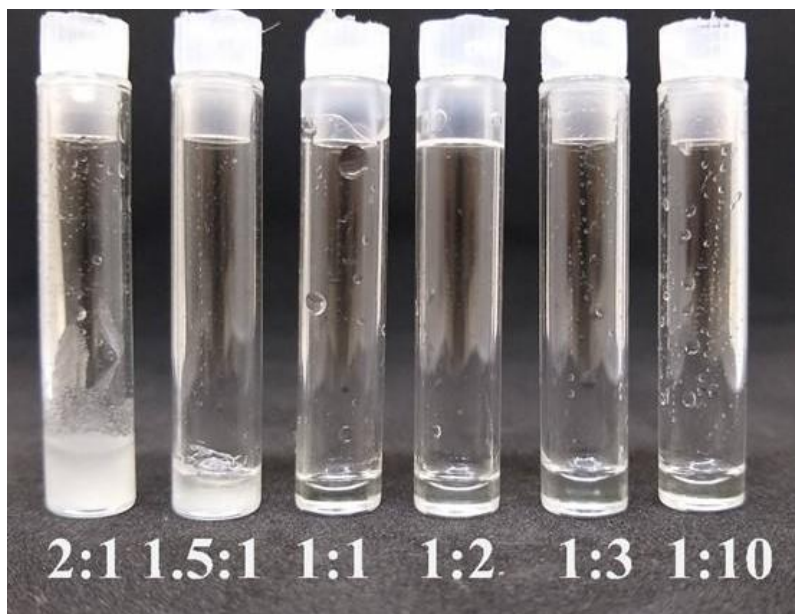


Figura 27 - Misturas de cloreto de colina e Polioli-C10 com diferentes razões molares (ChCl:Poliol-C10)

Todas as composições da mistura cloreto de colina e Polioli foram analisadas pela técnica de DSC para obtenção da temperatura de fusão e as curvas de aquecimento são apresentadas na Figura 28.

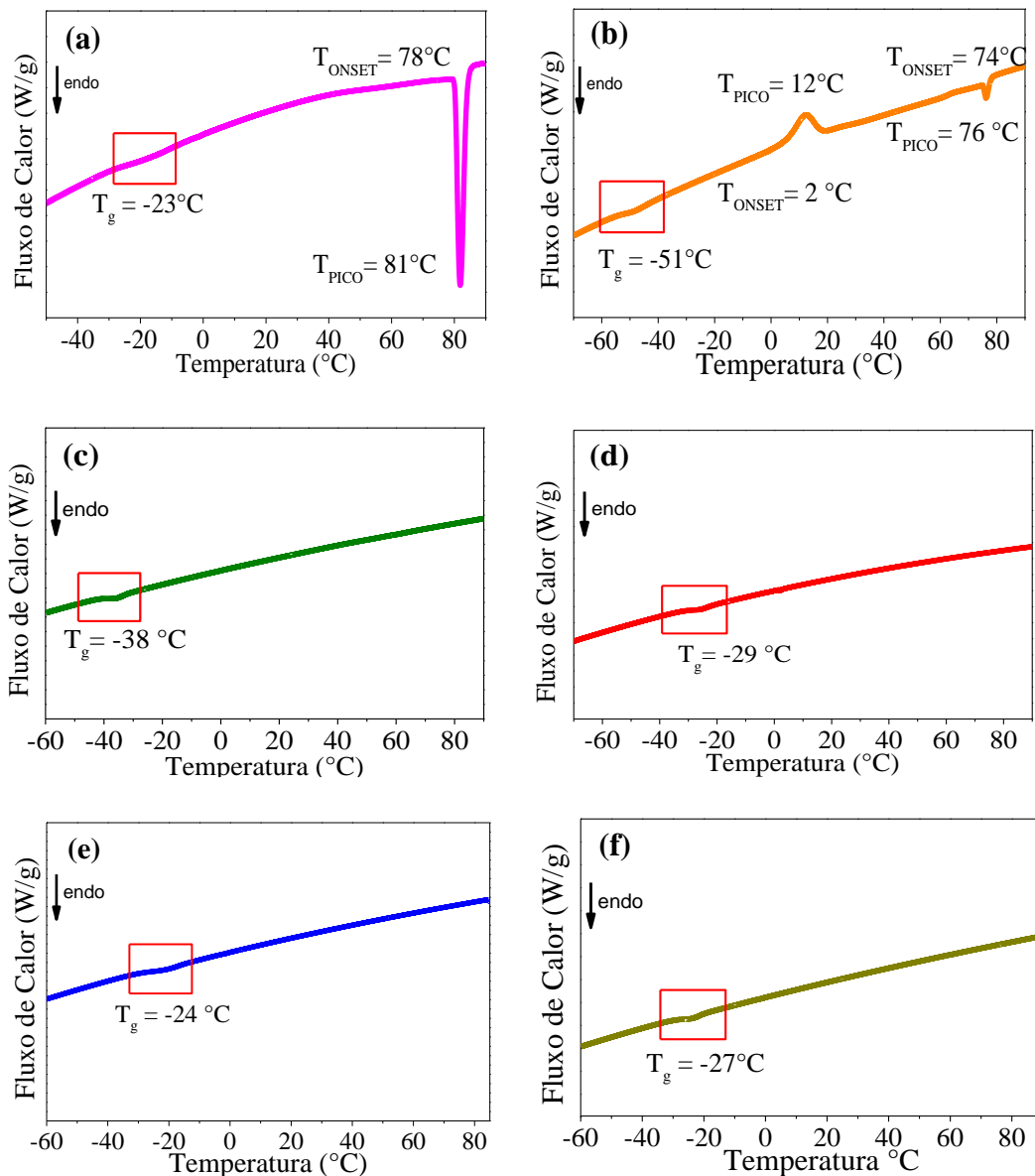


Figura 28 - Curvas de DSC referentes ao aquecimento das misturas cloreto de colina e Poliol em diferentes composições após resfriamento lento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$: a) 2:1; b) 1,5:1; c) 1:1; d) 1:2; e) 1:3 e f) 1:10

Apenas nas curvas das misturas com razão molar 2:1 e 1,5:1 foi possível observar eventos de fusão e cristalização. Tais amostras são as que tem em sua composição o maior teor do sal de amônio quaternário e que ao serem resfriadas foram as únicas que apresentaram mais de uma fase (amostras opacas). A temperatura de fusão variou entre 76 e 81°C conforme a concentração de cloreto de colina foi elevada. Esses valores são significativamente inferiores à temperatura de fusão do cloreto de colina apresentado na literatura, que é da ordem de 305°C .

Ao aumentar o teor de Polioliol-C10 nas formulações, 1:1, 1:2, 1:3 e 1:10, as amostras se mantiveram líquidas e transparentes e não turvaram, mesmo ao serem resfriadas até temperatura ambiente, indicando que a temperatura de cristalização deve estar abaixo de 25 °C. No entanto, não foram observadas transições endotérmicas do tipo fusão, apenas transições vítreas abaixo de -20 °C.

Na Figura 29 estão dispostas as faixas de temperatura de fusão das misturas, investigadas a partir dos dados obtidos pela técnica de DSC, em função do teor de Polioliol-C10, em fração molar. Foi verificado na Figura 23 que as amostras com formulação a partir de 1:1 (ChCl/Polioliol) apresentaram apenas temperatura de transição vítrea, em virtude da dificuldade do material se cristalizar.

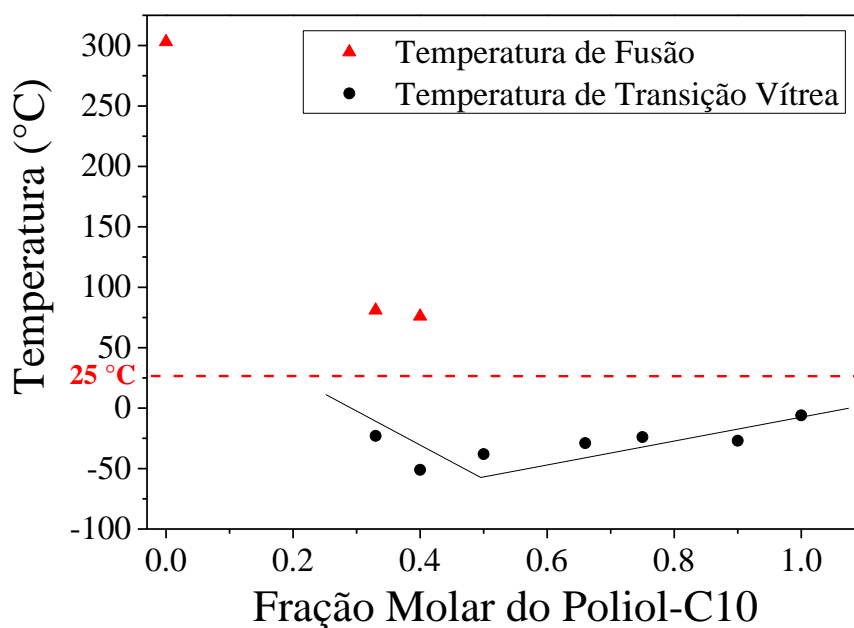


Figura 29 - Faixa de temperatura de fusão das misturas cloreto de colina e Polioliol.

A mistura com razão molar 1:1 (ChCl/Polioliol) foi aquela que apresentou menor T_g entre as misturas que não apresentaram nenhuma temperatura de fusão, exibindo uma T_g próxima de -40 °C, indicando que a mistura pode permanecer líquida por um maior intervalo de temperatura, podendo ser a composição eutética da mistura. No entanto, devido a estrutura do Polioliol-C10 não foi possível provar tal afirmação, uma vez que não foi possível determinar a sua temperatura de fusão. Em casos similares que são relativamente comuns, alguns autores têm

classificado essas misturas como misturas de baixa temperatura de transição em vez de líquidos eutéticos profundos (LTTM – *Low Transition Temperature Mixture*) (FRANCISCO; VAN DEN BRUINHORST; KROON, 2012, 2013). Contudo, esses complexos agem via mecanismos similares aos líquidos eutéticos profundos e para propósitos práticos podem ser considerados idênticos.

6.2.2. *Caracterização dos filmes de quitosana*

Os filmes de quitosana foram obtidos com êxito pelo processo de solução e de termocompressão utilizando diferentes formulações. A Figura 30 apresenta imagens dos diferentes filmes de quitosana.



Figura 30 - Filmes de quitosana obtidos pelo processo de solução: a) Qui-Sol, e por termocompressão: b) Qui-TC, c) Qui-Gli, d) Qui(DES-G), e) Qui (DES-AC) e f) Qui(ChCl-Pol).

Os filmes apresentaram flexibilidade suficiente para manuseio, com exceção da amostra Qui-TC (Figura 30– b), que se mostrou extremamente frágil. Dentre as amostras obtidas pelo método de termocompressão, a amostra Qui(DES-AC) foi a que apresentou melhor transparência e homogeneidade, sendo muito semelhante à amostra Qui-Sol. As demais amostras apresentaram aparência mais opaca e rugosa, aparentemente não houve a plastificação completa da quitosana. É importante notar que mesmo o filme obtido por solução apresenta algumas impurezas, uma vez que a quitosana foi usada diretamente sem prévia purificação.

Com o intuito de investigar o caráter termoplástico dos filmes, as amostras foram submetidas à uma nova prensagem, nas mesmas condições anteriores. Apenas as amostras Qui(DES-G), Qui(DES-AC) e Qui(ChCl-Pol) apresentaram a capacidade de serem remoldadas novamente, caracterizando um material termoplástico.

6.2.3. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Na Figura 31 são apresentadas as micrografias das superfícies fraturadas obtidas por MEV dos filmes de quitosana obtidos pelo método de solução e por termocompressão.

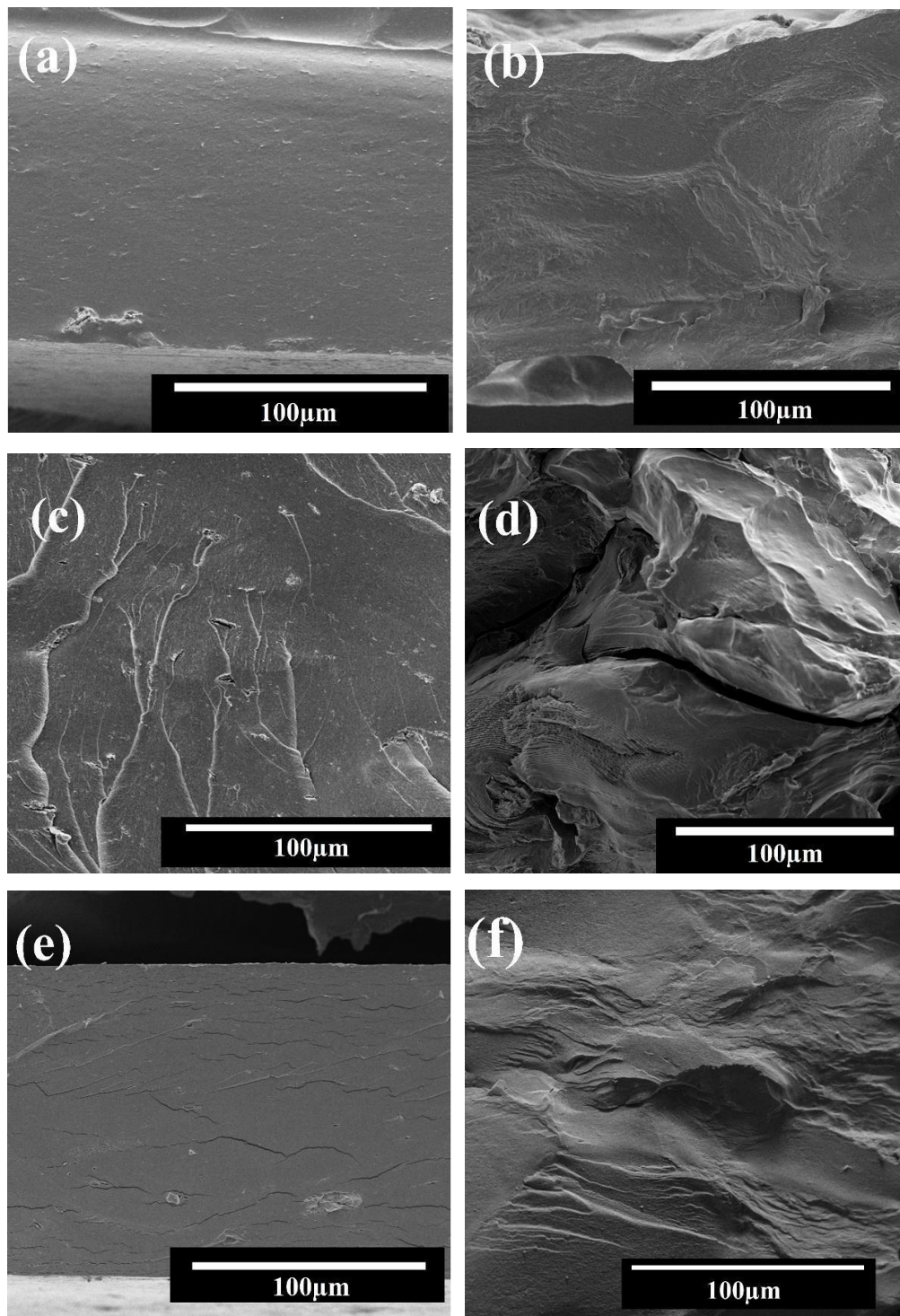


Figura 31 - Micrografias obtidas por MEV da superfície crio-fraturada dos filmes de quitosana com diferentes formulações: a) Qui-Sol, b) Qui-TC, c) Qui-Gli, d) Qui(DES-G), e) Qui(DES-AC) e f) Qui(ChCl-Pol).

No geral os filmes apresentaram superfícies uniformes, sem a presença de vazios, e homogêneas, com indícios de que houve a plastificação da quitosana em todos os casos, pois não é notável a presença de grânulos de quitosana pelas superfícies. A homogeneidade das

superfícies dos filmes pode estar atribuída à compatibilidade entre a quitosana e os plastificantes, que é consequência da formação de ligações de hidrogênio e também possíveis interações entre os grupos amino protonados da quitosana e dos grupos funcionais carboxilas presentes nos ácidos (JAKUBOWSKA et al., 2021).

Diferentemente dos outros filmes, uma superfície rugosa e irregular foi observada quando utilizado glicerol na composição. Esse mesmo resultado foi obtido por estudos semelhantes (YU et al., 2023), onde foi utilizado somente glicerol na plastificação da quitosana e foi atribuído ao processo de moldagem/desmoldagem durante a produção dos filmes, também é observado um aumento da rugosidade na superfície quando utilizado o DES-G na composição.

6.2.4. Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR-ATR dos filmes de quitosana com diferentes formulações são apresentados na Figura 32.

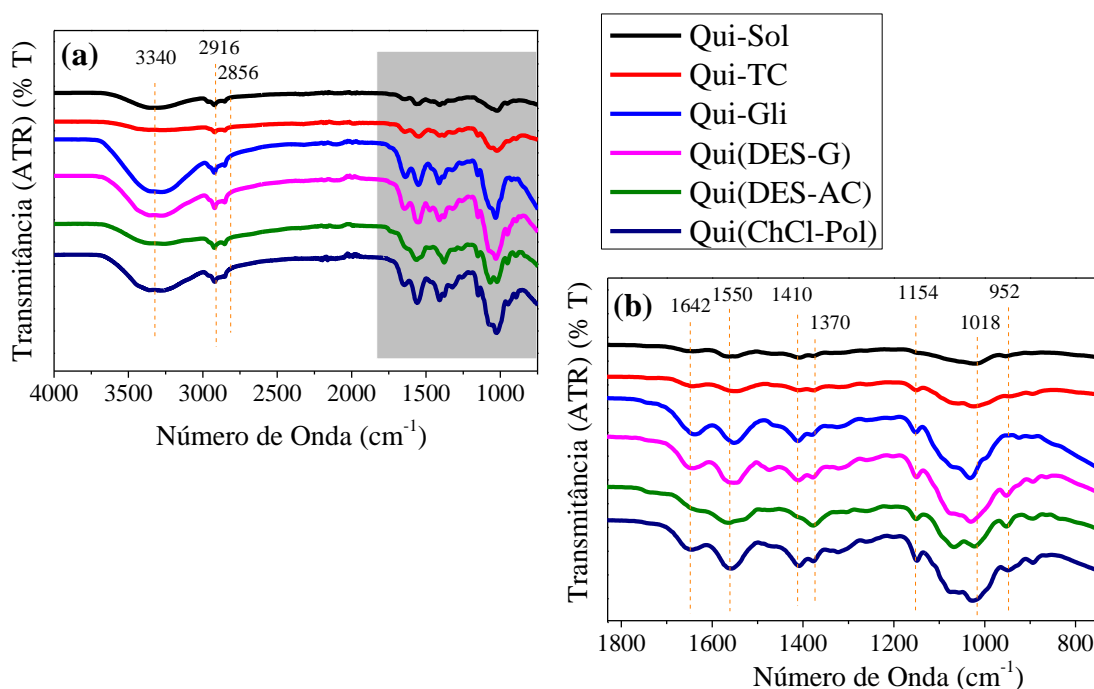


Figura 32 - Espectro de FTIR dos filmes de quitosana: a) espectro completo das amostras e b) ampliação da região destacada em a.

Os espectros de FTIR das amostras Qui-Sol e Qui-TC são semelhantes e apresentaram sinais típicos da quitosana, onde foi observada a presença das principais bandas para esse material como o estiramento dos grupos OH em 3400 cm^{-1} e dos grupos NH em 3280 cm^{-1} que formam uma ampla banda de absorção com mínimo em 3340 cm^{-1} , as vibrações simétricas e não simétricas de CH em 2916 cm^{-1} e em 2856 cm^{-1} , o estiramento do grupo carbonila da amida-I em 1642 cm^{-1} e em 1018 cm^{-1} , a deformação angular de NH na amida-II localizada em 1550 cm^{-1} e o estiramento de CN na amida-III em 1370 cm^{-1} e (MATET et al., 2013; CHRZANOWSKA et al., 2018)

A adição dos plastificantes glicerol, DES (ChCl/G e ChCl/AC) e ChCl/Pol resultou no aumento da intensidade da banda localizada entre 3600 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} que é atribuído principalmente aos grupos hidroxilas presentes no glicerol. No Poliol-C10 e no ácido cítrico. Também é notável o deslocamento da banda de 1018 cm^{-1} da amostra Qui-Sol para 1032 cm^{-1} , 1022 cm^{-1} e 1025 nas amostras com glicerol, os DES e ChCl/Pol, respectivamente. Segundo Sokolova e colaboradores (2018) esse deslocamento pode ser atribuído à interação da quitosana com os plastificantes. O aparecimento de uma banda em 952 cm^{-1} nas amostras plastificadas com DES e ChCl/Pol também foi observado e são atribuídas à estrutura do amônio presentes nas amostras (JAKUBOWSKA et al., 2021).

6.2.5. *Análise Termogravimétrica (TGA)*

Para analisar a estabilidade térmica dos filmes de quitosana e a influência dos plastificantes, os filmes foram investigados por análise termogravimétrica e as curvas de perda de massa com o aumento da temperatura e suas respectivas derivadas são apresentadas na Figura 33.

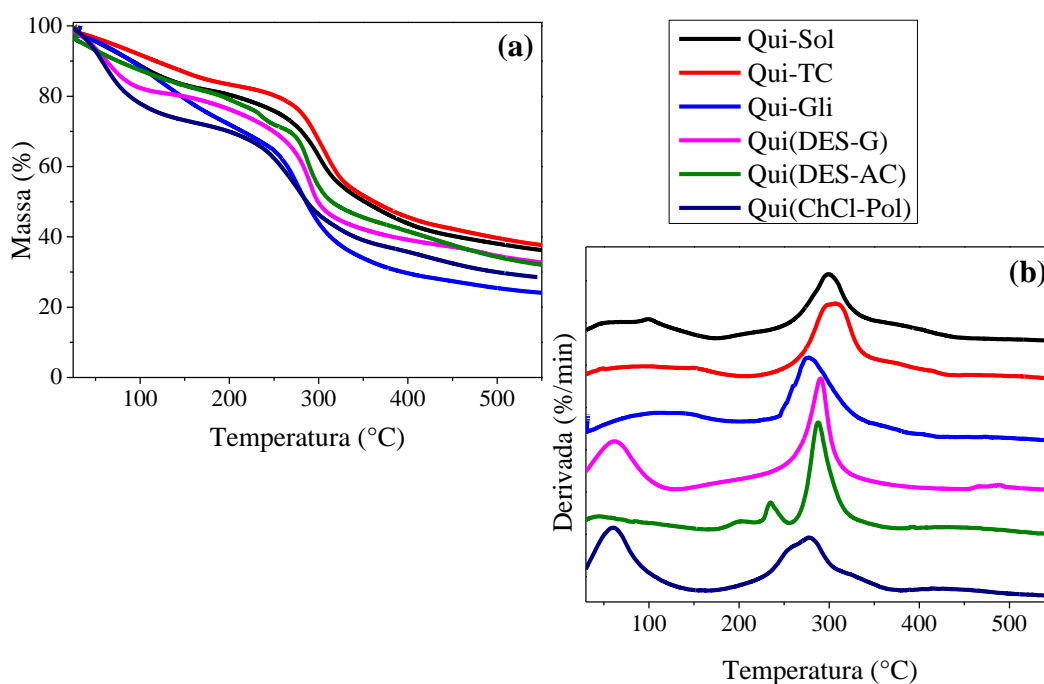


Figura 33 – Curvas de: (a) TGA e (b) DTG dos filmes de quitosana com diferentes formulações.

É notável que, em todas as amostras, houve a presença de dois principais eventos caracterizados pelas quedas expressivas de massa e que em alguns casos ocasionou o aparecimento de dois picos nas curvas da derivada. O primeiro que ocorre entre 30 e 110°C é referente a evaporação de água presente nos filmes e que pela curva de perda de massa é verificado uma perda de aproximadamente 12%, com exceção das curvas de Qui(DES-G) e Qui(ChCl-Pol) que apresentaram em torno 20% de perda de massa na mesma temperatura.

O filme Qui(DES-AC) apresentou dois picos menores observados nas temperaturas de 200 e 235°C, tais picos foram relacionados na literatura como possível início da decomposição do ácido cítrico. Segundo Smirnov e colaboradores (2021), a perda de massa nessa temperatura pode ser atribuída à decomposição de estruturas reticuladas, supostamente formadas durante a decomposição da quitosana e do ácido cítrico na região de 200-300°C. Eles propuseram que essa reticulação está relacionada à reações de amidação ou esterificação da quitosana com o ácido cítrico, pois a quitosana possui grupos laterais $-OH$ e $-NH_2$, que podem reagir com ácidos carboxílicos pela desidratação intermolecular em altas temperaturas, levando à formação de ésteres e amidas. Levando em consideração que o ácido cítrico possui três grupos carboxílicos em sua estrutura, essa reticulação da quitosana pode ser esperada.

O pico da derivada com maior intensidade e que está relacionado com a maior perda de massa das amostras é atribuído a maior taxa de perda de massa dos materiais. A amostra Qui-TC foi a que apresentou maior estabilidade térmica entre todas, com T_{ONSET} em 260°C e maior perda de massa em temperaturas próximas a 310°C. A amostra Qui-Sol apresentou comportamento semelhante com temperatura do pico próxima à 300°C. Ao adicionar o glicerol e o DES é notável um deslocamento do pico para temperaturas mais baixas, a amostra Qui-Gli apresentou pico da derivada em temperatura próxima à 280°C enquanto que ambas amostras com DES na formulação, Qui(DES-G) e Qui(DES-AC), apresentaram temperatura do pico em 290°C, indicando que a adição de ChCl na mistura melhorou em 10°C a estabilidade térmica dos filmes. Já na amostra Qui(ChCl-Pol) o pico da derivada ocorreu em temperaturas próximas a 280°C também.

6.2.6. *Análise Térmica-Dinâmico Mecânica (DMTA)*

Os filmes de quitosana obtidos pelo método de solução, Qui-Sol, e pelo método de termocompressão, Qui-TC, foram analisados pela técnica de DMTA e as curvas de $\tan \delta$ e de módulo de perda (E'') são apresentadas na Figura 34 e os dados na Tabela 7.

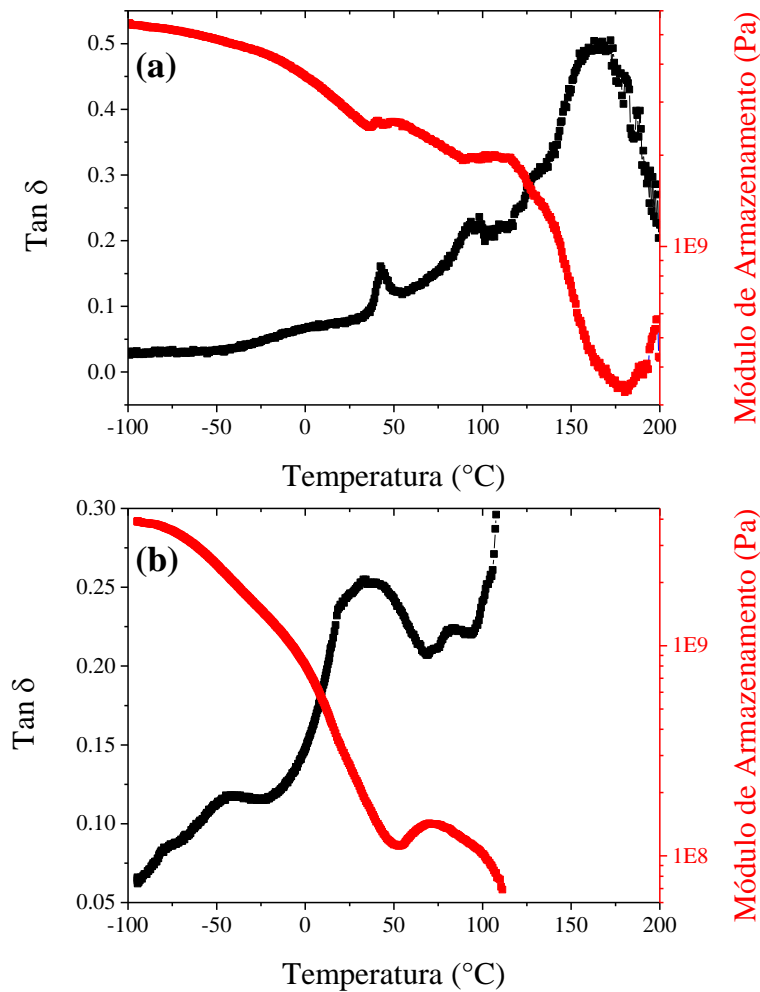


Figura 34 - Curvas da tangente de perda ($\tan \delta$) e módulo de armazenamento (E') em função da temperatura das amostras de filmes de (a) quitosana obtido pelo método de solução e de (b) quitosana obtido pelo método de termocompressão.

As curvas apresentadas na Figura 34-a do filme Qui-Sol apresentou a ocorrência de três eventos térmicos, caracterizados pelos picos $\tan \delta$ e pelas quedas no módulo de armazenamento E' . Estudos obtidos por Dong e colaboradores (2004) relataram um perfil muito semelhante e consideraram que os dois primeiros pico podem estar relacionados a relaxamentos induzido pela água, e a T_g do material foi encontrada por eles em torno de 140°C. Neste trabalho a variação brusca no módulo de armazenamento verificada a partir de 110°C, que foi da ordem de grandeza 10^9 para 10^8 , foi determinante para considerar o pico $\tan \delta$ em 160°C a T_g desse material.

As curvas presentes na Figura 34-b são referentes ao filme Qui-TC, é possível observar que a análise terminou em temperaturas inferiores, em torno de 110 °C, pois o material apresentou fragilidade suficiente para se romper durante o ensaio. Esse aumento da fragilidade pode estar relacionado a perda de água presente na quitosana que age como plastificante no filme.

As curvas do módulo E' e $\tan \delta$ do filmes Qui-Gli, Qui(DES-G), Qui(DES-AC) e Qui(ChCl-Pol) são apresentadas na Figura 35 e os valores de T_g e módulo de perda E' estão dispostos na Tabela 7.

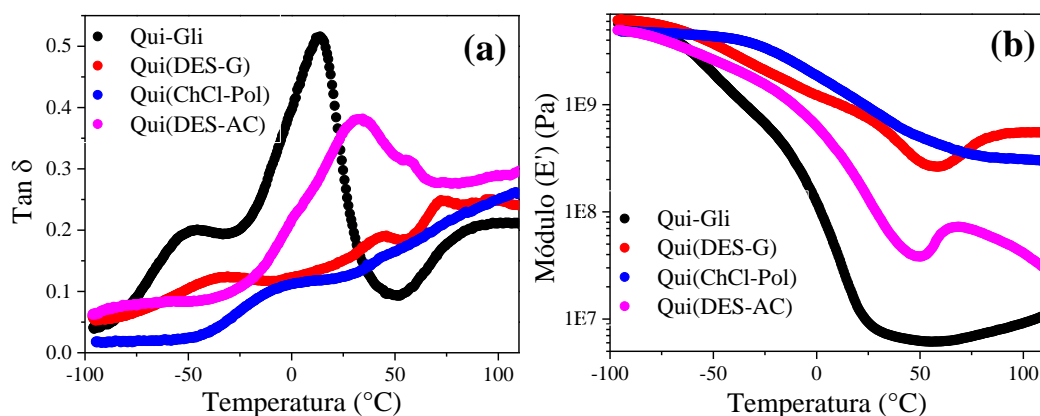


Figura 35 - Curvas de: (a) tangente de perda ($\tan \delta$) e (b) módulo de armazenamento (E') em função da temperatura das amostras obtidas pelo método de termocompressão: Qui-Gli, Qui(DES-G), Qui(DES-AC) e Qui(ChCl-Pol).

A adição dos DES, do glicerol e da mistura ChCl-Pol nos filmes de quitosana resultaram na redução da temperatura de transição vítrea dos mesmos, devido ao efeito plastificante desses líquidos. O filme Qui(ChCl-Pol), diferentemente dos demais, não apresentou um pico bem definido na curva $\tan \delta$, desta forma a T_g foi estipulada em 2 °C, o ponto máximo da curva da tangente que está em concordância com a queda principal no módulo de armazenamento, sendo esta a amostra com a maior redução da T_g , apesar de apresentar o módulo mais alto entre as amostras plastificadas. O filme Qui-Gli também apresentou uma queda expressiva na T_g com pico de $\tan \delta$ em 13 °C, e também um módulo muito inferior ao ser comparado com os outros filmes de quitosana testados, com o valor próximo de 50 MPa. Os filmes com DES na composição, Qui(DES-G) e Qui(DES-AC), apresentaram picos em torno de 28°C e 34°C, respectivamente, e apesar de apresentarem T_g muito próximas, a amostra Qui(DES-AC)

apresentou redução muito mais expressiva do módulo que a amostra Qui(DES-G), indicando também a eficiência do plastificante.

Ao comparar esses filmes com os sem plastificante, Qui-Sol e Qui-TC, foi verificado reduções expressivas da T_g devido ao efeito plastificante desses materiais (CARONI et al., 2021). Esse resultado indica que a eficiência do plastificante segue na ordem ChCl/Pol < glicerol < DES-G < DES-AC.

Tabela 7 - Valores de T_g , obtido pela curva de $\tan \delta$ e de módulo de armazenamento obtidos pela técnica de DMTA dos filmes de quitosana.

	T_g (tan δ)	E'(MPa)
Qui(ChCl-Pol)	2 °C	902
Qui-Gli	13 °C	50
Qui(DES-G)	33 °C	720
Qui(DES-AC)	44 °C	130
Qui-Sol	160 °C	2880

6.2.7. Ensaio de Tração

As propriedades mecânicas dos filmes de quitosana foram analisadas por meio de ensaio mecânico de tração e os resultados obtidos como tensão de ruptura, módulo de Young e deformação na ruptura são apresentados na Figura 36. Os gráficos não apresentam resultados referentes ao filme Qui-TC pois não foi possível testá-lo por ser um material muito frágil.

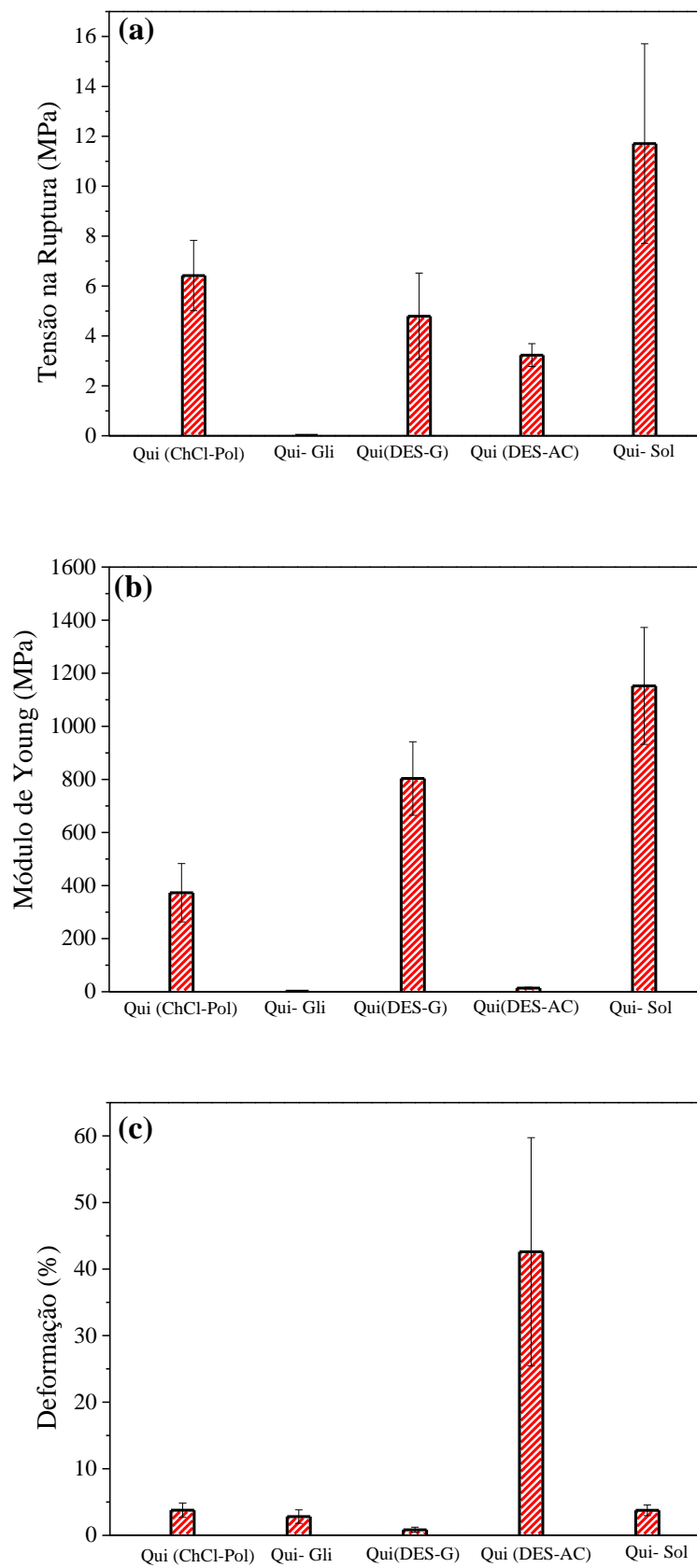


Figura 36 - Propriedades mecânicas dos diferentes filmes de quitosana; a) tensão na ruptura; b) Módulo de Young; c) deformação na ruptura.

Analisando primeiramente o filme de quitosana obtido pelo método de solução foi verificado uma alta resistência à tração e módulo, em torno de 12 MPa e 12000 MPa, respectivamente, e com o menor alongamento, quando comparado com os outros filmes, que é um padrão típico de materiais frágeis (MA et al., 2019). Esse comportamento é explicado pela ausência de plastificante. Ao adicionar glicerol na composição do filme é notável que há uma redução expressiva da tensão de ruptura e no módulo o que é esperado pelo efeito do plastificante, que ao ser incorporado pode causar modificações estruturais da rede da quitosana, tornando a matriz do filme menos densa devido ao aumento do volume livre e facilitando os movimentos das cadeias poliméricas (GALVIS-SÁNCHEZ et al., 2018).

Nos filmes Qui(DES-G), Qui(DES-AC) e Qui(ChCl-Pol) é observado que há uma perda na tensão causada também pela ação do plastificante. Os valores referentes ao módulo também sofreram redução com a adição dos DES e da mistura ChCl/Pol, quando comparado com o filme Qui-Sol, no entanto foi observado uma queda muito maior quando usado ácido cítrico na formulação do DES, bem como um aumento expressivo no alongamento, indicando maior efeito do plastificante.

Ficou evidente que a deformação na ruptura nos filmes com glicerol, Qui-Gli e Qui(DES-G) bem como no filme com ChCl/Pol não sofreram alterações consideráveis quando comparado com o filme Qui-Sol, efeito contrário do que é esperado com a adição do plastificante, no entanto, é válido ressaltar que ambos os filmes apresentaram superfícies de fratura mais rugosas e que aparentemente houve uma plastificação parcial da quitosana. A presença dos possíveis grânulos de quitosana agiu como concentradores de tensão ocasionando a ruptura do material de maneira precipitada.

6.2.8. *Conclusões Parciais*

Um novo polioliol formado por cadeias longas contendo 10 unidades de carbono foi utilizado em combinação com o sal cloreto de colina para obtenção de um DES. O ponto de ebulição do Polioliol foi estimado, empregando como referência o glicerol, sendo que a temperatura de ebulição estimada foi entre 330 e 400 °C. Através da técnica de DSC só foi estimada a temperatura de transição vítrea do polioliol, de aproximadamente -6 °C. O material não sofre cristalização mesmo com resfriamento lento.

Assim como o Polioliol-C10, as misturas ChCl/Polioliol, com maiores teores de polioliol, se mantiveram líquidas quando resfriadas até temperatura ambiente e também não apresentaram temperatura de fusão e apenas foram observadas T_g , todas inferiores a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ e chegando a $-40\text{ }^\circ\text{C}$ na composição 1:1 (ChCl/Polioliol). Não foi possível confirmar a composição eutética da mistura uma vez que o polioliol não se cristaliza, sendo assim os líquidos formados foram classificados como misturas de baixa temperatura de transição, LTTM (*Low Transition Temperature Mixtures*).

A mistura ChCl/Pol com razão molar 1:1 foi escolhida para ser usada como plastificante da quitosana, por ser a composição que apresentou a menor T_g dentre as misturas totalmente líquidas. O método de termocompressão foi utilizado para obtenção dos filmes de quitosana com diferentes composições e a partir da primeira análise feita a olho nu o filme de quitosana plastificado com DES-AC foi o que mais se assemelhou ao filme de quitosana obtido pelo método de solução utilizado como referência nesse estudo. As outras composições foram capazes de formar filmes. No entanto, com superfícies mais rugosas e com a presença de possíveis grânulos de quitosana indicando que houve uma plastificação parcial do polímero. Foi possível obter filmes apenas com quitosana e ácido acético, contudo se apresentaram muito frágeis e aparentemente não fundiram completamente.

A técnica de FTIR detectou deslocamento de bandas nos espectros dos filmes de Qui(DES-AC), Qui(DES-G) e Qui(ChCl-Pol) indicando que houve interação entre o polímero e o plastificante.

Uma queda na estabilidade térmica foi observada nas amostras com a adição dos plastificantes, apresentando estabilidade térmica até temperaturas próximas a $150\text{ }^\circ\text{C}$.

O filme Qui-Gli foi o que apresentou a segunda menor T_g bem como módulo inferior aos outros filmes, porém sem nenhum ganho nas demais propriedades mecânicas. Por outro lado, o filme Qui(DES-AC) apresentou a maior T_g , ainda muito inferior ao filme Qui-Sol, com perda módulo e tensão de ruptura porém com ganho expressivo no alongamento indicando eficiência na plastificação do polímero.

6.3. Estudo das Blendas TPS/Quitosana

Blendas de amido termoplástico e quitosana plastificada com DES (Cloreto de colina/glicerol) foram obtidas com êxito pelo processo de extrusão seguido de termocompressão para obtenção dos filmes. A Figura 37e a Figura 38 mostram os filmes, de aproximadamente 25mm de diâmetro, produzidos após a prensagem à quente, sendo um total de 18 amostras, 14 blendas e 4 TPS com diferentes composições.

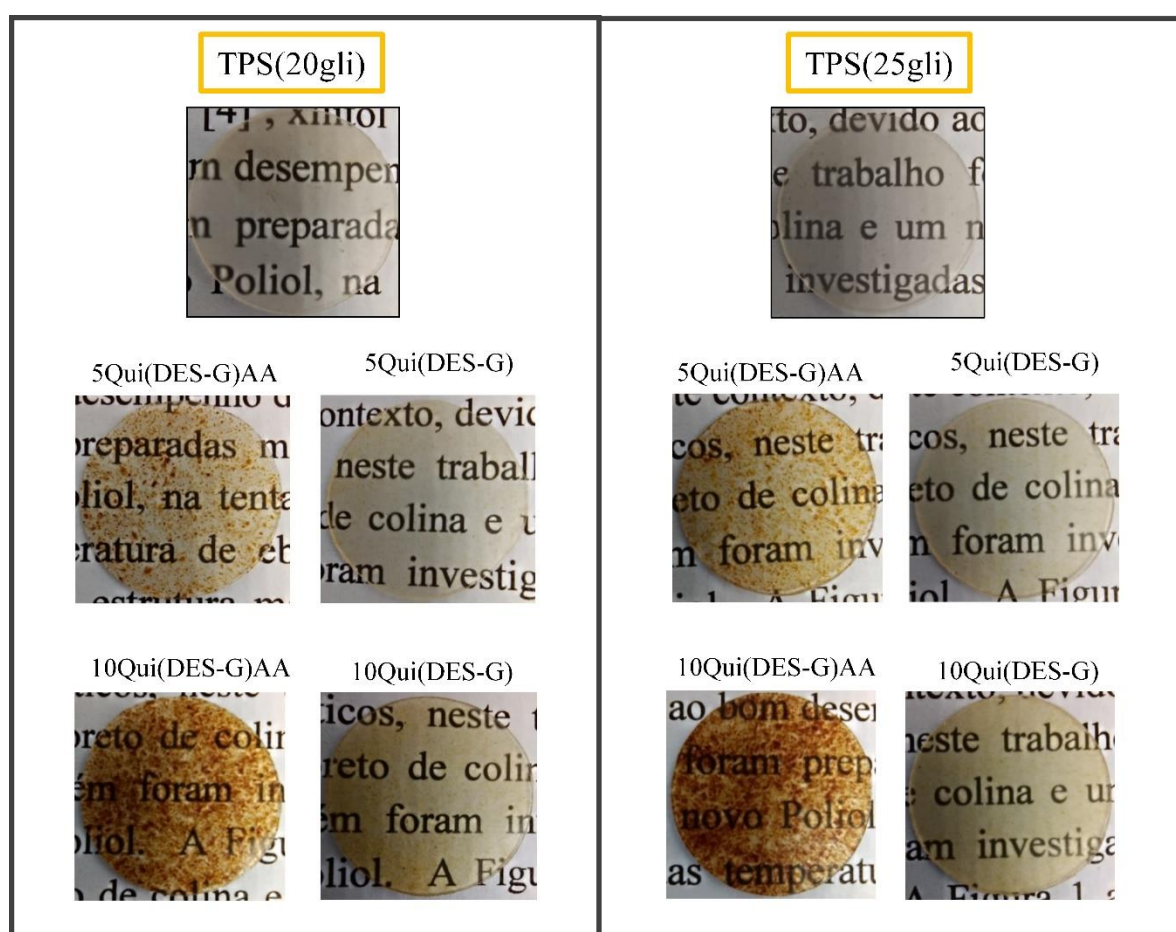


Figura 37 - Filmes de TPS20gli (à esquerda) e TPS25gli(à direita) e suas respectivas blendas

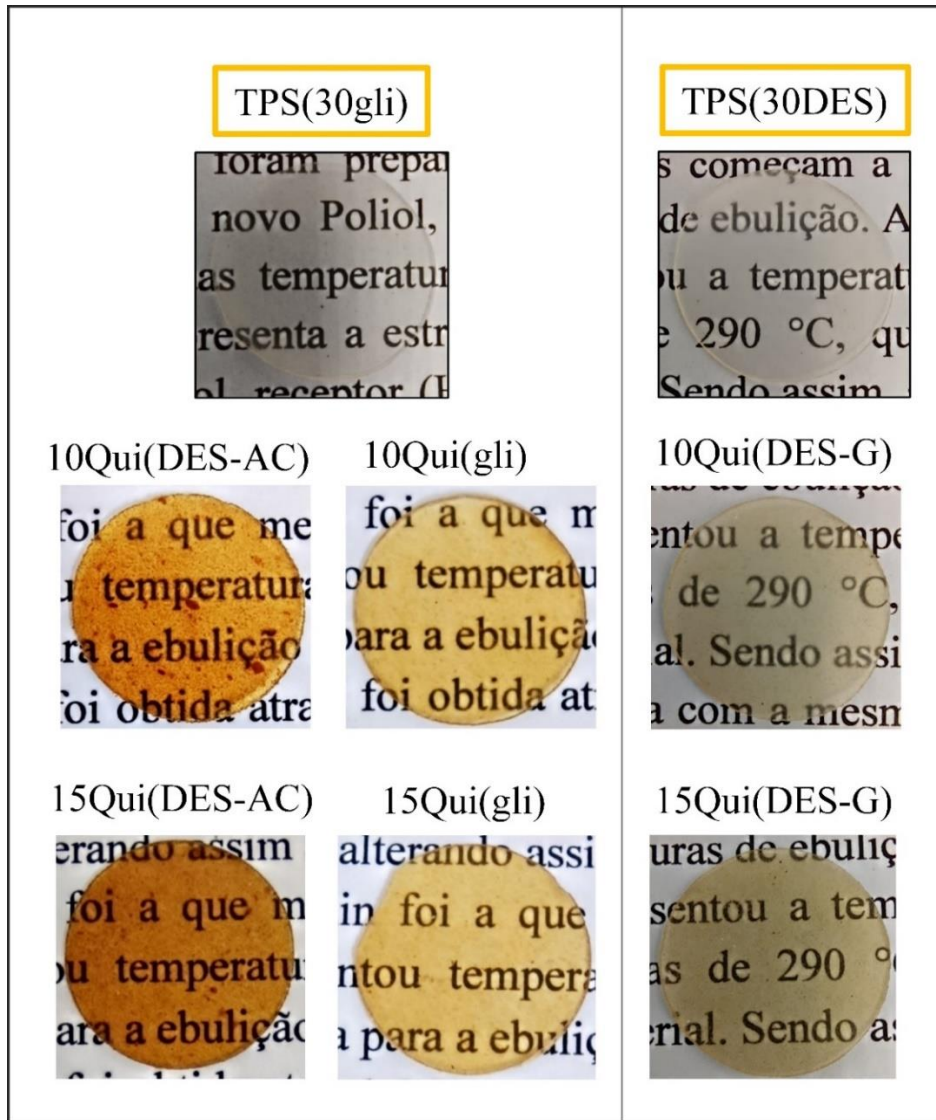


Figura 38 -Filmes de TPS30gli (à esquerda) e TPS30DES (à direita) e suas respectivas blendas

Todas as formulações de TPS resultaram em filmes com superfícies lisas e transparentes, comum para esse tipo de material. No entanto, quando os TPS20gli e TPS25gli foram misturados com quitosana/DES e a solução aquosa de ácido acético (Figura 37), observa-se que a quitosana tende a se aglomerar ficando visível a presença de mais de uma fase nos filmes. Essa aglomeração da quitosana não é observada nas mesmas blendas sem a adição de solução de ácido acético, que mostra aparência muito próxima aos TPS puros. Porém ao aumentar a concentração de quitosana é possível notar algum material de coloração amarronzada que não fundiu. De todo modo, é bastante evidente que a maior parte da quitosana/DES funde podendo formar uma blenda com o TPS. Devido a má dispersão da quitosana no amido, a etapa de adição de AA foi retirada das demais formulações de blendas.

Nos filmes das blendas com TPS30gli e TPS30DES (Figura 38) foi observado uma mudança na coloração dos filmes com a adição de quitosana/plastificante, ressaltando que nessas amostras há uma contração maior dessa mistura, 10 e 15% em massa. Mesmo com a mudança de coloração, no geral a dispersão da quitosana ocorreu de forma homogênea na matriz de amido. No entanto, alguns pontos de aglomeração da quitosana foram observados nas amostras de TPS(30gli)/Qui(DES-AC), provavelmente pela ação do ácido cítrico na composição.

6.3.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 39 apresenta as micrografias das superfícies fraturadas obtidas por MEV dos TPS(20gli) e TPS(25gli) puros e suas respectivas blendas. Foi verificado que houve plastificação tanto o TPS(20gli) quanto o TPS(25gli), no entanto em todos os casos é possível observar a presença de grânulos de amido que não se desestruturaram. Ao adicionar 5%, em massa, a mais de plastificante no amido esses grânulos não ficam mais evidentes como foi observado na Figura 20 referente as amostras de TPS(30gli) e TPS(30DES) e também nas respectivas blendas na Figura 40, indicando um teor adequado para completa plastificação do amido.

Aparentemente domínios ricos em amido ou quitosana não ficaram diretamente evidentes nas superfícies fraturadas em nenhuma das blendas, mesmo naquelas onde a formação de aglomerados de quitosana é visível a olho nu. A dificuldade em visualizar diferentes fases nas amostras pode estar assimilada a certa similaridade nas morfologias dos TPS e da quitosana.

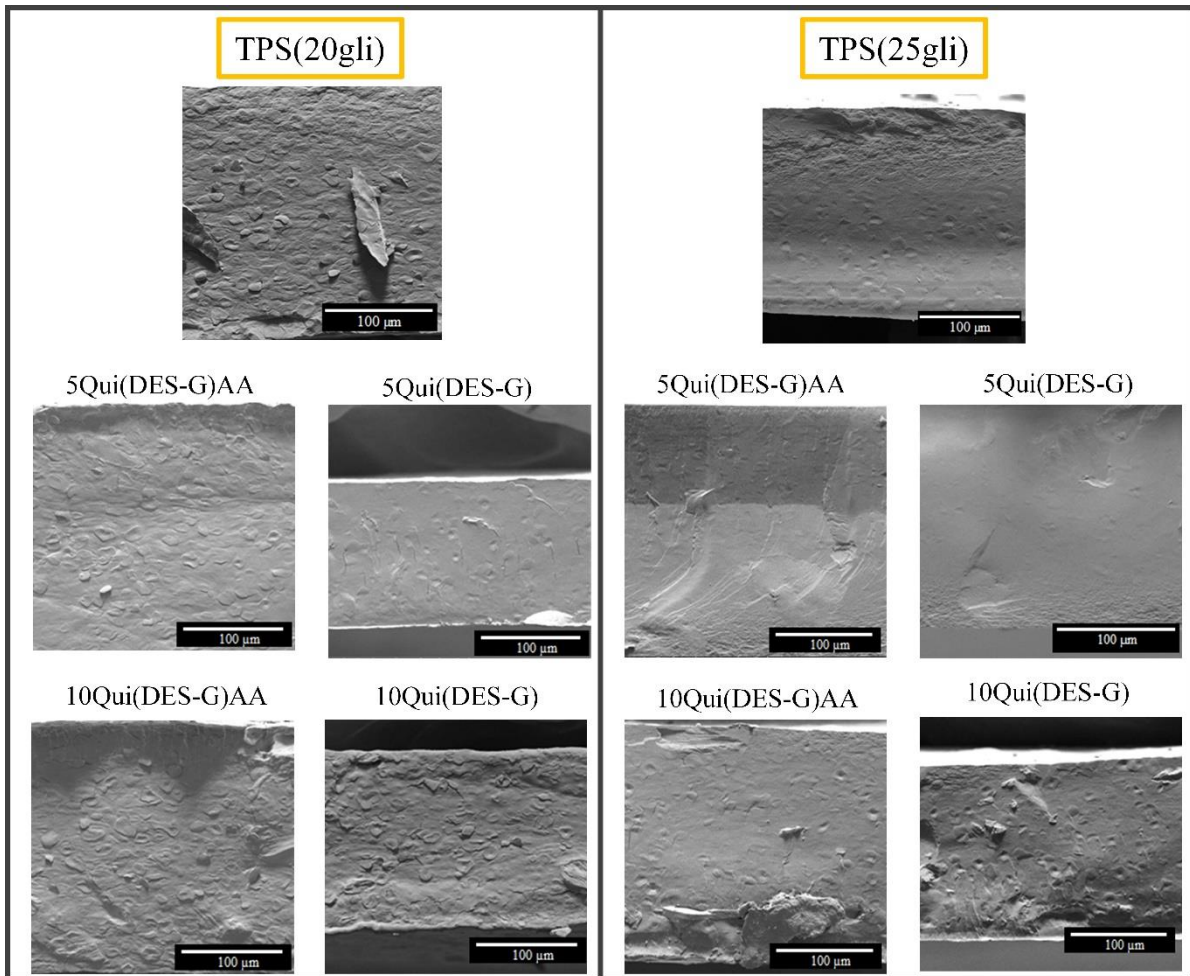


Figura 39 - Micrografias de MEV da superfície fraturada das blendas com TPS20gli (à esquerda) e TPS25gli (à direita)

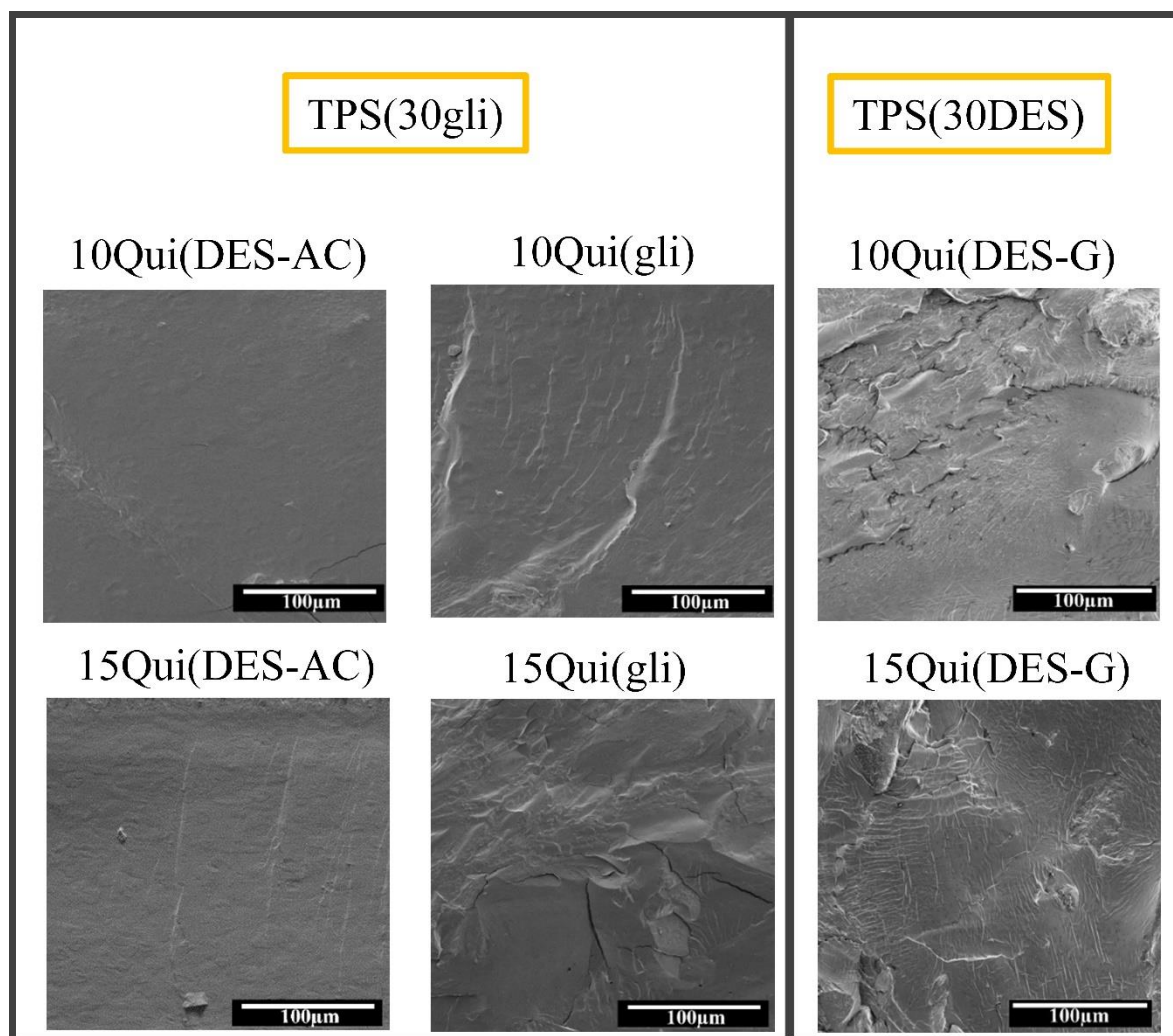


Figura 40 - Micrografias de MEV da superfície fraturada das blendas com TPS30gli (à esquerda) e TPS30DES (à direita)

6.3.1.2. Microscopia Ótica (MO)

As imagens obtidas por Microscopia Ótica (MO), com aumento de 20x sob luz polarizada, das amostras de TPS(20gli) e TPS(25gli) são exibidas na Figura 41. É possível notar a presença dos grânulos de amido que não foram desestruturados durante o processo de extrusão, evidenciados pela presença da Cruz de Malta. Esse resultado confirma o que foi verificado pela técnica de MEV, onde os pequenos nódulos foram relacionados aos grânulos de amido presentes no TPS, podendo indicar que os teores de plastificantes utilizados nestes casos foram insuficientes para desestruturar completamente o amido.

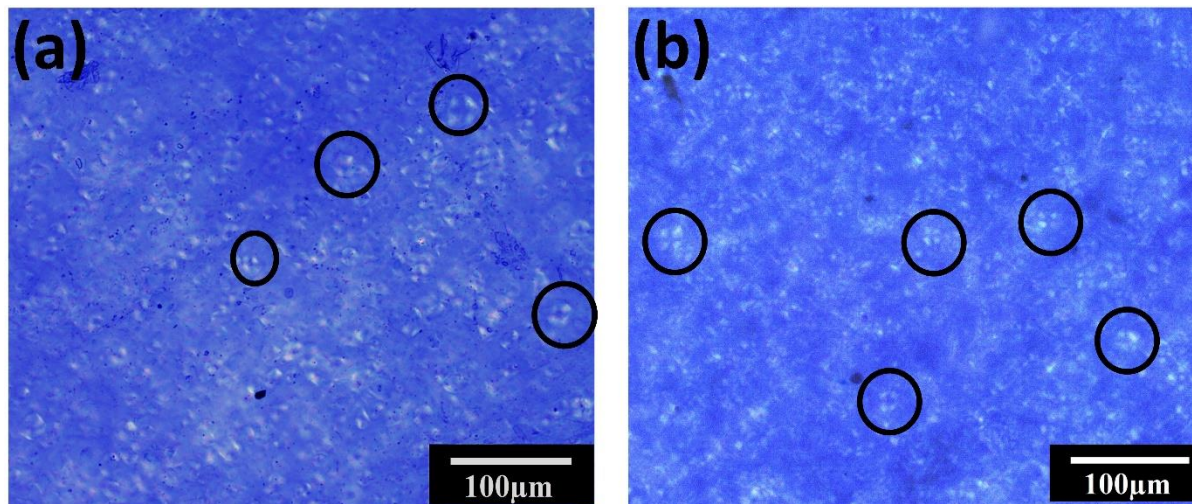


Figura 41 - Micrografia de microscopia ótica das amostras: a) TPS(20gli) e b) TPS(25gli) com aumento de 20x.

A Figura 42 apresenta as micrografias, com aumento de 5x, das blendas TPS(20gli)/quitosana e TPS(25gli)/quitosana. Diferente das imagens obtidas pelo MEV, as obtidas por MO mostram mais de uma fase na superfície das amostras. No entanto, diferentes comportamentos podem ser observados ao mudar a composição. Nas amostras que foi incorporado solução de ácido acético antes do processamento, etapa utilizada nos trabalhos apresentados pela literatura (DANG; YOKSAN, 2015; MENDES et al., 2016), é notável que os aglomerados, supostamente de quitosana, são maiores e por isso estão dispostos em menores quantidades. Já nas amostras sem solução de ácido acético na composição apresentaram pequenos aglomerados dispostos de forma mais dispersa na matriz de amido, indicando a adição da solução pode atrapalhar a dispersão da mistura Qui/DES-G

Além disso, é nítido nas micrografias que ao aumentar a concentração de quitosana há também um aumento na quantidade dos aglomerados. Não ficou evidente diferenças nas morfologias das blendas ao mudar a formulação do TPS.

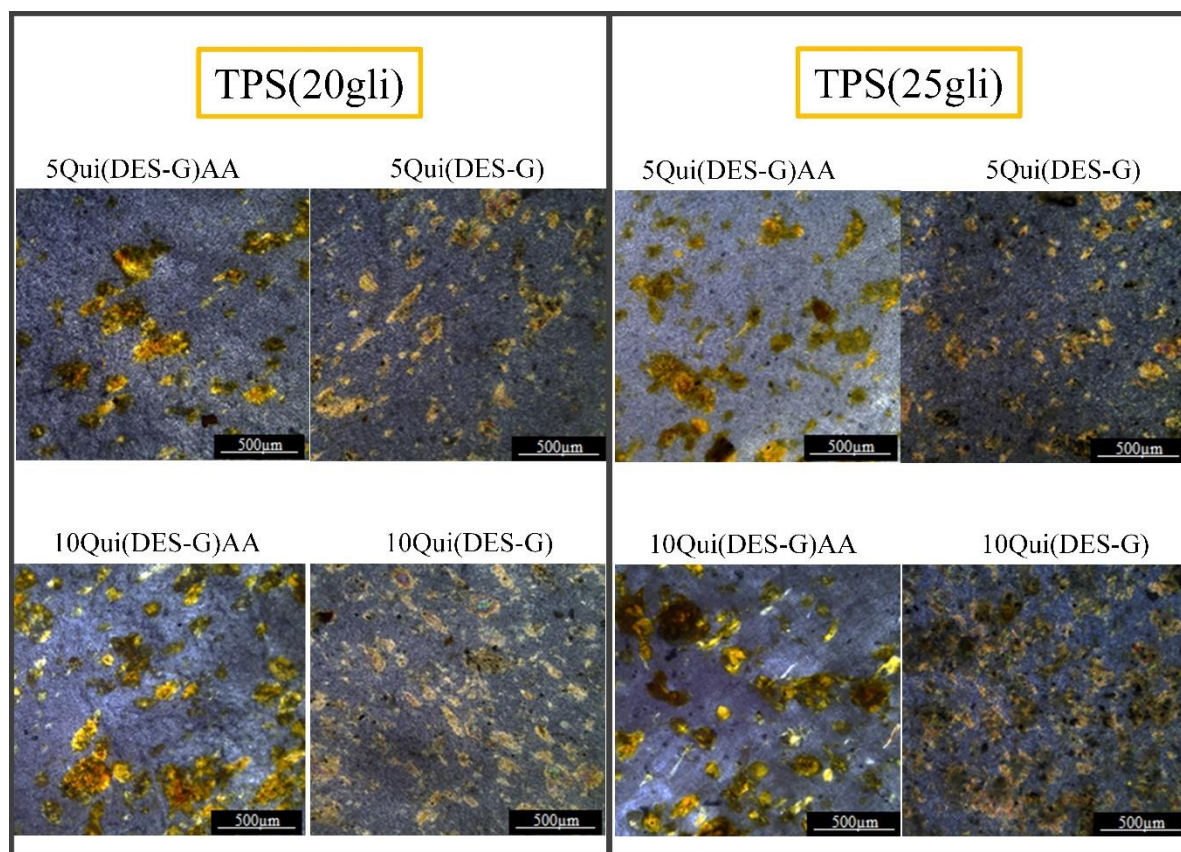


Figura 42 - Micrografia de microscopia ótica com luz polarizada das amostras: a) TPS20gli (à esquerda) e b) TPS25gli (à direita).

As micrografias obtidas por microscopia ótica das blendas TPS(30DES)/Qui(DES-G), TPS(30gli)/Qui(DES-AC) e TPS(30gli)/Qui(gli) estão apresentadas na Figura 43.

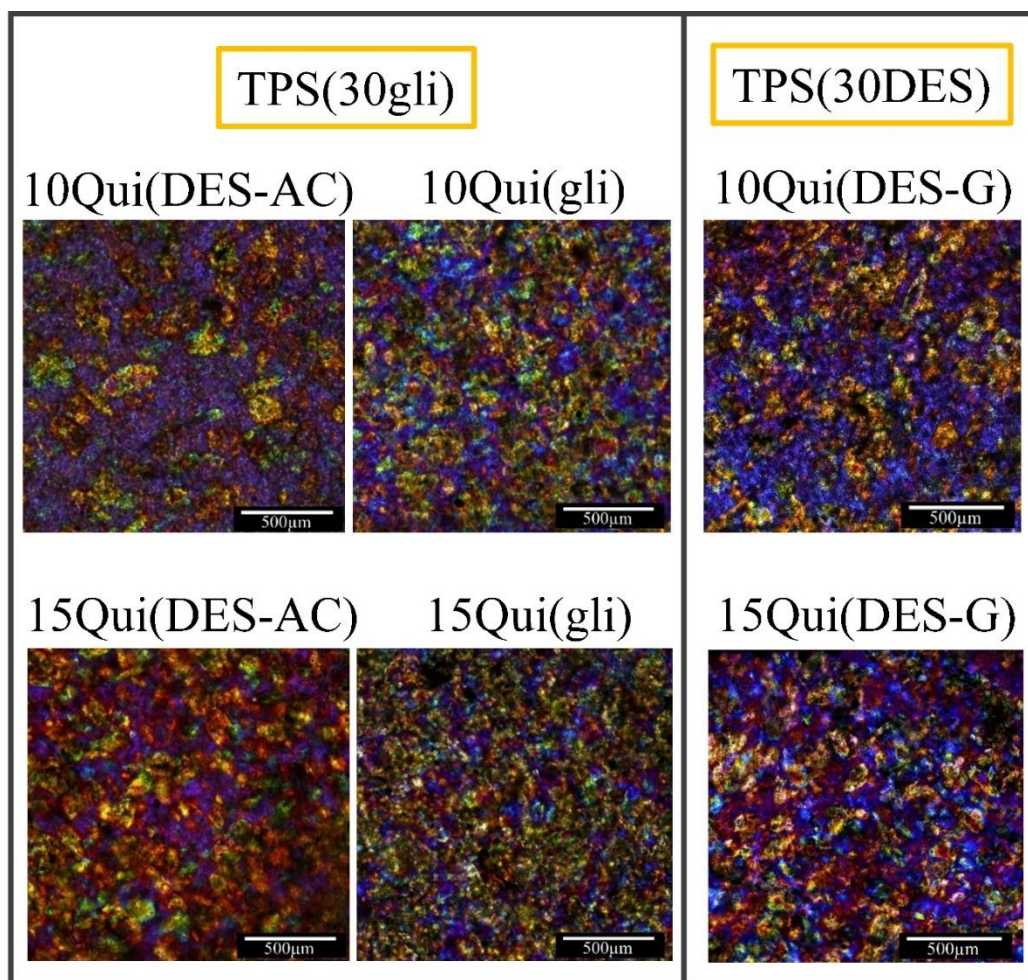


Figura 43 - Micrografia de microscopia ótica com luz polarizada das blendas com TPS(30gli) (à esquerda) e com TPS(DES-G) (à direita).

As micrografias obtidas pelas blendas com o TPS com 30%, em massa, de plastificante indicam a presença de mais de uma fase, em concordância com o que é visto a olho nu. No entanto, os filmes apresentaram uma boa dispersão da quitosana pela matriz de amido em ambas amostras com Qui(DES-G) e Qui(gli). Nas blendas com Qui(DES-AC) é possível observar que houve uma maior aglomeração da quitosana, comportamento semelhante ao observado anteriormente nas blendas com a adição da solução ácida (Figura 42), no entanto uma melhor dispersão é observada na blenda TPS(30DES)/Qui(DES-AC).

6.3.1.3. Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi realizada para analisar possíveis interações entre os componentes das blendas TPS/quitosana. Nas Figura 44, Figura 45 e Figura 46 estão dispostos os espectros

na região do infravermelho para as amostras das blendas com TPS(20gli) e TPS(25gli), TPS(30DES) e TPS(30gli), respectivamente.

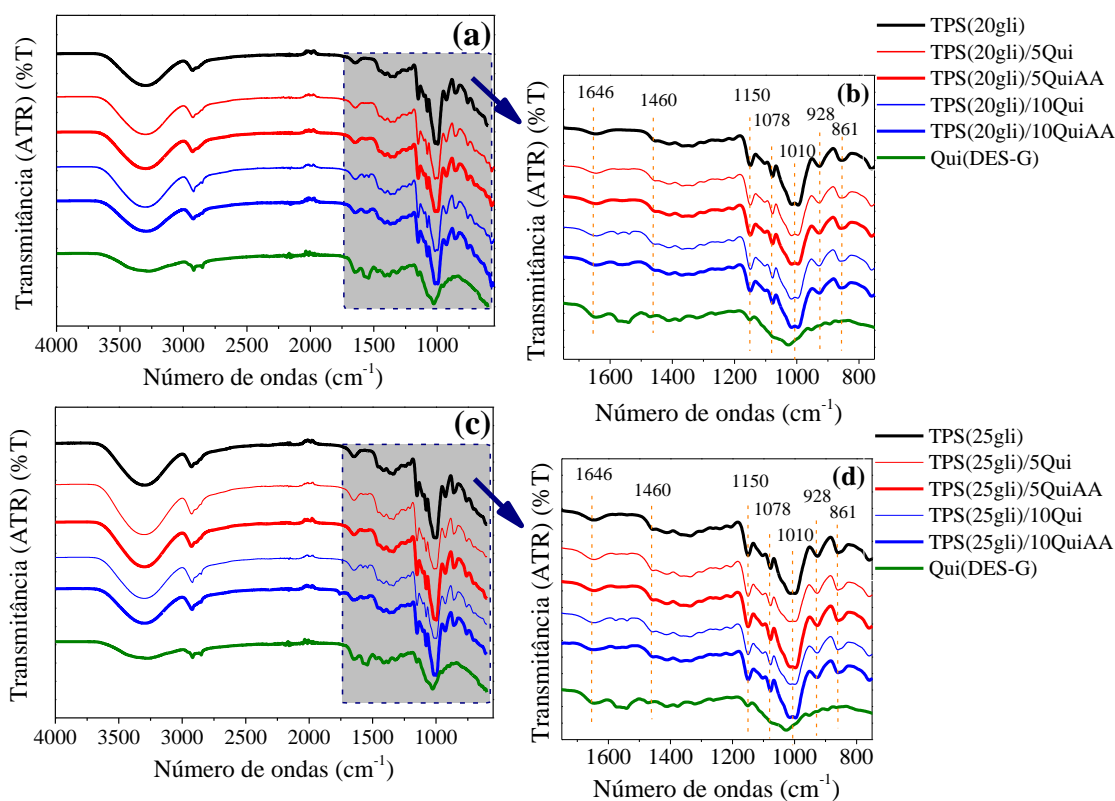


Figura 44 – Espectro de FTIR para os materiais puros e das blendas TPS(20gli)/qui (DES-G): a) espectro completo das amostras e b) ampliação da região selecionada do mesmo espectro e das blendas TPS(25gli)/qui (DES-G): c) espectro completo das amostras e d) ampliação da região selecionada do mesmo espectro.

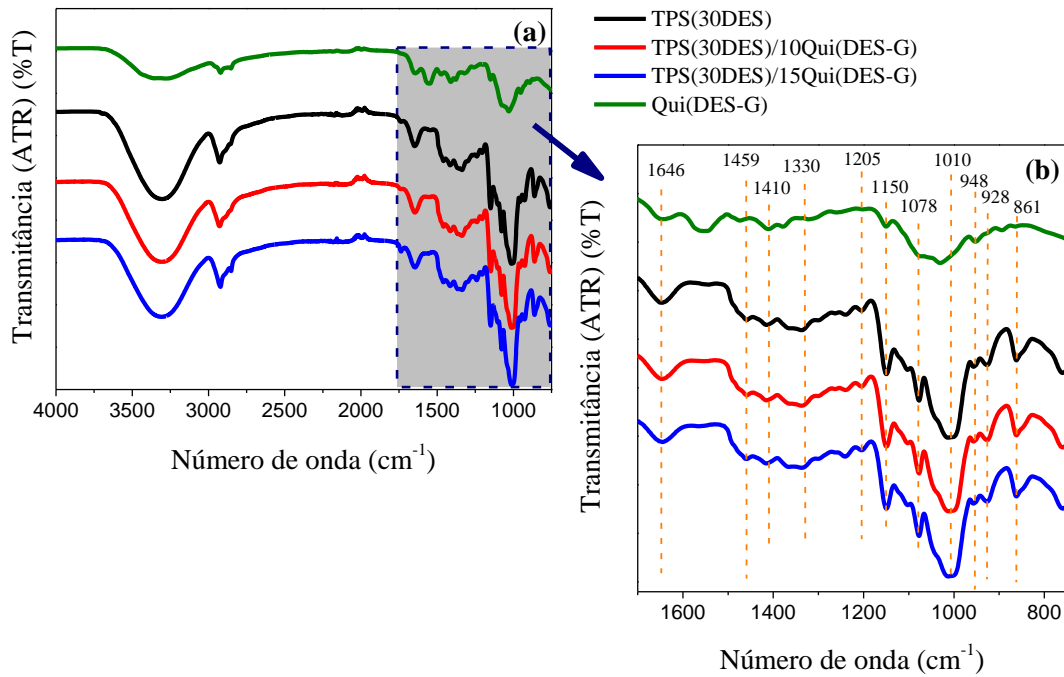


Figura 45 - Espectro de FTIR das blends TPS(30DES)/Qui(DES-G): a) espectro completo das amostras e b) ampliação da região destacada em a.

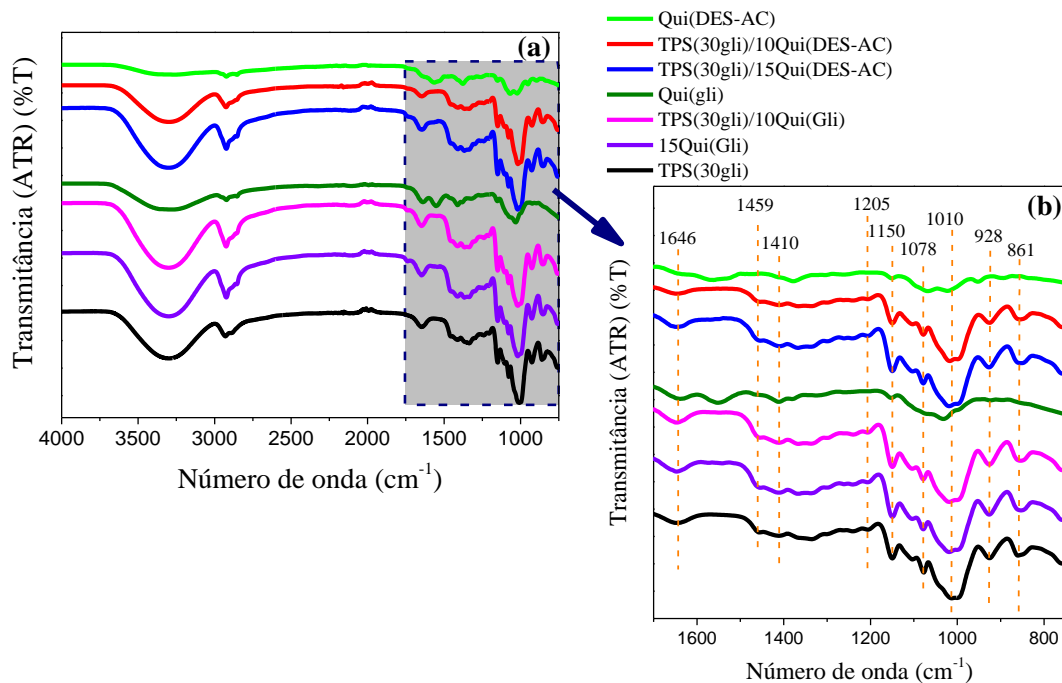


Figura 46 - Espectro de FTIR das blends TPS(30gli)/Qui(DES-AC) e TPS(30gli)/Qui(gli): a) espectro completo das amostras e b) ampliação da região destacada em a.

O espectro de FTIR para as amostras de TPS apresentou sinais comuns para esse material, já discutido no tópico 4.3.3 deste trabalho. Os espectros que representam as blendas TPS/quitosana foram muito semelhantes aos seus respectivos TPS, não apresentando deslocamento no número de onda das bandas características. Devido aos grupos hidroxilas presentes em ambas estruturas dos componentes das blendas esperava-se algum deslocamento no número de ondas nas regiões de 3000 e 1016 cm^{-1} (bandas atribuídas às ligações O-H) indicando possível interação nessa região. Nenhuma alteração no número de ondas foi observada na região da banda em 1016 cm^{-1} . No entanto, as bandas em 3300 cm^{-1} se mostraram largas, de modo que dificultou a investigação nessa região, não deixando claro a existência de algum deslocamento. Um comportamento semelhante foi observado por Mendes e colaboradores (2016) em blendas de amido/quitosana plastificadas com glicerol, com concentração de quitosana entre 5 e 10%, em massa, e foi constatado por eles que as interações entre os componentes não foram suficientes para provocar um deslocamento de bandas devido à pequena concentração de quitosana plastificada na mistura.

6.3.1.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas de TG e DTG apresentadas na Figura 47 e na Figura 48 representam os resultados obtidos pelas amostras com o TPS(20gli e 25gli) e com os TPS(30gli) e TPS(30DES), respectivamente.

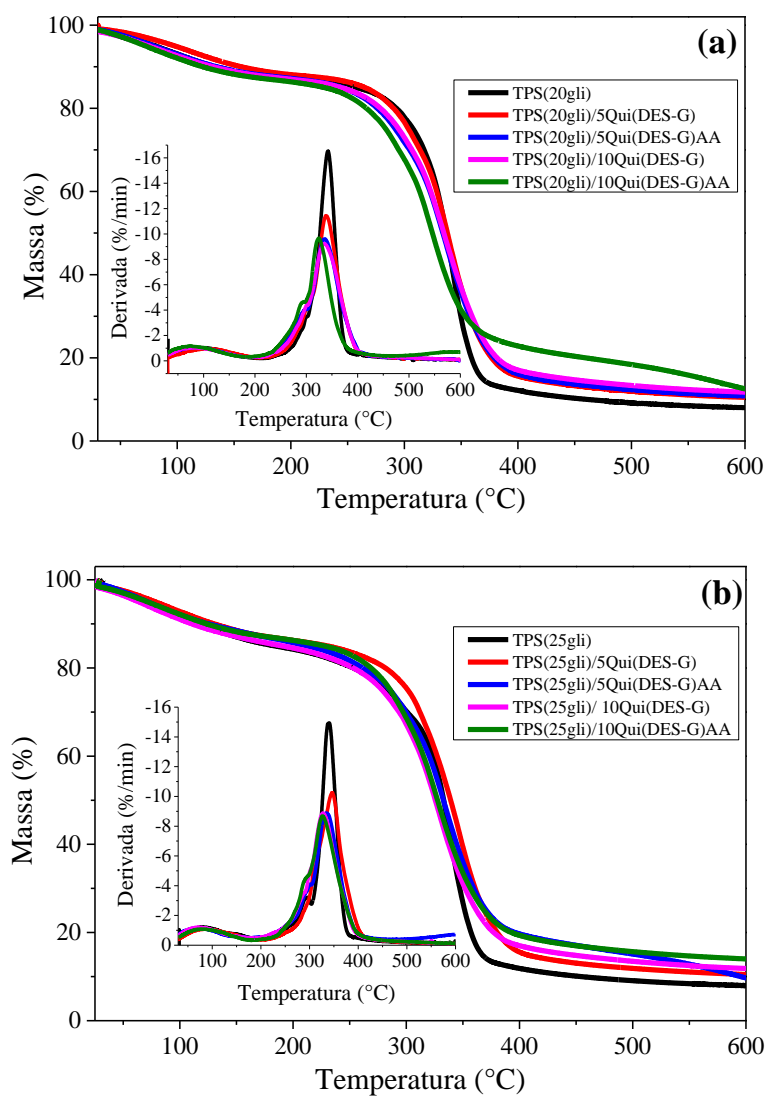


Figura 47 – Curvas de TG e DTG das blendas: a) TPS(25gli)/Qui(DES-G) e b) TPS(25gli)/Qui(DES-G) com e sem ácido acético.

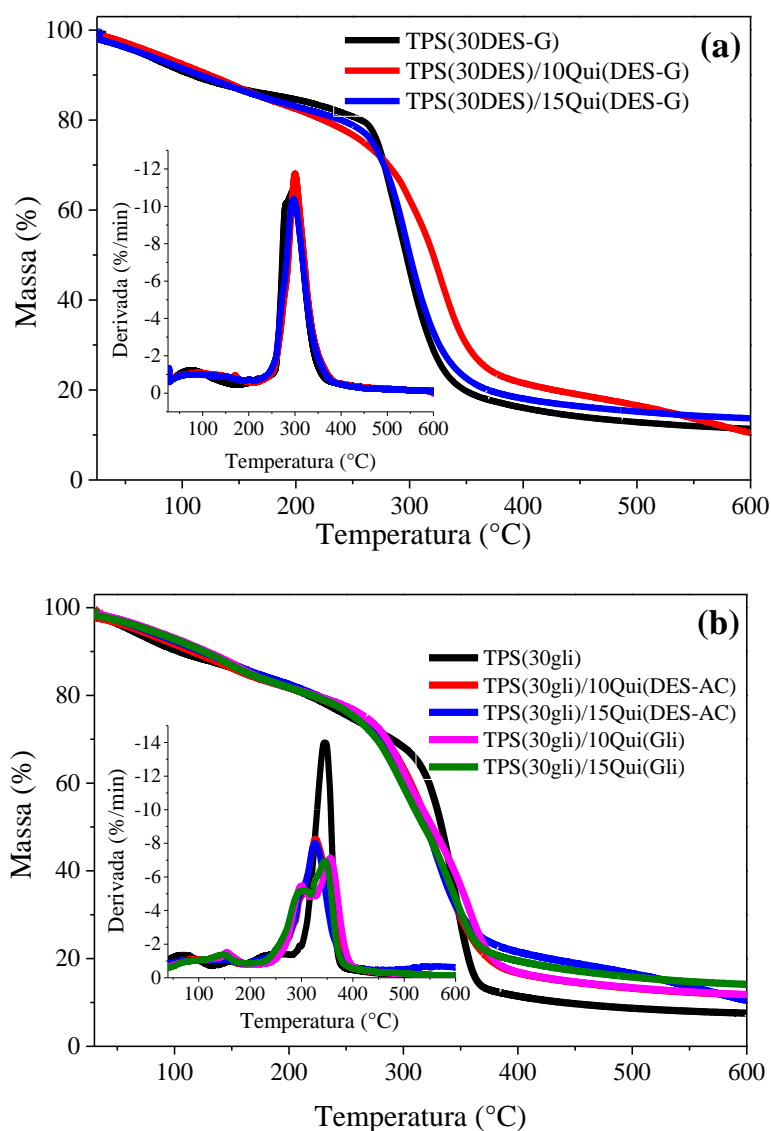


Figura 48 – Curvas de Tg e DTG das blendas: a) TPS(30DES)/Qui(DES-G) e b) TPS(30gli)/Qui(DES-AC) e TPS(30gli)/Qui(gli).

A partir das curvas TG é possível verificar que a estabilidade térmica do TPS foi alterada com o aumento da concentração do glicerol, todas as formulações apresentaram a curva termogravimétrica com apenas um evento, comprovada pela presença de apenas um pico na curva da derivada. As amostras com TPS25gli perdem 10% de massa até temperaturas em torno de 115°C enquanto que as com TPS20gli perdem a mesma quantidade até 130°C e essa mesma perda ocorre em temperaturas mais baixas, até 90°C, quando o teor de plastificante foi de 30%, em massa. Tal perda pode ser atribuída à água presente no amido. Há uma estabilidade na perda de massa até 190°C no TPS25gli e até 200°C no TPS20gli, com máxima taxa de perda em 336°C e em 346°C, respectivamente. No geral, é possível observar que há uma redução da estabilidade térmica ao aumentar o teor de plastificante no amido. Esse resultado já era previsto

uma vez que uma certa estabilidade é observada até temperaturas a cerca de 270 °C, próximo à ebulição do glicerol que ocorre em temperaturas abaixo de 290°C (TOXQUI-TERÁN et al., 2018).

As blendas apresentaram perfis muito próximos aos dos TPS correspondentes, não havendo variações expressivas nas temperaturas ao aumentar a concentração de quitosana e assim como com a adição da solução aquosa de ácido acético. As blendas com o TPS(30DES) apresentaram uma estabilidade térmica superior à das blendas TPS(30gli) conforme foi verificado e discutido anteriormente (Figura 22). O mesmo perfil da curva termogravimétrica para blendas TPS/quitosana foi obtido por Mendes e colaboradores (2016)

6.3.1.5. Análise Térmica-Dinâmico Mecânica (DMTA)

As curvas obtidas pela técnica de DMTA das amostras de TPS(20gli) e TPS(25gli) estão apresentadas na Figura 49 e os dados de $\tan \delta$ e E' estão dispostos na Tabela 8.

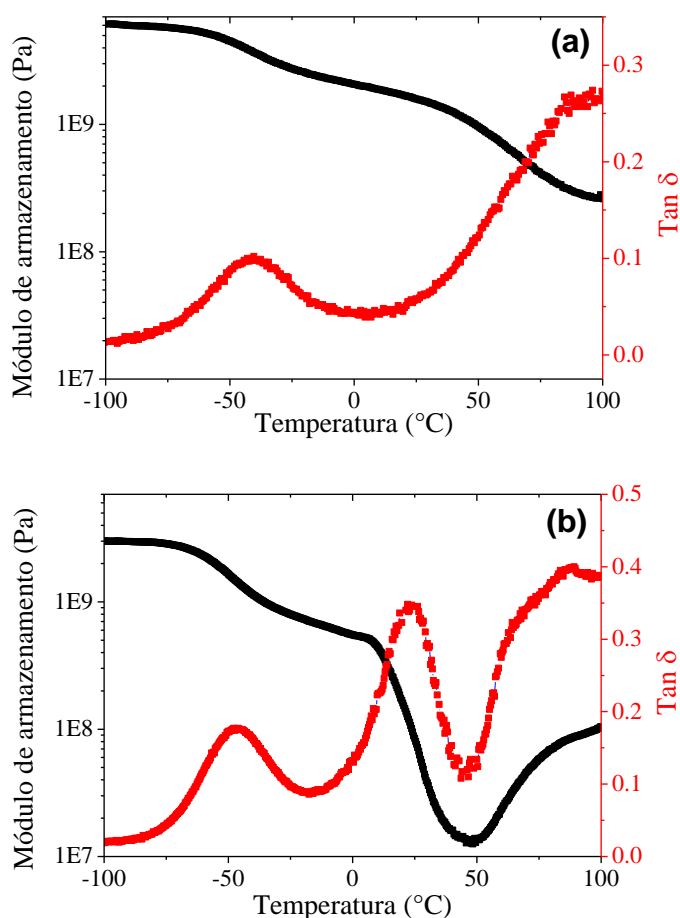


Figura 49 - Curvas da tangente de perda, $\tan \delta$, e módulo de armazenamento, E' , em função da temperatura dos filmes: a) TPS(20gli) e b) TPS(25gli).

Assim como foi verificado nas curvas obtidas pelas amostras de TPS com 30% de plastificante, discutidas previamente duas principais transições, relaxações α e β , foram observadas nas curvas de ambos TPS, também caracterizadas pelos picos na curva de $\tan \delta$ e pelas quedas da curva E' . A relaxação α , que é dada como a principal relaxação do TPS referente à sua T_g . Tomando como sendo o pico da $\tan \delta$ têm-se 85 e 24°C para o TPS(20gli) e TPS(25gli). Tomando como sendo o “onset” do módulo de elasticidade é observado temperaturas próximas de 65 e 10 °C para TPS(20gli) e TPS(25gli), respectivamente. Essa diferença significativa se dá pelo aumento do plastificante que tende a reduzir a temperatura de transição vítrea (AVEROUS; BOQUILLON, 2004). No entanto, observa-se que há uma diferença mínima na temperatura de transição vítrea quando é aumentado mais 5% de plastificante, como foi obtido pelo filme TPS(30gli).

As blendas TPS(25gli)/Qui(DES-G) e TPS(20gli)/Qui(DES-G) foram analisados pela técnica de DMTA e as curvas de $\tan \delta$ e de módulo de perda (E'') estão apresentadas na Figura 50 e os dados dispostos na Tabela 8.

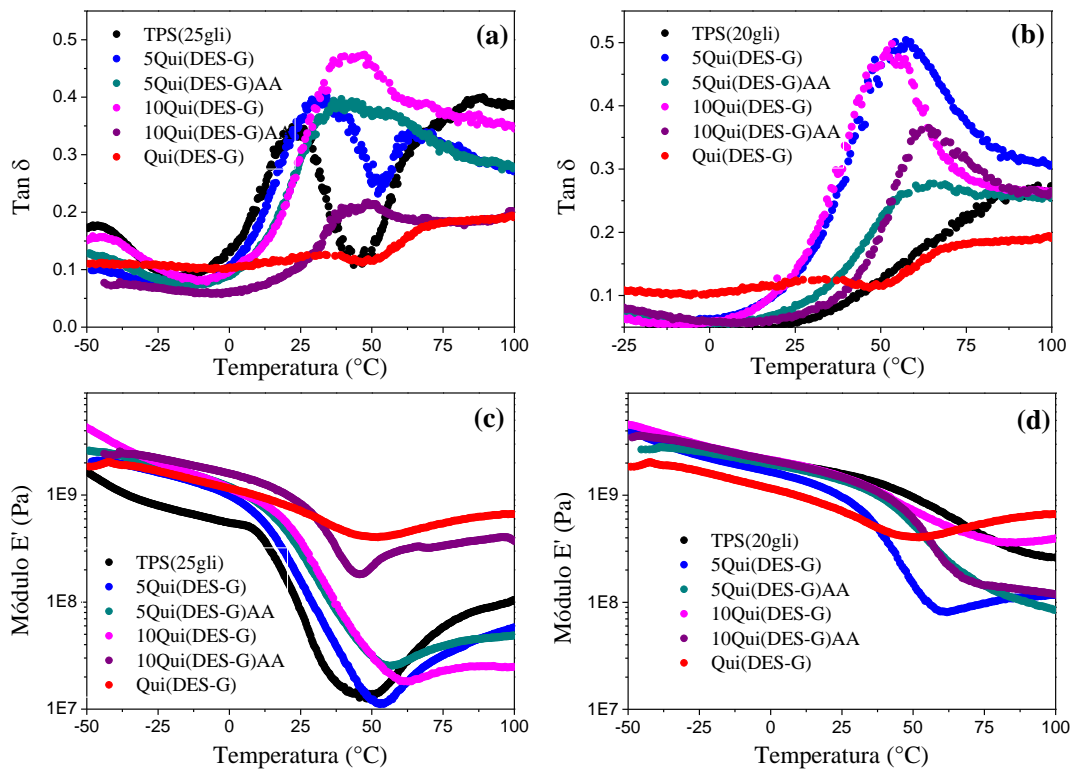


Figura 50 - Curvas da tangente de perda, $\tan \delta$: a) e b) e módulo de armazenamento: c) e d) em função da temperatura dos materiais puros e das blendas TPS(25gli)/qui (DES): a) e c) e das blendas TPS(20gli)/qui (DES): b) e d).

Em todas as blendas foram observadas duas transições similares ao perfil apresentado pelos TPS, que é o componente de maior concentração. No entanto, é verificado deslocamentos na T_g de todas as blendas. Nas blendas formadas com o TPS(20gli), que apresentou T_g próxima de 85 °C, é observado um deslocamento da temperatura de transição vítrea para temperaturas menores, conforme é aumentado a concentração de quitosana, ficando entre as T_g dos componentes puros, o que indica boa interação entre eles. Os módulos E' apresentaram também uma queda em relação ao TPS, um comportamento já esperado.

Nas blendas compostas pelo TPS(25gli), com T_g em torno de 23 °C, também foi observado um deslocamento da T_g . No entanto, nesse caso ocorreu sentido temperaturas mais altas, maiores até que da quitosana/DES-G (28 °C). A mudança de temperatura de relaxamento

para um valor mais alto indica um movimento molecular restrito, nesse caso essa mudança pode ser consequência de interações químicas através da ligação de hidrogênio entre grupos hidroxilas do amido e grupos amino da quitosana, Dang e colaboradores (2015) também observaram aumento da T_g com a incorporação da quitosana.

As curvas de $\tan \delta$ e E' obtidas pelas amostras das blendas TPS(30DES)/Qui(DES-G), TPS(30gli)/Qui(DES-AC) e TPS(30gli)/Qui(gli) estão apresentadas na Figura 51 e os dados dispostos na Tabela 5.

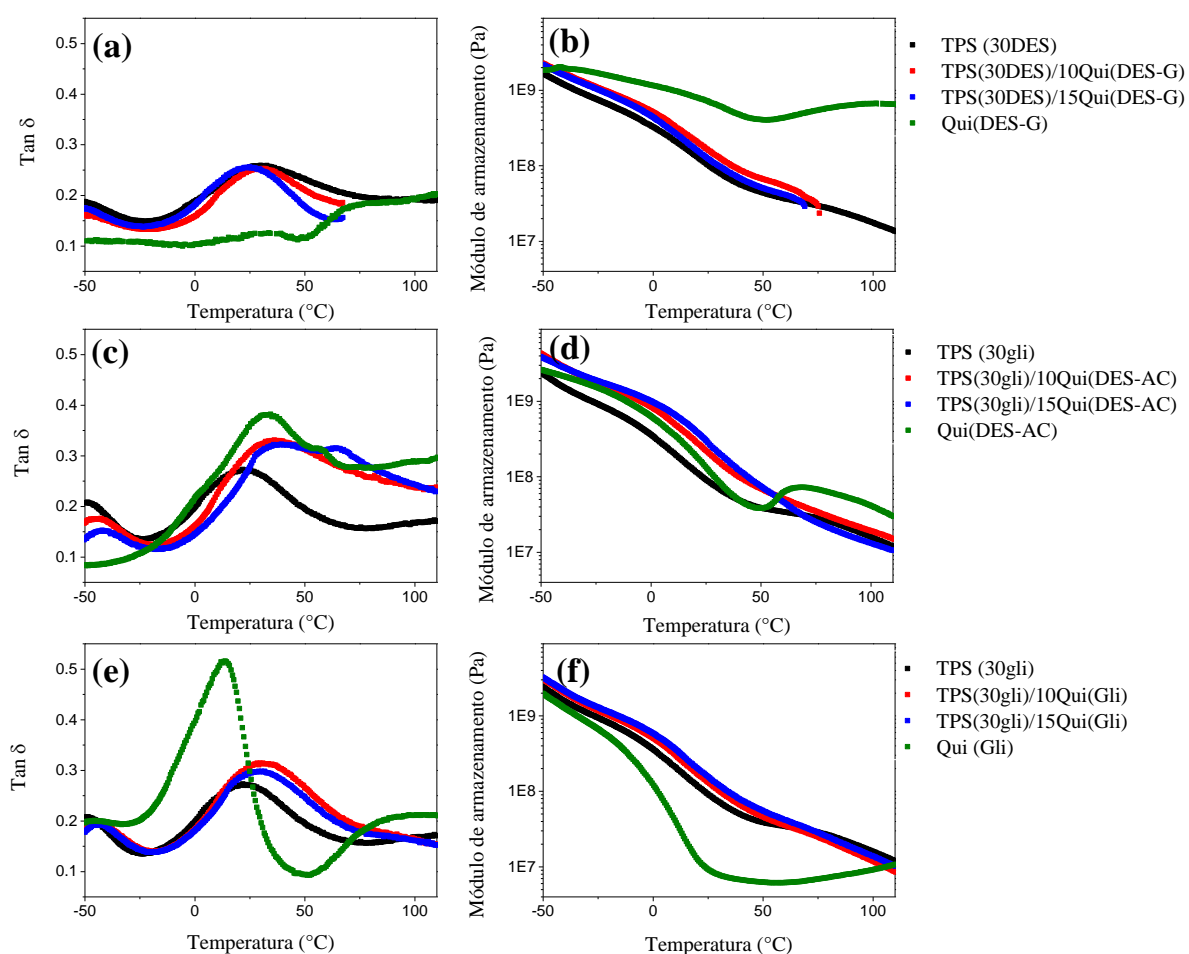


Figura 51 - Curvas da tangente de perda, $\tan \delta$: a) c) e e) e módulo de armazenamento: b), d) e f) em função da temperatura dos materiais puros e das blendas TPS(30DES)/Qui (DES-G): a) e b), das blendas TPS(30gli)/Qui (DES-AC): c) e d) e das blendas TPS(30gli)/Qui(gli).

Assim como foi verificado nas blendas com TPS(20gli) e TPS(25gli) (Figura 50), essas (Figura 51) também apresentaram curvas com perfil similares com suas respectivas formulações de TPS, que é o componente majoritário. As blendas produzidas pelo TPS

(30DES) apresentaram T_g muito próximas, sem alterações muito significativas em torno de 30 °C. Esse resultado está dentro do previsto para esses materiais, tendo em consideração que a T_g encontrada para quitosana plastificada com o DES-G foi em torno de 30 °C também, o que dificulta analisar indícios de miscibilidades das blendas por essa técnica. Assim como a T_g , o módulo de armazenamento na temperatura de 25°C também não apresentou mudanças significativas quando adicionado a quitosana/plastificante no amido.

Nas curvas das blendas com TPS plastificado com glicerol o deslocamento da T_g foi mais nítido e ocorreu para temperaturas mais altas. As blendas com Qui(DES-AC) apresentaram um aumento em torno de 15°C. É válido ressaltar que neste caso as temperaturas de transição vítrea foram muito próximas ao do filme Qui(DES-AC) que foi de 34°C, indicando possíveis interações entre os componentes. Nessas blendas também foi verificado um aumento expressivo no módulo de armazenamento na temperatura de 25°C com a adição da quitosana/plastificante, 10 e 15%, de aproximadamente 138 e 223%, respectivamente. Já nas blendas foi verificado um aumento da T_g ao comparar com o TPS puro, porém esse valor não foi alterado com o aumento do teor do Qui(gli) na blenda. No entanto, módulo de armazenamento apresentou aumento de 52 e 65% com a adição de 10 e 15% do plastificante, respectivamente.

Tabela 8 - Valores de T_g, obtido pela curva de tan δ e de módulo de armazenamento (E'), na temperatura de 25°C obtidos pela técnica de DMTA das blendas TPS/quitosana.

	T _g (tanδ)	E'(MPa)
Qui(DES-G)	28 °C	720
TPS(20gli)	85 °C	1580
5Qui	57 °C	950
5Qui-AA	60 °C	1370
10Qui	52 °C	1470
10Qui-AA	61 °C	1460
TPS(25gli)	24 °C	80
5Qui	32 °C	160
5Qui-AA	39 °C	300
10Qui	43°C	370
10Qui-AA	45°C	830
TPS(30DES)	30°C	102
10Qui(DES-G)	29°C	159
15Qui(DES-G)	27°C	124
TPS(30gli)	22 °C	94
Qui(DES-AC)	44 °C	130
10Qui(DES-AC)	35°C	224
15Qui(DES-AC)	36°C	304
Qui(gli)	13 °C	50
10(gli)	30 °C	143
15(gli)	30 °C	155

6.3.1.6. Ensaio de Tração

Os ensaios mecânicos foram realizados com o intuito de analisar o efeito da quitosana sobre as propriedades mecânicas do TPS. A Figura 52, a Figura 53 e a Figura 54 apresentam gráficos de barra referente às curvas obtidas no ensaio de tração das blendas TPS/quitosana e dos TPS puros, tais como tensão na ruptura, módulo de elasticidade e deformação na ruptura, respectivamente.

Os valores apresentados por essa técnica mostraram que as diferentes concentrações de plastificante incorporado no amido permitiu que as diferentes formulações apresentassem comportamentos distintos. O TPS(20gli) apresentou tensão de ruptura e módulo de elasticidade em torno de 7,5MPa e 710 MPa, respectivamente. Ao aumentar o teor de glicerol (para 25 e 30%) na mistura do TPS observa-se um comportamento comum causado pela ação dos plastificantes, como a perda de rigidez e de tensão de ruptura, ao mesmo tempo que há um ganho significativo na deformação resultando em um material mais dúctil.

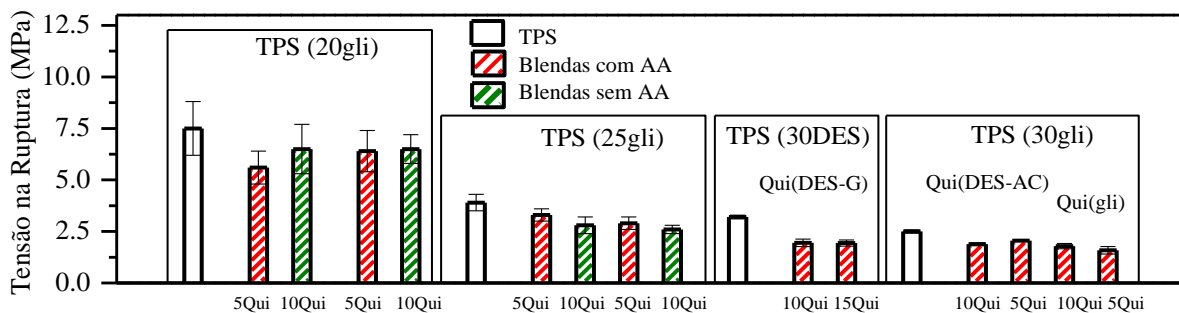


Figura 52 - Gráfico de barras com os valores de tensão na ruptura obtidos pelo ensaio de tração das blendas TPS/quitosana com diferentes composições.

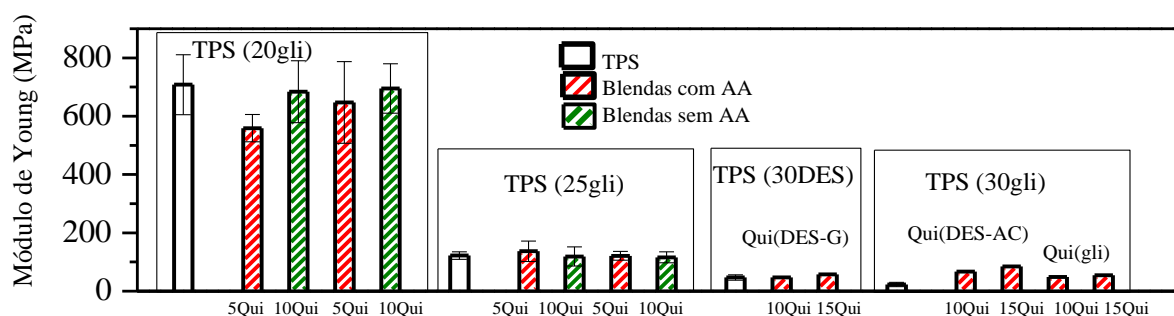


Figura 53 - Gráfico de barras com os valores de módulo de Young obtidos pelo ensaio de tração das blendas TPS/quitosana com diferentes composições

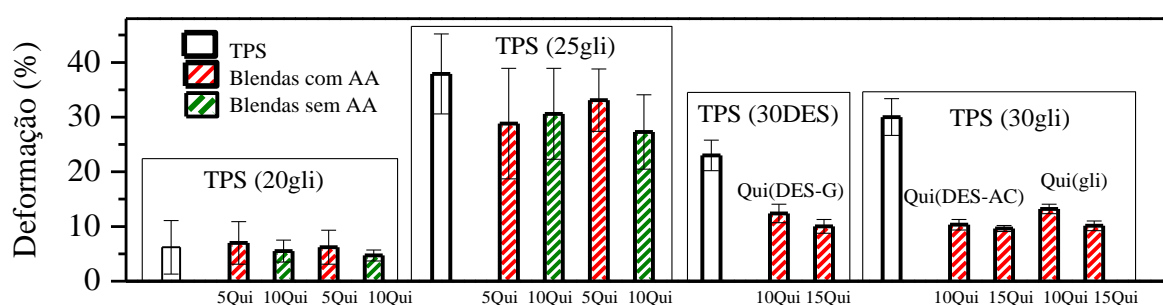


Figura 54 - Gráfico de barras com os valores de deformação na ruptura obtidos pelo ensaio de tração das blendas TPS/quitosana com diferentes composições.

O efeito da adição da mistura quitosana/plastificante nas propriedades mecânicas do amido termoplástico foi investigado e no geral foi observado um comportamento semelhante entre as amostras ao variar o tipo do plastificante da quitosana, como redução da tensão e na deformação de ruptura e ganho no módulo de Young.

No geral, esse comportamento está coerente com alguns aspectos verificados por Lopes e colaboradores (2014) ao desenvolverem filmes biodegradáveis de amido e quitosana. Os autores relataram que ocorreu perda no alongamento na ruptura e ganho no módulo de Young, ambos justificados por um possível aumento na cristalinidade do material com a adição da quitosana. No entanto, o desempenho dos filmes em relação a tensão na ruptura se diverge dos resultados apresentados na Figura 52 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, visto que os autores verificaram um aumento dessa propriedade que foi relacionada as interações entre os grupos amina (NH_2) da quitosana e do grupo hidroxila (OH) do amido promovendo a formação de ligações intermoleculares e melhorando a resistência a tração dos materiais. Alguns autores

reportaram que a incorporação de quitosana no amido até 40% em massa melhora o comportamento mecânico do filme (JIMÉNEZ-REGALADO et al., 2021).

A queda na tensão de ruptura observada na Figura 52, pode ser uma consequência da não homogeneidade dos filmes. Os pequenos aglomerados de quitosana na matriz de amido podem ter agido como concentradores de tensão que, conseqüentemente ocasionaram a ruptura desse material de maneira precipitada.

O módulo de Young é uma medida que está diretamente relacionada com a rigidez do material e é medido através da inclinação da curva tensão-deformação a baixas deformações até 0,2%, na região elástica (CALLISTER JR., 2008). Sendo assim essa propriedade sofre pouca influência de possíveis defeitos da amostra sendo ela a que melhor representa o comportamento mecânico do material.

As blendas apresentaram rigidez semelhantes ao que foi verificado no módulo de armazenamento obtido pela técnica de DMTA (Tabela 8) onde a blenda TPS(30gli)/Qui(DES-AC) foi a que apresentou o ganho mais expressivo no módulo de elasticidade, indicando melhor interação entre os componentes quitosana e amido.

6.3.1.7. Conclusões Parciais

As blendas de amido termoplástico e quitosana plastificada com DES-G, DES-AC e glicerol foram obtidas com sucesso via extrusão. A partir da primeira análise feita a olho nu foi verificado a presença de duas fases nos filmes com a adição da solução de ácido acético, uma rica em amido e outra em quitosana, nas blendas com Qui(DES-AC) também foi observado alguns aglomerados de quitosana, porém mais discretos, e nas demais apenas foi verificado uma coloração mais amarronzada, porém homogênea.

As micrografias de MEV não indicaram duas fases em nenhuma amostra, no entanto foi notada a presença de alguns grânulos de amido nas amostras com menor concentração de plastificante, com 20 e 25%, indicando que a concentração de glicerol não foi suficiente para desestruturar completamente o amido. Nas demais foi observado superfícies de fratura lisas e homogêneas. Já a microscopia ótica evidenciou a presença de aglomerados de quitosana na matriz de amido. Foi verificado que a presença da solução ácida favorece a aglomeração da

quitosana, já que nas blendas sem a adição da solução foi observado aglomerados menores, porém com melhor dispersão.

As análises térmicas indicaram que a estabilidade à perda de massa, se reduz com o aumento na concentração de glicerol, no entanto não foi observado alterações pela adição da quitosana/plastificante, nem pela adição de solução de ácido acético.

Ao analisar os deslocamentos de T_g nas blendas foi observado pequenos deslocamentos. No entanto a pequena diferença na T_g dos componentes puros das blendas dificultou a interpretação desse resultado. No geral, foi observado um ganho nos módulos de armazenamento, um resultado coerente com que o foi observado na análise das propriedades mecânicas indicando que a adição da quitosana alterou a rigidez do TPS.

Os resultados obtidos pelo ensaio de tração mostraram diferentes comportamentos ao mudar a concentração de plastificante. O TPS20gli apresentou maior tensão de ruptura e módulo de elasticidade, ao adicionar 5%p de glicerol observou-se queda da rigidez e na resistência à tração, porém apresentou-se como um material mais dúctil com aumento significativo na deformação. A incorporação de quitosana no TPS, com ou sem ácido acético, não resultou em mudanças significativas nas propriedades mecânicas.

Por fim, os teores de quitosana utilizados na confecção das blendas não alteraram significativamente propriedades como térmicas e mecânicas, mas há indícios de que houveram interações entre os componentes. Da mesma forma, a adição de solução aquosa de ácido acético, não alterou as propriedades, mas foi visivelmente verificada a formação de aglomerados, não indicando benefícios ao sistema.

6. CONCLUSÕES

Foram preparadas blendas de amido termoplástico e quitosana plastificada com diferentes DES e com glicerol, todas obtidas via extrusão. Cinco composições de TPS foram analisadas variando o tipo de plastificante e também algumas concentrações, para o possível desenvolvimento das blendas. Em paralelo cinco filmes de quitosana também foram estudados para investigar e melhor interpretar suas aplicações nas blendas com o amido. As amostras foram caracterizadas por microscopias (MEV e ótica), análises térmicas (DMTA e TGA), FTIR e ensaios mecânicos de tração.

No processo de desenvolvimento das diferentes composições de TPS, primeiramente quando analisado a eficiência da composição eutética da mistura ChCl/glicerol (1:1, 1:2 e 0:1) na plastificação do amido, observou-se que a amostra apenas com glicerol apresentou melhor eficiência na plastificação, que foi evidenciado pela menor T_g . No entanto, em todas as amostras foi observada a completa desestruturação dos grânulos. Ao aumentar o teor de cloreto de colina, observou-se ganho nas propriedades mecânicas como tensão na ruptura e módulo. Esse resultado indicou que há uma relação entre o desempenho mecânico do TPS com o teor de cloreto de colina e não com a composição eutética da mistura ChCl/glicerol.

Ao variar o teor de glicerol na preparação do TPS, foi verificado comportamentos divergentes, como por exemplo uma redução de 64°C na T_g ao aumentar o teor variar o teor de glicerol de 20 para 30%, em massa, além da melhoria no processamento do amido visto que concentrações menores de glicerol não foram suficientes para destruir por completo a estrutura cristalina dos grânulos de amido. O módulo de Young também variou bastante de acordo com a formulação utilizada, ficando em ordem crescente de rigidez: TPS (30gli) < TPS (30DES) < TPS (25gli) < TPS (20gli).

No desenvolvimento de filmes de quitosana foi avaliado a eficiência da utilização do DES como plastificante desse polímero utilizando o método de termocompressão. Para avaliar a ação dos DES, filmes apenas com a adição de ácido acético e também com glicerol foram preparados para fins de comparação. Todos as composições formaram filmes, no entanto a composição sem a adição de plastificantes (DES ou glicerol) apresentou alta fragilidade, ficando evidente a necessidade da adição do plastificante. Ao analisar o glicerol como plastificante foi verificado uma T_g bem mais baixa, no entanto com baixa ductilidade e rigidez.

Os filmes plastificados com DES, apresentaram melhor efeito na quitosana mas a presença do DES-AC resultou no filme com a superfície mais lisa e homogênea e o que mais se assemelhou com os filmes obtidos pelo método tradicional de solução, porém com um ganho no alongamento na ruptura indicando o efeito da plastificação.

O processo de preparação das blendas foi eficiente para obtenção de filmes e diferentes comportamentos foram verificados ao variar as composições. As blendas com o TPS com menor concentração de plastificante, 20 e 25%p, não apresentaram mudanças expressivas ao adicionar a quitosana. No entanto, foi verificado que a presença do ácido acético favorece a formação de aglomerados de quitosana na base de amido, atrapalhando sua dispersão.

As blendas com 30%p de plastificante apresentaram filmes com boa dispersão, entre elas a blenda com DES-AC apresentou alguns aglomerados, no entanto em quantidades inferiores que quando adicionado ácido acético. Foi verificado ganho na rigidez com o aumento no teor de quitosana, observado tanto pelo módulo de armazenamento quanto no módulo de Young. A blenda com o DES-AC foi a que apresentou maior ganho módulo.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOTT, A. P. et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical Communications*, n. 1, p. 70–71, 19 dez. 2003. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b210714g>>.

ABBOTT, A. P. et al. Deep Eutectic Solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n. 29, p. 9142–9147, 2004.

ABBOTT, A. P. et al. Eutectic-Based Ionic Liquids with Metal-Containing Anions and Cations. *Chemistry - A European Journal*, v. 13, n. 22, p. 6495–6501, 27 jul. 2007. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.200601738>>.

ABBOTT, A. P. et al. Glycol based plasticisers for salt modified starch. *RSC Advances*, v. 4, n. 76, p. 40421–40427, 2014.

ALHANISH, A.; ABU GHALIA, M. Developments of biobased plasticizers for compostable polymers in the green packaging applications: A review. *Biotechnology Progress*, v. 37, n. 6, p. 1–17, 2021.

ALMEIDA, C. M. R. et al. The role of choline chloride-based deep eutectic solvent and curcumin on chitosan films properties. *Food Hydrocolloids*, v. 81, p. 456–466, ago. 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0268005X18303230>>.

ARANTES, M. K. et al. Influence of the drying route on the depolymerization and properties of chitosan. *Polymer Engineering & Science*, v. 55, n. 9, p. 1969–1976, set. 2015. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.24038>>.

ASHOGBON, A. O.; AKINTAYO, E. T. Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanical sources: A review. *Starch - Stärke*, v. 66, n. 1–2, p. 41–57, jan. 2014. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/star.201300106>>.

AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers*, v. 56, n. 2, p. 111–122, jun. 2004. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/bbb.135>>.

BARRETO LUNA, C. B. et al. Desenvolvimento de Blendas Poliméricas visando a Tenacificação dos Polímeros: Uma revisão. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 36, n. 1, p. 67, 2015. Disponível em: <<http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/semexatas/article/view/19281>>.

BENVENUTTI, L.; ZIELINSKI, A. A. F.; FERREIRA, S. R. S. Which is the best food emerging solvent: IL, DES or NADES? *Trends in Food Science & Technology*, v. 90, n. January, p. 133–146, ago. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.06.003>>.

BRITTI BACALHAU, J.; MUMIC CUNHA, T.; AFONSO, C. R. M. Effect of Ni content on the Hardenability of a Bainitic Steel for Processing of Plastics. n. December, 2018.

CALLISTER JR., W. D. *Ciencia e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução*, 2008. .

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. *Artliber*, p. 445, 2004.

CARONI, J. G. et al. Chitosan-based glycerol-plasticized membranes: bactericidal and fibroblast cellular growth properties. *Polymer Bulletin*, v. 78, n. 8, p. 4297–4312, 3 ago. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00289-020-03310-4>>.

CARVALHO, A. J. F. Starch: Major Sources, Properties and Applications as Thermoplastic Materials. In: *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier, 2008. p. 321–342.

CHOI, Y. H. et al. Are Natural Deep Eutectic Solvents the Missing Link in Understanding Cellular Metabolism and Physiology. *Plant Physiology*, v. 156, n. 4, p. 1701–1705, 5 ago. 2011. Disponível em: <<https://academic.oup.com/plphys/article/156/4/1701/6108881>>.

CHRZANOWSKA, E. et al. Development and Characterization of Polyamide-Supported Chitosan Nanocomposite Membranes for Hydrophilic Pervaporation. *Polymers*, v. 10, n. 8, p. 868, 4 ago. 2018. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2073-4360/10/8/868>>.

CORNEJO-RAMÍREZ, Y. I. et al. The structural characteristics of starches and their functional properties. *CyTA - Journal of Food*, v. 16, n. 1, p. 1003–1017, 24 jan. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/19476337.2018.1518343>>.

DANG, K. M.; YOKSAN, R. Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan. *Carbohydrate Polymers*, v. 115, p. 575–581, jan. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.09.005>>.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. da. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. *Ciência Rural*, v. 39, n. 3, p. 945–954, 2009.

DENYER, K. a. y. et al. The control of amylose synthesis. *Journal of Plant Physiology*, v. 158, n. 4, p. 479–487, jan. 2001. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0176161704700590>>.

DONG, Y. et al. Studies on glass transition temperature of chitosan with four techniques. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 93, n. 4, p. 1553–1558, 15 ago. 2004. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.20630>>.

DURAND, E.; LECOMTE, J.; VILLENEUVE, P. From green chemistry to nature: The versatile role of low transition temperature mixtures. *Biochimie*, v. 120, p. 119–123, jan. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biochi.2015.09.019>>.

EL ACHKAR, T.; GREIGE-GERGES, H.; FOURMENTIN, S. Basics and properties of deep eutectic solvents: a review. *Environmental Chemistry Letters*, v. 19, n. 4, p. 3397–3408, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10311-021-01225-8>>.

EPURE, V. et al. Structure and properties of glycerol-plasticized chitosan obtained by mechanical kneading. *Carbohydrate Polymers*, v. 83, n. 2, p. 947–952, jan. 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.09.003>>.

ESPINO, M. et al. Natural designer solvents for greening analytical chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 76, p. 126–136, fev. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2015.11.006>>.

FALUA, K. J. et al. Valorization of Starch to Biobased Materials: A Review. *Polymers*, v. 14, n. 11, p. 2215, 30 maio 2022. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4360/14/11/2215>>.

FERNÁNDEZ-SAIZ, P.; LAGARON, J. M. Chitosan for Film and Coating Applications. In: *Biopolymers - New Materials for Sustainable Films and Coatings*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2011. p. 87–105.

FRANCISCO, M.; VAN DEN BRUINHORST, A.; KROON, M. C. New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): Screening as solvents for lignocellulosic biomass processing. *Green Chemistry*, v. 14, n. 8, p. 2153–2157, 2012.

FRANCISCO, M.; VAN DEN BRUINHORST, A.; KROON, M. C. Low-transition-

temperature mixtures (LTTMs): A new generation of designer solvents. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 52, n. 11, p. 3074–3085, 2013.

GALDEANO, M. C. et al. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. *Materials Science and Engineering: C*, v. 29, n. 2, p. 532–538, mar. 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2008.09.034>>.

GALVIS-SÁNCHEZ, A. C. et al. Thermo-compression molding of chitosan with a deep eutectic mixture for biofilms development. *Green Chemistry*, v. 18, n. 6, p. 1571–1580, 2016. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5GC02231B>>.

GALVIS-SÁNCHEZ, A. C. et al. Natural deep eutectic solvents as green plasticizers for chitosan thermoplastic production with controlled/desired mechanical and barrier properties. *Food Hydrocolloids*, v. 82, p. 478–489, set. 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0268005X18301206>>.

GAMJSJÄGER, H. et al. Glossary of terms related to solubility (IUPAC Recommendations 2008). *Pure and Applied Chemistry*, v. 80, n. 2, p. 233–276, 1 jan. 2008. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/pac200880020233/html>>.

GILES, H. F.; WAGNER, J. R.; MOUNT, E. M. *Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook: Second Edition*. PDL, 2005. v.2, p.13-34

GODWIN, A. D. Plasticizers. In: *Applied Plastics Engineering Handbook*. 2017. p. 533-553

GOY, R. C.; BRITTO, D. de; ASSIS, O. B. G. A review of the antimicrobial activity of chitosan. *Polímeros*, v. 19, n. 3, p. 241–247, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282009000300013&lng=en&tlng=en>.

JAKUBOWSKA, E. et al. The role of a deep eutectic solvent in changes of physicochemical and antioxidative properties of chitosan-based films. *Carbohydrate Polymers*, v. 255, n. July 2020, p. 117527, mar. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117527>>.

JIMÉNEZ-REGALADO, E. J. et al. Preparation and Physicochemical Properties of Modified Corn Starch–Chitosan Biodegradable Films. *Polymers*, v. 13, n. 24, p. 4431, 17 dez. 2021. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4360/13/24/4431>>.

KALOGERAS, I. M. *Glass-Transition Phenomena in Polymer Blends*. Avraam I. Isayev, 2016. p. 1-135.

KALOGERAS, I. M.; BROSTOW, W. Glass Transition Temperatures In Binary Polymer Blends. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer physics*, v. 47, p. 1390–1398, 2008. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/cond-mat/0406218>>.

KOZMA, M.; ACHARYA, B.; BISSESSUR, R. Chitin, Chitosan, and Nanochitin: Extraction, Synthesis, and Applications. *Polymers*, v. 14, n. 19, p. 3989, 23 set. 2022. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4360/14/19/3989>>.

LAYCOCK, B. G.; HALLEY, P. J. Starch Applications: State of Market and New Trends. In: *Starch Polymers*. Elsevier, 2014. p. 381–419.

LEROY, E. et al. Deep eutectic solvents as functional additives for starch based plastics. *Green Chemistry*, v. 14, n. 11, p. 3063, 2012. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c2gc36107h>>.

LIU, Y.; TIAN, F.; HU, K. A. Synthesis and characterization of a brush-like copolymer of polylactide grafted onto chitosan. *Carbohydrate Research*, v. 339, n. 4, p. 845–851, mar. 2004. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008621503004683>>.

LONGO JR., L.; CRAVEIRO, M. Deep Eutectic Solvents as Unconventional Media for Multicomponent Reactions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 29, n. 10, p. 1999–2025, 2018. Disponível em: <http://jbcs.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=5370&nomeArquivo=2018-0219RV.pdf>.

LOPEZ, O. et al. Thermo-compression of biodegradable thermoplastic corn starch films containing chitin and chitosan. *LWT - Food Science and Technology*, v. 57, n. 1, p. 106–115, jun. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2014.01.024>>.

LUPATINI, K. N. et al. Development of Chitosan Membranes as a Potential PEMFC Electrolyte. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 26, n. 7, p. 2964–2972, 25 jul. 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10924-017-1146-7>>.

MA, X. et al. Structural characterization and properties of polyols plasticized chitosan films. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 135, p. 240–245, ago. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.158>>.

MALI, S. et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers*, v. 60, n. 3, p. 283–289, maio 2005. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861705000214>>.

MANRICH, S. Extrusão - processo de homogeneização e plastificação com auxílio de rosca única (monorroscas). In: *Processamento de Termoplásticos*. Artiliber, 2013. p. 121-198.

MARCUS, Y. *Deep Eutectic Solvents*. Cham: Springer International Publishing, 2019.

MARTÍNEZ-CAMACHO, A. P. et al. Chitosan composite films: Thermal, structural, mechanical and antifungal properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 82, n. 2, p. 305–315, 2010.

MARTINS, M. A. R.; PINHO, S. P.; COUTINHO, J. A. P. Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures. *Journal of Solution Chemistry*, v. 48, n. 7, p. 962–982, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10953-018-0793-1>>.

MATET, M. et al. Innovative thermoplastic chitosan obtained by thermo-mechanical mixing with polyol plasticizers. *Carbohydrate Polymers*, v. 95, n. 1, p. 241–251, jun. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.052>>.

MENDES, J. F. et al. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. *Carbohydrate Polymers*, v. 137, p. 452–458, fev. 2016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861715010735>>.

MOHAMMADI NAFCHI, A. et al. Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. *Starch - Stärke*, v. 65, n. 1–2, p. 61–72, jan. 2013. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/star.201200201>>.

MONTILLA-BUITRAGO, C. E. et al. Effect of Plasticizers on Properties, Retrogradation, and Processing of Extrusion-Obtained Thermoplastic Starch: A Review. *Starch - Stärke*, v. 73, n. 9–10, p. 2100060, 16 set. 2021. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/star.202100060>>.

MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydrate Polymers*, v. 72, n. 1, p. 82–87, 2008.

MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 135, n. 24, p. 45726, 20 jun. 2018. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.46279>>.

MUXIKA, A. et al. Chitosan as a bioactive polymer: Processing, properties and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 105, p. 1358–1368, dez. 2017.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.087>>.

OLATUNJI, O.; OLSSON, R. Processing and Characterization of Natural Polymers. In: *Natural Polymers: Industry Techniques and Applications*. Springer, 2016. p. 19–61.

PAIVA, A. et al. Natural deep eutectic solvents - Solvents for the 21st century. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 2, n. 5, p. 1063–1071, 2014.

PAUL, D. R. Background and Perspective. In: *Polymer Blends*. 1ª Ed. ed. Austin: Elsevier, 1978. 1,p. 1–14.

PÉREZ, S.; BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. *Starch - Stärke*, v. 62, n. 8, p. 389–420, 5 jul. 2010. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/star.201000013>>.

PŁOTKA-WASYLKA, J. et al. Deep eutectic solvents vs ionic liquids: Similarities and differences. *Microchemical Journal*, v. 159, n. September, 2020.

PONTES, B. R. B. *Preparação e Caracterização de Termoplásticos a partir de Amido de Arroz*. 2004. 2004.

RABELLO, M. Plastificantes. In: LTDA., A. E. (Ed.). *Aditivação de polímeros*. Artiliber, 2000. p. 242.

RAMESH, S.; SHANTI, R.; MORRIS, E. Studies on the plasticization efficiency of deep eutectic solvent in suppressing the crystallinity of corn starch based polymer electrolytes. *Carbohydrate Polymers*, v. 87, n. 1, p. 701–706, jan. 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.047>>.

RAUWENDAAL, C. Extrusion. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons. p. 497–558.

RAVI KUMAR, M. N. . A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*, v. 46, n. 1, p. 1–27, nov. 2000. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381514800000389>>.

REINECKE, H.; NAVARRO, R.; PÉREZ, M. Plasticizer. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 1 Oliver's Yard, 55 City Road, London EC1Y 1SP United Kingdom: SAGE Publications Ltd, 2011. p. 27.

REN, L. et al. Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/chitosan films. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 105, p. 1636–1643, dez. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.008>>.

RIVADENEIRA-VELASCO, K. E. et al. Green Nanocomposites Based on Thermoplastic Starch: A Review. *Polymers*, v. 13, n. 19, p. 3227, 23 set. 2021. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4360/13/19/3227>>.

ROBESON, L. M. Fundamentals of Polymer Blends. In: INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (Ed.). *Polymer Blends: A comprehensive Review*. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. p. 12–23.

ROTTA, J. et al. Parameters of color, transparency, water solubility, wettability and surface free energy of chitosan/hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) films plasticized with sorbitol. *Materials Science and Engineering C*, v. 29, n. 2, p. 619–623, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2008.10.032>>.

SANTOS, C. G. et al. Uso de blendas poliméricas em nano e microencapsulação. *Disciplinarum Scientia. Série: Naturais e Tecnológicas, Santa Maria*, v. 16, n. 2, p. 311–323, 2015. Disponível em: <http://sites.unifra.br/Portals/36/tecnologicas/2015-2/16_06_USO_DE_BLENDAS_POLIMERICAS.pdf>.

SANTOS, C. S. et al. Synthesis of long-chain polyols from the Claisen condensation of γ -valerolactone. *Green Chemistry*, v. 21, n. 23, p. 6441–6450, 2019.

SEKHARAN, T. R. et al. Deep Eutectic Solvents as an Alternate to Other Harmful Solvents. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, v. 12, n. 1, p. 847–860, 26 abr. 2021. Disponível em: <<https://biointerfaceresearch.com/wp-content/uploads/2021/04/20695837121.847860.pdf>>.

SEUNG, D. Amylose in starch: towards an understanding of biosynthesis, structure and function. *New Phytologist*, v. 228, n. 5, p. 1490–1504, 9 dez. 2020. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/nph.16858>>.

SEYNI, F. I.; GRADY, B. P. Janus particles as immiscible polymer blend compatibilizers: a review. *Colloid and Polymer Science*, v. 299, n. 4, p. 585–593, 1 abr. 2021. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s00396-021-04820-x>>.

SILVA, D. F. da et al. BLENDDAS POLIMÉRICAS : CONCEITOS , OBTENÇÃO E. p. 58–

77, 2016.

SMIRNOV, M. A. et al. Self-healing films based on chitosan containing citric acid/choline chloride deep eutectic solvent. *Polymer Testing*, v. 97, p. 107156, maio 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2021.107156>>.

SMITH, E. L.; ABBOTT, A. P.; RYDER, K. S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, v. 114, n. 21, p. 11060–11082, 12 nov. 2014. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr300162p>>.

SOKOLOVA, M. P. et al. Plasticizing of chitosan films with deep eutectic mixture of malonic acid and choline chloride. *Carbohydrate Polymers*, v. 197, n. June, p. 548–557, out. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.037>>.

SUBRAMANIAN, M. N. Polymer Blends. In: *Polymer Blends and Composites: Chemistry and Technology*. LCC, 2017. p. 169–211.

SUBRAMANIAN, M. N. Processing Technology. In: *Polymer Blends and Composites: Chemistry and Technology*. LCC, 2017. p. 251–287.

TAKO, M. et al. The Principles of Starch Gelatinization and Retrogradation. *Food and Nutrition Sciences*, v. 05, n. 03, p. 280–291, 2014.

TALJA, R. A. et al. Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. *Carbohydrate Polymers*, v. 67, n. 3, p. 288–295, fev. 2007. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861706002608>>.

TANG, B.; ZHANG, H.; ROW, K. H. Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples. *Journal of Separation Science*, v. 38, n. 6, p. 1053–1064, mar. 2015. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jssc.201401347>>.

TEIXEIRA, E. M. et al. The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 69, n. 4, p. 619–624, jul. 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861707000884>>.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch—composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*, v. 39, n. 2, p. 151–165, mar. 2004. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0733521003001139>>.

TETLOW, I. J.; BERTOFT, E. A review of starch biosynthesis in relation to the building block-backbone model. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 21, n. 19, p. 1–37, 2020.

THOMPSON, D. . On the non-random nature of amylopectin branching. *Carbohydrate Polymers*, v. 43, n. 3, p. 223–239, nov. 2000. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861700001508>>.

TOXQUI-TERÁN, A. et al. Thermal study of polyols for the technological application as plasticizers in food industry. *Polymers*, v. 10, n. 5, p. 1–13, 2018.

TSIGOS, I. et al. Chitin deacetylases: new, versatile tools in biotechnology. *Trends in Biotechnology*, v. 18, n. 7, p. 305–312, jul. 2000. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167779900014621>>.

UTRACKI, L. A.; WILKIE, C. A. *Polymer blends handbook*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014.

VALDES, S. S.; VALLE, L. F. R.; MANERO, O. Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing. In: GUERRA; ENRIQUE SALDIVAR; LIMA, E. V. (Ed.). *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. John Wiley & Sons, 2013. p. 505–517.

VAN OSCH, D. J. G. P. et al. Ionic liquids and deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass fractionation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 19, n. 4, p. 2636–2665, 2013. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6CP07499E>>.

VEIGA-SANTOS, P. et al. Sucrose and inverted sugar as plasticizer. Effect on cassava starch–gelatin film mechanical properties, hydrophilicity and water activity. *Food Chemistry*, v. 103, n. 2, p. 255–262, jan. 2007. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814606006352>>.

VIEIRA, M. G. A. et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal*, v. 47, n. 3, p. 254–263, mar. 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011>>.

VLACHOPOULOS, J.; STRUTT, D. Polymer Processing: an Overview. *Materials Science and Technology*, v. 19, n. 6, p. 1161–1169, 2003.

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

<<http://doi.wiley.com/10.1111/1541-4337.12143>>.

XU, Y. X. et al. Chitosan–starch composite film: preparation and characterization. *Industrial Crops and Products*, v. 21, n. 2, p. 185–192, mar. 2005. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669004000482>>.

YU, J. et al. Chitosan films plasticized with choline-based deep eutectic solvents: UV shielding, antioxidant, and antibacterial properties. *Food Hydrocolloids*, v. 135, n. April 2022, p. 108196, fev. 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.108196>>.

YU, X. et al. Research progress of starch-based biodegradable materials: a review. *Journal of Materials Science*, v. 56, n. 19, p. 11187–11208, 5 jul. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10853-021-06063-1>>.

ZAINAL-ABIDIN, M. H. et al. New horizons in the extraction of bioactive compounds using deep eutectic solvents: A review. *Analytica Chimica Acta*, v. 979, p. 1–23, ago. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2017.05.012>>.

ZDANOWICZ, M. et al. Sugar alcohol-based deep eutectic solvents as potato starch plasticizers. *Polymers*, v. 11, n. 9, 2019.

ZDANOWICZ, M. Starch treatment with deep eutectic solvents, ionic liquids and glycerol. A comparative study. *Carbohydrate Polymers*, v. 229, n. August 2019, p. 115574, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115574>>.

ZDANOWICZ, M. Deep eutectic solvents based on urea, polyols and sugars for starch treatment. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 176, p. 387–393, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.039>>.

ZDANOWICZ, M.; JOHANSSON, C. Impact of additives on mechanical and barrier properties of starch-based films plasticized with deep eutectic solvents. *Starch - Stärke*, v. 69, n. 11–12, p. 1700030, nov. 2017. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/star.201700030>>.

ZHANG, W. et al. Sustainable chitosan films containing a betaine-based deep eutectic solvent and lignin: Physicochemical, antioxidant, and antimicrobial properties. *Food Hydrocolloids*, v. 129, n. December 2021, p. 107656, ago. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107656>>.

ZHANG, Y. et al. Preparation, Structure and Properties of Acid Aqueous Solution Plasticized Thermoplastic Chitosan. *Polymers*, v. 11, n. 5, p. 818, 7 maio 2019. Disponível em:

<<https://www.mdpi.com/2073-4360/11/5/818>>.

ZHANG, Y.; REMPEL, C.; LIU, Q. Thermoplastic Starch Processing and Characteristics—A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 54, n. 10, p. 1353–1370, 24 jan. 2014. Disponível em:

<<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408398.2011.636156>>.

ZHANG, Y.; REMPEL, C.; MCLAREN, D. Thermoplastic Starch. In: *Innovations in Food Packaging*. Elsevier, 2014. p. 391–412.

ZHU, F. Relationships between amylopectin internal molecular structure and physicochemical properties of starch. *Trends in Food Science & Technology*, v. 78, n. June, p. 234–242, ago. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.05.024>>.

ZOU, W. et al. Effects of amylose/amylopectin ratio on starch-based superabsorbent polymers. *Carbohydrate Polymers*, v. 87, n. 2, p. 1583–1588, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.09.060>>.

APÊNDICE A – Foto do rótulo com as informações comerciais da quitosana



APÊNDICE B – Foto da extrusora mono-rosca do Laboratório de Polímeros Renováveis (Departamento de Engenharia de Materiais).

