



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
FACULDADE DE FARMÁCIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS

DENISE AGOSTINA GRIMAUT

**EFEITO DA MISTURA DE AMIDO MODIFICADO
(RETICULADO) NAS PROPRIEDADES DO PBAT
POLI(BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO), APÓS
LONGO PERÍODO DE ARMAZENAMENTO**

UFBA

SALVADOR

2022



DENISE AGOSTINA GRIMAUT

**EFEITO DA MISTURA DE AMIDO MODIFICADO
(RETICULADO) NAS PROPRIEDADES DO PBAT
POLI(BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO), APÓS
LONGO PERÍODO DE ARMAZENAMENTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos (PGAl) da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

Prof. Dra. Carolina Oliveira de Souza

Orientador

Prof. Dra. Jania Betânia Alves Silva

Coorientador

UFBA

SALVADOR

2022

DENISE AGOSTINA GRIMAUT

**EFEITO DA MISTURA DE AMIDO MODIFICADO
(RETICULADO) NAS PROPRIEDADES DO PBAT
POLI(BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO), APÓS
LONGO PERÍODO DE ARMAZENAMENTO**

A Comissão Julgadora dos trabalhos de defesa de Dissertação de Mestrado da candidata *Denise Agostina Grimaud* em sessão pública realizada em 16/12/2022.

Profa. Dra. Carolina Oliveira de Souza (Orientadora)

Faculdade de Farmácia

Universidade Federal da Bahia (UFBA, Salvador, BA)

Prof. Dr. Marcelo Andrés Umsza Guez (Membro titular)

Instituto de Ciência da Saúde

Universidade Federal da Bahia (UFBA, Salvador, BA)

Profa. Dra. Joyce Batista Azevedo (Membro titular)

Instituto de Ciência, Tecnologia e Inovação

Universidade Federal da Bahia (UFBA, Salvador, BA)

Salvador, 16 de dezembro de 2022.

Dedico este trabalho a minha família que me apoia em todos os momentos da minha vida. A Universidade Federal da Bahia pelo agradável recebimento.

“A educação é a arma mais poderosa que você pode ter para mudar o mundo” (Nelson Mandela)

Meus agradecimentos,

Agradeço primeiramente a minha família por estar presente sempre em todos os momentos da minha vida. Por terem me moldado como a pessoa que sou hoje; eles me formaram com regras e liberdades que me motivaram constantemente a atingir meus objetivos pessoais e profissionais. Obrigada pelo isso sempre!

Ao meu namorado pela paciência, apoio e acompanhamento desde o início desta aventura fora de casa.

Às Professoras Janice Izabel Druzian (*in memorian*), Jania Betânia Alves da Silva e Carolina Oliveira de Souza pessoas de grande sabedoria que se empenharam em me ajudar a chegar ao fim deste projeto. Obrigada por transmitir seus conhecimentos e dedicação.

Á toda equipe do LAPESCA, pelo amistoso recebimento desde a chegada a Salvador da Bahia. A Paulo Romano, Paulo Lemos e Karina pela paciência, acompanhamento e ajuda no laboratório.

A Universidade Federal da Bahia-UFBA, por meio do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos - PGAlí pela oportunidade. Ao Laboratorio de Polimeros y Materiales Compuestos (LP&MC) da Universidade de Buenos Aires, Argentina pela parceria.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento do projeto - CNPq (INCT-MIDAS CNPq – 465594/2014-0 and CNPq - 313641/2019-6; 372242/2020-0)

Á Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos concedida (CAPES N° 88887.596343/2020-00 e CAPES PRINT – UFBA)

Finalmente agradeço a todas as pessoas que ajudaram a cumprir este grande projeto e por minha fortaleza de nunca baixar meus braços mesmo no meio de uma pandemia global.

Obrigada!

RESUMO

O aumento do consumo de alimentos embalados, em consequência das mudanças no estilo de vida dos consumidores, tem levado à indústria a buscar novos materiais sustentáveis e ecologicamente corretos, com o propósito de substituir os polímeros convencionais, e reduzir o impacto ambiental. Dentre os possíveis substituintes, encontram-se os polímeros biodegradáveis como o PBAT poli(butileno adipato-co-tereftalato), no entanto, este tem custo de produção elevado, e após longo período de armazenamento apresenta perda nas suas propriedades (ex: mecânicas e térmicas). Assim, com o intuito de melhorar tais características, o objetivo deste trabalho foi elaborar e caracterizar filmes de PBAT (após 1800 dias de armazenamento - DPBAT) com amido reticulado (Cm), por extrusão (blenda) e termocompressão (filme). Diferentes proporções de DPBAT:Cm (70:30, 60:40 e 50:50 m/m) foram avaliadas. A incorporação de Cm ao DPBAT alterou significativamente as propriedades dos filmes, tornando-os mais rígidos (aumento do módulo de *Young* em até 50%) e elevando a resistência térmica do DPBAT. A presença do amido reticulado (Cm) nos filmes os tornou menos hidrofóbicos (com diminuição do ângulo de contato e aumento do teor de umidade), no entanto, esses parâmetros não variaram linearmente com a quantidade de amido reticulado incorporado na blenda (DPBAT:Cm). As microscopias mostraram uma distribuição não homogênea dos grânulos de Cm na matriz DPBAT. Os filmes preparados com DPBAT apresentaram uma diminuição significativa nos parâmetros mecânicos e na resistência térmica, após longo período de armazenamento. No entanto, a preparação de blendas de DPBAT com amido reticulado (Cm) promoveu alterações nas propriedades dos filmes obtidos por termocompressão, podendo ser útil para o uso como embalagens de descarte rápido.

Palavras-chave: Blenda. Reticulação. Amido. Poli(adipato de butileno-co-tereftalato).

ABSTRACT

The increase in the consumption of packaged foods as a consequence of changes in the lifestyles of consumers, has led the industry to seek new sustainable and ecologically correct materials, with the purpose of replacing synthetic polymers to reduce the environmental impact caused by them. Among the possible substituents are biodegradable polymers, such as polybutylene adipate-co-terephthalate -PBAT, but the high production cost of it and subsequent long storage period presents losses in properties (ex. mechanical and thermal) similar to conventional plastics. The aim of this work was to evaluate the properties of films (blends) of polybutylene adipate-co-terephthalate - PBAT (after 1800 days of storage - DPBAT) with crosslinked starch (Cm) prepared by extrusion (blend) and thermocompression (film). Different ratios of DPBAT:Cm (70:30, 60:40 and 50:50 m/m) were prepared. The incorporation of Cm into DPBAT significantly changed the properties of the films, making them stiffer (increasing the Young's modulus by up to 50%) and increasing the thermal resistance of DPBAT. The presence of crosslinked starch in the films made them less hydrophobic (decreasing the contact angle and increasing moisture content), however, these parameters did not vary linearly with the content of crosslinked starch in the blend (DPBAT:Cm). The microscopic images show a non-homogeneous distribution of Cm granules in the DPBAT matrix. Thus, it can be seen that the films prepared with DPBAT showed a significant decrease in their mechanical parameters and in the thermal resistance, after long-term storage. However, the preparation of blends of DPBAT with crosslinked starch (Cm) promotes changes in the properties of the films prepared by thermocompression, which could be useful for disposable packaging.

Keywords: *Blends. Cross-linking. Starch. Poly (butylene adipate-co-terephthalate).*

LISTA DE FIGURAS

<i>CAPÍTULO I</i>	16
Figura 1 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS).....	22
Figura 2 Setores que utiliza biopolímeros.....	28
Figura 3 Esquema da síntese do PBAT.....	29
Figura 4 Isolado de amido de diferentes fontes botânicas.....	33
Figura 5 Etapas de preparação das blendas e filmes de poli (butileno adipato co-tereftalato/amido quimicamente modificado (DPBAT:Cm).....	37
<i>CAPÍTULO II</i>	40
Figura 1 Steps of preparation of a mixture of poly(butylene adipate-co terephthalate)/chemically modified starch (DPBAT:Cm) and obtaining films.....	45
Figura 2 Cross-section micrographs of the films, (a) DPBAT, (b) DPBAT:Cm 1, (c) DPBAT:Cm 2 and (d) DPABAT: Cm 3.....	48
Figura 3 Contact angle (CA) of the film samples.	49
Figura 4 Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) of film samples. (a) DPBAT, (b) DPBAT:Cm 3, (c) DPBAT:Cm 2 and (d) DPBAT:Cm 1.....	50
Figura 5 Stress-strain curves for (a) DPBAT, (b) DPBAT:Cm 3 (c) DPBAT:Cm 2 and (d) DPBAT:Cm 1.....	51
Figura 6 Thermal stability of (a) DPBAT, (b) DPBAT:Cm 3, (c) DPBAT:Cm 2 and (d) DPBAT:Cm 1, and measured by TGA and b - DTG curves	53

LISTA DE TABELAS

<i>CAPÍTULO I</i>	16
Tabela 1 Estudos recentes utilizando polímeros biodegradáveis como embalagens.....	24
Tabela 2 Classificação de biopolímeros de acordo com a origem.....	27
Tabela 3 Propriedades mecânicas e térmicas de PBAT poli(butileno adipato co-tereftalato).....	29
Tabela 4 Blendas e compósitos de PBAT com outros materiais.....	31
Tabela 5 Principais empresas fornecedoras de embalagens a base de amido.....	34
Tabela 6 Composição das Blendas.....	37
<i>CAPÍTULO II</i>	40
Tabela 1 Composition of blends.....	44
Tabela 2 Moisture, Contact Angle, Thickness and mechanical parameters of the films.....	49
Tabela 3 Mass loss events (T1, T2 in the TGA/DTG of the DPBAT, DPBAT:Cm 1 , DPBAT:Cm 2 and DPBAT:Cm 3.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PNUMA	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente para América Latina e o Caribe
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização de Nações Unidas
HB	Hidroxibutiratos
HV	Hidroxivalerato
PLA	Ácido poliláctico
PBSA	Poli (butilen-succinato-co-adipato)
LT-PLA/PBSA	Mistura de Ácido poliláctico e Poli(butileno-succinato-co-adipato) com timol (3% p/p)
HT-PLA/PBSA	Mistura de Ácido poliláctico e Poli(butileno-succinato-co-adipato) com timol (6% p/p)
PHA	Poli-hidroxialcanoato
HA	Hidroxialcanoato
PHB	Polihidroxibutirato
TPS	Amido termoplástico
PBAT	Poli (butileno adipato-co- tereftalato)
ZnO	Óxido de Zinco
PS	Poliestireno
PET	Polietileno
PVC	Cloreto de polivinila
PP	Polipropileno
PGA	Poliglicólico
PLGA	Ácido poliglicólico
PCL	Policralactona
PVOH	Álcool polivinílico
LDPE	Polietileno de baixa densidade
AFF	Associação Europeia da Indústria de Amido
T _m	Temperatura de fusão
T _g	Temperatura de transição vítrea
PPC	Carbonato de propileno
EMA-GMA	Etileno-metil acrilato-glicidil

LLDPE

Polietileno linear de baixa densidade

SUMÁRIO

<i>CAPÍTULO I – Efeito da mistura de amido modificado (reticulado) nas propriedades do PBAT poli(butileno adipato-co-tereftalato), após longo período de armazenamento.....</i>		16
1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	20
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
3.1	Embalagens de Alimentos.....	21
3.2	Polímeros.....	24
3.3	Biopolímeros.....	26
3.3.1	Polímero biodegradável – PBAT poli(butileno adipato-co-tereftalato).....	28
3.3.2	Polímero biodegradável - Amido.....	32
3.3.2.1	3.3.2.1 Modificação química do amido: Reticulação.....	35
4	CONCLUSÃO.....	32
	REFERÊNCIAS.....	37
 <i>CAPÍTULO II – Effect of the incorporation of modified starch on properties of long-term stored PBAT films.....</i>		51

Capítulo I

***Efeito da mistura de amido modificado (reticulado) nas propriedades do PBAT
poli(butileno adipato-co-tereftalato), após longo período de armazenamento***

1 INTRODUÇÃO

As principais preocupações do setor alimentício nos dias atuais são com a proteção dos alimentos contra a contaminação, o dano ambiental que o setor gera por meio do desperdício de alimentos, como também pelo descarte de embalagens de um só uso. O crescimento populacional, as mudanças demográficas, o aumento da expectativa de vida, o aumento de consumidores urbanos e a mudança no estilo de vida resultaram em um aumento na demanda por alimentos embalados. O consumo deste tipo de alimentos aumentou nas últimas décadas, demonstrando uma taxa de crescimento anual de 5%, avaliado em US\$ 1,9 bilhões em 2020, e em 2030 poderá chegar a US\$ 3,4 bilhões. Associado a isso o mercado global de materiais de embalagem tem sido segmentado em papel/cartão, flexíveis (cerca de 64% são plásticos), plásticos rígidos, metais (aço e alumínio), vidro e outros. O papel/cartão e os plásticos são os materiais mais utilizados como embalagens (78%) (KUMAR; DWSHMUKH, 2021).

O uso de embalagens plásticas para alimentos tem numerosas vantagens, entre as quais podemos nomear aumentar a vida útil, manter a segurança alimentar e diminuir a perda de alimentos (SASAKI *et al.*, 2022), porém existem preocupações como o impacto ambiental e a saúde dos seres humanos e animais devido ao descarte incorreto desses materiais. Os consumidores e os organismos reguladores estão conscientes para o desenvolvimento sustentável, exigindo que as indústrias de embalagens façam esforços para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis ou de substitutos adequados e ecologicamente corretos (LICCIARDELLO; PIERGIOVANI, 2020).

Os plásticos biodegradáveis tiveram um crescente interesse como uma opção em substituição aos plásticos convencionais, pois mostraram ser uma matriz potencial para desenvolvimento de embalagens, por apresentar comportamento similar (processamento térmico, propriedades e aplicações) em comparação a alguns polímeros tradicionais (GEORGE *et al.*, 2020). Dentre os polímeros biodegradáveis destacam-se os biopolímeros, que são macromoléculas sintetizadas por processos biológicos ou químicos a partir de monômeros naturais ou idênticos aos naturais por seres vivos, as quais cumprem funções biológicas. Dependendo das propriedades químicas de seus compostos os biopolímeros podem ser biodegradáveis ou compostáveis. Podem ter origem nos carboidratos (amido, celulose, cana de açúcar, etc.), proteínas (gelatina, caseína, seda e lã), lipídeos (azeites vegetais), grupos funcionais (ácido polilático- PLA) e poliésteres como os poli-hidroxialcanoatos (PHA) entre outros (VAN DE VELDE; KIESEN, 2002, SONG *et al.*, 2011).

Os polímeros biodegradáveis são classificados de acordo com a origem da matéria prima e o processo de sintetização, dividido em duas categorias, naturais e sintéticos (NANDA *et al.*, 2022). Entre os biodegradáveis de origem natural destaca-se o amido devido à natureza amplamente disponível e renovável, baixo custo, biodegradabilidade e fácil manipulação (NAGAR *et al.* 2020). O amido é um polissacarídeo formado por moléculas de glucose utilizado para armazenar energia nas plantas, formado por dois componentes principais, amilose (cadeia linear), e amilopectina (cadeia ramificada) (OFFIONG; AYODELE, 2016). As principais fontes (trigo, cevada, aveia, milho, mandioca, batata e etc.), dentre estas fontes, destaca-se a batata, devido aproximadamente 80% do seu peso ser amido, com proporção de 75-79% de amilopectina e 21-25% de amilose (ALI *et al.*, 2017). Esse polímero vem sendo pesquisado a nível mundial a fim de avaliar o potencial de gerar um substituto dos polímeros convencionais (JIMÉNEZ *et al.*, 2019). Independentemente da origem, o amido nativo ainda não tem muita aplicabilidade para embalagens, especialmente para a formação de filmes, devido à baixa resistência mecânica e alta absorção de umidade, por isso são empregadas técnicas de modificações física, química e enzimática, com o objetivo de melhorar as propriedades funcionais (AVÉROUS; POLLET, 2012). A modificação química chamada reticulação, é realizada por meio de reação do amido com reagentes químicos com o objetivo de introduzir novos grupos funcionais na cadeia molecular. As propriedades químicas e funcionais logradas dependem da fonte, condições de reação, tipo de substituinte, grau de substituição e distribuição dos grupos na cadeia (LEMOS *et al.*, 2017; WOO; SEIB, 2002).

Atualmente, o amido vem sendo utilizado nas indústrias de alimentos, farmacêutica, têxtil, e como polímero termoplástico (TPS) para aplicações em embalagens, incluindo as alimentícias (LUCHESE *et al.*, 2018). Para se tornar um material termoplástico deve ser processado (termomecânico) com adição de um plastificante (sorbitol, glicerol, poliéster, entre outros) (VIEIRA *et al.*, 2011). Os filmes obtidos de TPS possuem propriedades melhoradas, porém inferiores aos plásticos convencionais, para vencer essas limitações, além das modificações químicas, são misturados a outros polímeros para obtenção de blendas poliméricas. O poli-butileno adipato-co-tereftalato (PBAT) é uma opção interessante para a produção de embalagens biodegradáveis e para a preparação de blendas, uma vez que é 100% biodegradável, com boas propriedades mecânicas (BRANDELERO *et al.*, 2011, GONZALES SELIGRA *et al.*, 2017). O PBAT é um co-poliéster alifático-aromático fabricado por algumas empresas com nomes comerciais de Ecoflex®, Biomax®, Ecopond®, Origo-bio®, Ecoword®, etc. (FERREIRA *et al.*, 2017). No entanto, ao longo do tempo, esse polímero pode sofrer degradação, a qual gera a divisão da cadeia polimérica em oligômeros e, eventualmente em

monômeros, levando à perda de suas propriedades (LUCAS *et al.*, 2008). Entretanto, quando associado a outros polímeros (blendas), como por exemplo o amido modificado, pode apresentar uma vida útil maior, uma vez que suas propriedades podem ser parcialmente recuperadas. Em função do exposto, blendas de PBAT (após longo período de armazenamento) e amido quimicamente modificado (reticulado) surgem como uma interessante alternativa para produção de filmes, tornando-se mais uma possibilidade para utilização como embalagens que cumprem com as demandas atuais de sustentabilidade.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- ✓ Elaborar e caracterizar filmes biodegradáveis a partir de blendas de PBAT (após longo período de armazenamento-1800 dias) e amido modificado quimicamente (reticulado).

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Preparar blendas (PBAT/amido reticulado) em diferentes concentrações, por extrusão;
- ✓ Produzir filmes por termocompressão a partir das blendas preparadas;
- ✓ Avaliar os filmes produzidos quanto á morfologia e caráter hidrofílico;
- ✓ Caracterizar as propriedades mecânicas e térmicas dos diferentes filmes produzidos.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Embalagens de Alimentos

A embalagem envolve e protege os alimentos após a fabricação, defende a integridade durante o transporte, manuseio e armazenamento, garantindo assim sua inocuidade até o consumo, tem como objetivo manter os benefícios dos alimentos permitindo que eles sejam transportados com segurança desde seu ponto de origem até o ponto de consumo (RAMOS *et al.*, 2018)

A tecnologia de embalagens de alimentos evoluiu desde simplesmente um recipiente para armazenar alimentos até desempenhar um papel primordial de *marketing* no desenvolvimento de apelo de prateleira, fornecendo informações sobre o produto e estabelecendo a imagem da marca, além de dar informação do produtor (SOHAIL *et al.*, 2018). Novas tendências de consumo estão levando as indústrias de embalagens a fazer mudanças em seus produtos e processos, uma vez que a embalagem é considerada a área onde o plástico é mais utilizado, com 42%, seguido do setor da construção civil com 19 % (RITCHIE; ROSER, 2019). A diferença está no fato de que as embalagens de alimentos são consideradas “plásticos de um só uso”, isso quer dizer aqueles que são descartados após o primeiro uso. Com o objetivo de reverter à situação, na quarta assembleia do “Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente para América Latina e o Caribe” (PNUMA) no ano 2019, foi abordado o dano ao meio ambiente causado pelo uso e a eliminação insustentável de produtos plásticos. Nesta, foi acordado a redução significativa do consumo de plásticos de um só uso até 2030, onde o setor privado atuará com o objetivo de buscar produtos respeitosos como o meio ambiente. (UNEA 4: Environment Assembly).

Para esta mudança, o consumidor também é um fator importante, já que ele precisa mudar seu comportamento, começando a ter consciência ambiental, o que gera uma série de demandas novas nos processos de elaboração de produtos para que não impactem negativamente no meio ambiente. No ano 2015, a Organização de Nações Unidas (ONU) em sua declaração sobre os “Objetivos de Desenvolvimento sustentável (ODS)”, conformado por 17 objetivos observados na **Figura 1**, a ser alcançados até 2030, têm como propósito a proteção e preservação do meio ambiente por meio de condutas sustentáveis (Nações Unidas Brasil ONU). Assim, surgiu o termo de “*Marketing verde*” (ZAVALA; YSEA, 2019) que é uma oportunidade sustentável para o consumo e a produção baseada na proteção dos recursos naturais. Com essas novas diretrizes as empresas mudaram suas estratégias e tem adotado diversas práticas com foco na melhoria de toda a cadeia de valor, a partir do esforço que a

empresa faz para produzir e embalar seus produtos, que atendam às preocupações ambientais, diminuindo os efeitos negativos no meio ambiente.

Figura 1 - Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS).



Fonte: Objetivos de Desenvolvimento sustentável (ODS)”, Nações Unidas Brasil ONU.

Como consequência, as indústrias de embalagens de alimentos têm levado a investir em materiais alternativos sustentáveis. Entre esses materiais, destacam os biopolímeros, que são polímeros formados em condições naturais, a partir de matérias primas de fontes renováveis. Eles são classificados de acordo com o método de produção, em três categorias (TARANTHAN, (2003) e MITRUS *et al.* (2009)):

- Polímeros obtidos diretamente de materiais naturais, principalmente plantas. Representados por polissacarídeos, como amido, celulose e proteínas como caseína e glúten;
- Polímeros produzidos pela síntese química a partir de monômeros bio-derivados renováveis, como polilactato onde o próprio monômero é obtido a partir da fermentação de matéria prima de carboidratos;
- Polímeros produzido por microrganismos ou bactérias. Os mais conhecidos são os poli-hidroxialcanoatos, principalmente poli hidroxibutiratos e copolímeros de hidroxibutiratos (HB) e hidroxivalerato (HV).

Com o uso desses é possível conseguir uma redução de materiais poliméricos procedentes de fontes não renováveis como o petróleo, ajudando também a reduzir as emissões de CO₂, diminuindo assim o dano ao meio ambiente. (FLURY; NARAYAN, 2021).

Os biopolímeros podem ser utilizados para a produção de várias embalagens, como copos, garrafas, filmes etc., utilizando os mesmos equipamentos e técnicas de processamento usadas nos polímeros convencionais (CORDEIRO *et al.*, 2019). Nesse sentido, numerosos estudos têm sido realizados com materiais obtidos de fontes renováveis para embalagens, com o objetivo de conhecer suas limitações, propriedades e aplicações para tal fim (PINTO *et al.*, 2021; SOBHAN *et al.*, 2021; ALIZADEH-SANI *et al.*, 2020; YAOWEN *et al.*, 2021).

Lopes *et al.*, (2020) estudaram formulações de compósitos poliméricos naturais elaborados a partir de mesocarpo de coco babaçu, alginato e glicerol. Eles avaliaram que a diferença nas concentrações das formulações tinha influência nas propriedades do filme. A melhor composição (composto de 3g de mesocarpo de coco babaçu, 7,5g de alginato e 4g de glicerol), mostrou proximidade às propriedades desejadas para embalagem de alimentos. Testes complementares com uso de equipamentos de injeção e extrusão para avaliar a produção em larga escala foram realizados. Suwanamornlert *et al.*, (2020) desenvolveram filmes antifúngicos (blendas) baseados em misturas de poli (ácido láctico) / poli (butileno-succinato-*co*-adipato) (PLA/PBSA), os quais continham 3% em peso (LT (*low* timol) - PLA/PBSA) e 6% em peso (HT (*high* timol) -PLA/PBSA) de timol processados por extrusão balão. Os filmes foram altamente eficazes contra o crescimento de fungos em comparação com o filme puro de PLA, e da mistura de PLA/PBSA. A adição de PBSA e timol resultou na diminuição das temperaturas de transição vítrea e fusão. Todos os filmes exibiram uma tensão de ruptura e módulo de *Young* significativamente menores, porém maior alongamento na ruptura em comparação com PLA puro. A permeabilidade de vapor de água, oxigênio e dióxido de carbono (CO₂) dos filmes foram inferiores aos do filme de PLA puro. Os filmes foram testados para embalagens de pão, em comparação com polipropileno de orientação biaxial (BOPP) e PLA puro.

Pérez-Arauz *et al.*, (2019) utilizaram o óleo de amendoim como fonte de carbono para a produção de filmes de poli-hidroxialcanoatos (PHA) para embalagem de alimentos. Como resultado foi obtido um heteropolímero de PHA composto por 98.2 mol% de 3-hidroxi-butirato, 0,75 mol% de 3-hidroxi-valerato e 1 mol% de hidroxialcanoato de cadeia meia (HA). O filme do heteropolímero exibiu uma diminuição na temperatura de fusão, e um aumento do alongamento na ruptura em comparação com o filme do homopolímero polihidroxi-butirato (PHB). Outros exemplos de materiais obtidos de fontes renováveis para a obtenção de embalagens de alimentos são expostos na **Tabela 1**.

Tabela 1 - Estudos recentes utilizando polímeros biodegradáveis como embalagens.

Blendas e Compósitos	Referência
Amido termoplástico de tapioca (TPS) + PBAT	LIU WENYONG <i>et al.</i> , (2020)
Amido termoplástico (TPS) + zeolita + PBAT	KANNIKA YAMNAK <i>et al.</i> , (2020)
Amido de batata reticulado + PLA	GÜRLER NEDIM <i>et al.</i> , (2021)
PLA + celulose + nanopartículas de ZnO	FUYOU YU <i>et al.</i> , (2021)
Quitosana e pectina + compostos ativos (ZnO, essência de limoneno, 2 H ₂ O entre outros)	JOVANOVIC JELENA <i>et al.</i> , (2021)
Misturas e compósitos de poli-hidroxialcanoatos (PHAs) e suas aplicações	VASSANT KUMAR <i>et al.</i> , (2021)

Fonte: Autor

3.2 Polímeros

Os materiais poliméricos têm prosperado nas indústrias globais nas últimas 5 décadas devido a adaptabilidade, durabilidade e preço. Muitos polímeros sintéticos são derivados principalmente do petróleo, o qual os torna incompatíveis com as demandas relacionadas ao meio ambiente (POSADA; MONTES-FLOREZ, 2021).

A palavra polímero tem sua origem no grego *poli* (muitos) e *meros* (unidade de repetição). O polímero é uma macromolécula composta por várias unidades repetidas chamadas monômeras as quais são unidas por ligações covalentes. Tendo em conta o tipo de monômero, o número de meros por cadeia e do tipo de ligação os polímeros podem ser diferenciados em três grandes grupos: plásticos, borrachas e fibras (CANEVAROLO, 2010)

Plásticos de base petroquímica como poliestireno (PS), polietileno (PET), cloreto de polivinila (PVC), poliamida (PA), polipropileno (PP), entre outros, têm sido utilizados como materiais de embalagem na indústria de alimentos devido a sua grande disponibilidade, fácil processabilidade, custo relativamente baixo, propriedades mecânicas desejáveis e isolamento térmico (SIRACUSA *et al.*, 2008). O problema é que grande parte desses polímeros são descartados em aterros e acumulados, devido a sua lenta decomposição, tem gerado problemas no meio ambiente. Apesar das informações em relação ao uso excessivo dos plásticos, especialmente aos danos gerados ao planeta, a produção e consumo só aumentam. O nível mundial de produção de plásticos entre os anos 2005 e 2017 foi maior que nos últimos 50 anos (GEYER *et al.*, 2017). Além disso, no ano 2016 foi estimado que até 23 milhões de toneladas

de plástico terminaram nos ecossistemas aquáticos. No ano 2030 esse valor deve dobrar, com um aumento previsto de 300-400% até 2050 (BORELLE *et al.*, 2020). Embora o conhecimento sobre a poluição tenha crescido nos últimos tempos, ainda existem muitas interrogações sobre a toxicidade dos plásticos no meio ambiente. Devido à complexidade, pelas combinações deles com outros polímeros, aditivos químicos e outras substâncias nossa compreensão de como eles são degradados não está de todo clara.

No Brasil está acontecendo o movimento “Produção mais limpa” (L+P). Ele consiste na aplicação de uma estratégia econômica ambiental e tecnológica integrada aos processos e produtos com o objetivo de aumentar a eficiência no uso de matérias primas, água, energia, através da não-geração, minimização ou reciclagem de resíduos gerados num processo produtivo. Este movimento pretende integrar os objetivos ambientais aos processos de produção com o fim de reduzir os resíduos e as emissões (VENDRAMETTO *et al.*, 2010). Na frente deste panorama, os polímeros biodegradáveis são alternativas promissoras aos plásticos convencionais, já que, por meio deles é possível a redução de resíduos duráveis, os quais não são resistentes aos processos de decomposição (ALBRECHT *et al.*, 2018). Numerosos estudos vêm sendo realizados nesta área com o objetivo de atingir esta redução (UDAYAKUMAR *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2021; KHALID *et al.*, 2022; AWASTHI *et al.*, 2022;).

3.3 Biopolímeros

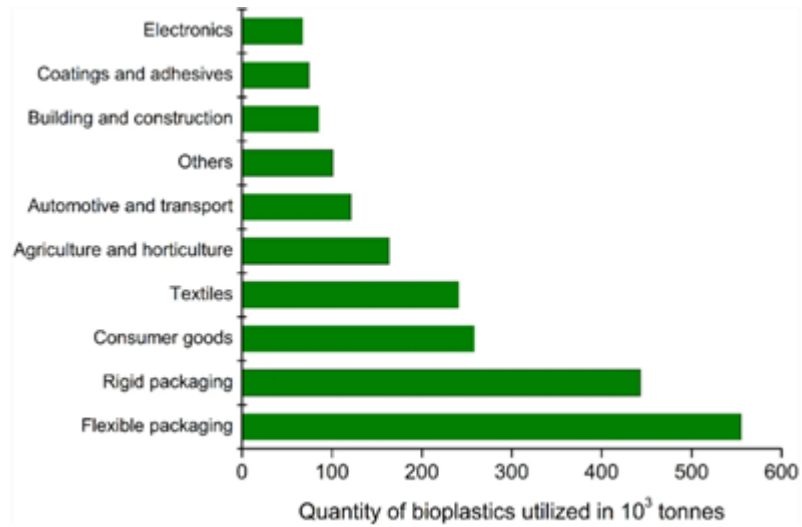
Os biopolímeros podem ser definidos como macromoléculas, compostos de unidades monoméricas, também chamados de polímeros biodegradáveis, produzidos por serem vivos ou oriundos de fontes renováveis. A grande vantagem desses materiais é a rápida degradação, reduzindo/evitando assim o problema de contaminação do meio ambiente. O termo “*biodegradação*”, faz referência ao ataque de microrganismos, ocorrendo assim o processo de fragmentação e ruptura das ligações da cadeia principal do polímero, sendo os produtos desse processo metabólico a água, o dióxido de carbono, metano (degradação anaeróbica) e matéria orgânica (LUCAS *et al.*, 2008). Nos biopolímeros esse processo ocorre em várias etapas, podendo parar em qualquer dessas (EGGINS; OXLEY, 2001). A biodegradação indica a prevalência de atividade biológica, mas os fatores abióticos agem sinergicamente para decompor a matéria orgânica. As etapas da biodegradação são:

- A ação combinada de microrganismos e de fatores abióticos fragmentam os materiais biodegradáveis em porções menores. A etapa recebe o nome de biodeterioração;

- Algumas moléculas são reconhecidas pelos receptores celulares e são capazes de atravessar a membrana plasmática. As que não, permanecem no ambiente extracelular e podem ser objeto de outras modificações;
- No citoplasma, as moléculas transportadas integram o metabolismo microbiano as quais são utilizadas para produzir energia, nova biomassa entre outros metabólitos primários e secundários. A etapa é chamada de assimilação;
- Alguns metabolitos simples e complexos podem ser excretados e atingir o meio extracelular (ácidos orgânicos, aldeídos, terpenos etc.). Moléculas como CO₂, N₂, H₂O são liberados ao meio ambiente. Esta etapa é denominada mineralização.

O mercado global de plásticos biodegradáveis vem demonstrando um forte crescimento nas últimas décadas para uso em embalagens, agricultura, medicina e outras áreas, com uma projeção de aumento de USD\$ 9,2 milhões atual a USD\$ 20 milhões para 2026. A capacidade de produção mundial em 2020 foi de 2,1 milhões de toneladas, com projeção de 2,9 milhões de toneladas para o ano 2025 (GRAND VIEW RESEARCH, 2021). A Ásia é o continente com maior produção (46%) de plásticos biodegradáveis produzidos a nível mundial, seguido da Europa (26%), América do Norte (17%) e América do Sul (10%). O uso máximo de polímero biodegradáveis (~47%), da produção de 2020, foi destinada à indústria de embalagens com cifras de 1 milhão de toneladas (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021). A **Figura 2** mostra as diferentes áreas onde são utilizados os plásticos biodegradáveis. Observa-se que existe uma forte demanda para desenvolver e melhorar as propriedades dos plásticos biodegradáveis, os quais tenham os requisitos esperados, levando em consideração a função que desempenha.

Os biopolímeros podem ser divididos de acordo com sua origem, como pode ser observado na **Tabela 2**. De acordo com Nanda *et al.* (2021) são considerados polímeros superiores em comparação com os plásticos sintéticos devido a sua característica de biodegradabilidade nomeada anteriormente, os tornando interessantes para aplicações em embalagens entre outras aplicações industriais de valor agregado.

Figura 2 - Setores que utiliza plásticos biodegradáveis.

Fonte: Nanda et al. (2022).

Tabela 2 - Classificação de biopolímeros de acordo com a origem.

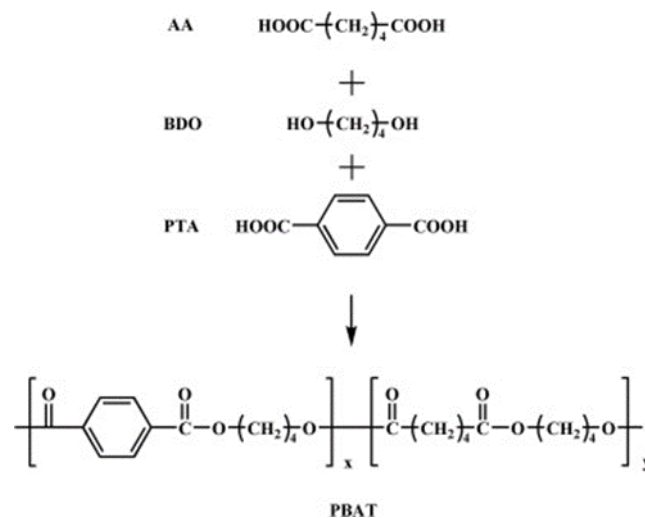
Naturais	Proteínas	Colágeno Gelatina Glúten de trigo Proteína de soja
	Polissacarídeos	Quitina/Quitosana
	Amido	Celulose (acetato de celulosa)
Sintéticos Biodegradáveis	Origem bacteriana	PLA: Ácido polilático PHA: poli-hidroxialcanoatos PHB: poli-hidroxibutirato
	Poliésteres alifáticos	PGA: poli-glicólico PLA: ácido polilactico PLGA: ácido poliglicolico PCL: policaprolactona PBAS: ausinato de polibutileno
	Poliésteres Aromáticos	PBAT: poli-butileno adipato-co-tereftalato Poliamidas Poliuretanos
	Polímeros de vinilo	Polianhidridos PVOH: álcool polivinílico

Fonte: Adaptado a partir de Rodriguez-Sepúlveda & Orrego-Alzate, (2016).

3.3.1 Polímero Biodegradável – PBAT poli(butileno adipato-co-tereftalato)

O poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) é um poliéster termoplástico fabricado por algumas empresas com diversos nomes comerciais (Ecoflex®, Biomax®, Ecopond®, Origo-bio®, Ecoword®, etc) (FERREIRA *et al.*, 2017). É produzido por reação de policondensação de 1,4-butanodiol (BDO) com ácidos adípico (AA) e tereftálico (PTA) (ou adipato de butileno) (JIAN *et al.*, 2020). A síntese desse polímero pode ser dividida em três etapas: processo de pré-mistura, pré-polimerização e polimerização final (**Figura 4**). A preparação requer condições como: temperatura superior a 190°C, alto vácuo e tempo prolongado de reação para favorecer as reações de condensação (DIAZ *et al.*, 2014).

Figura 3 - Esquema da síntese do PBAT.



Fonte: JIAN et al., (2020).

O PBAT tem boa biodegradabilidade, devido à unidade alifática presente na cadeia, excelentes propriedades mecânicas, as quais são similares às propriedades do Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), devido a unidade aromática na cadeia (NAGARAJAN *et al.*, 2013), considerado polímero biodegradável promissor para várias áreas de aplicação. As propriedades do PBAT são apresentadas na **Tabela 3**.

Tabela 3 - Propriedades mecânicas e térmicas do PBAT Poli(butileno adipato co-tereftalato).

Propriedades	Método	Condição de teste	PBAT
Mecânicas			
Resistencia a tração	ASTM D638	50 mm/min	21 Mpa
Alongamento na ruptura	ASTM D638	50 mm/min	670 %
Elasticidade	ASTM D790	2 mm/min	7.5 Mpa
Módulo de <i>Young</i>	ASTM D790	2 mm/min	126 Mpa
Térmicas			
Ponto de fusão	DSC	10 ° C / min	115-125 ° C
Ponto de cristalização	DSC	10 ° C / min	60 ° C
Decomposição térmica	TG	20 ° C / min	350 ° C

Fonte: Kingfa Science & Tech (Kingfa Sci & Tech Co).

De acordo com o estabelecido pela ASTM-D-833 (*American Standard for Testing Methods*) os polímeros biodegradáveis são materiais onde a degradação é consequência da ação de microrganismos, como fungos, bactérias e algas com a influência de calor, água e oxigênio, presentes sob condições de solo e composto, gerando como resultado CO₂, CH₄ e outras moléculas de pequeno tamanho (KIJCHAVENGKUL et al., 2010). É importante ressaltar que a degradação é afetada por outros fatores como a umidade, temperatura, pH, enzimas e por características próprias do polímero, como a cristalinidade, regularidade, grupos funcionais e massa molecular (DŘÍMAL et al., 2007).

A degradação do PBAT pode ser por duas vias: enzimática, por meio de bactérias, fungos e algas presentes no meio ambiente, e não enzimática, como por exemplo, degradação térmica ou hidrólise química. No caso de degradação pela via enzimática, a estrutura BA (formada por monômeros de 1,4 butanodiol e ácido adípico) com uma porção não cristalina é degradada mais rápido que a estrutura BT (monômeros de 1,4 butanodiol e ácido tereftálico) com uma porção cristalina. Neste tipo de degradação, a temperatura, o ambiente onde a degradação acontece (meios aquoso ou térreo), assim como o conteúdo de tereftalato durante a polimerização, influenciam diretamente o processo (WITT et al. 2001, PINHEIRO et al. 2017). Na via não enzimática, a despolimerização por hidrólise química sucede de forma aleatória e acontece uma degradação como consequência da ruptura das ligações ésteres, e a reação entre a água e os grupos carbonilos localizados na proximidade do anel benzeno (FERREIRA et al., 2017). Na degradação térmica, a hidrólise acontece principalmente pela ruptura das ligações β-hidrogênio. Este tipo de degradação é afetado por vários parâmetros como a cristalinidade,

temperatura, morfologia do polímero, concentração de água, entre outros fatores (AL-TRY *et al.*, 2012; LUCAS *et al.*, 2008)

Nos últimos anos, estudos vêm sendo realizados com o PBAT em mistura com outros polímeros, apresentando vantagens dessas misturas, o que permite custos mais baixos, como produção e/ou melhoria nas propriedades (JIAN *et al.*, 2020). Na **Tabela 4** podem ser observados os recentes estudos utilizando o PBAT.

Tabela 4 - Blendas e compósitos de PBAT com outros materiais.

Misturas	Título	Referência
PBAT/TPS	Filmes soprados de amido termoplástico funcionalizadas por nitrito plastificado misturado com PBAT para barreira de oxigênio superior e embalagem de carne biodegradável ativa	WATTINE <i>et al.</i> (2022)
PBAT/PLA	Estratégias de compatibilização e análise de características morfológicas de misturas de poli (butinleno adipato-co-tereftalato) (PBAT)/ poli (ácido láctico) (PLA): uma revisão do estado da arte	AVERSA <i>et al.</i> (2022)
PBAT/TPS /nanofibrilas de celulose	Misturas de PBAT/TPS reforçadas com nanofibrilas de celulose: Propriedades mecânicas e reológicas	FOURATI <i>et al.</i> (2021)
PBAT/TPS/ZEOLITA 5A	Filmes de poli(adipato-co-tereftalato) /amido termoplástico/zeolita 5A: Efeito da sequência de composição e teor de plastificante	YIMNAK <i>et al.</i> (2020)
PBAT/TPS	Blendas de PBAT com amido plastificado para aplicações em embalagens: propriedades mecânicas, comportamento reológico e biodegradabilidade	DAMMAK <i>et al.</i> (2020)

Fonte: Autor.

Como foi exposto anteriormente, o PBAT pode ser misturado com outros polímeros com o objetivo de obter materiais com melhores propriedades, dando origem a blendas, as quais são definidas, segundo Laurindo e Peleg (2007), como uma mistura mecânica de dois ou mais

polímeros, onde nenhum é considerado aditivo já que se encontram em concentrações significativas e tem como objetivo gerar novas propriedades melhoradas, diferentes dos polímeros isolados. Para que seja considerada uma blenda polimérica é preciso que a concentração dos polímeros seja superior a 2% em massa (GHOSH, 2011). As blendas são utilizadas em diversas indústrias como: automotriz, construção, embalagens, biomédica, eletrônica, entre outras (RODRÍGUEZ; ORREGO,2016).

Existem dois métodos para obtenção de blendas, por solução ou mistura mecânica (GHOSH, 2011). No método por solução, conhecido como “*casting*”, são utilizados solventes com o objetivo de solubilizar os polímeros, com a posterior evaporação do solvente. Assim, ocorre a dissolução dos polímeros puros em separado, seguidamente da mistura das soluções. O método de mistura mecânica, consiste na mistura de polímeros em estado sólido ou fundidos por meio de um equipamento de processamento como: extrusora, injetora e/ou misturador. Esses processos implicam na utilização de energia térmica e mecânica, as quais podem propiciar alterações (degradação térmica, propriedades reológicas etc.) (GONZALEZ-SELIGRA et al.,2017).

Diferentes trabalhos vêm sendo realizados com o objetivo de obter blendas poliméricas que resultem em novos materiais com boas propriedades para utilização como substitutos dos plásticos convencionais. Jiang et al. (2021), estudaram blendas de PBAT - poli(adipato-co-tereftalato de butileno) e PPC - poli(carbonato de propileno) e os efeitos do compatibilizador (etileno-metil acrilato-glicidil (EMA-GMA)) sobre a reologia, morfologia e as propriedades de cristalização. Os autores concluíram que a adição de EMA-GMA foi favorável para a estabilidade do processamento uma vez que, as propriedades de cristalização e resistência à fusão melhoraram, obtendo como resultado uma melhor qualidade do filme soprado. Outras propriedades foram beneficiadas com a adição de EMA-GMA como: mecânicas, barreira contra oxigênio e proteção de luz ultravioleta.

Outro estudo realizado por Paulsen *et al.* (2022), filmes obtidos com blenda de poli-adipato-co-tereftalato de butileno (PBAT) e ácido poliláctico (PLA) (Nature Fresh ®) foram elaborados para aplicação como embalagem para brócolis. Os autores concluíram que, o filme é uma alternativa viável como embalagem biodegradável para preservar a qualidade de brócolis durante o armazenamento pós-colheita.

3.3.2 Polímero Biodegradável - Amido

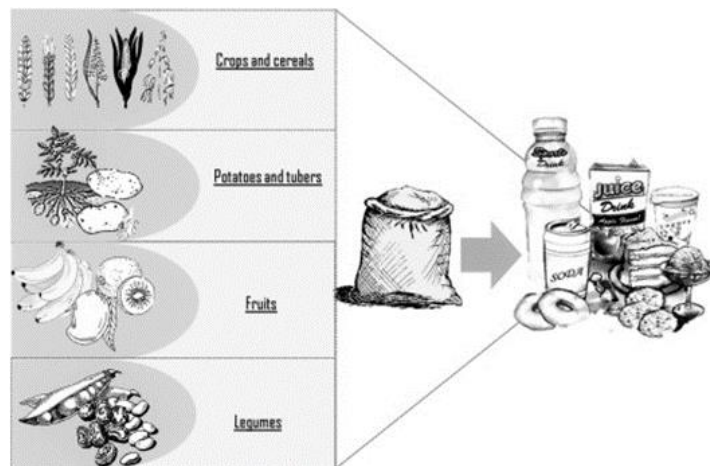
O amido é o principal carboidrato de reserva de plantas verdes. É utilizado como fonte de energia para o desenvolvimento de atividades metabólicas, acumulando-se nos cloroplastos,

podendo ser armazenado nos amiloplastos durante muito tempo. O amido armazenado pode ser isolado para utilização como matéria prima em diferentes aplicações, como alimentos, produtos farmacêuticos, plásticos, pinturas, embalagens, e etc. (BELLO; AGAMA- ACEVEDO, 2017).

O amido é um dos polímeros naturais mais promissores para a preparação de embalagens biodegradáveis, como uma alternativa para substituir os plásticos convencionais. Devido ao baixo custo, oferece competitividade em relação aos plásticos tradicionais, além da biodegradabilidade, abundância e obtenção a partir de fontes renováveis (AGARWAL, 2021).

Quimicamente, é um polímero de carboidratos formado por duas cadeias de glucose unidas por ligações glicosídicas. O amido é composto por dois constituintes principais, amilose (estrutura linear) e amilopectina (ramificada), onde as quantidades e proporções variam dependendo da fonte. O mercado atual de amido industrial é essencialmente de batata, milho, trigo e mandioca (CHENG, 2021). É importante dizer que existem diferenças consideráveis nas propriedades do amido de diferentes fontes (**Figura 4**), as quais dependem das proporções de amilose e amilopectina, mas também na diferença entre os componentes não amiláceos como, lipídios, proteínas e grupos fosfato (BELLO; AGAMA-ACEVEDO, 2017)

Figura 4 - Isolado de amido de diferentes fontes botânicas.



Fonte: BELLO; AGAMA- ACEVEDO (2017).

Atualmente existe uma grande demanda por amido no mercado de filmes biodegradáveis. De acordo com a Associação Europeia da Indústria de Amido (AFF), a produção de amido encontra-se em aumento, demonstrando um crescimento de 8,7 milhões de toneladas em 2004, para mais de 11 milhões de toneladas em 2020. A produção industrial de amido baseia-se em quatro fontes, milho (76%), mandioca (12%), trigo (7%) e batata (4%), as demais fontes representam menos de 1%. Os principais continentes produtores são América do Norte (33%), China (33%), Europa (18%), Sudeste Asiático (11%) e América do Sul (5%) (*The*

European Starch Industry, 2022). A **Tabela 5** mostra as principais empresas bem estabelecidas fornecedoras de embalagens à base de amido para aplicações relacionadas a alimentos.

Tabela 5 – Principais empresas fornecedoras de embalagens a base de amido.

Empresas	País
BioEnvelop	Cánada
Earthshell Corp.& Starch Tech, Inc.	Estados Unidos
National Starch Company	Reino Unido
Novamont	Itália
EverCorn, Inc.	Japon
VTT Chemical Technology	Finlandia

Fonte: Autor.

A grande maioria dos amidos nativos não pode ser diretamente utilizada na indústria, devido aos seguintes motivos: 1 - grande número de pontes de hidrogênio intermoleculares que existem entre as cadeias; 2 - temperatura de fusão (T_m) é maior que a temperatura de decomposição, 3 - propriedades mecânicas baixas, por isso normalmente são modificados através de métodos químicos, físicos ou enzimáticos para melhorar aplicabilidade (AVÉROUS; POLLET, 2012).

Para a obtenção de filmes a base de amido, o mesmo precisa ser plastificado, passando a ser denominado amido termoplástico (TPS). Obtido a partir do processamento, e submetido à temperatura, cisalhamento e com adição de um plastificante. Os plastificantes são compostos não voláteis com alto ponto de fusão (glicerol, sorbitol, entre outros), que ajudam a diminuir a temperatura de fusão (T_m) e a temperatura de transição vítrea (T_g) (PUNIA, 2020). Os plastificantes contêm grupos hidroxilas, os quais podem interagir com as cadeias do amido por meio de ligações de hidrogênio. Entre eles, o mais utilizado é o glicerol (ACEVEDO-MORANTES *et al*, 2021). Para a obtenção do TPS é preciso à ruptura dos grãos de amido durante a gelatinização, que acontece durante o processamento, onde as moléculas de amilose e a fusão de cristais de amilopectina ocorrem formando um gel (RIBBA *et al.*, 2017).

Os filmes obtidos de TPS possuem propriedades mecânicas melhoradas, porém inferiores a aquelas apresentadas pelos polímeros à base petróleo. Por este motivo, a modificação do amido, e a mistura (blendas) com polímeros sintéticos ou naturais são meios utilizados para melhorar as propriedades desse material.

3.3.2.1 Modificação química do amido: Reticulação

Uma das formas de superar as limitações do amido para aplicação industrial é por meio da modificação enzimática, física ou química para melhorar as propriedades. Nestas modificações são produzidas alterações nas características físicas e químicas do amido (SINGH SANDGU; SINGH, 2007).

A modificação química é realizada com o propósito de alterar um ou mais propriedades, como temperatura de selagem, relação de viscosidade e sólidos, gelatinização e cozimento, tendências de retrogradação, caráter iônico e hidrofílico, entre outras (AYOUB; RIZVI, 2009). Nesta modificação, o amido nativo reage com pequenas quantidades de reativos, como o trimetafosfato de sódio (STMP) e tripolifosfato de sódio (STPP) em meio aquoso com pH entre 7 e 12, sob condições de agitação e temperatura controlada para evitar a gelatinização. Após essa etapa o amido recuperado é lavado com água, com o objetivo da eliminação dos reativos que não reagiram e outros compostos solúveis, seguido pela etapa de recuperação na forma seca. A reação finaliza quando o meio é neutralizado, com a obtenção de amido modificado (LEMOS *et al.*, 2017). A modificação química implica em reações dos grupos hidroxila (-OH) do amido, os quais são substituídos por grupos funcionais tais como carbóxilo, acetila, hidroxipropilo, amina, amida, entre outros, alterando assim suas propriedades. O amido obtido por dita modificação, não apresenta riscos para a saúde, sendo toxicologicamente seguros, podendo ser utilizado em alimentos ou medicamentos sem nenhum tipo de restrição (THARANATHAN, 2005).

Como resultado da modificação (reticulação) são alteradas propriedades como: a capacidade de retenção da água em baixas temperaturas, melhora a propriedades hidrofóbica como consequência da introdução de substituintes iônicos, como também a propriedade de espessamento e gelificação com o objetivo de melhorar a formação de filmes (LEMOS *et al.*, 2017).

4 CONCLUSÃO

Os filmes preparados com PBAT mostraram uma diminuição significativa nos parâmetros mecânicos e resistência ao calor após longo período de armazenamento (1800 dias). A preparação de blendas de DPBAT degradado com Cm e glicerol promoveu a alteração das propriedades dos filmes preparados por termocompressão. A presença de Cm e glicerol nos filmes os tornou menos hidrofóbicos, diminuiu o ângulo de contato e aumentou o teor de umidade. No entanto, esses parâmetros não se alteraram proporcionalmente ao teor de amido modificado na blenda (DPBAT:Cm), comportamento atribuído à distribuição não homogênea dos componentes da blenda, conforme mostrado nas imagens microscópicas. No entanto, a adição de Cm e glicerol ao DPBAT resultou no aumento da estabilidade térmica do DPBAT e do módulo de Young dos filmes. Os resultados sugerem que é possível usar PBAT degradado (após armazenamento a longo prazo) em combinação com polímeros como o amido reticulado. No entanto, as imagens microscópicas mostram que é necessário um estudo mais detalhado das condições de processamento (extrusão) para permitir uma melhor adesão/interação entre o amido reticulado e o PBAT degradado, o que pode levar a uma melhora significativa dos parâmetros analisados.

REFERÊNCIAS

- ACEVEDO-MORANTES, M. T.; PIÑEROS-GUERRERO, N.; ORTEGA TORO, R. **Advanced Green Materials: Advances in thermoplastic starch-based biopolymers: Fabrication and improvement.** 1^a ed., Shakeel Ahmed, 2021.
- AGARWAL, S. Major facts affecting the characteristics of starch-based biopolymer films, **European Polymer Journal**, v.180, p. 110788 110788, 2021.
- ALI, A., YU, L.; LIU, H.; KHALID, S.; MENG, L.; CHEN, L. Preparation and characterization of starch-based composite reinforced by corn and wheat hulls, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, p. 45159, 2017.
- AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Reactive extrusion of PLA, PBAT with a multi-functional epoxide: Physico-chemical and rheological properties, **European Polymer Journal**, v. 58, p. 90-102, 2014.
- ALIZADEH-SANI, M.; MOHAMMADIAN, E.; MCCLEMENTS, D.J., Eco-friendly active packaging consisting of nanostructured biopolymer matrix reinforced with TiO₂ and essential oil: Application for preservation of refrigerated meat, **Food Chemistry**, v.322, 2020.
- AL-TRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT, and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy, **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 1898-1914.
- ASTM D833. **Methods of Identification and Quantitative Analysis of Synthetic Elastomers.** American Society for Testing and Materials International. West Conshohocken, PA,2008.
- ASTM-D882-00. **Standard Test Method for Tensile Properties Of Thin Plastic Sheeting.** American Society for Testing and Materials,2001.
- AVÉROUS, L.; POLLET, E. **Green Energy and Technology: Environmental Silicate Nano-Biocomposites.** 1^a ed. London, Avérous, Luc, 2012.
- AVERSA, C.; BARLETTA, M.; CAPPIELLO, G.; GISARIOA, A. Compatibilization strategies and analysis of morphological features of poly (butylene adipate-coterephthalate (PBAT)/ poly (lactic acid) PLA blends: A state – of -art review, **European Polymer Journal**, vol. 173, p. 111304, 2022.
- AWASTHI, S.K.; KUMAR, M.; KUMAR, V.; SARSAIYA, P. A.; GHOSH, P.; SINGH, L.; LIU, H.; ZHANG, Z.; AWASTHI, M. K. A comprehensive review on recent advancements in biodegradation and sustainable management of biopolymers, **Environmental Pollution**,v. 307, p.119600, 2022.

- AYOUB, A.S; RIZVI, H. S. An overview on the technology of cross-linking of starch for nonfood applications, **Journal of plastics film & sheeting**, v.25, p. 25-45, 2009.
- BELLO PEREZ, L. A.; AGAMA-ACEVEDO, E., **Starch-based Materials in Food Packaging**: Chapter 1: Starch-Based Materials in Food Packaging. 1^a ed. Buenos Aires. Marcelo Vilar,2017.
- BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**, v. 34(2), p. 125-155, 2009.
- BORELLE, S.B.; RINGMA,J.; LAW, K.L.; MONNAHAN, C.C.; LEBRETON, L.; MCGIVERN, A.; MURPHY,E.; KAMBECK,J., LEONARD, G.H.; HILLEARY, M.A.; ERIKSEN,M.; POSSINGHAM, H.P.; FROND, H.; GERBER, L.H.; POLIDORO, B.; TAHIR,A.; BERNARD, M.; MALLOS,N.; BARNES,M.; ROCHMAN, C.M. Predicted growth in plastic waste exceeds efforts to mitigate plastic pollution, **Science**, v.369, p,1515-1518,2020.
- BRANDELERO, R.P.H.; GROSSMAN, M.V.E.; YAMASHITA, F. Effect of the method of production of the blends on mechanical and structural properties of biodegradable starch films produced by blown film extrusion. **Carbohydrates Polymers**, v. 86(3), p. 1344-1350, 2011.
- CAI, Y.; JUNGANG L.V.; FENG, J., Spectral Characterization of Four Kinds of Biodegradable Plastics: Poly (Lactic Acid), Poly (Butylenes Adipate-Co-Terephthalate), Poly (Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) and Poly (Butylenes Succinate) with FTIR and Raman Spectroscopy. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21(1), p. 108–114, 2012.
- CARBINATTO F.M.; CASTRO A.D.; CURY B.S.F.; MAGALHÃES A.; EVANGELISTA R.C. Physical properties of pectin-high amylose starch mixtures cross-linked with sodium trimetaphosphate, **International. Journal of Pharmacy**, v. 423, p. 281–288, 2012.
- CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23 (7), p. 1273-1335, 1998.
- CHENG, H.; CHEN, L.; MC CLEMENTS, D. J.; REN, F.; MIAO, M.; TIAN, Y.; JIN, Z. Starch-based biodegradable packaging materials: A review of their preparation, characterization and diverse applications in the food industry, **Trends in Food Science & Technology**, v. 114, p. 70-82, 2021.
- CORDEIRO, P., N.; CAETANO, S.T; CAARVALHO, R.M. Production of bioplastic from potato starch, **Southern Brazilian Journal of Chemistry**, v. 27, p. 30-34 ,2019.
- CUNNIFF, P. A. **Official Methods of Analysis of AOAC International**.16th Ed. Gaithersburg, MD, 1999.
- DA SILVA, J. B. A; BRETAS, R. E. S.; LUCAS, A. A.; MARINI, J; DA SILVA, A. B.; SANTANA, J. S.; DRUZIAN, J. I. Rheological, mechanical, thermal, and morphological

properties of blends poly (butylene adipate-co-terephthalate), thermoplastic starch, and cellulose nanoparticles. **Polymer Engineering & Science**, v. 60(7), p. 1482-1493, 2020.

DA SILVA, J. B.A.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Cassava starch-based films plasticized with sucrose and inverted sugar and reinforced with cellulose nanocrystals. **Journal of Food Science**, v.,77(6), p. N14-N19, 2012.

DAMMAK, M.; FOURATI, Y.; TARRÉS, Q.; DELGADO-AGUILAR, M.; MUTJÉ, P.; BOUFI, S. Blends of PBAT with plasticized starch for packaging applications: Mechanical properties, rheological behavior and biodegradability. **Industrial Crops and Products**, vol.144, p. 112061, 2020.

DELVAL, F.; CRINI, G.; BERTINI, S.; MORIN-CRINI, N.; BADOT, P.M.; VEBREL, J.; TORRI, G. Characterization of crosslinked starch materials with spectroscopic techniques. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93(6), p. 2650-2663, 2004.

DIAZ, A.; KATSARAVA, R.; PUIGGALI, J. Biodegradable Polymers and Applications of biodegradable polymers derived from diols and dicarboxylic acids: From polyesters to poly (ester amides). **International Journal of Molecular Science**, v. 15, p. 7064-7123, 2014.

DŘÍMAL ,P., HOFFMANN, J., DRUŽBÍK, M. Evaluating the aerobic biodegradability of plastics in soil environments through GC and IR analysis of gaseous phase, **Polymer Testing**, v. 26, p. 729-741, 2007.

EGGINS, H.O.W; OXLEY, T.A. Biodeterioration and Biodegradation, **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 48, p. 12-15, 2001.

ESTEVEZ-ARECO S., GUZ L.; FAMÁ L., CANDAL R., GOYANES S, Bioactive starch nanocomposite films with antioxidant activity and enhanced mechanical properties obtained by extrusion followed by thermocompression, **Food Hydrocolloids**, v. 96, p. 518-528, 2019.

European Bioplastics (2021). Datos del mercado de bioplásticos. Disponible em: <https://www.european-bioplastics.org/market/> .Consultado o 20 de junho de 2022.

FERREIRA, F. V., CIVIDANES, L. S., GOUVEIA, R. F., LONA, L. M. V. An overview on properties and applications of poly (butylene adipate-co-terephthalate)- PBAT based composites. **Polymer Engineering & Science**, v. 59, p. E7-E15.

FLURY, M.; NARAYAN, R. Biodegradable plastic as an integral part of the solution to plastic waste pollution of the environment. **Chemistry**, v.30, p. 100490, 2021.

FOURATI, Y; TARRÉS, Q.; DELGADO-AGUILAR, M.; MUTJÉ, P.; BOUFI, S. Cellulose anofibrils reinforced PBAT/TPS blends: Mechanical and rheological properties. **International Jorunal of Biological Macromolecules**, v.183, p, 267-275,2021.

- FRANÇA LEMOS, P. V.; RODRIGUES M. H.; CARDOSO GUIMARÃES, L.; OLIVEIRA DE SOUZA, C.; DRUZIAN, J. Starch chemical modifications applied to drug delivery systems: From fundamentals to FDA-approved raw materials. **Internal Journal of Biological Macromolecules**, v. 184, p. 218-234, 2021.
- FUYOU, Y.; FEI, X.; HE, Y.; LI, H. Poly (lactic acid)-based composite film reinforced with acetylated cellulose nanocrystals and ZnO nanoparticles for active food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.186, p. 770-779, 2021.
- GEORGE, A.; SANJAY, M. R.; SRISUK, R.; PARAMESWARAPILLA, J.; SIENGCHIN, S. A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 154, p. 329-338, 2020.
- GEYER, R; JAMBECK, J.R.; LAW, K.L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v.3 (7), p. e1700782, 2017.
- GHOSH, P. **Polymer Science and Technology: Polymer Blends and Composites**. 3^a ed. New York. McGraw Hill Education, 2011.
- GONZÁLEZ SELIGRA, P.; ELOY MOURA, L.; FAMÁ, L.; DRUZIAN, J.I.; GOYANES, S. Influence of incorporation of starch nanoparticles in PBAT/TPS composite films. **Polymer International**, v. 65(8), p., 938-945, 2016.
- GONZÁLEZ-SELIGRA P.; GUZ L.; OCHOA-YEPES O.; GOYANES S.; FAMÁ L. Influence of extrusion process conditions on starch film morphology. **LWT Food Science and Technology**, v.84, p. 520-528, 2017.
- GUOCHENG H.; ZHAOHUI Y.; RUI G.; GUANGXUE C. **Lecture Notes in Electrical Engineering**. 1^a ed. Singapore. Springer, 2020.
- GÜRLER, N.; PASA, S.; ALMA, M.H.; TEMEL, H. The fabrication of bilayer polylactic acid films from cross-linked starch as eco-friendly biodegradable materials: Synthesis, characterization, mechanical and physical properties. **European Polymer Journal**, v. 127, p. 109588, 2020.
- HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrates Polymers**, v. 45, p. 253 – 267, 2001.
- JIAN, J.; XIANGBIN, Z.; XIANBO, H. An overview on synthesis, properties and application of poly(butylene-co-terephthalate)-PBAT, **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, p. 19-26, 2020.
- JIANG, G.; LI, H.; WANG, F. Structure of PBAT/PPC blends prepared by in-situ reactive compatibilization and properties of their blowing films. **Materials today communications**, v.27, p. 102215.

- JIMÉNEZ, L.; MENA, M.; PRENDIZ, J.; SALAS, L.; VEGA-BUDRIT, J. Polylactic acid (PLA) as a bioplastic and its possible applications in the food industry. **Journal of Food Science and Nutrition**, v. 5, p.1-6, 2019.
- JOVANOVIĆ, G.; KLAUS, A. S.; NIKSIC, M.P. Antimicrobial activity of chitosan coatings and films against *Listeria monocytogenes* on black radish. **Revista Argentina de Microbiología**, v.48, p.128-136, 2016.
- KAN, J.; LIU, J.; YONG, H.; LIU, Y.; QUIN, Y.; LIU, J. Development of active packaging on chitosan-gelatin blend films functionalized with Chinese hawthorn (*Crataegus pinnatifida*) fruit extract. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 140, p. 384-392, 2019.
- KANNIKA, Y.; THIPMANEE, R.; SANE, A. Poly(butylene-co-terephthalate)/ thermoplastic starch/zeolite 5A films: Effects of compounding sequence and plasticizer content. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 164, p 1037-1045, 2020.
- KARBOWIAK T.; DEBEAUFORT F.; CHAMPION D.; VOILLEY A. Wetting properties at the surface of iota-carrageenan-based edible films. **Journal Colloid Interface Science**, v. 294 (2), p. 400-410., 2006.
- KBASCI, S. **Plastic waste and Recycling: Environmental impact, Societal Issues, Prevention and Solutions**, Chapter 4- Biobased Plastics. 1^a ed. United Kingdom. Trevor M. Letcher, 2020.
- KHALID, M. Y.; ARIF, Z.U. Novel biopolymer-based sustainable composites for food packaging applications: A narrative review. **Food Packaging and shelf life**, v.33, p.100892, 2022.
- KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M.; SELKE, S.; NGOUAJIO, M.; FERNANDEZ, R.T. Biodegradation and hydrolysis of aliphatic aromatic polyester, **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 2641;2647.
- KUMAR, S.; DESHMUKH, R. **Global packaging food Market 2021-2030: Packaged Food Market by Type (Dairy Products, Confectionery, Packaged Produce, Bakery & Snacks, Meat, Poultry & Seafood, Ready Meals, and Others) Sales Channel (Supermarket/Hypermarket, Specialty Stores, Grocery Stores, Online Stores, and Others:)**. 1^a ed., India, Roshan D., 2021
- KUMAR, V.; SEHGAL, R.; GUPTA, R. Blends and composites of polyhydroxyalkanoates (PHAs) and their applications. **European Polymer Journal**, v.161, p. 110824, 2021.
- LAURINDO, J. B.; PELEG, M. Mechanical measurements in puffed rice cakes. **Journal of Texture Studies**, v. 38, p. 619-634, 2007.
- LEAL, I. L.; DA SILVA ROSA, Y. C.; DA SILVA PENHA, J.; CRUZ CORREIA, P. R.; DA SILVA MELO, P.; GUIMARÃES, D. H.; MACHADO, B. A. S. Development and application

starch films: PBAT with additives for evaluating the shelf life of Tommy Atkins mango in the fresh-cut state. **Journal of Applied Polymers Science**, v. 136 (43), p. 48150, 2019.

LEMOS, P. V. F.; OPRETZKA, L. C. F.; ALMEIDA L. S.; GUIMARÃES CARDOSO L. ; DA SILVA J. B.; OLIVEIRA DE SOUZA, C.; VILLAREAL, C. F.; DRUZIAN, J. I. Preparation and characterization of C-phycoocyanin coated with STMP/STPP cross-linked starches from different botanical sources. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 159, p. 739-750, 2020.

LEMOS, P. V. F.; BARBOSA, L. S.; RAMOS, I. G.; COELHO, R. E.; DRUZIAN, J. I. The important role of crystallinity and amylose ratio in thermal stability of starches. **Journal Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, p. 2555-2567, 2017.

LI, M., TIAN, X., JIN, R., & LI, D. Preparation and characterization of nanocomposite films containing starch and cellulose nanofibers. **Industrial Crops and Products**, v.123 (1), p. 654-660, 2018.

LICCIARDELLO, F., PIERGIOVANNI, L. **The interaction of Food Industry and Environmen**. 1^a ed. Viena, Austria. Charis Galanakis, 2020.

LIU, W.; LIU, S.; WANG, Z.; LIU, J.; DAI, B.; CHEN, Y.; ZENG, G. Preparation and characterization of compatibilized composites of poly (butylene adipate-co-terephthalate) and thermoplastic starch by two-stage extrusion. **European Polymer Journal**, v.122, p. 109369, 2020.

LIU, Y.; AHMED, S.; SAMEEN, D.E.; WANG, Y.; LU, R.; DAI, J.; LI, S.; QIN, W. A review of cellulose and its derivatives in biopolymer-based for food packaging application. **Trends in Food Science & Technology**, v. 112, p. 532-546, 2021.

LOPEZ, I.A; PAIXÃO, L.C.; SOUZA DA SILVA, L.J; ROCHA, A.A.; FILHO, A.K; SANTANA, A.A. Elaboration and characterization of biopolymer films with alginate and babassu coconut mesocarp. **Carbohydrate Polymers**, v.234, p. 115747,2020.

LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVA-SAUCEDO, J. E. Polymer biodegradation: Mechanism and estimation techniques- A review. **Chemosphere**, v. 73, p. 429-442, 2008.

LUCHESI, C. L.; BENELLI, P.; SPADA, J. C; TESSARO, I.C. Impact of the starch source on the physicochemical properties and biodegradability of different starch-based films. **Journal of Applied Polymer Science**, v.35, p. 46564, 2018.

MITRUS, M; WOJTOWICZ, A; MOSCICKI, L. **Thermoplastic Starch: A green Material for various Industries: Biodegradable Polymer and Their Practical**. 1^a ed., The Netherlands. Leon P. B. M. Jansen, Leszek Moscicki, 2009.

MOLENVELD, K. M.; VAN DEN OEVER, M.; BOS, H. **Biobased packaging Catalogue Wageningen**. 1^a ed. The Netherlands. BOS, H, 2015.

MORALES, N. J.; CANDAL, R.; FAMÁ, L.; GOYANES, S.; RUBIOLO, G. H.. Improving the physical properties of starch using a new kind of water dispersible nano-hybrid reinforcement. **Carbohydrate Polymer**, v. 127, p. 291-299, 2015.

Nações Unidas Brasil. **Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil**. Disponível em <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs> . Acesso: 5 junho 2022.

NAGAR, M.; SHARANAGAT, V. S.; KUMAR, Y; SINGH, L. Development and characterization of elephant foot starch-hydrocolloids based edible packaging film: physical, optical, thermal and barrier properties. **Journal of Food Science and Technology**, v. 57, p. 1331-1341, 2019.

NAGARAJAN, V.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. New engineered biocomposites from poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/ poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blends and switchgrass: Fabrication and performance evaluation. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 461-468, 2013.

NAKAJIMA, H.; DIJKSTRA, P.; LOSS, K. The recent development in biobased polymers toward general and engineering applications: Polymers that are upgrade from biodegradable polymers, analogous to petroleum-derived polymers, and newly developed. **Polymers**, v.9, p. 1-26, 2017.

NANDA, S.; PATRA, B. R.; PATEL, R.; BAKOS, J.; DALAI, A. K. Innovations in applications and prospects of bioplastics and biopolymers: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 20, p. 379-395, 2022.

NARANCIC, T.; CERRONE, F.; BEAGAN, N., O'CONNOR, K. E. Recent advances in bioplastics: Application and biodegradation. **Polymers**, v. 12, p. 1-38, 2020.

OFFIONG, E. U.; AYODELE, S. L. Preparation and Characterization of Thermoplastic Starch from sweet potato. **Journal of Scientific & Engineering Research**, v. 7, p.6 ,2016.

PAN, H.; JU, D.; ZHAO, Y.; WANG, Z.; YANG, H.; ZHANG, H.; DONG, L. Mechanical properties, hydrophobic properties and thermal stability of the biodegradable poly (butylene adipate-co-terephthalate)/melted thermoplastic starch blown films. **Fibers Polymers**, v. 17 (10), p. 1540-1549, 2016.

PAULSEN, E.; LEMA, P.; MARTINEZ-ROMERO, D.; GARCÍA-VIGUERA, C. Use of PLA/PBAT stretch-cling film as an ecofriendly alternative for individual wrapping of broccoli heads. **Scientia Horticulturae**, v. 304, p. 111260, 2022.

- PÉREZ-ARAUZ, A. O.; AGUILAR-RABIELA, A. E; VARGAS-TORRES, A; RODRIGUEZ HERNANDEZ, A.I.; CHAVARRIA HERNANDEZ, N.; VARGAS-PORRAS, B; LOPEZ CUELLAR, M.M. R. Production and characterization of biodegradable films of a novel polyhydroxyalkanoate (PHA) synthesized from penut oil. **Food Packaging and Shelf life**, v. 20, p. 100297, 2019.
- PINEHIRO, I. F., FERREIRA, F. V., SOUZA, D. H. S., GOUVEIA, R. F., LONA, L. M. F., MORALES, A. R., MEI, L. H. I. Mechanical, rheological and degradation properties reinforced by functionalized cellulose nanocrystals. **European Polymer Journal**, v.97, p. 356-365, 2017.
- PINTO, L.; BONIFACIO, M. A.; DE GIGLIO, E.; SANTOVITO, E.; COMETA, S.; BEVILAQUA, A.; BARUZZI, F. Biopolymer hybrid materials: Development, characterization, and food packaging applications. **Food Packaging and Shelf life**, v. 28, p. 100676, 2021.
- POSADA, J. C.; MONTES-FLOREZ, E., Review: biodegradable polymeric materials and their application in different industrial sectors. **Informador Técnico**, v.86, p.94-100, 2022.
- PUNIA, S. Bareley starch: Structure, properties and in vitro digestibility-A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 155, p. 868-875, 2020.
- RAHIMI, S. K.; AEINEHVAND, R.; KYOUNGTAE, KIM; OTAIGBE, J. U. Structure and Biocompatibility of Bioabsorbable Nanocomposites of Aliphatic-Aromatic Copolyester and Cellulose Nanocrystals. **Biomacromolecules**, v. 18 (7), p. 2179-2194, 2017.
- RAMOS, O. L.; PEREIRA, R. N.; CERQUEIRA, M. A.; MARTINS, J. R., TEIXEIRA; J. A., MALCATA, F. X.; VICENTE, A. A. Bio- Based Nanocomposites for Food Packaging and their effect in food quality and safety. **Food Packaging and Preservation**, v. 1, p. 271-306, 2018.
- RIBBA, L.; GARCIA, N. L.; GOYANES, S. **Starch- based Materials in Food Packaging: Chapter 3: Disadvantages of starch- Based Materials, Feasible Alternatives in order to overcome these limitations.** 1^a ed. Buenos Aires. Marcelo Villar, 2017.
- RITCHIE, H; ROSER, M (2018). **Plastic Pollution.** Disponível em: <https://ourworldindata.org/plastic-pollution> Acesso em: 09 de agosto 2021.
- RODRIGUEZ S., L. J.; ORREGO A., C.E. Aplicaciones de mezclas de biopolímeros y polímeros sintéticos: revisión bibliográfica. **Revista Científica**, v. 25, p. 252-264.
- SASAKI, Y.; ORIKASA, T., NAKAMURA, N., HAYASHI, K., YASAKA, Y., MAKINO, N., SHOBATAKE, K., KOIDE, S., SHIINA, T. Optimal packaging for strawberry transportation: Evaluation and modeling of the relationship between food loss reduction and environmental packaging. **Journal of Food Engineering**, v. 314, p. 110767, 2022.

- SID, S.; MOR, R. S.; KISHORE, A.; SHARANGAT, V. S. Bio-sourced polymers as alternatives to conventional food packaging materials: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 115, p., 87-104, 2021.
- SINGH SANDHU, K.; SINGH N. Some properties of corn starches II: Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties. **Food Chemistry**, v.101, p. 1499-1507, 2007.
- SIRACUSA, V.; ROCULI, P.; ROMANI S.; ROSA, M.D. Biodegradable polymers for food packaging: a review. **Trends in food Science**, v.19, p. 634-643, 2008.
- SOBHAN, A.; MUTHUKUMRAPPAN, K.; WEI, L. Biosensors and biopolymer-based nanocomposites for smart food packaging: Challenges and opportunities. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 30, p. 100745, 2021.
- SOHAIL, M; SUN, D.; ZHU, Z. Recent Developments in Intelligent Packaging for Enhancing Food Quality and Safety. **Critical Reviews in Food Science Nutrition**, v. 58, p. 1-41, 2018.
- SONG, J., KAY, M., COLES, R. **Food and Beverage Packaging Technology**. 1^a ed. London. Richard Coles, Mark Kirwan, 2011.
- SPIERLIN, S.; KNUPFFER, E.; BEHNSEN, H.; MUDERSBACH, M.; KRIEG, H.; SPRINGER S.; ALBRECHT, S.; HERMANN, C.; ENDRES, H.-J. Bio-based plastics- A review of environmental, social and economic impact assessments. **Journal of Cleaner Production**, v. 185, p. 476-491, 2018.
- SUWANAMORNLEERT, P.; KERDDONFAG, N.; SANE, A; CHINSIRIKUL, W.; ZHOU, W.; CHONHENCHOB, V. Poly (lactic acid)/ Poly (butylene-succinate-co-adipate) (PLA/PBSA) blend films coating thymol as alternative to synthetic preservatives for active packaging of bread. **Food packaging and Shelf life**, v.25, p. 100515, 2020.
- TARANTHAN, R.N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science & Technology**, v. 14, p.71-78, 2003.
- THARANATHA, R. N. Starch- Value Addition by Modification. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 45, p. 371-384, 2005.
- VAN DE VELDE, K.; KIEKENS, P., Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. **Polymer Testing**, v. 21, p. 433-442, 2020.
- VAN DEN OEVER, M.; MOLENVELD, K.; VAN DER ZEE, M.; BOS, H. **Biobased and biodegradable plastics-facts and figures**, Wageningen Food & Biobased research. Disponivel em: <https://edepot.wur.nl/408350>. Acesso: 18 junio 2022.

- VENDRAMETTO, O.; PALMERI, N.; NETO, G. C. O.; PERRETI, O. D.A. Cleaner Production: A Growing Movement in Brazilian Companies. **Revista Produção Online**, v.10, n.1, p. 49-70, 2010.
- VIEIRA, M., ALTENHOFEN, M., OLIVEIRA, L., MASUMI, M., Natural- based plasticizers and biopolymer films: a review. **European Polymer Journal**, v. 47, p. 254-263, 2011.
- WATTINEE, K.; WONGPHAN, P.; KLINMALAI, P.; HARNKARNSUJARIT, N. Thermoplastic starch blown films functionalized by plasticized nitrite blended with PBAT for superior oxygen barrier and active biodegradable meat packaging. **Food Chemistry**, v.374, p. 131709, 2022.
- WITT, U., EINING, T., YAMAMOTO, M., KLEEBERG, W., DECKWER, D., M ÜLLER, J. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. **Chemosphere**, v. 44, p. 289-299, 2001.
- WOO, K. S.; SEIB, P. A. Cross-Linked Resistant Starch: Preparation and Properties. **Cereal Chemistry**, vol. 79(6), p.: 819-825, 2002.
- YAOWEN, L.; AHMED, S.; SARMEEN, D.E.; WANG, Y.; DAI, J.; LI, S.; QIN, W. A review of cellulose and its derivatives in biopolymer-based for food packaging application. **Trends in Food Science and Technology**, v. 122, p. 532-546, 2021.
- YIMNAK, K.; THIPMANEE, R.; SANE, A. Poly (butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch/zeolite 5A: Effects of compounding sequence and plasticizer content. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 164, p. 1037-1045, 2020.
- YING X.; ZHANG B.; LI M.-N.; CHEN H.-Q. Effects of cross-linking with sodium trimetaphosphate on structural and adsorptive properties of porous wheat starches. **Food Chemistry**, v. 289, p. 187–194, 2019.
- YING X.; ZHANG B.; LI M.-N.; CHEN H.-Q. Effects of cross-linking with sodium trimetaphosphate on structural and adsorptive properties of porous wheat starches. **Food Chemistry**, v. 289, p. 187–194, 2019.
- ZAVALA, J.J.A; YSEA, F.C, Green Marketing in the conformation of a planet citizenship in the educational field Latin American. **Revista San Gregorio**, v. 31, p.150-161, 2019.
- ZHAO, X.; CORNISH, K.; VODOVOTZ, Y., Narrowing the gap for bioplastic use in food packaging: An update. **Environmental Science & Technology**, v. 54, p. 4712-4732, 2020.

Capítulo II

Manuscrito: Effect of the incorporation of modified starch on properties of long-term stored PBAT films

Effect of the incorporation of modified starch on properties of long-term stored PBAT films

Grimaut, Denise Agostina¹; Jania Betania Alves da Silva^{2,3*}; Denilson Jesus Assis³, Luiggi Cavalcanti Pessôa³; Paulo Romano Cruz Correia⁴; Paulo Vitor Franca Lemos⁴; Jamille Santos Santana³; Santiago Estevez-Areco⁵; Lucía Mercedes Famá⁵; Silvia Nair Goyane⁵; Henrique Rodrigues Marcelino⁶; Carolina Oliveira de Souza^{4,7}

¹Graduate Program in Food Science, College of Pharmacy, Federal University of Bahia, 40170 -115, Salvador, Brazil.

²Center for Exact and Technological Sciences, Collegiate of Mechanical Engineering, Federal University of Recôncavo da Bahia, 44.380-000, Cruz das Almas, Brazil.

³Graduate Program in Chemical Engineering, Polytechnic School, Federal University of Bahia. 40210-630, Salvador, Brazil.

⁴Graduate Program in Biotechnology-Northeast Biotechnology, Federal University of Bahia, 40110-100, Salvador, Brazil.

⁵Buenos Aires University, Faculty of Exact and Natural Sciences, Department of Physics, Laboratory of Polymers and Comoposite Materials, University city, Buenos Aires, Argentina.

⁶Department of Medicine, College of Pharmacy, Federal University of Bahia, 40170-115, Salvador, Brazil.

⁷Department of Bromatological Analysis, College of Pharmacy, Federal University of Bahia, 40170-115, Salvador, Brazil.

<i>Periódico a ser submetido (1ª submissão):</i>	<i>Journal of Polymers and the Environment ISSN: 1566-2543</i>
<i>Maior percentil (Scopus):</i>	<i>85%</i>
<i>Periódico a ser submetido (2ª submissão):</i>	<i>Journal of Applied Polymer Science ISSN: 0021-8995</i>
<i>Maior percentil (Scopus):</i>	<i>73%</i>

***Corresponding author:** Jania Betânia Alves da Silva (Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, R. Rui Barbosa, 44380-000, Cruz das Almas - BA, Brasil.
E-mail: janiabetania@ufrb.edu.br

ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the properties of degraded butylene adipate-co-terephthalate - PBAT (after 1800 days of storage - DPBAT) by preparing blends (films) with crosslinked starch (Cm) by extrusion and thermocompression. Different ratios of DPBAT:Cm (70:30, 60:40 and 50:50 m/m) were prepared. The incorporation of Cm into DPBAT significantly changed the properties of the films by making them stiffer (increasing the Young's modulus by up to 50%) and increasing the thermal resistance of DPBAT. The presence of crosslinked starch in the films made them less hydrophobic (with decreased contact angle and increased moisture content), but these parameters did not vary linearly with the content of crosslinked starch in the blend (DPBAT:Cm). The microscopic images show an inhomogeneous distribution of Cm granules in the DPBAT matrix. Thus, it can be seen that the films prepared with PBAT show a significant decrease in their mechanical parameters and heat resistance after long-term storage. However, the preparation of blends of degraded DPBAT with crosslinked starch promoted the change in the properties of the films prepared by thermocompression, which could be useful for disposable packaging.

Keywords: blends; cross-linking; potato starch; poly (butylene adipate-co-terephthalate).

1 INTRODUCTION

Increasing concern for environmental protection has stimulated interest in the study of environmentally friendly materials. As a result, concepts such as biodegradability and environmental safety have become trending topics in the field of new materials development [1-2-3]. In the last two decades, the industry has prioritized the use of environmentally safe materials in packaging materials to comply the increasing policies of governments to reduce the amount of waste generated by non-biodegradable plastics. Today, there is a need for the development of environmentally friendly and biodegradable materials. Those based on a blend of starch and biodegradable polyesters are the most economically competitive among the various biodegradable plastics available. Starch is a biopolymer derived from renewable resources such as wheat, potatoes and others [4-5-6].

Starch-based blends are characterized by their water solubility, hygroscopic behavior, low melting point, faster aging due to retrogradation, and poorer mechanical properties compared to synthetic polymer-based materials [7-8]. To overcome these weaknesses, different strategies are used, such as mixing starch with other polymeric materials [9- 10- 11], adding fillers [12-13], or introducing chemical substituents such as phosphate, aldehyde, acetate, and carboxyl into the starch molecule. The incorporation of these groups leads to an improvement in mechanical and technological properties [14].

Modification of starch by phosphorylation of the reactive hydroxyl groups on the anhydroglucose units leads to crosslinking, which causes strengthening of the hydrogen bonds between the starch molecules. Among other things, this makes these starches more resistant to high temperatures, low pH and high shear forces. Phosphorylation can be achieved by reactions of starch with phosphoric acid or aqueous solutions of ortho-, pyro- or tripolyphosphoric acid salts at controlled pH and temperature. Several authors have investigated the improvement of starch properties by this chemical modification [15-16]. In addition, many studies address the potential benefits of blending starch with biodegradable polyesters such as poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) [11-12-17-18-19-20], poly(butylene succinate) (PBS) [21-22], polycaprolactone (PCL) [23-24-25-26], and polylactic acid (PLA) [27-28].

In blends of starch with other polymeric materials, poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) is one of these promising materials because it is a synthetic, fully biodegradable aliphatic-aromatic co-polyester that combines biodegradability with other desirable physical properties for disposable packaging. The combination of starch and PBAT offsets the disadvantages of plasticized starch by improving mechanical properties and dimensional stability and reducing the hydrophilic nature of starch [20-29-30]. However, over

time, PBAT can undergo degradation, which is defined as a process describing the cleavage of the polymer chain into oligomers and eventually monomers. This process leads to a loss of properties [31].

There are no studies on the obtaining and evaluating blends of degraded PBAT with starch chemically modified by phosphorylation (crosslinking). Therefore, this study aims to prepare film blends by extrusion followed by thermocompression of degraded PBAT and starch chemically modified by phosphorylation to achieve improvement in the properties of the films obtained.

2 EXPERIMENTAL SECTION

2.1 Material

PBAT polymer was purchased from BASF SE (Ludwigshafen, Germany) under the brand name Ecoflex™. The storage time was 1800 days until use, and it was stored in the manufacturer's specified container protected from light at $23 \pm 2^\circ\text{C}$ and 75% RH. The PBAT after 1800 days of storage was dominated by degraded PBAT (DPBAT), because according to Guocheng et al. [32] in the process of storage the PBAT tend to age affecting the different properties, especially mechanical where the tensile strength and the elongation at break show a downward trend, showing that the long period storage of PBAT (240 days of aging) cause a degradation in the internal structure.

Commercial samples of potato starch (*Solanum tuberosum* L.) were used (Yoki, Brazil), these was previously characterized by Lemos et al. [33], where the potato starch granules presented B-type crystallinity which is characteristic of the botanical type and the percentage of amylose was 20.46% which was determined by the method ISO 6647-1/2.

All reagents such as sodium trimetaphosphate (STMP), sodium tripolyphosphate (STPP), sodium sulfate, sodium hydroxide, chloric acid, and sodium phosphate monobasic were of analytical quality.

2.2 Chemical modification of starch (Cross-linking)

Potato starch was crosslinked with STMP/STPP (sodium trimetaphosphate and sodium tripolyphosphate, respectively) according to the method described by Lemos et al. [33] and Woo and Seib [34]. Approximately 100 g of potato starch was dispersed in distilled water ($250 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$), followed by the addition of sodium sulfate ($10 \%_{w/w}$, based on the dry weight of the starch) and 4.0 g of the crosslinking agents STMP and STPP (99:1). After homogenization, the

pH of the mixture was adjusted to 10.5 by adding 1M sodium hydroxide. Stirring was then performed for 1 hour at 45°C in a shaker (180rpm) and the pH was further adjusted to 5.5 by adding 1M hydrochloric acid solution. The cross-linked starch was then centrifuged (3450g; 15 minutes) and washed seven times to remove the free phosphorus content. The precipitate was dried in an oven (40°C) for 24 hours and stored.

2.3 Film elaboration

DPBAT and chemically modified starch (Cm) blends were prepared to achieve better dispersion of Cm in the DPBAT matrix (Figure 1). The compositions were selected based on previous studies with blends of native polymers [35-36]. First, the chemically modified starch was mixed with glycerol at the concentrations shown in Table 1, resulting in a Cm dispersion. In order to obtain this dispersion, the powder of chemically modified starch was mixed manually with glycerol until the obtention of a uniform mixture. In a second step, the dispersion was manually mixed with DPBAT granules. Finally, the extrusion of the different formulations were carried out using an AX plastic twin-screw extruder (model DR1640, AX Plastic, Brazil), to obtain pellets. The filament speed was 60 rpm. The temperature program of the zones from the feed (zone 1) to the die zone (zone 8) was 80, 90, 100, 105, 105, 110, 110°C. These temperatures were chosen to obtain a completely gelatinized material [36-37].

Table 1. Composition of blends.

Formulations	Cm (g)	Glycerol (g)	DPBAT (g)
DPBAT	-	-	100
DPBAT:Cm 1	22.5	7.5	70
DPBAT:Cm 2	30	10	60
DPBAT:Cm 3	37.5	12.5	50

Cm (chemically modified starch), DPBAT (PBAT degraded)

Later, after extrusion, the thermoplastic pellets were used to produce films by thermocompression with a hydraulic thermopress (Hidráullicos Moran-15 Tns.). The pellets (~4 g) were placed between teflon plates and heated to ~130 °C for 15 min. After the pellet reached that temperature, the pressure was increased to 56 kPa and the temperature was decreased to ~ 40 °C. The films based only on DPBAT were prepared following the same conditions and steps of preparation of the formulations DPBAT:Cm - extrusion and thermocompression of the granules. The resulting films were stored at a relative humidity of

56% for 24 hours before being tested according to Morales, Candal, Famá, Goyanes, and Rubiolo [38].

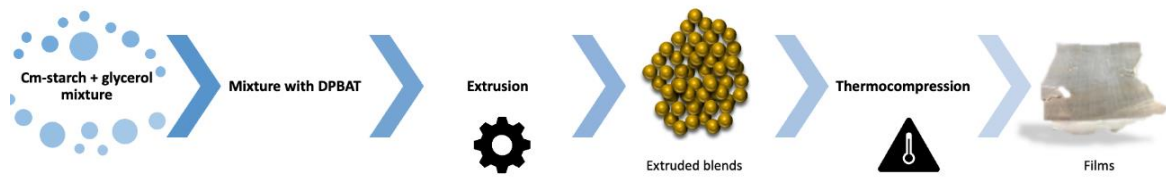


Figure 1. Steps of preparation of a mixture of poly(butylene adipate-co terephthalate)/chemically modified starch (DPBAT:Cm) and obtaining films.

2.4 Film characterization

2.4.1 Morphological characterization

The morphology of the cryogenic fracture surface of the different film blends was studied by scanning electron microscopy (SEM) using a Zeiss DSM982 Gemini field emission gun (Germany) at 1.00 kV. The samples were frozen and fractured under liquid nitrogen, placed on a support, and then sprayed with a thin layer of platinum before observation.

2.4.2 Moisture Content (MC) and Contact Angle (CA)

Moisture content (MC) was determined using the standard method of AOAC [39], which was also used by Estevez-Areco et al. [40], as described by Eq. 1. Samples of each formulation ($m_w \sim 0.5$ g) were dried in an oven at 105 °C for 24 h and then weighed (m_d). Experiments were performed in triplicate.

$$MC (\%) = \frac{m_w - m_d}{m_w} * 100 \quad (1)$$

An Attention Theta optical tensiometer (Biolin Scientific, Sweden) was used to measure the contact angle (CA) indicated by a small drop of liquid water ($\sim 2 \mu\text{L}$) resting on a horizontal film sample surface of $\sim 1 \text{ cm}^2$ in size. This method is based on image processing and curve fitting for contact angle measurement, where the angle between the baseline of the droplet and the tangent at the droplet boundary is measured [41]. The external image of the droplet was captured using microlenses and a camera to produce a magnified image of the droplet, allowing quantification of changes in droplet shape, which were recorded as digital images over time. The contact angle values in the image were calculated by digital image processing and some algorithms.

2.4.3 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

FTIR analyzes were performed using a Jasco FT-IR 4100 spectrometer (Japan) equipped with an attenuated total reflectance (ATR, ZnSe crystal) module. Spectra were recorded in the range 4000 to 600 cm^{-1} as an average of 64 scans with a resolution of 4 cm^{-1} .

2.4.4 Thickness and Mechanical Properties

The thickness of the films was measured with a digital micrometer Mitutoyo (0.001 mm resolution). Six random measurements were made on the films and the thickness was determined by the arithmetic mean. [35]. Uniaxial tensile tests were performed using a Brookfield Texture Analyzer (CT3-100, USA) according to ASTM D882-10 [42]. Films with dimensions of 35 mm \times 5 mm \times 0.2 mm (length, width, and thickness, respectively) were tested at a strain rate of 10^{-3} s^{-1} . Representative curves for each system were shown, and Young modulus (E), stress at break (σ), and strain at break (ϵ) were calculated as the average of at least 10 measurements.

2.4.5 Thermogravimetric analysis (TGA)

Samples of 5 mg of each film blend were placed in aluminum trays in the TGA balance (Shimadzu, Japão). Tests were performed under nitrogen atmosphere (flow rate of 30 mL/min) from 30 to 450 $^{\circ}\text{C}$ at a heating rate of 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2.5 Data processing and statistical analysis

Normality of the data was evaluated using the Shapiro-Wilk test and comparison of means was performed using analysis of variance (ANOVA) and Tukey's test. All statistical analyzes were performed using Statistica 7.0 software at a 5% significance level.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Morphological characterization

Morphology is a characteristic directly related to the mechanical and rheological properties of polymeric blends. In particular, observing the distribution of the dispersed phase (Cm) in the continuous phase (DPBAT) is important to understand some properties of the blends. Figure 2 shows the cross sections of the film samples from the different images taken during the SEM observations.

Figure 2a shows the surface are of DPBAT, similar to that obtained by Silva [36] for PBAT before long-term storage. It was also confirmed that DPBAT acted as the continuous phase in all film samples, while Cm was the dispersed phase, since that starch granules dispersed in the DPBAT matrix can be observed.

Images of the fracture surface of the films show the presence of two immiscible phases in the mixture (Figure 2B – E), there are granules of Cm that are not completely broken and distributed in the DPBAT matrix, resulting in an inhomogeneous structure. The presence of gaps at the interface between the Cm granules and the DPBAT matrix may indicate a lack of adhesion between the components of the mixture, even when glycerol is used as a plasticizer. The crosslinking process may increase the resistance and compactness of the starch granules, requiring greater thermomechanical energy (extrusion process) to break them and promote mixing with DPBAT.

Another important factor in the preparation of polymer blends is the ratio between the viscosities of the components (DPBAT/Cm). When the ratio between the viscosity of the dispersed phase and the continuous approaches 1, the dispersion of the dispersed phase in the matrix is favored, contributing to a homogeneous blend. In our case, Cm and DPBAT have different viscosities - the viscosity of Cm is probably higher than that of DPBAT because it resembles unmodified starch - and the images are consistent with the theory, although glycerol was added to the formulation to improve the interactions between Cm and DPBAT [36].

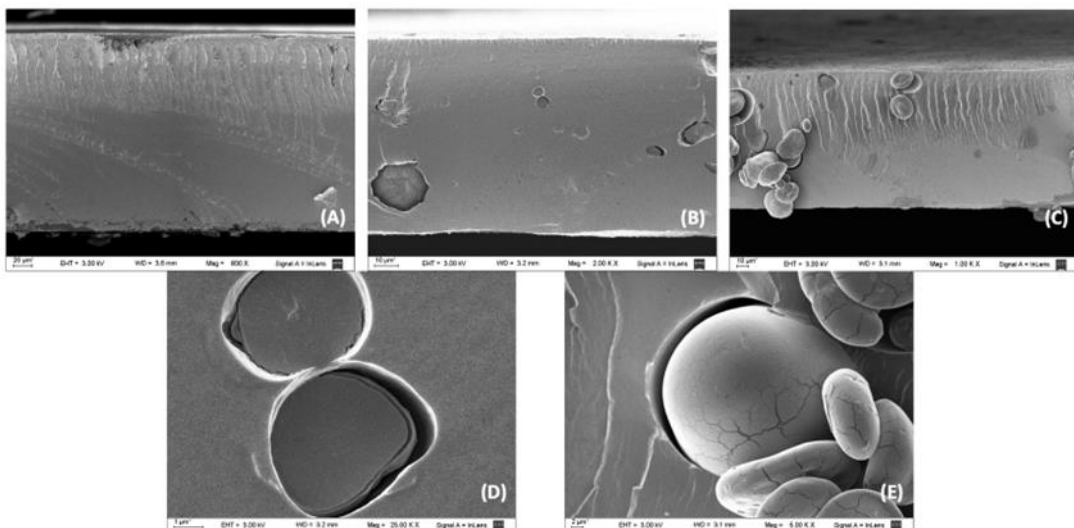


Figure 2. Cross-section micrographs of the films, (a) DPBAT, (b) DPBAT:Cm 1, (c) DPBAT:Cm 2, (d) and (e) DPABAT: Cm 3.

3.2 Moisture Content

The moisture content of the films ranged from 0.5% (DPBAT) to 5.5% (DPBAT:Cm), depending on the composition of the mixture (Table 2). It should be noted that Cm has hydrophilic properties [33] and the development of blends with hydrophobic polymers, such as DPBAT, can modify these properties, resulting in films with an intermediate character in terms of hydrophilicity. This behavior can be observed by comparing the moisture content of the blend films DPBAT:Cm 1, DPBAT:Cm 2 and DPBAT:Cm 3. The DPBAT:Cm 3 film had a higher moisture content, probably due to the higher percentage of Cm in the blend. The DPBAT:Cm 2 blend had the lowest moisture content, likely due to the highest compactness of the film as is shown in Table 2, where this sample obtained the lowest value of thickness (133 μ m). Similar results were reported for blends with PBAT and other hydrophilic polymers [14][43].

Table 2. Moisture, Contact Angle, Thickness and mechanical parameters of the films.

Films	Moisture (%)	Contact Angle (θ)	Thickness (μ m)	Tensile Strength - σ (Mpa)	Elongation at break - ε (%)	Modulo de Young - E (Mpa)
DPBAT	0.5 \pm 0.01 ^a	102.39 $^\circ$	185 \pm 45 ^b	5.47 \pm 1.31 ^c	31.94 \pm 9.21 ^a	32.83 \pm 3.94 ^a
DPBAT:Cm 1	4.0 \pm 0.04 ^c	75.25 $^\circ$	143 \pm 29 ^{a,b}	1.86 \pm 0.81 ^b	7.07 \pm 3.43 ^b	30.85 \pm 4.72 ^b
DPBAT:Cm 2	2.5 \pm 0.05 ^b	64.59 $^\circ$	133 \pm 15 ^a	0.98 \pm 0.43 ^a	2.38 \pm 0.95 ^a	39.95 \pm 8.83 ^a
DPBAT:Cm 3	5.5 \pm 0.05 ^d	83.75 $^\circ$	144 \pm 23 ^{a,b}	3.16 \pm 0.38 ^{a,b}	9.31 \pm 1.05 ^a	53.28 \pm 10.38 ^a

Mean - standard deviation of the analyses in triplicate. Values that have the same letter in the same column do not show significant differences ($p > 0.05$) by Tukey test at 95% confidence.

3.3 Contact Angle (CA)

The CA of water can be used to measure the wettability of film mixtures. It is important to emphasize that a low CA indicates better hydrophilicity of the surfaces [41]. To evaluate this property, the contact angle (θ) between a drop of distilled water and the surface of each film was tested (Figure 3, Table 2).

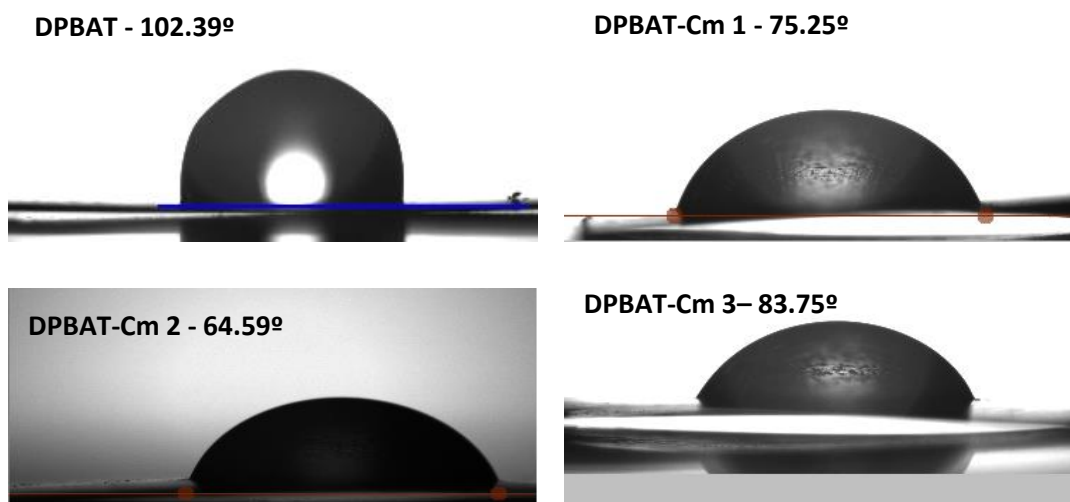


Figure 3. Contact angle (CA) of the film samples.

Incorporation of Cm and glycerol into DPBAT resulted in a decrease in the CA of the films. However, this decrease was not proportional to the Cm content in the mixture, as shown in Figure 3. The CA values for DPBAT, DPBAT:Cm 1, DPBAT:Cm 2 and DPBAT:Cm 3 were 102.39°, 75.25°, 64.59° and 83.75°, respectively. The discrepancy between the value of DPBAT:Cm 3 and the other values could be due to the selected portion proof body for analysis, which may have had a lower Cm and glycerol content. Although the Cm and glycerol concentrations was the highest, it was not uniform as shown by microscopy. For all other samples, the contact angle decreased with increasing Cm and glycerol content, confirming the hydrophilic behavior of Cm [12]. This result is consistent with the moisture content data in Table 2.

3.4 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

As is shown in this figure 4 the DPBAT presented the vibration bands at 2958-2875 cm^{-1} representing the asymmetric stretch of CH_2 , associated with the aromatic or aliphatic parts [44] 1712 cm^{-1} represents the stretching vibration of carbonyl groups ($\text{C}=\text{O}$) on the ester bonds; 1578-1504 cm^{-1} skeleton vibration of benzene ring; 1456 cm^{-1} can be attributed to the vibration of $\text{C}-\text{H}$ in CH_3 groups; Further, 1169 cm^{-1} and 1121 cm^{-1} refer to the stretching mode of the $\text{C}-\text{O}$ in carboxylic acid attached to the aromatic ring acid and in the ester linkage between the aliphatic parts of the molecule. 731 cm^{-1} represents the bending vibration absorption of CH -plane of the benzene ring. According to Cai et al. [45] bands at 731, 1121 and 1169 cm^{-1} can be used as indicative bands in the identification of PBAT.

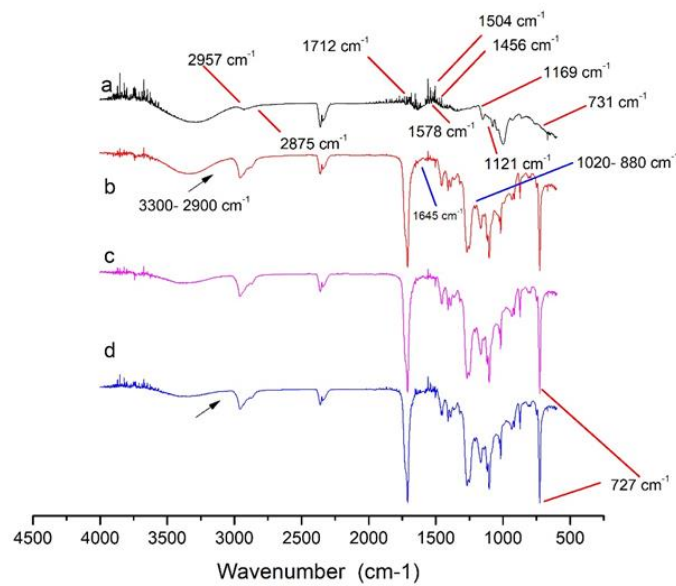


Figure 4. Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) of film samples. a- DPBAT, b- DPBAT:Cm 3, c- DPBAT:Cm 2 and d- DPBAT:Cm 1.

The film (blends) DPBAT:Cm (1, 2 and 3) also showed characteristic bands of PBAT. In addition, they presented other bands related to Cm. The bands around 2900 -3300 cm^{-1} represent water absorption, attributed to the partially hydrophilic character of cross-linked starch [34]. As the spectra show a difference in the intensity of these bands, greater intensity is observed in the film containing the higher concentration of Cm [DPBAT:Cm 3]. Besides, the bands at 1645 cm^{-1} is due to the water present in the Cm molecule [46]. However, intense bands at 3400 cm^{-1} are observed in the films (blends), associated with hydrogen bonds between the phosphate groups and the hydroxyl groups present in starch and glycerol. Intense bands between 1020 and 880 cm^{-1} referring to O-P-O bonds, attributed to the starch crosslinking reaction (Cm)[46]. Moreover, there is a broad band in the region of 727 cm^{-1} , due to the stretching of CH_2 groups observed by Brandelero et al. [18].

3.5 Thickness and mechanical properties of films blends

The thickness of the films varied depending on the composition of the mixtures. The range of variation was between 133 and 185 μm (Table 2). From these results, it can be suggested that the addition of starch decreased the thickness of the films (blends), although the variation was not linear. However, these results corroborate with the mechanical tests performed. Figure 5 shows the stress-strain curves for DPBAT, DPBAT:Cm 1, DPBAT:Cm 2,

and DPBAT:Cm 3. The results of maximum stress, Young's modulus and elongation at break are shown in Table 2.

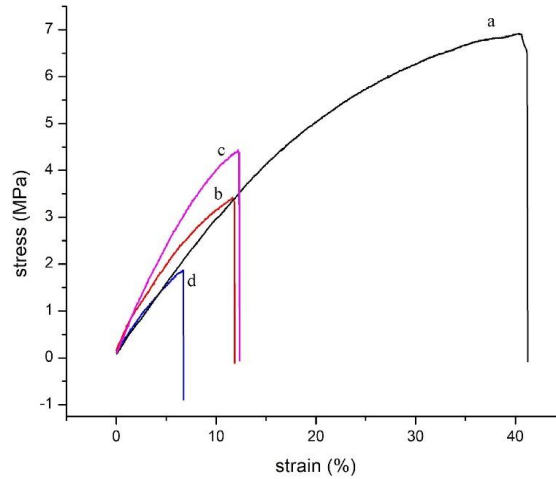


Figure 5. Stress-strain curves for (a) DPBAT, (b) DPBAT:Cm 3 (c) DPBAT:Cm 2 and (d) DPBAT:Cm 1.

The DPBAT – tensile strength ($\sigma=5.47$ Mpa), elongation at break ($\varepsilon = 31.94\%$) and modulus ($E= 32.83$ MPa) (Table 2) – showed lower mechanical parameters than the film of the PBAT (without long-term storage), $\sigma = 20$ MPa, $\varepsilon = 468\%$ and $E = 93$ MPa, which means a reduction of tensile strength by about 65%, elongation at break by 93% and Young's modulus by 65% [36]. Other authors reported similar values $\sigma = 32-36$ MPa, $\varepsilon = 600\%$ and $E = 20-60$ MPa [47][48], demonstrating the degradation of PBAT after a long storage period (1800 days). In a similar study, Han Guocheng et al. [32] reported the effects of aging time (240 days) on the tensile strength and elongation at break of PBAT films and showed a tendency for these parameters to decrease with a reduction in σ of up to 39%. This behavior is attributed to the presence of carbonyl groups in the chemical structure of the polymer, which are oxidized and generate free radicals that accelerate the degradation of the polymer and consequently lead to a decrease in properties.

The addition of Cm to DPBAT reduced the σ and ε of the films compared to DPBAT $\sigma = 5.47$ MPa and $\varepsilon= 31.94\%$, respectively. DPBAT:Cm 1 showed the greatest reduction in these parameters ($\sigma = 1.86$ MPa and $\varepsilon = 7.07\%$). There was no significant difference between the films prepared with the blends containing 40 and 50% (m/m) Cm (Table 2). However, the presence of Cm and glycerol (concentrations of 30 and 40%) in the blend made the films stiffer and led to an increase in the Young's modulus compared to the films prepared with only DPBAT

($E = 32.83$ MPa). The films showed $E = 30.85$ MPa - DPBAT:Cm 1 and $E = 39.95$ MPa - DPBAT:Cm 2.

The blends of Cm and glycerol in DPBAT changed the mechanical parameters (σ , ϵ , and E) of the films. This behavior can be attributed mainly to the type of starch modification used, as esterification (crosslinking) changes the molecular structure of the polymer, which can lead to increased viscosity and shear strength [32]. The increase in viscosity and shear strength may have contributed to the inhomogeneous dispersion of Cm in DPBAT during extrusion processing (microscopic images of the films Section 3.1), resulting in a decrease in tensile strength and elongation of the films. However, the strength obtained by crosslinking (preferably covalent bonds) favors the mechanical strength, which might have contributed to the increase of the Young's modulus of the films. This is because the crosslinking process promotes the densification of the structures and restricts the movement of the molecular chains [44-49].

3.6 Thermogravimetric analyses (TGA)

The thermogravimetric analysis curves of DPBAT film and films (blends) DPBAT:Cm 1, DPBAT:Cm 2 and DPBAT:Cm 3 are shown in Figure 6. The DPBAT exhibited a single degradation event with an initial temperature of $T_{\text{onset}} = 332^\circ\text{C}$, which can be attributed to polymer degradation (Figure 6; Table 3). Other authors have reported a PBAT degradation temperature of about $T_{\text{onset}} = 356^\circ\text{C}$ [35][50][51][52]. The temperature at the onset of thermal degradation of DPBAT decreased by about 24°C compared to the values reported in the literature, indicating a loss of thermal resistance of this polymer after long storage (1800 days).

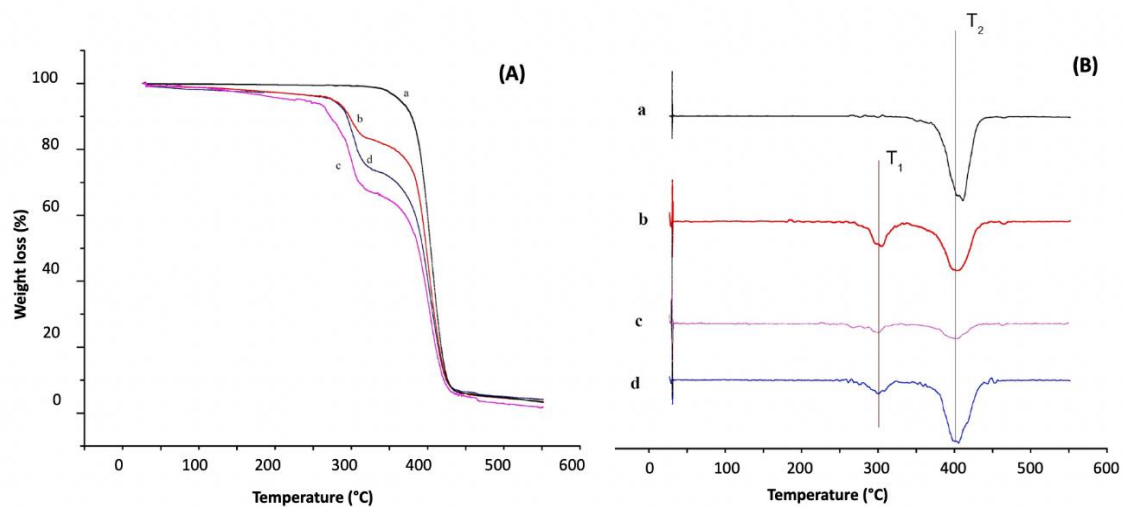


Figure 6. Thermal stability of (a) DPBAT, (b) DPBAT:Cm 3, (c) DPBAT:Cm 2 and (d) DPBAT:Cm 1, and measured by TGA and b - DTG curves .

The films (blends) had two main mass loss events (T1 and T2), with a mass loss of about 90% and a low moisture content (0.4 - 2.49%) (Table 3). Event T1 is due to the decomposition of glycerol and starch (non-crosslinked starch chains), with the initial temperature of decomposition ($T_{\text{onset}} = 267\text{-}16\%$; $255\text{-}33\%$ and $262\text{ }^{\circ}\text{C}\text{-}24\%$) referring to the DPBAT:Cm films (1; 2 and 3, respectively). High temperatures (about 300°C) lead to depolymerization of the starch matrix [52]. Thermal decomposition of starch polymers involves cleavage of polyhydroxy groups, depolymerization of chains, and decomposition to carbonyl compounds [44]. The second event (T2) is related to the degradation of starch (which is crosslinked) associated with the DPBAT matrix. The films showed a higher onset of degradation ($T_{\text{onset}} = 347\text{-}77\%$, $353\text{-}62\%$, and $340\text{ }^{\circ}\text{C}\text{-}68\%$), indicating that the addition of Cm to the mixture increased the DPBAT T_{onset} by up to $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figure 6; Table 3). Crosslinking of starch with sodium trimetaphosphate (through covalent bonds between the phosphate and OH groups of starch) alters the structural properties of the polymer, which may exhibit higher thermal stability. Similar results have been reported previously. [15-53]. These results suggest that crosslinked starch can improve the thermal stability of degraded PBAT (DPBAT).

Table 3. Mass loss events (T1, T2 in the TGA/DTG of the DPBAT, DPBAT:Cm 1 , DPBAT:Cm 2 and DPBAT:Cm 3.

Films	Moisture (%)	Tonset ($^{\circ}\text{C}$)		Mass loss (%)		Residue (%)
		1st	2nd	1st	2nd	
DPBAT	0.4	-	332.0	-	96.42	3.20
DPBAT:Cm 1	1.89	267.3	347.6	16.92	77.73	3.46
DPBAT:Cm 2	2.48	255.9	353.4	62.46	62.46	1.73
DPBAT:Cm3	2.49	262.1	340.4	24.73	68.65	4.13

4 CONCLUSION

Films prepared with PBAT showed a significant decrease in mechanical parameters and heat resistance after long-term storage (1800 days). Preparation of blends of degraded DPBAT with Cm and glycerol promoted the change in properties of films prepared by thermocompression. The presence of Cm and glycerol in the films made them less hydrophobic, decreased the contact angle, and increased the moisture content. However, these parameters did not change proportionally to the content of modified starch in the blend (DPBAT:Cm), a behavior due to the inhomogeneous distribution of the mixture components, as shown in the microscopic images. However, the addition of Cm and glycerol to DPBAT resulted in an

increase in the thermal stability and Young's modulus of the films. The results suggest that it is possible to use degraded PBAT (after long-term storage) in combination with polymers such as crosslinked starch. However, the microscopic images show that a more detailed study of the processing conditions (extrusion) is needed to allow a better adhesion/interaction between the crosslinked starch and the degraded PBAT, which can lead to a significant improvement of the analyzed parameters.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq (INCT-MIDAS CNPq – 465594/2014-0 and CNPq - 313641/2019-6; 372242/2020-0) and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES (CAPES Nº 88887.596343/2020-00 and CAPES PRINT – UFBA) for financial support. The authors are grateful to the Federal University of Bahia (UFBA), the Laboratory of Applied Analysis, Biomaterials, and Innovation at the College of Pharmacy (UFBA) and the Laboratory of Polymers and Composite Materials (LP &MC) (IFIBA-CONICET) of University of Buenos Aires (UBA) for the structure and support of the experiments. The authors declare no conflicts of interest. CAPES Nº 88887.596343/2020-00 e CAPES PRINT – UFBA.

REFERENCES

- 1- M.A. Bardi, M.M. Munhoz, R.A. Auras, L.D. Machado (2014). Assessment of UV exposure and aerobic biodegradation of poly (butylene adipate-co-terephthalate)/starch blend films coated with radiation-curable print inks containing degradation-promoting additives. *Ind Crops Prod* 60: 326-334. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.06.042>
- 2- P.S. Garcia, M.V.E. Grossmann, M.A. Shirai, M.M. Lazaretti, F. Yamashita, C.M.O. Muller, S. Mali (2014). Improving action of citric acid as compatibiliser in starch/polyester blown films. *Ind Crops Prod* 52: 305-312. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.11.001>
- 3- J. López, P. Mutjé, A. Carvalho, A. Curvelo, J. Gironès (2013). Newspaper fiber-reinforced thermoplastic starch biocomposites obtained by melt processing: evaluation of the mechanical, thermal and water sorption properties. *Ind Crops Prod* 44: 300-305. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.11.020>
- 4- X. Cao, P.R. Chang, M.A. Huneault (2008). Preparation and properties of plasticized starch modified with poly(ϵ -caprolactone) based waterborne polyurethane. *Carbohydrate Polymers* 71: 119-125. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.05.023>

- 5- E. Corradini, L.C. de Morais, M. de F Rosa, S.E. Mazzetto, L.H. Mattoso, J.A. Agnelli (2007). A preliminary study for the use of natural fibers as reinforcement in starch-gluten-glycerol matrix. *Macromol Sym* 1: 558-564. <https://doi.org/10.1002/masy.200651380>
- 6- M.F. Rosa, B.s Chiou, E.S. Medeiros, D.F. Wood, L.H. Mattoso, W.J. Orts, S.H. Imam (2008). Biodegradable composites based on starch/EVOH/glycerol blends and coconut fibers. 111(2): 612-618. <https://doi.org/10.1002/app.29062>
- 7- S. Wang, C. Li, L. Copeland, Q. Niu, S. Wang (2015). Starch retrogradation: A comprehensive review. *Compr Rev Food Sci Food Saf* 14 (5): 568-585. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12143>
- 8- K.G. Satyanarayana, G.G. Arizaga, F. Wypych (2009). Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—an overview. *Prog Polym Sci* 34 (9): 982-1021. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.12.002>
- 9- M. Babaee, M. Jonoobi, Y. Hamzeh, A. AshorI (2015). Biodegradability and mechanical properties of reinforced starch nanocomposites using cellulose nanofibers. *Carbohydr Polym* 132: 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.043>
- 10- P. Cerruti, G. Santagata, G.G. d'Ayala, V. Ambrogi, C. Carfagna, M. Malinconico, P. Persico (2011). Effect of a natural polyphenolic extract on the properties of a biodegradable starch-based Polymer. *Polym Degrad Stab* 96(5): 839-846. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.02.003>
- 11- D. Wei, H. Wang, H. Xiao, A. Zheng, Y. Yang (2015). Morphology and mechanical properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate)/potato starch blends in the presence of synthesized reactive compatibilizer or modified poly (butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydr Polym* 123(5): 275-282. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.01.058>
- 12- P. González Seligra, L. Eloy Moura, L. Famá, J.I. Druzian, S. Goyanes (2016). Influence of incorporation of starch nanoparticles in PBAT/TPS composite films. *Polym Int* 65(8): 938-945. <https://doi.org/10.1002/pi.5127>
- 13- E. K. D. Costa, C. O. de Souza, J. B. A. da Silva, J. I. Druzian (2017). Hydrolysis of part of cassava starch into nanocrystals leads to increased reinforcement of nanocomposite films. *J Appl Polym Sci* 134(41): 45311. <https://doi.org/10.1002/app.45311>
- 14- J.B. Olivato, J. Marini, E. Pollet, F. Yamashita, M.V.E. Grossmann, L. Avérous (2015). Elaboration, morphology and properties of starch/polyester nano-biocomposites based on sepiolite clay. *Carbohydr Polym* 118: 250-256. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.11.014>

- 15- M. F. Ramadan, M. Z. Sitohy (2020). Phosphorylated Starches: Preparation, Properties, Functionality, and Techno-Applications. *Starch- Stärke* Volume 72(5-6) 1900302 <https://doi.org/10.1002/star.201900302>
- 16- P. V. França Lemos, L. C. F. Opretzka, L. S. Almeida, L. Guimarães Cardoso, J. B. da Silva, C. Oliveira de Souza, C. F. Villareal, J. I. Druzian (2020). Preparation and characterization of C-phycocyanin coated with STMP/STPP cross-linked starches from different botanical sources. *Int Biol Macromol* 159: 739-750. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.111>
- 17- D. Merino, A. Y. Mansilla, T. J. Gutiérrez, C. A. Casalongué, V. A. Alvarez (2018). Chitosan coated-phosphorylated starch films: water interaction, transparency and antibacterial properties. *React Funct Polym* 131: 445-453. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.08.012>
- 18- R.P.Herrera Brandelero, M.V.E. Grossman, F. Yamashita (2011). Effect of the method of production of the blends on mechanical and structural properties of biodegradable starch films produced by blown film extrusion. *Carbohydr Polym* 86(3):1344-1350. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.045>
- 19- N.M. Chaves da Silva; P.R. Cruz Correia; J.I. Druzian, F.M. Fakhouri; R.L.L. Fialho; E.Cabral- Albuquerque (2017). PBAT/TPS composite films reinforced with starch nanoparticles produced by ultrasound. *Int J Polym Sci* 5: 1-10. <https://doi.org/10.1155/2017/4308261>
- 20- Nayak, S.K. (2010). Biodegradable PBAT/starch nanocomposites. *Polym Plast Technol Eng* 49(14): 1406-1418. <https://doi.org/10.1080/03602559.2010.496397>
- 21- W. Wang; G. Zhang; W. Zhang; W. Guo; J. Wang (2012). Processing and thermal behaviors of poly (butylene succinate) blends with highly-filled starch and glycerol. *J Polym Environ* 21: 46-53. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0505-7>
- 22- J. Li; X. Luo; X. Lin; Y. Zhou (2013). Comparative study on the blends of PBS/thermoplastic starch prepared from waxy and normal corn starches. *Starch- Stärke* 65(9-10): 831-839 <https://doi.org/10.1002/star.201200260>
- 23- L. Averous; L. Moro, P. Dole; C. Fringant (2000). Blends of thermoplastic starch and polyesteramide: processing and properties. *J Appl Polym Sci* 76(7): 117-1128. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000516\)76:7<1117::AID-APP16>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000516)76:7<1117::AID-APP16>3.0.CO;2-W)
- 24- G. Li; B.D. Favis. Morphology development and interfacial interactions in polycaprolactone/thermoplastic-starch blends. *Macrom Chem Phys Suppl* 211(3):321-333. <https://doi.org/10.1002/macp.200900348>
- 25- P. Matzinos; V. Tserki; A. Kontoyiannis;C. Panayiotou (2002). Processing and characterization of starch/polycaprolactone products. *Polym Degrad Stab* 77(1): 17-24. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00072-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00072-1)

- 26- H.J. Mina; G.A. Valadez; T.T. Toledano (2013). Physico-chemical studied of thermoplastic starch (TPS) and polycaprolactone (PCL). *Bio. Agro* 11(spe): 31-40. http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1692-
- 27- O.H. Arroyo; M.A. Huneault; B.D. Favis; M.N. Bureau (2010). Processing and properties of PLA/thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites. *Polym Compos* 31(1): 114-127. <https://doi.org/10.1002/pc.20774>
- 28- P. Müller; B. Imre; J. Bere; J. Móczó; B. Pukánszky (2015). Physical ageing and molecular mobility in PLA blends and composites. *J Anal Calorim* 122: 1423-1433. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-015-4831-6>
- 29- L. Averous; C. Fringant (2004). Association between plasticized starch and polyesters: processing and performances of injected biodegradable systems. *Polym Eng Sci* 41(5): 727-734. <https://doi.org/10.1002/pen.10768>
- 30- L. Averous; L. Moro; P. Dole; C. Fringant (2000). Properties of thermoplastic starch blends: starch-polycaprolactone. *Polymer* 41(11): 4157-4167. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00636-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00636-9)
- 31- Nathalie Lucas; Christophe Bienaime; Christian Belloy; Michèle Queneudec; Françoise Silvestre; José-Edmundo Nava-Saucedo (2008). Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques-A review. *Chemosphere* 73: 429-442. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.064>
- 32- Guocheng H.; Zhaohui Y.; Rui G.; Guangxue C. (2020) In: *Lecture Notes in Electrical Engineering* book series vol 600. Springer, Singapore.
- 33- P. V. F. Lemos; L. S Barbosa.; I. G Ramos.; R. E Coelho.; J. I. Druzian (2017). The important role of crystallinity and amylose ratio in thermal stability of starches. *J Therm Anal Calorim* 131: 2555-2567. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6834-y>
- 34- K. S. Woo; P. A Seib (2002). Cross-Linked Resistant Starch: Preparation and Properties. *Cereal Chem* 79(6): 819-825. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2002.79.6.819>
- 35- J. B.A. da Silva; F. V. Pereira; J. I. Druzian (2012). Cassava starch-based films plasticized with sucrose and inverted sugar and reinforced with cellulose nanocrystals. *J Food Sci* 77(6): N14-N19. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2012.02710.x>
- 36- J. B. A Da Silva; R. E. S. Bretas; A. A. Lucas; J. Marini; A. B. da Silva; J. S. Santana; J. I Druzian (2020) Rheological, mechanical, thermal, and morphological properties of blends poly (butylene adipate-co-terephthalate), thermoplastic starch, and cellulose nanoparticles. *Polym Eng Sci* 60(7): 1482 -1493. <https://doi.org/10.1002/pen.25395>

- 37- González-Seligra P.; Guz L.; Ochoa-Yepes O.; Goyanes S.; Famá L. (2017). Influence of extrusión process conditions on starch film morphology. *LWT Food Sci Technol* 84: 520-528. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.06.027>
- 38- Morales, N. J., Candal, R., Famá, L., Goyanes, S., Rubiolo, G. H. (2015). Improving the physical properties of starch using a new kind of water dispersible nano-hybrid reinforcement. *Carbohydr Polym* 127: 291-299. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.071>
- 39- Cunniff, P. A. (1999). *Official Methods of Analysis of AOAC International* 16th Edition. Gaithersburg, MD.
- 40- Estevez-Areco S., Guz L.; Famá L., Candal R., Goyanes S. (2019). Bioactive starch nanocomposite films with antioxidant activity and enhanced mechanical properties obtained by extrusion followed by thermocompression. *Food Hydrocolloids* 96: 518-528. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.05.054>
- 41- Karbowski T., Debeaufort F., Champion D., Voilley A. (2006). Wetting properties at the surface of iota-carrageenan-based edible films. *J Colloid Interface Sci* 294 (2): 400-410. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.07.030>
- 42- ASTM-D882-00, American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Tensile Properties Of Thin Plastic Sheeting.
- 43- Leal, I. L., da Silva Rosa, Y. C., da Silva Penha, J., Cruz Correia, P. R., da Silva Melo, P., Guimarães, D. H., Machado, B. A. S. (2019). Development and application starch films: PBAT with additives for evaluating the shelf life of Tommy Atkins mango in the fresh-cut state. *J Appl Polym Sci* 136 (43): 48150. <https://doi.org/10.1002/app.48150>
- 44- Carbinatto F.M.; Castro A.D.; Cury B.S.F.; Magalhães A.; Evangelista R.C. (2012). Physical properties of pectin-high amylose starch mixtures cross-linked with sodium trimetaphosphate, *Int. J. Pharm.* 423: 281–288.
- 45- Cai, Y., Lv, J. & Feng, J. (2013). Spectral Characterization of Four Kinds of Biodegradable Plastics: Poly (Lactic Acid), Poly (Butylenes Adipate-Co-Terephthalate), Poly (Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) and Poly (Butylenes Succinate) with FTIR and Raman Spectroscopy. *J Polym Environ* (21): 108–114. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0534-2>
- 46- França Lemos, P. V.; Rodrigues M. H.; Cardoso Guimarães, L.; Oliveira de Souza, C.; DRUZIAN, J. (2021). Starch chemical modifications applied to drug delivery systems: From fundamentals to FDA-approved raw materials. *Inter J Biol Macromol* 184: 218-234. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.077>

- 47- Stagner, J. A.; Alves, V. D.; Narayan, R (2012). Application and performance of maleated thermoplastic starch-poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends for films. *J Appl Polym Sci* 126(S1): E135-E142. <https://doi.org/10.1002/app.34876>
- 48- Bordes, P.; Pollet, E.; Avérous (2009). Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Prog Polym Sci* 34(2): 125-155. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.10.002>
- 49- HOOVER, R. (2001). Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carboh Polym* 45:253 – 267. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00260-5](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00260-5)
- 50- Weng, Y.-X.; Jin, Y.-J.; Menga, Q.-Y.; Wang, L.; Zhang, M.; Wang, Y.-Z. *Polym. Test.* 2013, 32(5), 918. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.05.001>
- 51- Al-Itry, R.; Lamnawar, K.; Maazouz, A. (2014). Reactive extrusion of PLA, PBAT with a multi-functional epoxide: Physico-chemical and rheological properties. *Eur. Polym. J.* 58:90-102. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.06.013>
- 52- Pan, H., Ju, D., Zhao, Y., Wang, Z., Yang, H., Zhang, H., & Dong, L. (2016). Mechanical properties, hydrophobic properties and thermal stability of the biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate)/maleated thermoplastic starch blown films. *Fibers Polym* 17 (10): 1540-1549. [10.1007/s12221-016-6379-x](https://doi.org/10.1007/s12221-016-6379-x)
- 53- Li, M., Tian, X., Jin, R., & Li, D (2018). Preparation and characterization of nanocomposite films containing starch and cellulose nanofibers. *Ind Crops Prod* 123 (1): 654-660. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.07.043>