

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

Desenvolvimento de compósitos biodegradáveis à base de amido de mandioca e cinza da casca de arroz revestidos com os polímeros biodegradáveis PLA e PBAT

NICOLY DONATI

Porto Alegre – RS

2022

NICOLY DONATI

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal do Rio Grande do  
Sul, como parte das exigências para a  
obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Química.

Orientadora: Isabel Cristina Tessaro  
Colaboradora: Jordana Corralo Spada

Porto Alegre – RS  
2022

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais e irmãos pelo amor e apoio incondicional durante essa jornada. Agradeço por terem investido na minha educação, por sempre me permitirem sonhar alto e nunca deixarem de acreditar no meu potencial.

Aos meus amigos mais fiéis, em especial ao Paulo, ao Gabriel, à Júlia, ao Gustavo, ao Arthur e ao Pedro pelo suporte, companhia e por me manterem confiante e alegre mesmo nos tempos mais difíceis.

Ao Lourenço por todo incentivo, apoio e carinho; e por me fazer continuar nos momentos em que eu quis desistir.

Ao meu psicólogo Ramiro, por cuidar da minha saúde mental, me ajudar a manter a cabeça funcionando e a ter forças para continuar.

Às professoras Dra Isabel Cristina Tessaro e Dra Jordana Corralo Spada pela orientação, suporte e por sempre se mostrarem compreensivas com meu tempo prolongado de trabalho e de escrita.

Aos colegas dos laboratórios LATEM, LASEM, LPR e LADENMP pelo auxílio e companhia nessa jornada e, também, por todos os cafés e lanches compartilhados.

À Central Analítica do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da UFRGS pela disponibilização da estrutura e realização das análises de DRX, FTIR e TGA.

Ao Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS pela realização da análise de morfologia por MEV.

Ao CNPq, CAPES e FAPERGS pelo suporte financeiro ao longo dos anos de graduação e pós graduação, que permitiram que eu continuasse estudando.

## RESUMO

Espumas biodegradáveis à base de amido apresentam capacidade de substituir plásticos não-biodegradáveis derivados de fontes fósseis no desenvolvimento de embalagens. Porém, compostos de amido apresentam baixa resistência mecânica e elevada afinidade pela água. Essas propriedades podem ser aprimoradas a partir da adição de plastificante e agentes de reforço na mistura base, pela modificação do amido ou por meio da aplicação de um revestimento polimérico. A cinza da casca de arroz é um resíduo gerado na combustão da casca de arroz que possui elevada concentração de sílica e, por isso, possui grande potencial para utilização como agente de reforço. Este trabalho tem como objetivo desenvolver compósitos biodegradáveis à base de amido de mandioca incorporados com diferentes teores de cinza da casca de arroz (20 %, 40 %, 50 % e 60 %) por meio da expansão térmica, sem e com revestimento de PLA (poli (ácido láctico)) e de PBAT (poli (butileno adipato co-tereftalato)). As amostras foram caracterizadas com o intuito de avaliar a influência do resíduo e do revestimento polimérico nas propriedades físicas, químicas, morfológicas e mecânicas dos materiais produzidos. A adição da cinza de 20 a 50 % levou à produção de compósitos com maior estabilidade térmica, maior densidade, maior taxa de biodegradação e menor capacidade de absorção de água. As espumas incorporadas de cinza também apresentaram poros menores em sua estrutura interna, em comparação com a espuma controle sem cinza. A tensão de ruptura em relação à flexão aumentou nas espumas contendo de 20 – 40 % de cinza e decresceu nas composições com maiores concentrações de cinza em relação à espuma controle sem cinza. Com base nos resultados obtidos, a espuma com 40 % foi escolhida para a etapa de revestimento. O revestimento polimérico foi realizado por imersão dos compósitos em soluções formadas pelos polímeros PLA e PBAT dissolvidos em clorofórmio ou em lactato de etila (solvente biodegradável) na concentração de 5 % (m/v). As espumas revestidas apresentaram diminuição de até 90 % na absorção de água em relação à espuma sem revestimento. A menor capacidade de absorção de água foi obtida com o revestimento de PLA em clorofórmio. As propriedades mecânicas dos compósitos revestidos foram influenciadas pela escolha do solvente de dissolução, visto que melhoras significativas nas tensões de ruptura e módulo de Young foram observadas ao utilizar clorofórmio, diferente das amostras com solvente biodegradável que tiveram diminuição na resistência mecânica. Sendo assim, com base nos resultados obtidos, conclui-se que a cinza da casca de arroz é um bom material para aplicação como agente de reforço para espumas biodegradáveis à base de amido. Além disso, o revestimento polimérico, nas composições estudadas, se mostrou eficaz na diminuição da afinidade do compósito com a água. O par polímero-solvente que se mostrou mais eficiente no revestimento foi o PLA dissolvido em clorofórmio; ao utilizar o revestimento com PBAT dissolvido em clorofórmio ou ambos os polímeros com lactato de etila, os resultados foram inferiores.

**Palavras-chave:** Embalagens biodegradáveis, revestimento polimérico, expansão térmica.

## ABSTRACT

Biodegradable starch-based foams can be used to replace non-biodegradable petrochemical plastics in packaging development. However, starch-based materials possess poor mechanical properties and low water-resistance. This can be improved by the addition of plasticizers and fillers in bulk composition, starch modification and by application of polymer coatings. The rice husk ash is a rice husk burning waste with high silica content and therefore, has a great potential to serve as filler in starch-based materials. The present work aims to develop biodegradable starch-based foams, using rice husk ash as a filler, produced by thermal expansion and coated with PLA (polylactic acid) and PBAT (poly(butylene-adipate-co-terephthalate)). The composites were characterized to determine the effect of both rice husk ash content and polymer coating on physical, morphologic and mechanical properties of the designed foams. The addition of 20 – 50 % of ash content improved thermal stability, density and biodegradation of starch-based foams and decreased water absorption capacity. Filled starch-based foams also exhibited smaller pores in internal structure. Compared to foams without ash filler, the addition of 20 – 40 % ash increased the flexural tensile strength and the addition of more than 50 % dropped the mechanical resistance. Based on these results, foams with 40 % ash content were chosen to have polymer coating application. The polymer coating was performed by dipping the chosen foams into 5 % (w/v) polymer solutions composed of polymers PLA or PBAT dissolved in chloroform or ethyl lactate (green solvent). Polymer coating significantly reduces water absorption capacity of coated foams compared with uncoated foam. The lower water absorption was obtained with PLA in chloroform coating. The mechanical properties were affected by solvent choice, since coated foams which chloroform was used as solvent have better flexural tensile strength and modulus, whilst coated foams which ethyl lactate was the solvent used decreased mechanical resistance compared to uncoated foams. Hence, based on results obtained, rice husk ash can be a great material for filler applications in biodegradable starch-based foams. Furthermore, polymer coating, with any polymer solution composition, improve water resistance of starch-based composites. PLA in chloroform coating seems to be more effective than PBAT coating or any coating using ethyl lactate as solvent.

**Keywords:** Biodegradable packaging, polymeric coating, thermal expansion.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Ácido Adípico
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AOAC	Association of Official Analytical Chemistry
ASTM	American Society for Testing and Materials
AT	Ácido Tereftálico
BDO	Butanodiol
CA	Casca de Arroz
CAA	Capacidade de Absorção de Água
CCA	Cinza da Casca de Arroz
DNA	Ácido Desoxirribonucleico
DRX	Difração de Raio X
DSC	Calorimetria Exploratório Diferencial
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
EPS	Poliestireno Expandido
FEPAM	Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luís Roessler
FRX	Fluorescência de Raio X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ISO	Organização Internacional de Padronização
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MST	Movimento dos Trabalhadores Rurais Sem Terra
PBAT	Poli (butileno adipato co-tereftalato)
PBS	Polibutileno succinate
PBST	Poli (succinato-co-tereftalato de butileno)
PBT	Polibutileno tereftalato
PCL	Policaprolactona
PE	Polietileno
PEBD	Polietileno de baixa-densidade
PET	Polietileno tereftalato
PHA	Polihidroxialcanoatos
PHB	Polihidroxibutirato

PHBHx	Poli(hidroxi-butirato-co-hidroxi-hexanoato)
PHBV	Poli(hidroxi-butirato-co-hidroxi-valerato)
PLA	Poli(ácido láctico)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Policloreto de vinila
RED	Energia Coesiva Relativa
TGA	Análise Termogravimétrica
UATR	Reflexão Total Atenuada
UR	Umidade Relativa

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Utilização de polímeros biodegradáveis com a passagem do tempo .....	20
Figura 2.2 Classificação de polímeros biodegradáveis pela fonte de origem. ....	22
Figura 2.3. Estrutura da amilose (a) e amilopectina (b). .....	23
Figura 2.4. Representação esquemática da organização de um grânulo de amido.....	24
Figura 2.5. Difratoograma de Raio X de amidos de diferentes fontes. Os picos característicos são do tipo A, B, C e V <sub>H</sub> , respectivamente .....	25
Figura 2.6. Representação da seção transversal da raiz de mandioca. ....	27
Figura 2.7. Fórmula estrutural do biopolímero PLA. ....	31
Figura 2.8. Representação esquemática da estrutura do ácido lático nas duas formas ópticas .....	31
Figura 2.9. Métodos de síntese de obtenção de PLA de alta massa molar ....	32
Figura 2.10. Fórmula estrutural do copoliéster biodegradável PBAT. ....	36
Figura 2.11. Diagrama esquemático da síntese do PBAT, sendo que AA representa o ácido adípico, BDO, o butanodiol e AT, o ácido tereftálico .....	37
Figura 2.12. Comparação do tempo de biodegradação entre o polímero Ecoflex (BASF) e a celulose. Norma ASTM D6400 Fonte: Reimer (2008).....	38
Figura 2.13. Fórmula estrutural do glicerol. ....	45
Figura 3.1. Esquema do processo de desenvolvimento das amostras.....	61
Figura 3.2. Representação esquemática da disposição das amostras no molde utilizado para o desenvolvimento dos compósitos. O “X” representa os espaços deixados vazios.....	62
Figura 4.1. Representação gráfica da perda de massa da CCA, amido de mandioca e glicerol em função da temperatura na faixa de 0 °C a 450 °C. ....	77
Figura 4.2. Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com magnificação de 500x da CCA e com magnificação 1000x do amido da mandioca. Voltagem de aceleração de 10 kV .....	78
Figura 4.3. Difratoogramas do amido de mandioca e da cinza da casca de arroz. ....	80



Figura 4.4. Espectros de infravermelho por transformada de Fourier da CCA, glicerol e amido de mandioca.....	83
Figura 4.5. Fotografia da vista superior das espumas à base de amido, produzidas com concentração de CCA de 0 % (0C), 20 % (20C), 40 % (40C), 50 % (50C) e 60 % (60C) .....	85
Figura 4.6. Variação de massa em relação à variação da temperatura da CCA, do amido de mandioca, e dos compósitos contendo 60 % (60C), 40 % (40C), 20 % (20C), 0 % (0C) de cinza na composição.....	86
Figura 4.7. Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) na magnitude de 500x (12 kV) e por fotografias tiradas com Xiaomi Redmi Note 9 Pro, das superfícies das espumas à base de amido de mandioca com diferentes concentrações de CCA na sua composição. Amostras sem cinza (0C), e com 20 % (20C), 40 % (40C), 50 % (50C) e 60 % (60C) de cinza foram analisadas.....	88
Figura 4.8. Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) na magnitude de 50x e por fotografias tiradas com Xiaomi Redmi Note 9 Pro da seção transversal das espumas à base de amido de mandioca com diferentes concentrações de CCA na composição. Amostras sem cinza (0C), e com 20 % (20C), 40 % (40C), 50 % (50C) e 60 % (60C) de cinza foram analisadas.....	89
Figura 4.9. Micrografias da amostra 60C com poros abertos interconectados destacados em vermelho, com voltagem de aceleração de 10kV, na magnitude de 25x .....	90
Figura 4.10. Micrografias das amostras 0C (0 % de cinza), 20C (20 % de cinza), 40C (40 % de cinza), 50C (50 % de cinza) e 60C (60 % de cinza) com sobreposição dos resultados obtidos por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para o silício (Si). Magnitude de 50x e voltagem de aceleração de 12 kV. ....	91
Figura 4.11. Representação gráfica dos resultados para análise de capacidade de absorção de água pelas espumas com diferentes teores de cinza nos tempos 1, 15, 30, 45 e 60 min. Valores médios para 5 amostras.....	92
Figura 4.12. Capacidade de absorção de água de espumas contendo 40 % de CCA na composição armazenadas por períodos de 2 dias, 6 meses e 9 meses. Valores médios para 5 amostras.....	93
Figura 4.13. Difrátogramas do amido de mandioca, da CCA e dos compósitos à base de amido e cinza: 0C, 20C, 40C, 50C e 60C.....	94

Figura 4.14. Espumas com diferentes concentrações de CCA formadas com massa pré-expansão igual a 3 g. Fotografias das amostras (a) 0C, (b) 20C, (c) 40C, (d) 50C e (e) 60C. ....	96
Figura 4.15. Espectros de Infravermelho por transformada de Fourier da CCA, dos compósitos designados de 60C (60 % de cinza), 40C (40 % de cinza), 20C (20 % de cinza), 0C (controle, sem cinza) e do amido de mandioca.....	98
Figura 4.16 Fotografias das amostras enterradas por períodos de 0 a 9 semanas para análise da biodegradação. Amostra sem cinza (0C), e com 20 % (20C), 40 % (40C), 50 % (50C) e 60 % (60C) de cinza foram analisadas.....	104
Figura 4.17. Termogramas relacionados à perda de massa em função da temperatura dos biopolímeros de revestimento PLA e PBAT. ....	107
Figura 4.18. Termogramas de DTG para os polímeros PLA e PBAT. ....	108
Figura 4.19. Espectros de Infravermelho por transformada de Fourier do polímero PLA puro (PLA) e das soluções poliméricas de PLA em clorofórmio (PLA-C) e em lactato de etila (PLA-L). ....	109
Figura 4.20. Espectro de infravermelho por transformada de Fourier do polímero PLA.....	110
Figura 4.21. Espectro de Infravermelho por transformada de Fourier do polímero PBAT puro (PBAT) e das soluções de PBAT dissolvido em clorofórmio (PBAT-C), e em lactato de etila (PBAT-L). ....	111
Figura 4.22. Perda de massa em função da temperatura para as espumas com 40 % de cinza de casca de arroz sem revestimento e revestidas com PLA em clorofórmio (PLA-C) e PLA em lactato de etila (PLA-L).....	112
Figura 4.23. Perda de massa em função da temperatura para as espumas com 40% de cinza de casca de arroz sem revestimento e revestidas com PBAT em clorofórmio (PBAT-C) e com PBAT em lactato de etila (PBAT-L). ....	113
Figura 4.24. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura na magnitude de 500X das superfícies das espumas com 40 % de CCA revestidas com PLA ou PBAT utilizando clorofórmio (C) ou lactato de etila (L) como solvente, em comparação com a superfície da espuma não revestida (40C). ....	114
Figura 4.25. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura na magnitude de 50X das seções transversais das espumas com 40 % de CCA revestidas com	

PLA ou PBAT utilizando clorofórmio (C) ou lactato de etila (L) como solvente, em comparação com a seção transversal da espuma não revestida (40C). .....	115
Figura 4.26. Difrátogramas das espumas com 40 % de cinza de casca de arroz revestidas com PLA-lactato de etila (a), PLA-clorofórmio (b), PBAT-lactato de etila (c), PBAT-clorofórmio (d), e não revestidas (e). .....	116
Figura 4.27. Capacidade de absorção de água da espuma com 40% de cinza de casca de arroz não revestida (40C) e revestidas com PLA ou PBAT dissolvidos em lactato de etila (L) ou em clorofórmio (C). Valores médios para 5 amostras. ....	118
Figura 4.28. Fotografias das espumas para análise da efetividade do revestimento polimérico com PLA e PBAT – teste do iodo. ....	120

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1. Propriedades Mecânicas do PLA Ingeo™ 2003D (Método ASTM D882). Fonte: NatureWorks.....	34
Tabela 2-2. Propriedades físicas e mecânicas de filmes à base de PBAT (BASF, 2013).....	39
Tabela 2-3. Propriedades físicas e químicas do clorofórmio (ESTÉVEZ e VILANOVA, 2014) e do lactato de etila (WYPYCH, 2014) .....	57
Tabela 3-1. Composições dos compósitos desenvolvidos .....	61
Tabela 3-2. Parâmetros de Hansen dos componentes das misturas utilizadas na etapa de revestimento. ....	71
Tabela 4-1. Composição química da CCA (SCHMITZ, 2019) .....	76
Tabela 4-2. Capacidade de Absorção de Água (CAA) do amido de mandioca e da CCA.....	79
Tabela 4-3. Densidades picnométricas do amido de mandioca e CCA utilizados no desenvolvimento dos compósitos. Valores médios para 3 amostras. ..	81
Tabela 4-4. Densidade aparente e espessura das amostras para os diferentes teores de CCA adicionados à composição. Valores médios para 5 amostras. ....	95
Tabela 4-5 Teores de umidade da amostra 40C para diferentes períodos de armazenamento em câmara de vidro com umidade em torno de 53 %. Valores médios para 3 amostras. ....	99
Tabela 4-6. Teores de umidade de amostras de espumas à base de amido de mandioca com diferentes concentrações de CCA. Tempo de armazenamento: 45 dias. Valores médios para 3 amostras. ....	100
Tabela 4-7. Tensão de Ruptura, Elongação Máxima e Módulo de Young dos compósitos à base de amido contendo diferentes teores de CCA na sua composição. Valores médios para 5 amostras.....	101
Tabela 4-8. Propriedades mecânicas de compósitos à base de amido e resíduos da agricultura desenvolvidos por diferentes autores e de espumas de EPS em comparação ao compósito desenvolvido nesse trabalho. ....	102
Tabela 4-9. Parâmetros de solubilidade de Hansen calculados para os diferentes conjuntos polímero de revestimento-solvente.....	106
Tabela 4-10. Densidade aparente e espessura das espumas com 40% de cinza de casca de arroz sem revestimento e revestidas com os polímeros PLA ou	

PBAT dissolvidos em lactato de etila ou clorofórmio. Valores médios para 5 amostras.....117

Tabela 4-11. Teores de umidade das espumas com 40 % de cinza de casca de arroz revestidas com PLA e com PBAT dissolvidos em clorofórmio ou lactato de etila. Tempo de armazenamento: 45 dias. Valores médios para 3 amostras. .... 121

Tabela 4-12. Propriedades mecânicas das espumas com 40 % de cinza de casca de arroz não revestidas e revestidas com PLA ou PBAT dissolvidas em clorofórmio ou lactato de etila.....122

## SUMÁRIO

RESUMO .....	4
ABSTRACT.....	5
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	6
SUMÁRIO .....	14
1. INTRODUÇÃO .....	16
1.1. OBJETIVOS.....	18
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	19
2.1. BIOPOLÍMEROS.....	19
2.1.1. Biopolímeros extraídos diretamente de fontes naturais .....	22
2.1.2. Biopolímeros sintéticos derivados de fontes naturais .....	30
2.1.3. Biopolímeros sintéticos derivados de fontes fósseis.....	35
2.2. EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS .....	39
2.3. CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO .....	58
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	60
3.1. COMPÓSITOS DE AMIDO E CINZA DA CASCA DE ARROZ .....	60
3.1.1. Materiais .....	60
3.1.2. Desenvolvimento dos compósitos.....	60
3.1.3. Caracterização da matéria-prima.....	63
3.1.4. Caracterização do Compósito.....	67
3.2. REVESTIMENTO DOS COMPÓSITOS DE AMIDO E CCA .....	70
3.2.1. Materiais .....	70
3.2.2. Revestimento do compósito.....	70
3.2.3. Caracterização da matéria-prima.....	72
3.2.4. Caracterização dos compósitos revestidos.....	73

3.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	74
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
4.1. COMPÓSITOS DE AMIDO DE MANDIOCA E CCA.....	75
4.1.1. Caracterização da Matéria-Prima.....	75
4.1.2. Desenvolvimento das Espumas.....	84
4.1.3. Caracterização do Compósito.....	85
4.2. COMPÓSITOS DE AMIDO DE MANDIOCA E CCA REVESTIDOS	106
4.2.1. Revestimento do compósito.....	106
4.2.2. Caracterização da Matéria-Prima.....	107
4.2.3. Caracterização dos compósitos revestidos.....	112
5. CONCLUSÕES.....	124
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	126

## 1. INTRODUÇÃO

A manutenção do estilo de vida atual e das transações comerciais nos diferentes níveis da sociedade depende de um sistema efetivo de armazenamento. As embalagens fazem parte do dia a dia das pessoas desde a antiguidade, acondicionando os mais diversos produtos e garantindo proteção contra agentes externos durante o transporte e estocagem. Porém, o consumismo exagerado aliado a ineficiência da gestão de resíduos e ao uso de matérias-primas resistentes à degradação, tornou esses materiais tão essenciais na vida das pessoas um problema para o meio ambiente.

O plástico, principal matéria-prima utilizada pela indústria de embalagens para alimentos, já é considerado onipresente na natureza. Devido à elevada resistência à biodegradação, as embalagens plásticas não-biodegradáveis descartadas em locais indevidos podem permanecer centenas de anos no meio ambiente, destruindo ecossistemas inteiros ano após ano. Esse problema pode ser minimizado por meio da substituição de materiais resistentes à degradação, como o plástico convencional, por materiais biodegradáveis. Um material é considerado biodegradável se for completamente degradado na natureza em um período de, no máximo, 180 dias, conforme norma D6400-04 da ASTM.

O amido é um polímero biodegradável natural, abundante, barato e com boas propriedades específicas. A transformação do amido em amido termoplástico permite o desenvolvimento de materiais biodegradáveis à base de amido similares aos polímeros convencionais derivados de petróleo. A partir do processo de expansão térmica, pode-se obter espumas biodegradáveis com estrutura comparável ao poliestireno expandido (EPS), que é um polímero sintético amplamente utilizado na produção de embalagens descartáveis. Apesar do grande potencial do amido como matéria-prima para embalagens biodegradáveis, os compostos de amido apresentam dois grandes problemas, em comparação aos polímeros convencionais como o EPS, que são: baixa resistência mecânica e elevada afinidade com a água. Essas limitações podem ser superadas com o uso de plastificantes, que aumentam a processabilidade do amido, pela incorporação de agentes de reforço na formulação dos materiais, pela modificação do amido e pela aplicação de uma camada de impermeabilização polimérica.



Os agentes de reforço, que podem ser orgânicos ou inorgânicos, têm como objetivo aprimorar a resistência à água e mecânica do material. Existe um incentivo ao uso de resíduos agroindustriais como agentes de reforço, em virtude da disponibilidade, baixo custo e propriedades mecânicas desses resíduos. Muitos pesquisadores realizaram estudos utilizando resíduos como fibras de cânhamo, resíduo de gergelim, engaço de uva, casca de amendoim, e casca de arroz como aditivos em compostos à base de amido. Além desses resíduos, existem diversos outros que ainda não foram testados e apresentam grande potencial para essa aplicação como a cinza da casca de arroz.

A cinza da casca de arroz é o resíduo gerado na queima da casca de arroz, realizada por empresas de beneficiamento de arroz para produção de energia. Somente no Rio Grande do Sul, segundo o IBGE (2021), são geradas mais de 100 mil toneladas de cinza da casca de arroz por ano e, a maior parte desse total é descartada sem aproveitamento como matéria-prima. O valor agregado a esse resíduo está relacionado ao elevado teor de sílica na sua composição química. A sílica possui elevada resistência e estabilidade térmica, o que a torna interessante para o uso como agente de reforço. Sendo assim, a avaliação do potencial da cinza da casca de arroz como aditivo em espumas biodegradáveis à base de amido é relevante.

Além da modificação da formulação do material, a elevada afinidade dos compostos de amido em relação à água pode ser minimizada com a aplicação de um revestimento polimérico. O revestimento funciona como uma barreira que impede a passagem da água e sua interação com a camada interior, composta por amido. Para formar essa camada, o polímero deve apresentar baixa interação com a água. Polímeros biodegradáveis como Poli(ácido láctico) (PLA) e Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) são essencialmente hidrofóbicos e tem capacidade de proteger a espuma à base de amido sem prejudicar a biodegradabilidade do composto.

Com base no que foi apresentado, a proposta deste trabalho foi investigar, inicialmente, a incorporação de cinzas provenientes da combustão de cascas de arroz em compósitos biodegradáveis à base de amido de mandioca. Após esta etapa, foram estudadas diferentes combinações de polímero-solvente nos revestimentos poliméricos. Estas duas etapas foram conduzidas com o intuito de produzir materiais ambientalmente amigáveis e com boa resistência mecânica e à

umidade, ou seja, materiais que tenham potencial para substituir parcialmente os polímeros não biodegradáveis na produção de embalagens em determinados nichos de mercado.

### 1.1. OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é desenvolver e caracterizar compósitos biodegradáveis à base de amido de mandioca incorporados com cinza da casca de arroz e revestidos com polímero hidrofóbico biodegradável, PLA ou PBAT, obtidos por meio do método de expansão térmica. Para atingir esse objetivo, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- i) caracterizar as matérias-primas como o amido e a cinza da casca de arroz, a fim de avaliar a sua influência nas propriedades dos compósitos;
- ii) encontrar a formulação e o método de produção para o desenvolvimento de espumas à base de amido com diferentes teores de cinza da casca de arroz na sua composição;
- iii) avaliar a influência do teor de cinza da casca de arroz nas propriedades físicas, químicas, morfológicas, de biodegradabilidade e mecânicas dos compósitos;
- iv) estudar metodologias para dissolução dos polímeros PLA e PBAT em clorofórmio e em lactato de etila;
- v) encontrar a melhor formulação amido/cinza e revesti-la pela técnica de imersão;
- vi) avaliar a influência do par polímero - solvente utilizado no revestimento polimérico nas propriedades físicas, químicas, morfológicas e mecânicas dos compósitos.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados os embasamentos teóricos que englobam a temática do trabalho desenvolvido. O primeiro item se baseia na definição, aplicação e classificação de biopolímeros. Os biopolímeros são classificados a respeito da fonte de origem e método de obtenção como biopolímeros naturais (amido), biopolímeros sintéticos obtidos de fontes naturais (PLA) e biopolímeros sintéticos obtidos de fontes fósseis (PBAT). O segundo item é referente à principal aplicação de biopolímeros que são as embalagens biodegradáveis. Neste item, além das definições sobre as embalagens, também são expostos os principais componentes adicionais que complementam as embalagens biodegradáveis. Essa fundamentação teórica é essencial para que se compreenda como cada componente do composto se relaciona e qual a importância dessa pesquisa para a sociedade.

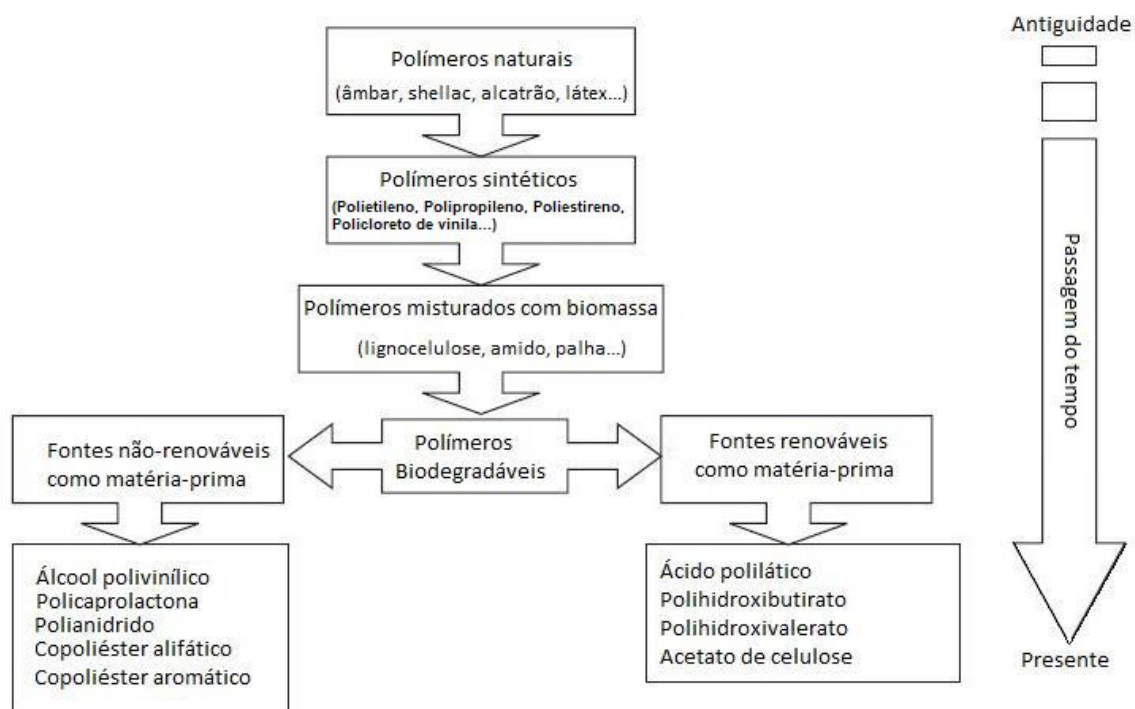
### 2.1. BIOPOLÍMEROS

Polímeros são substâncias químicas de elevada massa molar que se formam pela união, por meio de ligações covalentes, de milhares de pequenas unidades repetidas. Essas pequenas unidades que compõem a estrutura dos polímeros são denominadas monômeros. Os polímeros podem ser formados pela junção de um único tipo de monômero, denominando-se homopolímero, ou por diferentes tipos de monômeros, recebendo a denominação de copolímero (MACGREGOR, 2001).

A classe de polímeros oriundos de fontes biológicas (fontes não fósseis) e os polímeros suscetíveis à biodegradação, sejam estes derivados de fontes naturais ou de fontes fósseis, são denominados biopolímeros. Ou seja, para ser denominado como biopolímero, o polímero precisa ou derivar de fontes naturais ou sofrer biodegradação ou, no melhor dos casos, ser um polímero natural e biodegradável (JOHNSON et al., 2003; SHARMA et al., 2011).

Os polímeros fazem parte da história da humanidade desde os tempos mais antigos. A utilização desses materiais passou por muitas transformações ao longo dos anos no que diz respeito ao tipo de polímero utilizado e as tecnologias envolvidas no desenvolvimento de novos produtos. A tendência global no desenvolvimento de polímeros, com a evolução das civilizações, pode ser observada no diagrama apresentado na Figura 2.1 (SHARMA et al., 2011; SIN et al., 2012).

Figura 2.1. Utilização de polímeros biodegradáveis com a passagem do tempo



*Adaptado de Sin et al (2012)*

Conforme observado na Figura 2.1, na Antiguidade os produtos eram feitos exclusivamente de polímeros naturais como celulose, caseína, goma-laca (Shellac) e ebonite. Depois, houve um aumento da complexidade e aplicabilidade dos materiais poliméricos. Uma mistura de serragem, fuligem, partículas metálicas e sangue ou ovos, conhecida como *Bois Durci*, foi um dos precursores dos plásticos que se conhece atualmente (SHARMA et al., 2011). A partir da década de 30, as indústrias obtiveram o conhecimento necessário para o desenvolvimento e a produção em massa de polímeros derivados de petróleo (JOHNSON et al., 2003; SHARMA et al., 2011).

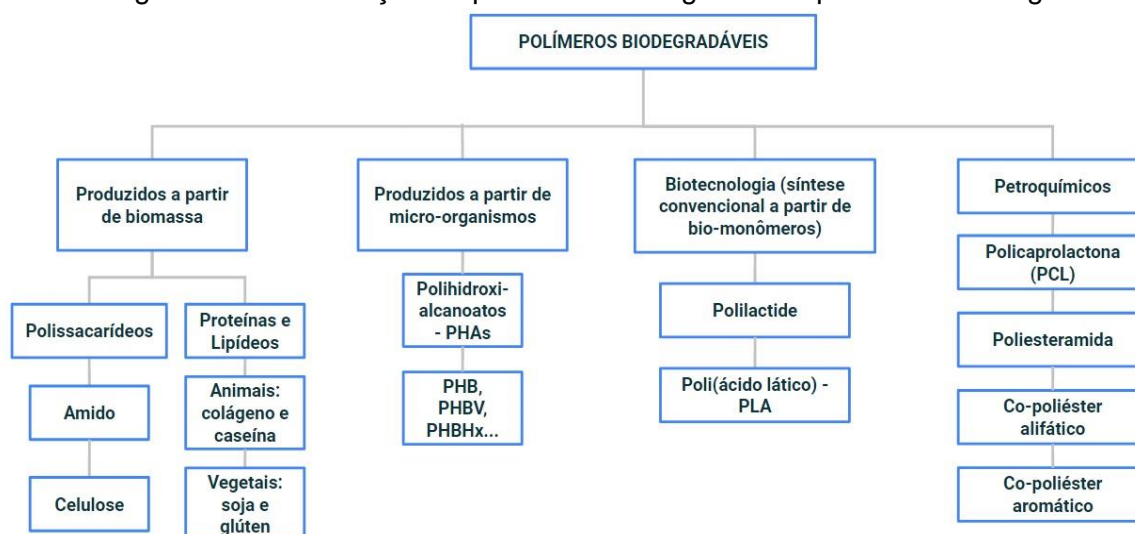
Os plásticos, como conhecemos hoje em dia, se tornaram muito populares devido à versatilidade, durabilidade, baixo custo e resistência à degradação (JOHNSON et al., 2003; SHARMA et al., 2011). Porém, essas características que os tornaram tão populares, são as mesmas que transformaram os plásticos nos grandes poluidores do meio ambiente. Polímeros convencionais não-biodegradáveis podem levar centenas de anos para completa degradação, causando destruição dos mais diversos ecossistemas do planeta (JOHNSON et al., 2003; JANSSEN e MOSCICKI, 2009; SHARMA et al., 2011).

Na atualidade, a preocupação com o meio ambiente e com a poluição causada pelos polímeros derivados de petróleo faz com que a tendência global, apresentada na Figura 2.1, retorne ao uso de polímeros biodegradáveis derivados de fontes naturais, porém, agora, com maior processamento e tecnologia mais avançada do que na antiguidade (SHARMA et al., 2011; SIN et al., 2012). Essa preocupação é justificável, já que o consumo desenfreado de polímeros não-biodegradáveis somados a uma gestão ineficiente de resíduos fez com que o plástico se tornasse onipresente na natureza. Seres humanos e outras espécies de animais ingerem anualmente milhares de macro, micro e nanopartículas de plástico sem que se saiba os danos que isso traz à saúde desses indivíduos (DALBERG ADVISORS, 2019).

Uma das soluções para resolver os problemas associados aos plásticos convencionais se baseia no uso e desenvolvimento de polímeros biodegradáveis. Um material é considerado biodegradável quando comprovada a conversão de 60 % deste material para dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) em 180 dias ou menos, e a retenção de, no máximo, 10 % da massa original em uma peneira de 3/8 polegadas depois de 12 semanas (ASTM, 2004). Os polímeros biodegradáveis podem ser derivados tanto de fontes naturais, quanto de fontes fósseis não-renováveis. Porém, polímeros naturais biodegradáveis contribuem não apenas para a solução do problema de acúmulo de resíduos não-biodegradáveis na natureza, como também para os problemas relacionados ao aquecimento global, devido aos créditos de carbono que possuem por serem derivados de fontes renováveis (JOHNSON et al., 2003; JANSSEN e MOSCICKI, 2009; DALBERG ADVISORS, 2019).

Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados pela fonte de origem como polímeros naturais e polímeros petroquímicos. Além disso, os polímeros derivados de fontes naturais ainda podem ser classificados de acordo com o método de obtenção (JOHNSON et al., 2003; JANSSEN e MOSCICKI, 2009; VROMAN e TIGHZERT, 2009). Alguns exemplos de polímeros biodegradáveis podem ser observados na Figura 2.2. Nas seções seguintes, serão dados maiores detalhes sobre os polímeros utilizados no presente trabalho.

Figura 2.2 Classificação de polímeros biodegradáveis pela fonte de origem.



*Adaptado de Avérous e Boquillon (2004)*

### 2.1.1. Biopolímeros extraídos diretamente de fontes naturais

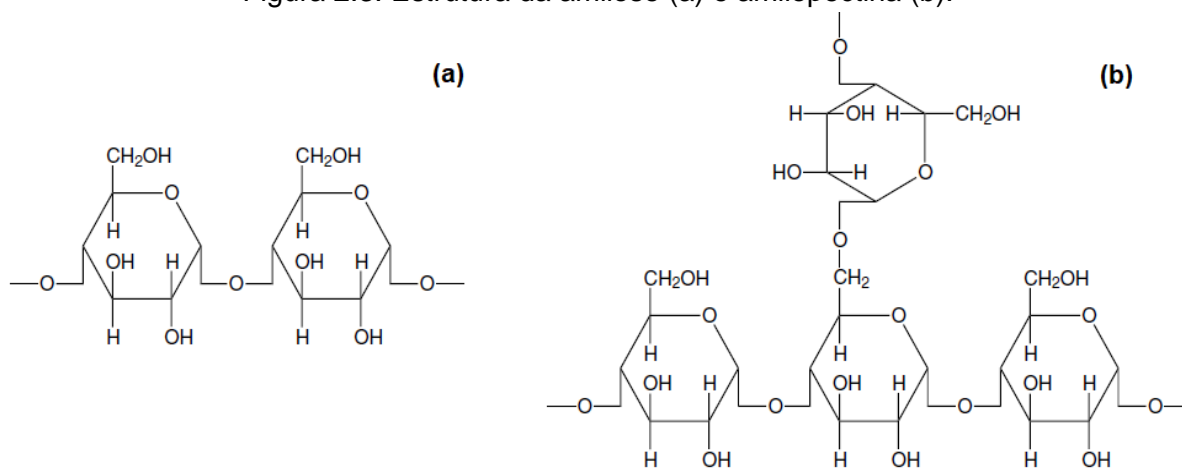
Os polímeros naturais são macromoléculas produzidas, em condições naturais, durante os ciclos de crescimento de organismos vivos. Essas macromoléculas são formadas pela união de biomoléculas menores (monômeros), como ocorre, por exemplo, na formação de proteínas a partir de aminoácidos e na síntese do DNA a partir de nucleotídeos. A síntese de polímeros naturais envolve reações de polimerização em cadeia, catalisadas por enzimas, de monômeros ativos que são formados nas células por processos metabólicos complexos (JOHNSON et al., 2003; JANSSEN e MOSCICKI, 2009). Nessa classe de polímeros encontram-se o amido, a celulose, o algodão, a caseína, os taninos, entre outros.

O amido é um polímero natural, também sendo classificado como uma forma particular de carboidrato, presente na maioria das plantas verdes e em praticamente todos os tipos de tecidos: folhas, frutos, grãos de pólen, raízes, sementes, tubérculos, hastes (JOHNSON et al., 2003; BEMILLER e WHISTLER, 2009). A principal função do amido está vinculada ao fornecimento de energia aos vegetais, a partir da sua conversão em glucose pela enzima amilase (BEMILLER e WHISTLER, 2009; SHARMA et al., 2011). A quantidade de amido presente nos vegetais é

bastante expressiva, podendo corresponder a até 90 % do total de massa seca de tubérculos como batata, mandioca e inhame (BEMILLER e WHISTLER, 2009).

A molécula de amido é formada por dois polissacarídeos: amilose e amilopectina. A amilose apresenta uma estrutura polimérica linear formada pela junção de unidades de anidroglicose por ligações  $\alpha$ -1-4-glicano. A amilopectina difere da amilose por apresentar algumas ramificações na sua estrutura polimérica devido à presença de ligações  $\alpha$ -1-6-glicano nas unidades de anidroglicose (Figura 2.3). (JOHNSON et al., 2003; BEMILLER e WHISTLER, 2009; JANSSEN e MOSCICKI, 2009; SHARMA et al., 2011).

Figura 2.3. Estrutura da amilose (a) e amilopectina (b).



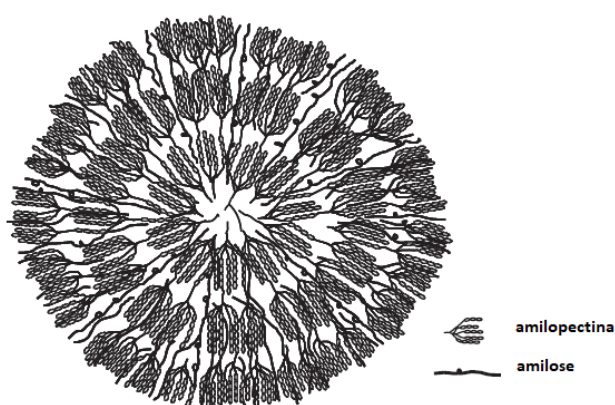
*Adaptado de Johnson et al (2003)*

Arranjos ordenados de amilose e amilopectina formam estruturas semicristalinas estáveis denominados grânulos (Figura 2.4) (JOHNSON et al., 2003). Os grânulos de amido podem apresentar diferentes razões entre amilose e amilopectina dependendo da fonte vegetal, da idade do amido e do processo de extração do mesmo. Esta razão influencia no tamanho e formato dos grânulos, bem como nas suas propriedades físico-químicas. A maioria dos amidos (milho, trigo e batata) apresentam uma concentração de 20-30 % de amilose, porém, alguns amidos quimicamente modificados, podem apresentar até 80 % de amilose na sua composição (VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997; BEMILLER e WHISTLER; JANSSEN e MOSCICKI, 2009).

A presença de grupos hidroxila (-OH) na estrutura provê um comportamento hidrofílico aos grânulos de amido, que interagem fortemente com moléculas de água

por meio de ligações de hidrogênio (JOHNSON et al., 2003; BEMILLER e WHISTLER; JANSSEN e MOSCICKI, 2009). Polímeros hidrofílicos são aqueles cuja absorção de água em equilíbrio com água pura é ilimitada. As isotermas de adsorção de vapor de água que caracterizam esses polímeros são do tipo sigmoidal (S), indicando a presença de água livre e água ligada na estrutura, tendendo para uma quantidade infinita de água adsorvida na presença de água pura (STEPTO, 2006)

Figura 2.4. Representação esquemática da organização de um grânulo de amido



*Adaptado de BeMiller e Whistler (2009)*

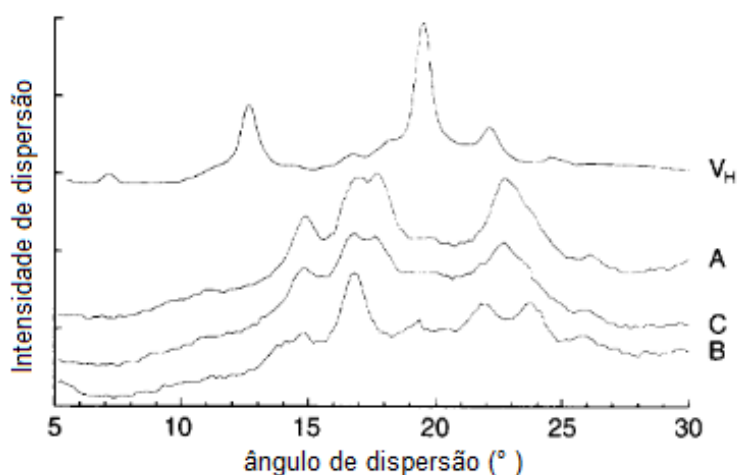
Os grânulos de amido possuem tanto regiões amorfas, formadas pelas cadeias de amilose e ramificações das cadeias de amilopectina, quanto regiões ordenadas, formadas pelas cadeias curtas de amilopectina que se organizam na forma de *clusters* (VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997; JANSSEN e MOSCICKI, 2009). As regiões ordenadas apresentam dois padrões de estruturas cristalográficas: A e B. O padrão A é formado a partir do empacotamento ortogonal de duplas hélices com uma pequena quantidade de água presa na estrutura. O tipo B é formado a partir de um empacotamento hexagonal mais aberto de duplas hélices, com 36 moléculas de água por unidade celular (VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997; JANSSEN e MOSCICKI, 2009).

A cristalinidade do amido é dependente do padrão cristalográfico presente no seu grânulo, sendo assim, podemos encontrar amidos com cristalinidade do tipo A, B e C. Sendo o tipo A, aquele que apresenta estruturas do padrão A; o tipo B é caracterizado pela presença do padrão B na estrutura; e o tipo C é aquele que



apresenta ambos os padrões em sua estrutura granular. Além desses padrões, é possível encontrar amidos com cristalinidade do tipo V, que é obtida pela retrogradação das ligações da amilose (VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997; JANSSEN e MOSCICKI, 2009). Os picos característicos de cada padrão cristalográfico estão representados na Figura 2.5.

Figura 2.5. Difratoograma de Raio X de amidos de diferentes fontes. Os picos característicos são do tipo A, B, C e V<sub>H</sub>, respectivamente



*Adaptado de Van Soest e Vliegenthart (1997).*

Outro aspecto particular dos grânulos de amido é a baixa processabilidade térmica devido à proximidade entre as temperaturas de fusão e de decomposição. Ou seja, com o aumento da temperatura, a estrutura do amido começa a se degradar antes mesmo de começar a fundir (JOHNSON et al., 2003; BEMILLER e WHISTLER; JANSSEN e MOSCICKI, 2009; SHARMA et al., 2011). A processabilidade térmica do amido pode ser aprimorada pela diminuição da sua temperatura de transição vítrea. Essa temperatura é definida como o ponto em que começa a ocorrer a movimentação das camadas moleculares de um polímero, fazendo com que um sólido quebradiço passe a se comportar como um material elástico de alta viscosidade (BEMILLER e WHISTLER, 2009).

Aumentar a processabilidade do amido significa permitir que este biopolímero seja processado pelas mesmas tecnologias que os polímeros convencionais (extrusão, injeção-molde). Uma forma de atingir esse objetivo é por meio da transformação do amido nativo em amido termoplástico. Essa conversão depende da adição de plastificantes, que diminuem a temperatura de transição vítrea,

juntamente com o uso de agitação e de calor (JANSSEN e MOSCICKI, 2009). A proporção de plastificante utilizada vai definir o modo como essa conversão vai ocorrer. Utilizando baixa quantidade de plastificante, observa-se o fenômeno da fusão do amido, em temperaturas acima de 100 °C. Quando se utiliza excesso de plastificante ocorre um fenômeno denominado gelatinização do amido, em temperaturas abaixo de 100 °C (STEPTO, 2006).

Gelatinização é um fenômeno irreversível que envolve o colapso da ordem molecular dos grânulos de amido. De modo geral esse processo ocorre por meio da aplicação de energia térmica e mecânica na presença de excesso de plastificantes, como a água. A gelatinização se inicia com a absorção do plastificante pelo grânulo de amido, que se expande a ponto de romper as ligações de hidrogênio que unem as partículas de amilose e amilopectina. Após o rompimento, as moléculas se dispersam no plastificante, dando origem a uma pasta amorfa e homogênea (DEFLOOR et al., 1998; JOHNSON et al., 2003; BEMILLER e WHISTLER; JANSSEN e MOSCICKI, 2009; SHARMA et al., 2011).

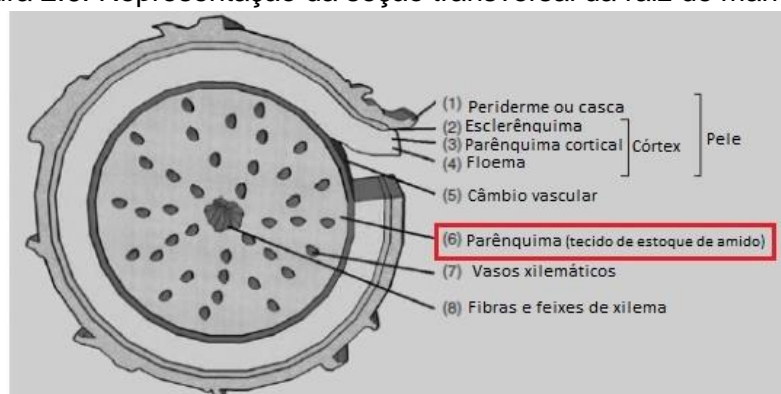
O resfriamento dessa pasta provoca a reassociação das moléculas do amido num processo denominado retrogradação (BEMILLER e WHISTLER; JANSSEN e MOSCICKI, 2009). A retrogradação do amido acontece em duas etapas: primeiro ocorre a recristalização da amilose, que é uma etapa irreversível e rápida, seguida pela recristalização da amilopectina, que é reversível e lenta. Esse processo espontâneo de recristalização é causado pela tendência das macromoléculas de formar ligações de hidrogênio a partir da eliminação de moléculas de água e outros solventes ligados à estrutura do amido. A desidratação da molécula provoca endurecimento e encolhimento do polímero a longo prazo (JANSSEN e MOSCICKI, 2009).

As propriedades e características do amido que foram descritas, apesar de inerentes à estrutura de qualquer tipo de amido, variam de acordo com a sua fonte de origem. Portanto, a escolha do tipo de amido (amido de trigo, de milho, de batata, de arroz, de mandioca) é um fator importante para ser levado em consideração quando se almeja desenvolver materiais com este biopolímero (DEFLOOR et al., 1998). Além de apresentarem diferentes teores de amilose, temperaturas de transição vítrea, capacidade de gelatinização e retrogradação, o custo do amido também é influenciado pela sua fonte vegetal e localização (BEMILLER e

WHISTLER, 2009). Em regiões equatoriais do globo, principalmente em países em desenvolvimento como a Tailândia e o Brasil, o cultivo de mandioca é bastante significativo. Por isso, nessas regiões, é uma fonte de amido bastante popular e amplamente utilizada. A mandioca é uma planta perene, arbustiva, de fácil plantio, que se adapta a diversas condições de solo e clima, e necessita de um baixo investimento inicial (BEMILLER e WHISTLER, 2009).

Apesar de o amido estar presente em praticamente todas as partes da mandioca, o seu maior estoque se encontra nas raízes, mais especificamente no parênquima da raiz. O estoque de amido na raiz de mandioca é destacado na Figura 2.6. A obtenção de um amido de mandioca de qualidade, depende de um processamento de separação e limpeza das raízes. Primeiramente, ocorre a lavagem das raízes, seguida pela remoção da pele (casca e córtex), separação de fibras, feixes de xilema e outras impurezas e, por fim, secagem do produto final.

Figura 2.6. Representação da seção transversal da raiz de mandioca.



*Adaptado de BeMillar e Whistler (2009)*

Os resíduos sólidos do processamento das raízes de mandioca não geram poluentes já que são reutilizados em outros setores: as fibras são aproveitadas para ração animal e a pele é utilizada na fertilização do próprio solo para plantio de mandioca (BEMILLER e WHISTLER, 2009). Porém, a água de resíduo produzida no processamento do amido de mandioca, denominada *Manipueira*, possui elevado teor de cianetos e não deve ser descartada sem tratamento adequado (SOUZA, 2020). Segundo estudo apresentado por Okunade e Adekalu (2013), o descarte da *Manipueira* diretamente em córregos ou solos prejudica a natureza não apenas devido ao alto teor de cianeto, mas também porque provoca um aumento no teor de

nitratos, na demanda de oxigênio biológico (DOB), no total de sólidos dissolvidos e, ainda, libera um odor bastante desagradável no ambiente. Infelizmente, devido a falta de tratamento, mais de 4 bilhões de litros de Manipueira são descartados por ano diretamente nos leitos de rios brasileiros (SOUZA, 2020). Para resolver o problema ambiental causado pelo processamento de amido, diversas pesquisas investigam a utilização desse resíduo líquido como matéria-prima em aplicações industriais como no desenvolvimento de tijolos e blocos de construção (SOUZA e LUCENA; SAMPAIO, 2020), como fertilizante após aplicação de tratamento anaeróbico (RIBAS et al., 2010) ou como substrato para microrganismos de interesse (NITSCHKE e PASTORE, 2006).

O amido é considerado, há mais de 200 anos, um material com grande potencial para aplicações na indústria química, por apresentar boas propriedades específicas. Em 1811, Kirchhoff descobriu um substituto, de baixo custo, para a borracha natural feito a partir de amido (BEMILLER e WHISTLER, 2009). Sua pesquisa revelou benefícios e desafios para o uso do amido como polímero que são relevantes até os dias de hoje. Os benefícios se concentram no fato de que o amido é uma matéria-prima abundante, renovável, de baixo custo, com elevado percentual de biodegradação e que pode ser obtida a partir de uma ampla variedade de fontes botânicas (trigo, milho, batata, ervilha, mandioca). Os desafios no uso desse biopolímero são a alta afinidade com a água, causada pela presença de três hidroxilas em cada unidade de D-glicosil e a fragilidade das espumas produzidos pela estrutura ramificada da amilopectina em comparação com espumas de poliestireno expandido (EPS) (JOHNSON et al., 2003; BEMILLER e WHISTLER; JANSSEN e MOSCICKI, 2009; SHARMA et al., 2011).

O processo de produção de espumas à base de amido pode ser dividido em gelatinização, que se baseia na transformação do amido nativo em amido termoplástico, e evaporação de água (SALGADO et al., 2008; SHANKS e KONG, 2012). A etapa de gelatinização está relacionada ao inchamento e quebra dos grânulos de amido, seguido pela dispersão deste no plastificante (JOHNSON et al., 2003). Portanto, a quantidade de amido na composição pode influenciar no tempo necessário para conclusão dessa etapa. Depois disso, o excesso de umidade deve ser removido por evaporação para auxiliar na formação de poros na estrutura da espuma (GLENN et al., 2007).

O desenvolvimento de espumas biodegradáveis à base de amido para substituição de espumas de poliestireno expandido (EPS) ainda é um desafio por causa da baixa resistência à água das espumas de amido (REGUBALAN et al., 2018). Porém, existem diversas modificações que podem ser utilizadas para aprimorar as características do polímero e, assim, torná-lo um material mais competitivo em relação aos polímeros convencionais (PIRINGER e BANER, 2000). Uma modificação bastante recorrente em pesquisas é a formação de compósitos à base de amido a partir da incorporação de agentes de reforço. Denomina-se compósito polimérico a mistura multicomponente formada por mais de uma fase, sendo que a fase principal é a matriz polimérica e as outras fases, são os aditivos (em menor quantidade) dispersos nessa matriz (WORK et al., 2004). Esses aditivos podem ser orgânicos, como fibras de cânhamo (BÉNÉZET et al., 2012), resíduo de gergelim (MACHADO, 2016), engaço de uva (ENGEL et al., 2019), casca de amendoim (MACHADO et al., 2020), casca de arroz (SPADA et al., 2021) e inorgânicos como  $\text{CaCO}_3$  (GLENN et al., 2001; SUNDUM et al., 2018), talco (SOYKEABKAEW et al., 2015), entre outros. As pesquisas mostram que tanto agentes de reforço orgânicos quanto inorgânicos podem ser eficientes no aumento da resistência mecânica das espumas de amido e, até mesmo, na diminuição da absorção de água.

Outra forma de melhorar as propriedades dos compostos de amido se baseia na modificação por meio da mistura polimérica e formação de blendas com outros polímeros (LU, 2009; MIRANDA, 2011). Porém, apesar desse tipo de abordagem ser bastante eficiente em termos de propriedades, muitas vezes, a mistura de diferentes polímeros prejudica a biodegradabilidade dos compostos formados. Além disso, após a formação do composto, pode ser aplicado um revestimento polimérico para aumentar a resistência do composto à base de amido em relação à água (PIRINGER et al., 1998). Glenn e seus colaboradores (2007) testaram a aplicação de revestimento polimérico pelo método de laminação *in situ* com os polímeros PLA, Polibutileno Tereftalato (PBT) e PBAT, e com borracha natural em espumas à base de amido. Os resultados mostraram que todos os diferentes revestimentos foram eficientes na diminuição da absorção de água pelas espumas sem comprometer a biodegradação. A pesquisa realizada por Bergel (2017) mostrou que recobrimentos com quitosana e com PLA aplicados pelos métodos de spray e imersão,

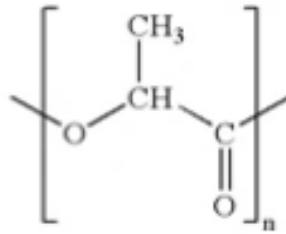
respectivamente, possuem potencial para aumentar a resistência mecânica e diminuir a absorção de água de espumas à base de amido. Chang e seus colaboradores (2020) utilizaram PLA como impermeabilizante para filmes de amido e mostraram que apesar da baixa compatibilidade entre PLA (hidrofóbico) e amido (hidrofílico), o revestimento aumentou a resistência mecânica e em relação à água dos filmes desenvolvidos. Sendo assim, as limitações do amido não diminuem seu potencial para aplicações na indústria química, visto que diversas pesquisas já comprovaram formas de contornar essas limitações e adequar as propriedades de compostos biodegradáveis à base de amido às propriedades específicas da indústria.

### **2.1.2. Biopolímeros sintéticos derivados de fontes naturais**

Biopolímeros sintéticos derivados de fontes naturais representam uma classe de biopolímeros que engloba os polímeros desenvolvidos a partir de reações de polimerização de monômeros oriundos de fontes naturais ou polímeros produzidos por microrganismos cultivados sob condições ambientais e nutricionais específicas. Nessa classificação estão presentes polímeros como PLA, PHA e PHB (VROMAN, 2009). As características do PLA serão apresentadas com mais detalhes a seguir, visto que este biopolímero é de interesse deste trabalho.

O poli (ácido lático) ou ácido polilático, conhecido como PLA, cuja fórmula estrutural está apresentada na Figura 2.7, é um poliéster alifático biodegradável produzido a partir do ácido lático (ZHANG, 2015, SIN e TUEEN, 2019). Este biopolímero é o mais popular entre os polímeros biodegradáveis, uma vez que existe considerável domínio sobre sua produção em massa, além de apresentar propriedades comparáveis às dos polímeros convencionais (SIN e TUEEN, 2019). A utilização do PLA está presente na fabricação de utensílios, peças, embalagens, materiais para biomedicina, entre outros (MASUTANI e KIMURA, 2015; SIN e TUEEN, 2019).

Figura 2.7. Fórmula estrutural do biopolímero PLA.

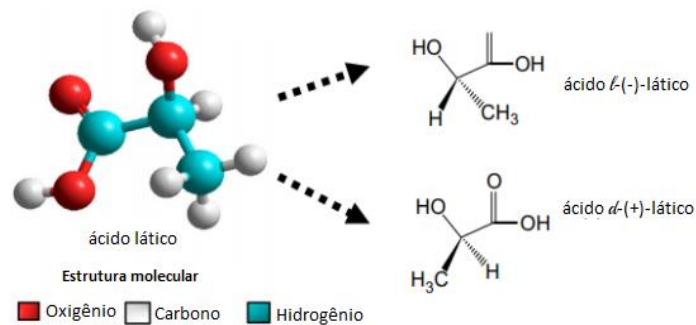


*Adaptado de Zhang (2015)*

O ácido láctico é o monômero base para produção do polímero PLA. Esse composto orgânico é o mais simples dentre os ácidos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos, com nome oficial ácido 2-hidroxiopropanoico e fórmula molecular  $C_3H_6O_3$ . Em sua estrutura estão presentes as funções orgânicas ácido carboxílico e álcool, e um carbono quiral. Esse carbono quiral ou assimétrico é o responsável pela atividade óptica do composto e pela existência dos enantiômeros ácido l - láctico (levógiro, desvio da luz para a esquerda) e ácido d - láctico (dextrógiro, desvio da luz para a direita). Na

Figura 2.8 é apresentada a molécula do ácido láctico com os seus dois isômeros ópticos (GARLOTTA, 2002; GROOT et al., 2010; MASUTANI e KIMURA, 2015; SIN e TUEEN, 2019).

Figura 2.8. Representação esquemática da estrutura do ácido láctico nas duas formas ópticas

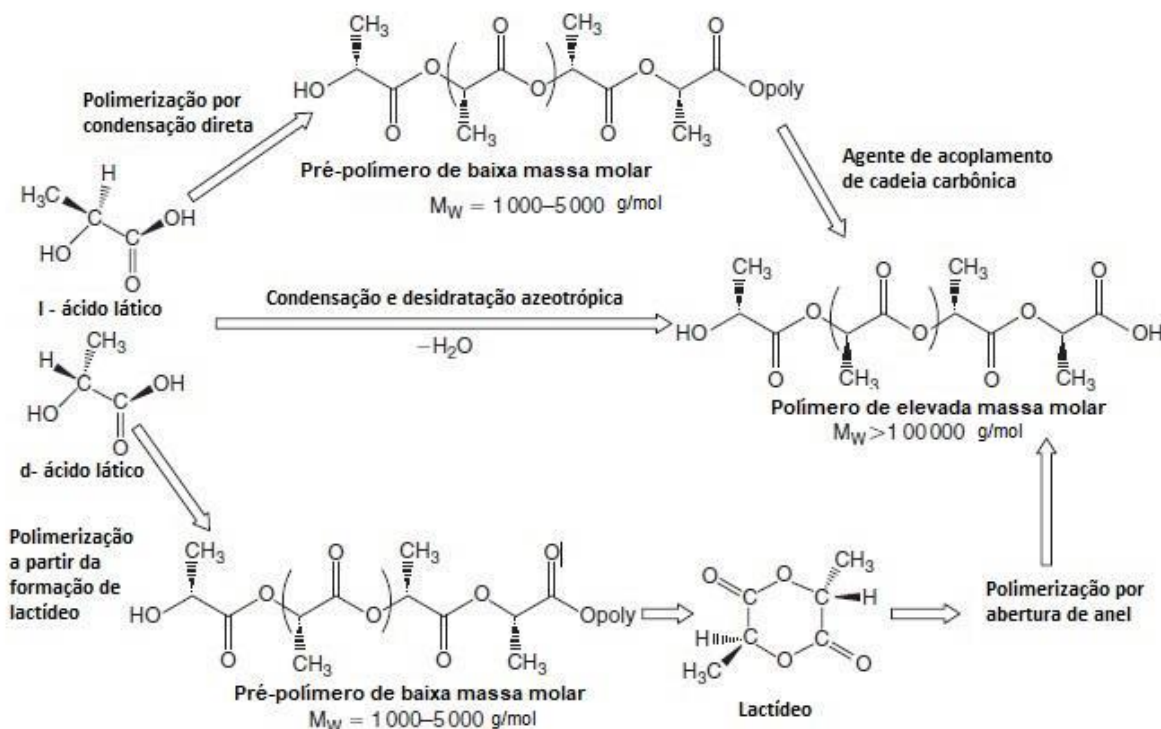


*Adaptado de Sin e Tueen (2019)*

A partir da molécula de ácido láctico é possível obter o polímero biodegradável poli (ácido láctico), ou PLA. A produção de PLA ocorre, de modo geral, por duas rotas tradicionais: pela policondensação direta do ácido láctico ou pela polimerização do lactídeo por abertura de anel (VROMAN e TIGHZERT, 2009; SHARMA et al., 2011). Além das rotas tradicionais, existe, também, uma terceira rota que vêm ganhando

importância em escala industrial, na qual o PLA é produzido por meio de uma reação de condensação e desidratação azeotrópica (GARLOTTA, 2001; GROOT et al., 2010). Na Figura 2.9 é apresentado um esquema representativo de cada rota tecnológica de produção de PLA com elevada massa molar.

Figura 2.9. Métodos de síntese de obtenção de PLA de alta massa molar



Adaptado de Groot et al. (2010)

A primeira síntese de PLA foi realizada cerca de um século depois da descoberta do ácido lático. Utilizando o método de policondensação direta do ácido lático, o químico Théophile Jules Pelouze conseguiu obter PLA de baixa massa molar (1000 – 5000 g/mol). O elevado custo e as dificuldades de utilização da rota tecnológica de policondensação direta para produção de PLA fizeram com que a produção industrial desse polímero somente se tornasse viável após muitos anos (GROOT et al., 2010). Na década de 90, o mercado do PLA começou a se expandir, a partir de uma nova rota tecnológica criada pela empresa Cargill. Essa nova rota é baseada na polimerização indireta do monômero lactídeo (SIN e TUEEN, 2019). O método utilizado pela Cargill foi demonstrado pela primeira vez, em 1932, por Wallace Hume Carothers e seus colaboradores (CAROTHERS, 1932), e a obtenção



de polímeros com elevada massa molar ( $> 100000$  g/mol) por meio desta rota só foi possível com a adição de uma etapa de purificação do lactídeo com metodologia desenvolvida e patenteada pela DuPont, em 1954 (GARLOTTA, 2002; SIN e TUEEN, 2019). A rota de abertura do anel do lactídeo apresenta vantagem sobre a policondensação direta por dispensar o uso de agentes de acoplamento para formar polímeros de elevada massa molar.

Outra rota tecnológica para produção de PLA de elevada massa molar que não necessita de agentes de acoplamento, é o processo de desidratação e condensação azeotrópica de uma solução de ácido láctico. Essa rota necessita de um solvente de refluxo, aprótico e com alto ponto de ebulição, e pressão reduzida. A remoção completa desse solvente pode ser difícil, o que eleva o custo de produção para o produto final (GARLOTTA, 2002; GROOT et al., 2010; PFLUCK, 2013).

O PLA de alta massa molar é um polímero termoplástico duro, brilhante e incolor, que exibe força de tração comparável com outros polímeros comercialmente disponíveis (KATIYAR, 2017). As propriedades do PLA, como cristalinidade, biodegradabilidade, estabilidade térmica e mecânica, dependem não somente da massa molar do polímero, como também dos isômeros ópticos do ácido láctico utilizados na sua produção (ARFIN e SONAWANE, 2018). Os homopolímeros *l*-poliácido láctico (PLLA) e *d*-poliácido láctico (PDLA) apresentam estrutura regular e uma fase cristalina, já o polímero obtido por mistura racêmica dos isômeros do lactídeo, *l,d*-poliácido láctico (PDLLA) é amorfo. Sendo assim, é possível adaptar as propriedades dos polímeros formados a partir da modificação da razão entre os isômeros ópticos na composição do polímero (AURAS, 2004; KATIYAR, 2017).

Atualmente, o PLA já é um polímero comercialmente viável e com elevado potencial para substituir uma ampla variedade de polímeros convencionais derivados de petróleo. Além disso, devido a não-toxicidade, é um polímero biodegradável amplamente utilizado na produção de embalagens para a indústria alimentícia (SIN et al., 2019; GUPTA et al., 2017). As aplicações de PLA já existentes contemplam diversas áreas do mercado de consumo como produção de fraldas biodegradáveis, embalagens, recipientes e lonas para agricultura, papéis de parede, equipamentos eletrônicos, entre outros (NATUREWORKS, 2021a).

A maior produtora e distribuidora mundial de PLA é a empresa NatureWorks, pertencente a Cargill. A resina de PLA é vendida sob o nome comercial Ingeo™ e

possui diferentes razões L/D para adaptar o produto às diferentes aplicações industriais (SIN et al., 2019). Um dos produtos fornecidos pela NatureWorks é o biopolímero Ingeo™ 2003D, que é produzido a partir de uma mistura de isômeros ópticos do PLA, com razões L/D variando de 24:1 a 32:1. As propriedades específicas desse biopolímero, que foi utilizado no presente trabalho, foram retiradas da Ficha Técnica do produto (NATUREWORKS, 2021b) e estão apresentadas na Tabela 2-1.

Tabela 2-1. Propriedades Mecânicas do PLA Ingeo™ 2003D (Método ASTM D882). Fonte: NatureWorks

<b>Propriedades Mecânicas</b>	<b>Ingeo™ 2003D</b>
Resistência a ruptura por tração (MPa)	53
Módulo de elasticidade por tração (GPa)	3,5
Elongação por tração (%)	6,0
Encolhimento similar ao PET	

As propriedades mecânicas do PLA são comparáveis às propriedades dos polímeros convencionais derivados de petróleo. A fragilidade, baixa elongação e baixa resistência ao impacto são muito similares ao poliestireno (PS). Entretanto, a tensão de ruptura e o módulo de Young encontrados para o PLA são comparáveis aos valores encontrados para o polietileno tereftalato (PET) (SIN e TUEEN, 2019). A diminuição da fragilidade dos filmes de PLA foi investigada por Bathia e seus colaboradores (2007) que testaram a mistura do polímero biodegradável PBS (Polibutileno succinato) com PLA. Os resultados mostraram que a adição de PBS foi eficaz na diminuição da fragilidade e no custo dos compostos de PLA, formando materiais com maior potencial para competir com polímeros convencionais não-biodegradáveis. Shirai e seus colaboradores (2012) pesquisaram a formação de blendas de PLA com amido com o objetivo de formar blendas poliméricas com melhores propriedades. Os resultados comprovaram a necessidade de agentes de acoplamento para obter uma boa compatibilidade entre PLA (hidrofóbico) e amido (hidrofílico). A baixa compatibilidade entre amido e PLA e a utilização de agentes de acoplamento para formar blendas entre esses polímeros também foi investigada por

Akrami e seus colaboradores (2016), Jang e seus colaboradores (2007) e Jun (2000).

### **2.1.3. Biopolímeros sintéticos derivados de fontes fósseis**

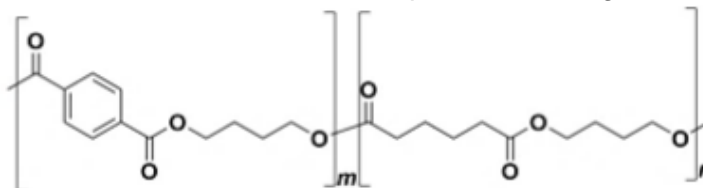
Essa classe de biopolímeros engloba os polímeros derivados de petróleo que apresentam capacidade de sofrer biodegradação. Esses polímeros apresentam funções hidrolisáveis nas suas estruturas, como éster, amida e uretano, que os torna suscetíveis ao ataque de microrganismos sob condições especiais. Nessa classificação estão presentes poliésteres alifáticos como policaprolactona (PCL) e poliésteres aromáticos como o poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) (VROMAN e TIGHZERT, 2009).

Os polímeros biodegradáveis derivados de fontes fósseis apresentam algumas vantagens em relação aos polímeros naturais biodegradáveis, visto que além de serem processados com as mesmas tecnologias utilizadas há anos na indústria de polímeros, não há competição com a agricultura por terras ou por matéria-prima. A agricultura de monoculturas já é responsável pela vasta destruição de florestas, sendo assim, aumentar a demanda por matérias-primas agrícolas para a produção de plásticos pode não ser a melhor escolha. (DALBERG, 2019; SIN e TUEEN, 2019). No entanto, a produção de plásticos derivados de petróleo carrega um enorme custo ambiental em todas as etapas de fabricação. Além disso, a utilização de resíduos agrícolas na produção de materiais biodegradáveis, diminui a necessidade de grandes plantações para produção de novos polímeros (DALBERG, 2019). Por isso, a competição com a agricultura para alimentação não deveria ser vista como um impeditivo no desenvolvimento de polímeros derivados de fontes naturais, mas apenas como um obstáculo a ser superado para o avanço na redução da dependência mundial de fontes fósseis (SIN e TUEEN, 2019). As características do PBAT serão apresentadas com mais detalhes a seguir, visto que este biopolímero é de interesse deste trabalho.

O poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), também chamado de tereftalato de adipato de polibutileno ou apenas de polibutirato é um poliéster alifático-aromático biodegradável, transparente e com estrutura semi-cristalina (JIAN et al., 2006; JIAN et al., 2020). Este biopolímero é obtido pela policondensação entre 1-4

butanodiol e uma mistura dos ácidos adípico e tereftálico (VROMAN e TIGHZERT, 2009). Sua estrutura é composta por uma parte alifática e uma parte aromática, produzindo um material biodegradável com propriedades físicas e mecânicas satisfatórias (JIAN et al., 2020). Na Figura 2.10 é apresentada a fórmula estrutural do PBAT.

Figura 2.10. Fórmula estrutural do copoliéster biodegradável PBAT.



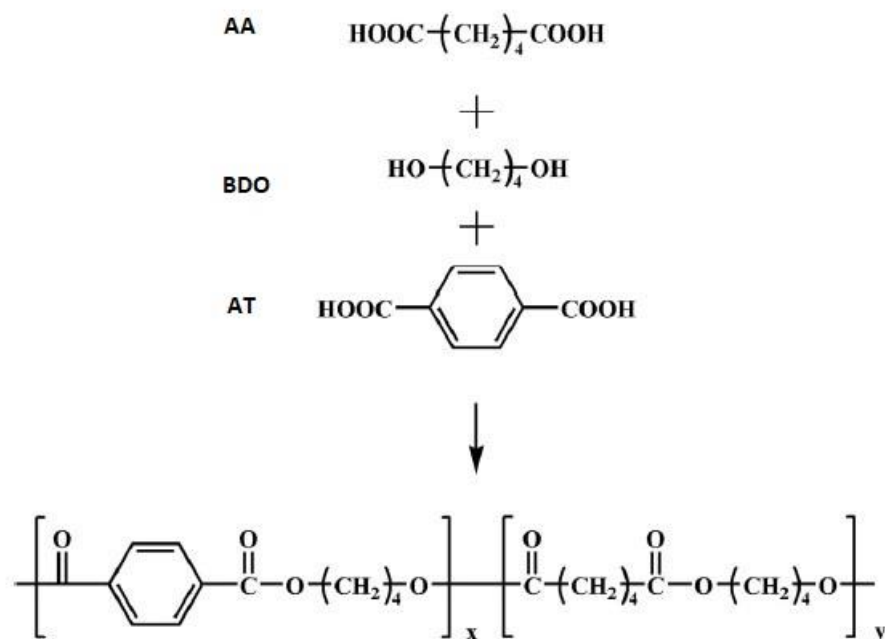
*Adaptado de Zhang (2015)*

O uso de poliésteres no desenvolvimento de polímeros biodegradáveis é bastante interessante, já que as ligações químicas da função éster presente nesse tipo de polímero são sensíveis à reação de hidrólise, o que facilita a biodegradação (WITT et al., 1995). Poliésteres alifáticos, ou seja, poliésteres com cadeia carbônica aberta, como poliácido láctico (PLA), policaprolactona (PCL) e polihidroxibutirato (PHB), são suscetíveis à biodegradação devido a um certo grau de hidrofiliabilidade e cristalinidade, porém, os poliésteres alifáticos apresentam baixa flexibilidade e baixa resistência térmica em comparação aos poliésteres aromáticos. Já os poliésteres aromáticos, aqueles que apresentam anéis aromáticos na sua estrutura, como polietileno tereftalato (PET) e polibutileno tereftalato (PBT) apresentam maior resistência mecânica, mas têm elevada resistência ao ataque de microrganismos, demorando, assim, centenas de anos para se degradar na natureza (ZHANG, 2015; SIN e TUEEN, 2019; JIAN et al., 2020).

Sendo assim, o maior desafio no desenvolvimento de poliésteres biodegradáveis é conseguir equilibrar propriedades mecânicas satisfatórias e biodegradabilidade apropriada (WITT et al., 1995). Uma alternativa a esse problema é o desenvolvimento de copoliésteres contendo tanto unidades alifáticas quanto aromáticas (JIAN et al., 2020). Esses copoliésteres são produzidos por meio de reações químicas entre dióis como etilenoglicol, propanodiol, butanodiol com ácidos dicarboxílicos como ácido sebáico, ácido adípico e ácido tereftálico (WITT, 1995; OKADA, 2002).

Dentre as tentativas de otimização das propriedades do material e de biodegradabilidade, o polímero que apresentou maior potencial para utilização em massa foi o poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) (JIAN et al., 2020). O PBAT pode ser produzido com as mesmas tecnologias e equipamentos utilizados na produção de poliésteres convencionais. A produção de PBAT ocorre por meio da reação de policondensação de butanodiol (BDO), ácido adípico (AA) e ácido tereftálico (AT), conforme esquema da Figura 2.11. A utilização de catalisadores, nesse tipo de reação é necessária para que haja controle no tamanho das cadeias carbônicas sintetizadas (OKADA, 2002). Os catalisadores típicos para essa reação são compostos organometálicos à base de zinco, estanho e titânio. A síntese do PBAT requer um longo tempo de reação, elevado vácuo e temperaturas acima de 190 °C. Essas condições são necessárias para favorecer a reação de condensação e, assim, garantir a remoção das moléculas mais leves, como a água (FERREIRA et al., 2017; JIAN et al., 2020).

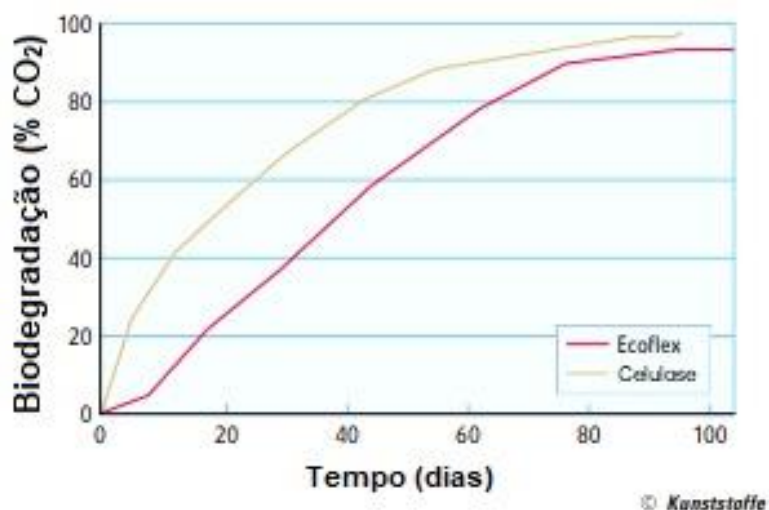
Figura 2.11. Diagrama esquemático da síntese do PBAT, sendo que AA representa o ácido adípico, BDO, o butanodiol e AT, o ácido tereftálico.



*Adaptado de Jian et al (2020).*

A biodegradabilidade do PBAT se deve ao butanodiol, que apresenta cadeia aberta e a resistência mecânica se deve ao ácido tereftálico (RAQUEZ, 2008). Conforme estudo realizado conforme norma ASTM D6400, pela BASF, em 2008, o biopolímero à base de PBAT, Ecoflex, da BASF, tem taxa de biodegradabilidade comparável à celulose. Pela Figura 2-12, é possível observar que 90 % do material se decompõe em cerca de 80 dias. O tempo de degradação está bem abaixo dos 180 dias requerido pelas normas técnicas de biodegradabilidade (REIMER et al., 2008). Além disso, o polímero PBAT já recebeu certificações de compostabilidade de empresas como Australia TUV (Bélgica), DIN-CERTCO (Alemanha) e BPI (EUA) (JIAN et al., 2020).

Figura 2.12. Comparação do tempo de biodegradação entre o polímero Ecoflex (BASF) e a celulose. Norma ASTM D6400 Fonte: Reimer (2008)



A partir do polímero PBAT são obtidos filmes flexíveis por meio de uma máquina sopradora de filme polimérico ou por processo de espalhamento de filmes poliméricos (JIANG, 2006). A comercialização do PBAT iniciou em 1998, pela BASF (Alemanha), com o nome comercial Ecoflex<sup>®</sup> (WITT et al., 2001). O PBAT também é amplamente comercializado pelas empresas Dupont (Estados Unidos) sob o nome Biomax<sup>®</sup> e Novamont (Itália) como Origo-Bi<sup>®</sup> (FERREIRA, 2017; JIAN, 2020). Na Tabela 2-2 são apresentadas algumas propriedades físicas e mecânicas características de um dos produtos da BASF à base de PBAT, o biopolímero F Blend C1200.

Tabela 2-2. Propriedades físicas e mecânicas de filmes à base de PBAT (BASF, 2013)

<b>Propriedades do polímero</b>	<b>F Blend C1200</b>	<b>Método de análise</b>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,25 – 1,27	ISO 1183
Temperatura de Fusão (°C)	110 - 120	DSC
Resistência a ruptura por tração (MPa)	35 - 44	ISO 527
Módulo de elasticidade (MPa)	50 - 710	ISO 527

As propriedades desse polímero são similares às do polietileno de baixa-densidade (PEBD), devido a sua elevada massa molar e estrutura de cadeia longa e ramificada (BASF, 2013; JIAN, 2020). Os filmes formados a partir de PBAT apresentam maior flexibilidade do que aqueles formados por outros poliésteres biodegradáveis como PLA e PBS (FERREIRA, 2017; JIAN, 2020). As principais aplicações para esse biopolímero estão no desenvolvimento de embalagens, materiais para agricultura e sacos compostáveis (FERREIRA, 2017).

Zhao e seus colaboradores (2019) desenvolveram blendas entre PBAT e PLA e identificaram que em comparação com filmes formados apenas com PBAT, as blendas com PLA apresentaram maior tensão de ruptura e módulo de Young, porém menor alongação máxima. Estudo realizado por Jiang e seus colaboradores (2006) sobre o desenvolvimento de blendas entre PLA e PBAT também mostrou resultados semelhantes. Esses resultados demonstram como as propriedades dos polímeros podem ser adaptadas às diferentes aplicações industriais a partir da mistura de diferentes polímeros.

## 2.2. EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS

Embalagens são definidas como invólucros, recipientes ou qualquer forma de acondicionamento, removível ou não, destinadas a cobrir, empacotar, envasar, proteger ou manter matérias-primas, produtos semielaborados ou produtos acabados (BRASIL, 1976). Esses recipientes podem ser produzidos a partir de materiais biodegradáveis como papel, papelão, plásticos biodegradáveis ou materiais resistentes à biodegradação como vidro, metal, plásticos convencionais não biodegradáveis, entre outros. Independente do produto embalado ou do material utilizado para a produção de uma embalagem, as embalagens apresentam quatro

funções básicas: conter o material armazenado; proteger esse material de agentes externos; transportá-lo em segurança desde o depósito até o consumidor final e comunicar informações precisas sobre o material embalado para o consumidor (GALI et al., 2017).

As embalagens fazem parte do cotidiano da população desde os primórdios da civilização. Durante a transição das populações nômades para produtores agrícolas criou-se uma demanda por bens que eram produzidos apenas em locais específicos. Dessa forma, surgiu a necessidade de armazenar, guardar e transportar alimentos para permutar produtos e materiais entre as diferentes comunidades. Portanto, pode-se dizer que a utilização de sistemas de armazenamento garantiu a instalação da troca de bens que foi a precursora da economia de mercado moderna. As embalagens à época eram produzidas a partir de fibras, tecidos, casca, folhas, conchas, cerâmica de barro, entre outros (KLIMCHUK et al., 2012).

Com o tempo, surgiram as classes de comerciantes e o comércio se expandiu para a escala mundial. Com isso, aumentou cada vez mais a importância de se ter embalagens capazes de manter a qualidade de produtos, como perfumes, vinhos, metais preciosos, café e chá, que precisavam ser armazenados por extensos períodos e transportados por longas distâncias (KATIYAR, 2017; KLIMCHUK et al., 2012). O modo de vida atual da sociedade é ainda mais dependente de embalagens do que antigamente. Hoje, uma mercadoria pode ter a matéria-prima cultivada em um país, a transformação dessa matéria-prima feita em outro país e a venda do produto em diversos outros países. O transporte de quantidades enormes de matérias-primas, alimentos, tecnologias e fármacos que acontece diariamente necessita de um sistema de armazenamento efetivo (GALI et al., 2017).

No comércio local dos povoados e cidades, o uso de embalagens também passou por transformações. Os produtos eram, inicialmente, adquiridos a granel nos mercados e empacotados pelo vendedor com papel pardo, papel encerado, panos, tecidos e barbante. Com o tempo, esses pacotes e a intermediação do vendedor foram sendo substituídos por embalagens especificamente projetadas para distribuição em estabelecimentos de autoatendimento. E, hoje em dia, pode-se dizer que as embalagens são indispensáveis para que, por exemplo, produtos de limpeza, medicamentos e cosméticos sejam apropriados para a venda em supermercados e farmácias (FISHER E SHIPTON, 2009; KLIMCHUK et al., 2012).



Na indústria alimentícia, um armazenamento eficiente é fundamental para evitar a contaminação e o desperdício. A embalagem do alimento fornece proteção contra diferentes tipos de danos físicos durante o transporte, mantém o alimento protegido de diferentes componentes químicos indesejáveis e pode aumentar o tempo de prateleira dos alimentos embalados. Sem o uso de embalagens, seria impossível para as indústrias alimentícias modernas fazerem a distribuição de quantidades enormes de alimentos crus e processados para os seus devidos locais de venda, de modo a prover os nutrientes necessários para cada parcela da sociedade, sem que houvesse a deterioração desses alimentos (GALI et al., 2017).

Não há dúvidas de que embalagens são fundamentais para a manutenção da vida no mundo globalizado que vivemos. Porém, essas embalagens, que são tão importantes para garantir que os produtos armazenados cheguem com qualidade até o consumidor final, são descartadas como lixo momentos depois da abertura do pacote e acesso ao objeto de interesse. Apesar das embalagens serem cuidadosamente projetadas, a maioria é feita para ser descartável, sem valor comercial, ou seja, para se tornar lixo (FISHER e SHIPTON, 2009). A rapidez com que uma embalagem se torna lixo é ainda mais preocupante devido ao aumento exponencial da demanda por embalagens alavancado pelo aumento da população mundial. O problema ambiental provocado pelas embalagens é o retrato mais claro do consumo excessivo e indiscriminado por grande parte da população nos dias de hoje (ARFIN e SONAWANE, 2018).

O plástico em todas as suas formas e diferentes composições é, hoje, a matéria-prima predominante na indústria de embalagens (KLIMCHUK et al., 2012). Cerca de 40 % da demanda total por plásticos é destinada para produção de sistemas de armazenamento (PLASTICSEUROPE, 2016). Metade de todo esse plástico produzido é transformado em lixo em menos de três anos, o que faz com que a quantidade de lixo produzida a partir de embalagens plásticas atinja proporções catastróficas (DALBERG ADVISORS, 2019). Desta forma, os problemas ambientais gerados pelo uso desenfreado de materiais plásticos estão diretamente relacionados à indústria de embalagens (FISHER e SHIPTON, 2009).

O plástico convencional não biodegradável é um material durável e versátil, que se adapta a diferentes tipos de embalagens, porém, possui elevada resistência à biodegradação. Isso significa que sem uma destinação correta das embalagens

plásticas que são descartadas logo após a abertura dos pacotes, esses materiais automaticamente contribuem para a poluição ambiental (DALBERG ADVISORS, 2019). Uma gestão eficiente de resíduos, que garanta a reciclagem desses materiais ao final da sua vida útil, depende de investimentos elevados em novos equipamentos e tecnologias para implantar empresas de reciclagem de alto nível (FISHER e SHIPTON, 2009). Além disso, em muitos casos, a inclusão de materiais diferentes ou de substâncias nocivas aos produtos de plástico virgem resulta em resíduos plásticos que não podem ser reciclados por razões de saúde ou segurança (DALBERG ADVISORS, 2019).

A maioria das embalagens plásticas utilizadas para embalar alimentos e medicamentos acaba em aterros sanitários, por causa da presença de contaminantes que são difíceis de separar e podem produzir complicações na reciclagem (KALE et al., 2007). A porcentagem de resíduos plásticos mundiais que são coletados para reciclagem é de apenas 20 % (DALBERG ADVISORS, 2019). Sendo assim, mesmo que se façam investimentos na reciclagem de embalagens plásticas, existe um limite na fração de plásticos descartados que pode realmente ser reciclado e reinserido no mercado (REGUBALAN et al., 2018). O poliestireno expandido (EPS), popularmente conhecido como Isopor®, é um exemplo de plástico muito utilizado na produção de embalagens descartáveis cuja reciclagem ainda não é economicamente viável. Então, mesmo que seja reciclável, na maior parte dos países, acaba sendo descartado em aterros sanitários (REGUBALAN et al., 2018).

Conforme relatório apresentado pelo grupo Ocean Conservancy, embalagens descartáveis para alimentos são um dos os principais poluentes encontrados na natureza (OCEAN CONSERVANCY, 2020). Esses poluentes poderiam ser eliminados a partir da utilização de materiais biodegradáveis para a produção de embalagens de uso único. Embalagens biodegradáveis e compostáveis se degradam na natureza em menos de seis meses e, assim, é possível transformar o que era poluição em adubo orgânico para nutrir o meio ambiente (KALE et al., 2007). Por isso, é fundamental substituir, em alguns nichos de mercado, materiais não-biodegradáveis por materiais biodegradáveis no desenvolvimento de embalagens para diminuir os problemas ambientais causados pelo lixo plástico e avançar na construção de um mundo sustentável (GALI et al., 2017; REGUBALAN et al., 2018).

Existem vários materiais que podem ser utilizados para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis. Conforme comentado nas seções anteriores, dentre esses materiais, encontram-se os polímeros naturais derivados de fontes renováveis como o amido e o PLA e polímeros biodegradáveis derivados de fontes fósseis como o PBAT. A utilização de amido nesse tipo de aplicação já é estudada há anos, principalmente porque o amido é um material abundante, atóxico e de baixo custo. A partir do amido na sua forma termoplástica são desenvolvidos filmes e espumas biodegradáveis que podem ajudar a reduzir a dependência de espumas de poliestireno expandido (EPS) (JANSSEN e MOSCICKI, 2009; KAISANGRI et al., 2011; SOYKEABKAEW et al., 2015).

As espumas são classificadas como materiais expandidos formados por uma fase densa contínua que envolve e prende uma fase gasosa (LEE e RAMESH, 2004). Espumas à base de amido podem ser produzidas a partir da compressão de uma pasta de amido e água em um molde a uma temperatura acima do ponto de ebulição da água (PHROMSOPHA e BAIMARK, 2021). Soykeabkaew e seus colaboradores (2015) explicam que a evaporação da água presente na mistura é a responsável pela formação de poros na estrutura e expansão da pasta de amido. As propriedades das espumas produzidas dependem da composição da pasta inicial, bem como do tempo, da pressão e da temperatura utilizados para a expansão. Em geral, são utilizados como parâmetros temperaturas de 180-250 °C e tempos de 2 a 8 minutos (SOYKEABKAEW et al., 2015; BERGEL, 2017; MACHADO, 2016; ENGEL, 2018). As espumas à base de amido são frágeis e com baixa resistência à água. Por isso, muitas vezes, é necessário utilizar plastificantes, como glicerol e sorbitol, e agentes de reforço para adequar às propriedades das espumas às aplicações desejadas (MACHADO et al., 2016; ENGEL et al., 2019).

Outro biopolímero que já é amplamente utilizado pelas indústrias de embalagens biodegradáveis é o PLA (SIN e TUEEN, 2019). A partir do PLA é possível fabricar embalagens para diferentes aplicações como embalagens transparentes para alimentos, embalagens retráteis, copos para bebidas geladas, filmes flexíveis, sacolas de lixo, entre outros (OBUCHI e OBAWA, 2010; LI et al., 2010; MASUTANI e KIMURA, 2015). Polímeros biodegradáveis derivados de fontes fósseis como o PBAT (Ecoflex - BASF) também já estão sendo utilizados para

produção de embalagens como sacolas plásticas, garrafas de água, bandejas para forno ou para micro-ondas (KALE et al., 2017; JIAN et al., 2020).

As embalagens, sejam elas biodegradáveis ou não, têm aplicações variadas e demandas diferentes. Por isso, no desenvolvimento de embalagens é necessário levar em consideração algumas questões específicas para a escolha da composição da matriz polimérica. Por exemplo, qual a resistência térmica e mecânica necessária para a aplicação de interesse, qual o teor de umidade que a embalagem vai ser exposta durante o uso, qual a taxa de degradação sob diferentes condições de uso, quais mudanças podem ocorrer nas propriedades mecânicas durante a estocagem. Conhecendo as condições necessárias, pode-se ajustar a composição do polímero base com o uso de aditivos (JANSSEN e MOSCICKI, 2009). A incorporação de aditivos aos polímeros convencionais ou biodegradáveis é necessária para garantir a processabilidade e durabilidade dos materiais formados a partir desses polímeros (PIRINGER e BANER, 2000).

Cabe ressaltar que aditivo é a denominação dada para qualquer composto extra adicionado à matriz polimérica que por si só não tem a capacidade de formar uma estrutura (filme ou espuma, por exemplo) (POSPIL e NEIPUREK, 2000). Esses aditivos podem apresentar uma ampla variedade de funções de modo a adequar as características do material à aplicação comercial desejada. Alguns aditivos podem servir para dar cor ao material, aumentar a resistência mecânica ou térmica do material, aumentar a flexibilidade, diminuir a influência da água nas propriedades do material e assim por diante (PIRINGER e BANER, 2000). Alguns aditivos largamente utilizados no desenvolvimento de embalagens são os plastificantes e agentes de reforço, que auxiliam na processabilidade, resistência mecânica e resistência à água do material (POSPIL e NEIPUREK; PIRINGER e BANER, 2000). Esses aditivos serão detalhados nas próximas seções.

### **2.2.1. Plastificantes**

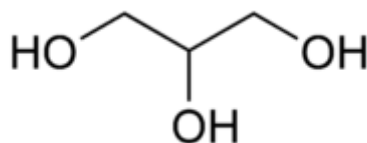
A adição de plastificantes na matriz polimérica provoca um aumento na flexibilidade do polímero por meio de uma redistribuição das ligações de hidrogênio (JOHNSON et al., 2003). Essa redistribuição é caracterizada pelo surgimento de ligações entre o plastificante e o polímero, diminuindo as forças das ligações inter e

intramoleculares e provocando um aumento da distância entre as cadeias poliméricas. O enfraquecimento dessas ligações diminui a temperatura de transição vítrea e, assim, aumenta a processabilidade dos polímeros (BEMILLER e WHISTLER, 2009).

Na formação do amido termoplástico, a água é o principal plastificante utilizado, mas, por ser um material volátil, é necessário adicionar outros plastificantes na composição. Alguns plastificantes menos voláteis do que a água que podem ser utilizados são: glicerol, polióis como o sorbitol, pentaeritritol, poli(oxietileno)s, poli(oxipropileno)s e surfactantes não-iônicos e aniônicos (SHANKS e KONG, 2012). Dentre essas opções, o plastificante mais utilizado juntamente com a água no desenvolvimento de amido termoplástico é o glicerol. Além de apresentar boas propriedades plastificantes, o uso do glicerol é incentivado pela sua abundância, baixo custo e biodegradabilidade.

Glicerol (1,2,3-propanotriol) é um líquido viscoso, incolor, inodoro, de gosto adocicado, que pode ser obtido tanto a partir de fontes naturais quanto de fontes petroquímicas. A estrutura química do glicerol (Figura 2.13) é formada por três grupos hidroxila alcoólica, que tornam a molécula polar, solúvel em água e com propriedades higroscópicas. Em condições anidras, possui densidade específica de 1,26 g/ mL e pontos de fusão e ebulição de 18 °C e 290 °C, respectivamente, sob condições normais de pressão (PAGLIARO e ROSSI, 2010).

Figura 2.13. Fórmula estrutural do glicerol.



*Adaptado de Pagliaro e Rossi (2010)*

Essa substância é considerada um dos produtos químicos mais versáteis e valiosos, com mais de 1500 aplicações conhecidas. A utilização do glicerol está presente nas indústrias alimentícias, em cosméticos, em produtos de higiene e cuidado pessoal, indústrias farmacêuticas, no desenvolvimento de espumas flexíveis, entre outros (PAGLIARO e ROSSI, 2010).

Plastificantes com alta afinidade pela água, como o glicerol, podem apresentar efeito anti-plastificante no amido dependendo da concentração utilizada. Esse efeito pode ocorrer quando o plastificante escolhido tem maior afinidade pela água do que pelo amido, causando um aumento nas ligações entre água e plastificante e, assim, diminuindo a quantidade de plastificante disponível para formar ligações com o amido. Para evitar esse problema, a concentração de glicerol deve ser mantida abaixo do limite de 15 %  $m_{\text{glicerol}}/m_{\text{amido}}$  (SHANKS e KONG, 2012).

A abundância de glicerol disponível no mercado está vinculada ao avanço do programa nacional do biodiesel. O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) é um programa do Governo Federal que tem como objetivo implementar de forma sustentável a produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão produtiva de agricultura familiar e desenvolvimento rural sustentável (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2020). Em 2018, entrou em vigor a Lei nº 13.263/2016 (Brasil, 2016), que aumentou para 10 %, em volume, a quantidade de biodiesel a ser adicionada ao óleo diesel vendido ao consumidor final. Considerando que a cada 1 kg de biodiesel produzido, aproximadamente 100 gramas de glicerol são gerados como subproduto, um aumento na produção de biodiesel significa um aumento expressivo no estoque nacional de glicerol (ÁVILA FILHO, 2010).

Segundo dados divulgados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), no Anuário Estatístico 2020, a produção total de biodiesel no Brasil em 2019 foi de 5,9 bilhões de litros e a produção de glicerol como subproduto do biodiesel foi de 490 milhões de litros (ANP, 2020). O volume gerado de glicerol está muito acima da demanda, que em 2012 era estimada em cerca de 40 mil toneladas (VASCONCELOS, 2012). Por isso, existe um grande incentivo para o uso e incorporação deste plastificante na formulação de novos materiais.

### **2.2.2. Agentes de Reforço**

Agentes de reforço são compostos adicionados à matriz polimérica com o objetivo de reforçar a estrutura e diminuir a dependência das propriedades do polímero com a umidade e teor de água (SHANKS e KONG, 2012). Compostos usualmente utilizados como agentes de reforço incluem carbonato de cálcio, argila,

silicatos naturais, dióxido de silício, talco, fibras vegetais, farinhas, entre outros (JOHNSON et al., 2003; SHANKS e KONG, 2012).

Ao reforçar a base polimérica com um material de propriedades distintas, forma-se um material denominado compósito. A fase denominada reforço é usualmente descontínua, rígida e mais resistente, enquanto a fase contínua, menos rígida e menos resistente é nomeada por matriz (DANIEL E ISHAI, 2006). As características físico-químicas do material utilizado como reforço influenciam diretamente nas propriedades e na eficiência do compósito. Estudos realizados por Hepburn (1984) mostraram que o aumento do tamanho das partículas do agente de reforço provoca um enfraquecimento das propriedades mecânicas do compósito (apud CHAUDHARY et al., 2004). Porém, há também um limite mínimo para o tamanho das partículas, já que partículas muito pequenas tendem a se aglomerar e não se dispersarem completamente na matriz polimérica, prejudicando a eficiência do reforço (CHAUDHARY et al., 2004). A dispersão do agente de reforço ao longo da matriz polimérica deve ser homogênea para que a tensão possa ser transferida igualmente ao longo do compósito e, desta forma, a resistência do polímero melhorada (ADNAN e ARSHAD, 2017).

#### 2.2.2.1. Cinzas da Casca de Arroz

As cinzas da casca de arroz (CCA) são o resíduo gerado na queima da casca de arroz. Esse resíduo apresenta uma estrutura porosa com elevada área específica e alto teor de sílica. O valor agregado à cinza da casca de arroz está relacionado à concentração de dióxido de silício, ou sílica, que, dependendo das condições da queima, pode chegar a valores acima de 95 % (GAVA, 1999; CHAUDHARY e JOLLANDS, 2003; FERREIRA, 2005).

Os maiores produtores mundiais de arroz são a China e a Índia, responsáveis por cerca de 50 % da produção mundial do cereal. O Brasil ocupa a 10ª posição entre os maiores produtores mundiais de arroz e 1ª posição entre países fora do continente asiático (IRGA, 2019). Na safra de 2019, a produção brasileira foi de 11,1 milhões de toneladas métricas, segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB (CONAB, 2021). O Rio Grande do Sul é o maior produtor brasileiro de arroz, sendo responsável por mais de 70 % da produção nacional na

safra 2020/2021. No estado, a produção se concentra nos municípios do sul e sudoeste, como Uruguaiana, Itaqui e Alegrete (IBGE, 2021). A capital Porto Alegre tem uma produção baixa comparada com outras cidades, 2,6 mil toneladas, porém, a Região Metropolitana de Porto Alegre se destaca pela produção de arroz ecológico nos assentamentos rurais do Movimento dos Trabalhadores Rurais Sem Terra (MST) (LINDNER, 2015).

A casca de arroz (CA) é um dos resíduos gerados no processo de beneficiamento do arroz. Considerando que 20 % da massa de arroz se refere à casca, somente no Rio Grande do Sul são gerados 1,5 milhões de toneladas de casca de arroz por ano. A destinação final dos resíduos gerados durante o beneficiamento do arroz é de inteira responsabilidade das próprias empresas que geram esses resíduos, conforme consta no Art. 218 da lei nº 11.520/00 do Código Estadual do Meio Ambiente, que diz que “compete ao gerador a responsabilidade pelos resíduos produzidos, compreendendo as etapas de acondicionamento, coleta, tratamento e destinação final” (RIO GRANDE DO SUL, 2000). A FEPAM (Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luís Roessler), a partir da Diretriz Técnica Nº 002 de 2011, descreve algumas alternativas ambientalmente corretas para a destinação da casca de arroz e da cinza da casca de arroz pelas fontes geradoras. Dentre elas estão o acondicionamento em tanques de armazenagem, a instalação de aterro próprio ou unidade de compostagem, a utilização da casca de arroz como combustível em fornalhas ou caldeiras e a destinação dos resíduos para terceiros como matéria-prima para outros processos industriais (FEPAM, 2011).

A casca de arroz é composta por cerca de 80 % de matéria orgânica (50 % celulose, 30 % lignina) e 20 % de matéria inorgânica, sílica (GAVA, 1999; SOUZA, 2002). Este material possui baixo valor comercial, pois a sílica e as fibras não possuem valor nutritivo para ser utilizada na alimentação humana ou animal (FERREIRA, 2005). Sendo assim, o transporte e venda da casca de arroz nem sempre são economicamente viáveis para as empresas de beneficiamento do cereal. O estoque da casca de arroz também não é viável, visto que a casca possui baixa densidade, cerca de 130 kg/m<sup>3</sup>, e, portanto, necessita de um elevado espaço para armazenamento (FERNANDES, 2014). Deste modo, a alternativa mais utilizada é a queima da casca, na própria empresa, para geração de calor e vapor



necessários na secagem e parboilização dos grãos (GAVA, 1999; CHAUDHARY e JOLLANDS, 2003; FERREIRA, 2005).

A queima da casca de arroz é interessante devido ao seu poder calorífico, cerca de 4.000 kcal/kg (GONÇALVES, 2006; FERNANDES, 2014). A combustão da casca de arroz produz, como resíduo, cinzas. As propriedades da cinza gerada dependem fortemente das condições em que essa queima é realizada. Na maioria dos casos, a combustão da casca é realizada sem controle, já que o principal objetivo é a liberação de calor e não a produção de cinzas. Nesse caso, sem um controle adequado de tempo e de temperatura, a reação de combustão é incompleta e produz uma cinza de coloração preta, com elevado teor de carbono e impurezas. Na queima controlada, realizada em temperaturas próximas a 770 °C, durante tempo suficiente para a combustão completa, o teor de impurezas é baixo e a cinza gerada apresenta coloração acinzentada, púrpura ou branca, dependendo do tipo de impurezas presente (GAVA, 1999). Em ambos os casos, queima com controle ou sem controle, a cinza gerada apresenta elevado teor de sílica, predominantemente na forma sílica gel (amorfa) (YOSHIDA et al., 1962). Para se obter sílica na forma cristalina é necessário realizar a queima em altíssimas temperaturas e por um longo período de tempo (GAVA, 1999).

O interesse na utilização das cinzas da casca de arroz como matéria-prima apresenta justificativas econômicas e ambientais. A sílica presente nas cinzas da casca de arroz possui elevada resistência e estabilidade térmica (KHALIL, 2008; KLAPISZEWSKI, 2016). Além disso, por ser um resíduo gerado no beneficiamento do arroz em quantidades significativas, é um produto de baixo custo e com elevado potencial para se tornar um problema ambiental, caso seja disposto de maneira incorreta. Considerando que após a queima, a massa original de casca de arroz se reduz a 20 % da massa original, anualmente são geradas mais de 140 mil toneladas de cinzas da casca de arroz no estado do Rio Grande do Sul (IBGE, 2021).

As cinzas da casca de arroz podem ser utilizadas como fertilizante e corretivo de solo no plantio do próprio arroz e de outros cultivos, conforme trabalhos apresentados por Sandrini (2010) e por Islabão (2013). Também são amplamente utilizadas na produção de novos materiais. Segundo trabalho apresentado por Gava (1999), a utilização mais comum e mais antiga das cinzas da casca de arroz é na construção civil. A aplicação das cinzas pode ser utilizada para a fabricação de

blocos e tijolos refratários (DELLA, 2001) e aditivo em cimento e argamassa (GAVA, 1999). O considerável interesse de utilização das cinzas nessa área se deve ao alto ponto de fusão, baixa densidade e alta porosidade que são características importantes para a fabricação de, por exemplo, tijolos refratários (DELLA, 2001).

Atualmente, o interesse pela cinza da casca de arroz não se limita mais à construção civil e é possível encontrar pesquisas sobre a utilização da cinza da casca de arroz para a produção de sílica, pela purificação da cinza (SOUZA et al., 2002; DELLA et al., 2006; JÚNIOR et al., 2010; FERNANDES et al., 2014) e produção de nanosílica (CARMONA et al., 2013; PINEDA et al., 2012; PALANIVELU et al., 2013), devido à elevada concentração de  $\text{SiO}_2$  nas cinzas da casca de arroz. Além disso, a elevada porosidade torna a cinza interessante para aplicação como adsorvente de corantes, conforme trabalho apresentado por Xue-Gang e seus colaboradores (2012), ou, no desenvolvimento de isolantes térmicos e acústicos conforme patente desenvolvida por Silveira (1998) e trabalho proposto por Gonçalves e seus colaboradores (2006).

No desenvolvimento de compostos poliméricos as cinzas da casca de arroz podem ser utilizadas no desenvolvimento de filmes poliméricos pela produção de silicatos de sódio a partir da cinza, conforme trabalho apresentado por Ferreira (2005). As cinzas da casca de arroz também podem ser utilizadas como aditivos em aplicações poliméricas, por exemplo, na substituição de negro de fumo como pigmento preto para polipropileno, conforme patente registrada por Guerrero e Oliveira (2008). Ou, também, como matéria-prima na produção de resinas termoplásticas passíveis de processamento em extrusora, como apresentado na patente publicada por Serturini (2008), ou como agente de reforço em matrizes poliméricas substituindo a sílica comercial.

Fernandes e seus colaboradores (2016) compararam as propriedades da cinza da casca de arroz e da sílica comercial e comprovaram as similaridades entre os dois compostos, mostrando que a cinza possui elevado potencial para substituir a sílica em diferentes aplicações. Apesar das semelhanças nas propriedades, alguns trabalhos mostram a ineficiência da cinza da casca de arroz na aplicação como aditivo, em comparação à utilização de sílica. Khalil (2008) utilizou a cinza da casca de arroz como aditivo em polipropileno e concluiu que, diferente da sílica comercial, a cinza não proporcionou melhorias significativas na resistência mecânica do

polímero devido à baixa compatibilidade entre a cinza e a matriz polimérica. Bomnee e seus colaboradores (2019) investigaram a utilização da cinza da casca de arroz como aditivo em borracha natural e foi verificado que as propriedades mecânicas (tensão de ruptura, alongação, módulo de elasticidade e rigidez) do compósito de borracha natural e cinza da casca de arroz foram inferiores aos resultados obtidos pelo compósito formado por borracha natural e sílica comercial. Os autores atribuíram esse resultado à baixa dispersão da cinza na matriz polimérica.

Kumar e seus colaboradores (2004) investigaram a utilização de cinza da casca de arroz como agente de reforço em poliéster insaturado no desenvolvimento de composto de moldagem de chapa (SMC) e observaram que a cinza provocou um aumento na tensão de ruptura, no módulo de elasticidade e uma redução na absorção de água. A cinza da casca de arroz também foi utilizada como agente de reforço em compósitos à base de amido de mandioca obtidos por *casting*, em pesquisa realizada por Adnan e seus colaboradores (2017). Nesse estudo foi identificada a necessidade de um tratamento térmico nos compósitos obtidos para que a adição de cinza da casca de arroz promovesse um aumento na resistência mecânica dos compostos de amido. A utilização da cinza da casca de arroz como agente de reforço em espumas de poliuretano, em trabalho desenvolvido por Silva e seus colaboradores (2013), demonstrou que a cinza promoveu a ruptura na uniformidade morfológica da espuma, resultando em uma redução na resistência à compressão e um aumento ínfimo na alongação das espumas.

As propriedades dos compósitos ainda podem ser aprimoradas a partir da aplicação de uma camada externa, ou revestimento externo, que irá envolver o compósito produzido e modificar suas propriedades de barreira em relação à água ou ao ar, de modo a adequar as características do compósito à aplicação de interesse (ATAY, 2020).

### **2.2.3. Revestimentos poliméricos**

Revestimentos poliméricos consistem em camadas externas aplicadas sobre um composto com o objetivo de promover proteção contra agentes externos e/ou decoração. As aplicações do revestimento polimérico são inúmeras. O revestimento pode servir para tornar a superfície do material adesiva, para proteger o material

contra corrosão, radiação UV, calor ou umidade, para colorir o material, para rotular a parte exterior de uma embalagem, entre outros (ATAY, 2020).

Em embalagens para alimentos, o revestimento é fundamental para limitar a transferência de massa de componentes da embalagem para o alimento ou também a transferência de umidade para as camadas internas da embalagem. Ele serve como uma barreira que protege o alimento de substâncias tóxicas que podem estar presentes na composição das embalagens, de modo a assegurar que a concentração dessas substâncias no alimento não ultrapasse limites pré-estabelecidos. Esses limites podem ser definidos em termos de qualidade do alimento ou de toxicidade (PIRINGER, 1998). A aplicação de uma camada externa em compostos produzidos a partir do amido se faz necessária em algumas aplicações, já que esses compostos tendem a apresentar baixa resistência à umidade. O revestimento tem potencial de atuar como uma barreira hidrofóbica que limita o contato do amido com a água (GLENN et al., 2007).

Os revestimentos poliméricos podem ser obtidos a partir de diferentes polímeros como borracha natural e sintética, uretano, acrílico, silicone, resinas fenólicas, celulose, entre outros (ATAY, 2020). Polímeros biodegradáveis que apresentam baixa interação com a água como PLA e PBAT também podem ser utilizados para essa aplicação (MASUTANI e KIMURA, 2015; JIAN et al., 2020). Esses polímeros precisam passar por uma etapa de preparação antes da aplicação no material a ser revestido, que consiste na fusão ou dissolução em solventes para formar uma solução com viscosidade adequada que vai aderir à superfície que se deseja revestir (ATAY, 2020).

Um exemplo de método de aplicação de revestimento que utiliza polímeros fundidos é a coextrusão. Na coextrusão, a produção e o revestimento do material são realizados em apenas uma etapa e não há necessidade de utilizar solventes orgânicos. Essas características são interessantes, já que podem diminuir o impacto ambiental do processo; porém, esse processo depende de um investimento inicial expressivo, que pode limitar a sua utilização. A coextrusão de compostos à base de amido termoplástico com polímeros biodegradáveis foi estudada por Wang e seus colaboradores (2000), mostrando bons resultados em relação às propriedades do composto extrudado. No entanto, há poucos estudos sobre a

produção de filmes e espumas poliméricas a partir desses compostos coextrudados para que se possa aferir a validade do método.

A aplicação do revestimento polimérico pode ser realizada por meio de diferentes métodos, como: revestimento pelo método de imersão, *spray*, espalhamento, sol-gel, *laser* pulsado. O método de aplicação pode afetar a qualidade do produto final e, portanto, a definição do tipo de aplicação do revestimento é importante para que se obtenha um produto com as propriedades desejadas (ATAY, 2020).

Dentre esses métodos, o revestimento por imersão foi o primeiro disponível para aplicações comerciais. A primeira patente relacionada a esse método foi concedida a Jenaer Glaswerk Schott e data de 1939 (ATAY, 2020). Essa técnica, atualmente, é utilizada para diversas aplicações como em revestimentos comestíveis em alimentos (GHOSH e KATIYAR, 2017), recobrimento de membranas, camadas supercondutoras e revestimentos de proteção (BERGEL et al., 2018). O método de revestimento por imersão se baseia em três etapas conforme apresentado a seguir (ATAY, 2020).

1. Imersão e tempo de residência - o composto é mantido completamente imerso na solução polimérica por tempo suficiente para garantir a interação entre polímero e superfície a ser revestida.
2. Deposição e drenagem - retirada do composto da solução polimérica com velocidade constante, mantendo uma fina camada da solução polimérica sobre a superfície do composto. O excesso de fluido deve ser descartado da superfície.
3. Evaporação - baseada na evaporação do solvente para obtenção de uma fina camada de revestimento sobre o composto. Aquecimento pode ser necessário nessa etapa para garantir a completa eliminação do solvente.

O método de revestimento por imersão é relativamente simples de ser executado, porém, depende das interações microscópicas entre solvente, polímero

de revestimento e material a ser revestido. Esse método apresenta como desvantagem em relação a outros métodos a dificuldade em criar uma camada de revestimento uniforme. Para garantir um composto revestido de maneira adequada é necessário padronizar os parâmetros da técnica como viscosidade da solução polimérica, tempo de revestimento, velocidade de retirada do composto da solução e tempo/temperatura da secagem. O sucesso do revestimento de um composto depende da natureza do composto a ser revestido, da escolha do polímero de revestimento, do solvente de dissolução e, também, do método escolhido para realizar esse revestimento (GHOSH e KATIYAR, 2017; ATAY, 2020).

O método de imersão foi utilizado por Bergel e seus colaboradores (2018) no revestimento de espumas à base de amido com PLA, utilizando clorofórmio como solvente de dissolução. Os autores observaram desprendimento da camada de revestimento, devido à incompatibilidade entre o PLA e o amido. Apesar disso, a resistência das amostras foi aprimorada com a utilização do revestimento.

Chang e seus colaboradores (2018) também utilizaram PLA dissolvido em clorofórmio para revestimento por imersão de espumas de amido. Os autores observaram que o revestimento aprimorou a resistência mecânica e diminuiu em 89 % a absorção de água das espumas revestidas em comparação com as espumas não revestidas.

Jantanasakulwong e seus colaboradores (2019) testaram o efeito do revestimento por imersão em placas de amido termoplástico utilizando polietileno/tolueno e PLA/clorofórmio como conjuntos de polímeros de revestimento/solvente. Ambas as soluções produziram bons resultados em relação ao aprimoramento da resistência mecânica e à diminuição da absorção de água. Em relação ao revestimento com polietileno, o revestimento com PLA apresentou melhor adesão e maior resistência mecânica.

A maioria dos métodos de revestimento depende da formação de uma solução polimérica com o polímero de revestimento. A solução polimérica vai ser formada pela dissolução do polímero de revestimento em um solvente (ATAY, 2020). A escolha do solvente deve ser feita em termos de solubilidade com o polímero e facilidade de evaporação do solvente na etapa de secagem do material revestido. Além disso, é importante observar os riscos ambientais e de segurança ao operador ao se utilizar determinados solventes (ATAY, 2020).

A solubilidade de um polímero em um solvente pode ser prevista a partir dos parâmetros de solubilidade de Hansen, os quais são amplamente utilizados no processo de revestimento polimérico para encontrar o melhor solvente ou combinação de solventes para solubilização do polímero de interesse (HANSEN, 1999; SATO, 2012; MOITY et al., 2014). Os parâmetros de Hansen foram determinados a partir do parâmetro de solubilidade  $\delta_H$ , proposto por Hildebrand e Scott (1950). O parâmetro de solubilidade de Hildebrand define a solubilidade em função da densidade de energia coesiva da molécula, que corresponde à energia requerida para evaporar o solvente utilizado na solução (MOITY et al., 2014). Esse parâmetro de solubilidade,  $\delta_H$ , pode ser calculado pela raiz quadrada da razão entre energia de vaporização e volume molar do polímero, conforme exposto na Equação 2-1.

$$\delta_H = \sqrt{\frac{\Delta H_{vap} - RT}{\bar{V}}} \quad (2-1)$$

Hansen (1967) expandiu o parâmetro de solubilidade de Hildebrand em três componentes, que ficaram conhecidos como parâmetros de solubilidade de Hansen. Esses componentes correspondem às três principais interações moleculares: interação por dipolo (ou dispersiva,  $\delta_d$ ), interação por dipolo permanente (ou polar,  $\delta_p$ ) e interações por ligações de hidrogênio ( $\delta_h$ ) (Equação 2-2).

$$\delta_H = \sqrt{\delta_d + \delta_p + \delta_h} \quad (2-2)$$

Os três parâmetros de solubilidade de Hansen determinam um espaço tridimensional, conhecido como o espaço de Hansen, no qual todos solventes e solutos podem ser localizados. Um soluto pode ser representado como um ponto cercado pela sua esfera de solubilidade. Todos os solventes e misturas de solventes localizados no interior desse volume tem potencial de solubilizar o soluto. Quanto mais próximos são os parâmetros do soluto e do solvente, melhor é a solubilidade (SATO et al., 2012; MOITY et al., 2014).

A distância entre soluto e solvente pode ser definida pela Equação 2-3:

$$D = \sqrt{4(\delta_{d_{\text{solvente}}} - \delta_{d_{\text{soluto}}})^2 + (\delta_{p_{\text{solvente}}} - \delta_{p_{\text{soluto}}})^2 + (\delta_{h_{\text{solvente}}} - \delta_{h_{\text{soluto}}})^2} \quad (2-3)$$

A medida da solubilidade do soluto no solvente pode ser obtida a partir da energia coesiva relativa (RED, do inglês *Relative Energy Difference*). Quanto menor a energia coesiva relativa, maior a solubilidade. A RED (Equação 2-4) é determinada pela razão entre a distância D e o raio de solubilidade do solvente, R, que é obtido por meio do parâmetro de solubilidade de Hildebrand.

$$RED = \frac{D}{R} \quad (2-4)$$

Na solubilização de polímeros, normalmente são utilizados solventes orgânicos como clorofórmio, acetonitrila, benzeno, acetato de etila, acetona, entre outros. A maioria dos polímeros é insolúvel em água e álcoois como metanol e etanol (SATO et al., 2012; ARFIN e SONAWANE, 2018; ATAY, 2020). O clorofórmio, também conhecido como triclorometano ou  $\text{CHCl}_3$  é um líquido transparente, volátil, com odor adocicado (ROSENTHAL, 1987; WHO, 2004). Esse composto é classificado como cancerígeno na categoria 2 (suspeito de causar câncer) e é classificado como tóxico para ingestão aguda, causa irritação na pele e pode causar danos de longa duração à saúde (ESTÉVEZ e VILANOVA, 2014). No passado era amplamente utilizado como anestésico em cirurgias, porém, devido à elevada toxicidade e ao risco de danos ao coração e ao fígado do paciente, o clorofórmio perdeu sua importância como anestésico na medicina (WINSLOW e GERSTNER, 1978). Atualmente, o clorofórmio é utilizado na produção de gás refrigerante, na formulação de pesticidas ou como solvente em diferentes aplicações industriais (GARLOTTA, 2001; WHO, 2004; SATO et al., 2012; ARFIN e SONAWANE, 2018).

Outro solvente que vem ganhando destaque na solubilização de polímeros é o lactato de etila, que é um solvente biodegradável que pode ser usado no lugar de diversos solventes tóxicos e prejudiciais à natureza (PEREIRA e RODRIGUES, 2014). O lactato de etila é um solvente benigno ao meio ambiente, obtido a partir de fontes naturais e que apresenta efetividade comparável aos solventes derivados de



petróleo. Este solvente pode ser usado no lugar de diversos solventes prejudiciais à natureza como clorofluorcarbonetos, cloreto de metileno e de solventes tóxicos como éteres de etilenoglicol e clorofórmio (PEREIRA e RODRIGUES, 2014). As aplicações do lactato de etila estão presentes na indústria de alimentos como aditivos em alimentos, na indústria de perfumes como aromatizante e na indústria química, como solvente (PEREIRA et al., 2011). A síntese do lactato de etila pode ser obtida a partir da reação de esterificação entre o etanol e ácido láctico. A vantagem de usar esses reagentes na síntese do lactato de etila é que eles podem ser obtidos a partir de matérias-primas renováveis pela fermentação de açúcares. Além de apresentar vantagem sobre solventes derivados de petróleo por ser obtido a partir de fontes naturais, o lactato de etila é classificado como 100 % biodegradável, facilmente reciclável, não corrosivo, não prejudicial à camada de ozônio, não tóxico, e é aprovado pela *U.S. Food and Drugs Administration* para adição em alimentos (PEREIRA et al., 2011).

As propriedades físicas e químicas dos solventes clorofórmio e lactato de etila são apresentadas na Tabela 2-3.

Tabela 2-3. Propriedades físicas e químicas do clorofórmio (ESTÉVEZ e VILANOVA, 2014) e do lactato de etila (WYPYCH, 2014)

Propriedade	Clorofórmio	Lactato de Etila
Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	119,5	118,13
Ponto de fusão (°C)	- 63,5	- 25
Ponto de ebulição (°C)	61,3	153
Pressão de Vapor (hPa a 20 °C)	209	5
Solubilidade (água) (mg L <sup>-1</sup> a 23 °C)	8700	infinita
Inflamabilidade	Nula	Baixa
Parâmetros de Hansen (MPa) <sup>½</sup>	$\delta_d$ 17,8	$\delta_d$ 16,0
	$\delta_p$ 3,1	$\delta_p$ 7,6
	$\delta_h$ 5,7	$\delta_h$ 12,5

A Tabela 2-4 mostra que o clorofórmio é um solvente mais volátil do que o lactato de etila, já que apresenta temperatura de ebulição menor e pressão de vapor maior do que o lactato. Isso indica que é necessária mais energia para a evaporação do lactato de etila, em comparação ao clorofórmio, o que pode dificultar a utilização

do solvente em determinados processos e pode encarecer determinadas aplicações. Em relação aos parâmetros de Hansen, há diferenças nos valores relativos ao clorofórmio e ao lactato de etila, o que indica que eles não necessariamente vão solubilizar da mesma maneira os mesmos polímeros. Além disso, apesar de ser um solvente biodegradável, o lactato de etila deve ser manuseado com cautela já que é um líquido inflamável. Porém, possui a vantagem de ser não-tóxico e completamente solúvel em água, o que facilita sua remoção por lavagem.

### 2.3. CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

Neste capítulo foi apresentada uma fundamentação teórica a respeito dos biopolímeros, dando destaque para o amido, PLA e PBAT, e das embalagens biodegradáveis, onde foram abordados os agentes de reforço como a cinza da casca de arroz e os revestimentos poliméricos. Como apresentado no capítulo, o desenvolvimento de materiais biodegradáveis é um assunto que já foi amplamente pesquisado e ainda continua desafiando pesquisadores a buscar melhorias nas composições utilizadas e nas propriedades dos materiais produzidos. Muitos estudos evidenciam a importância da sinergia entre os diferentes componentes quando se deseja propriedades específicas e ao mesmo tempo contribuir para o aproveitamento de resíduos gerados na agroindústria. Encontrar substitutos para os polímeros derivados de fontes fósseis que sejam resistentes e ecologicamente corretos não é um problema de solução fácil e única. O trabalho aqui proposto é uma tentativa para mitigar a dependência dos plásticos convencionais na fabricação de embalagens de descarte rápido. Tendo em vista as propriedades de cada material exposto na fundamentação teórica, neste trabalho será testado o potencial da cinza da casca de arroz como aditivo em espuma à base de amido de mandioca e a influência de um revestimento polimérico nas propriedades desse compósito formado por amido de mandioca e cinzas da casca de arroz. As hipóteses a serem testadas nesse trabalho são:

- Aprimoramento da resistência mecânica da espuma à base de amido de mandioca a partir da incorporação da cinza da casca de arroz como agente de reforço na composição;

- Aumento da resistência à água da espuma à base de amido de mandioca a partir da incorporação da cinza da casca de arroz na composição e do revestimento polimérico com PLA ou PBAT;
- Capacidade de substituição do solvente clorofórmio pelo solvente biodegradável lactato de etila na solubilização dos polímeros de revestimento, PLA e PBAT.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo são apresentados os materiais e metodologias utilizadas para o desenvolvimento e caracterização dos compósitos desenvolvidos. Esse capítulo foi dividido em duas partes para melhor organização e compreensão do trabalho. A primeira parte consiste no desenvolvimento e caracterização de compósitos biodegradáveis à base de amido de mandioca e cinza da casca de arroz (CCA), e a segunda parte trata do revestimento dos compósitos desenvolvidos na primeira etapa, bem como a sua caracterização.

#### **3.1. COMPÓSITOS DE AMIDO E CINZA DA CASCA DE ARROZ**

Neste item estão expostos os materiais e as metodologias utilizadas para a formação e caracterização do material desenvolvido neste trabalho. O compósito apresenta como matriz ou fase contínua o amido termoplástico e como agente de reforço ou fase dispersa a cinza da casca de arroz.

##### **3.1.1. Materiais**

Os compósitos foram desenvolvidos utilizando amido de mandioca do tipo polvilho doce (Fritz e Frida, Ivoti/RS, Brasil) com teor de amilose de 28 %, Lote 00119, e cinza da casca de arroz (CCA) proveniente da queima da casca de arroz em leito fluidizado por empresas de beneficiamento do arroz localizadas no estado do Rio Grande do Sul. A CCA foi previamente peneirada em peneira 48 mesh para manter maior homogeneidade no tamanho das partículas (< 0,6 mm).

Como plastificantes foram utilizados água destilada e glicerol PA (Dinâmica, Diadema/SP, Brasil).

##### **3.1.2. Desenvolvimento dos compósitos**

A metodologia utilizada para a produção dos compósitos foi similar à desenvolvida por Bergel (2017), com algumas modificações. As etapas do desenvolvimento consistem na mistura dos componentes, seguida pela pré-gelatinização do amido, pesagem e disposição da pasta no molde metálico e, por

fim, expansão em prensa termohidráulica, de modo a formar compósitos com estrutura de espuma.

Figura 3.1 é apresentado um esquema representativo das etapas do desenvolvimento dos compósitos utilizadas neste trabalho.

Figura 3.1. Esquema do processo de desenvolvimento das amostras.



Na primeira etapa, correspondente à mistura de todos os componentes, são, inicialmente, misturados os sólidos (amido e CCA) em um béquer, e depois, são adicionados os líquidos, glicerol e água. A proporção mássica de 62 % amido, 33 % água e 5 % glicerol, utilizada na pasta controle (sem a adição de cinza), foi idêntica à formulação proposta por Bergel (2017). Nas composições com CCA, a proporção de água aumentou, já que a absorção de água pela cinza foi maior que aquela apresentada pelo amido (esses dados serão mostrados posteriormente). Na Tabela 3-1, é apresentada a composição mássica de cada formulação de compósito produzido, bem como a sigla utilizada para identificar as amostras.

Tabela 3-1. Composições dos compósitos desenvolvidos

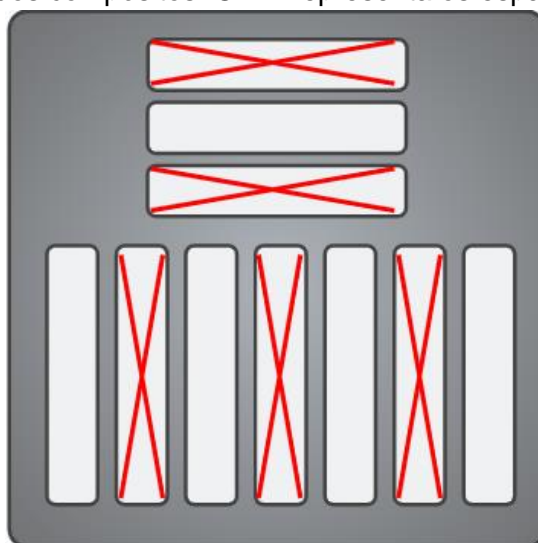
Amostra	Teor de Cinza (%)	Amido (g)	CCA (g)	Água (g)	Glicerol (g)
0C	0	25,0	0,0	13	2,0
20C	20	20,0	5,0	16	2,2
40C	40	15,0	10,0	19	2,3
50C	50	12,5	12,5	21	2,4
60C	60	10,0	15,0	22	2,5

\*CCA – cinza da casca de arroz

Na etapa da mistura dos componentes, em todas as formulações, foi adicionada água em excesso para melhor homogeneização da massa formada. A quantidade de água em excesso necessária para total homogeneização aumentou com o aumento do teor de CCA.

A etapa de pré-gelatinização foi realizada com agitação da mistura em banho termostático a 70 °C, por cerca de 2 minutos, até a obtenção de uma pasta viscosa homogênea. Após a obtenção da pasta, a mesma foi dividida em partes menores para ser acondicionada nas repartições do molde metálico. A produção de espumas homogêneas e com dimensões uniformes depende da quantidade de massa disposta em cada segmento do molde, da posição destes segmentos no molde e da quantidade de amostras produzidas em cada batelada. A partir de testes preliminares, identificou-se que, para obter espumas de qualidade, apenas a metade das repartições deveriam ser completadas com frações da pasta, enquanto o resto das posições deveriam ser deixadas vazias. Na Figura 3.2, é apresentada uma representação do molde utilizado, com os espaços que devem ser deixados vazios marcados com um “X”. Além disso, ao aumentar o teor de CCA na formulação, verificou-se que para manter constante o volume das amostras formadas, a massa disposta em cada parte do molde sofreu uma variação; cerca de 4 g para a amostra controle até cerca de 8 g para a amostra com 60 % de cinza na composição.

Figura 3.2. Representação esquemática da disposição das amostras no molde utilizado para o desenvolvimento dos compósitos. O “X” representa os espaços deixados vazios.



A última etapa do desenvolvimento das espumas consiste na expansão térmica da pasta para obtenção de espumas expandidas. O molde metálico foi colocado em prensa térmica (SL11/20E, Solab, Brasil) a uma temperatura de 180 °C e pressão de 2 Ton, por 7 minutos (MACHADO, 2016; ENGEL, 2018). Por fim, as espumas obtidas foram resfriadas à temperatura ambiente e armazenadas em câmaras de vidro com umidade controlada contendo solução salina saturada de nitrato de magnésio (53 % UR) por, pelo menos, 24 h até a realização dos testes de caracterização.

### **3.1.3. Caracterização da matéria-prima**

Os materiais que compõem o compósito (amido de mandioca, CCA e glicerol) foram caracterizados em relação às suas propriedades físicas, químicas e morfológicas. As caracterizações do amido de mandioca e da CCA foram feitas em relação à capacidade de absorção de água, cristalinidade, densidade picnométrica, estabilidade térmica, estrutura química, morfologia e teor de umidade. Além disso, em relação à CCA ainda foram feitas caracterizações a respeito da composição química e da granulometria. O glicerol foi caracterizado somente em relação à estabilidade térmica e à estrutura química.

#### **3.1.3.1. Composição química da CCA**

A composição química da CCA foi analisada pelo grupo de pesquisa a partir da técnica de Fluorescência de Raio X (FRX), utilizando um equipamento WD-FRX (modelo RIX 3100, Rigaku Dengui), no Laboratório de Análise Química de Rochas do Instituto de Geociências da UFRGS. A análise quantitativa foi realizada através da técnica em amostra fundida com curva de calibração a partir de padrões de rocha e padrões artificiais para o elemento majoritariamente encontrado. A perda ao fogo foi realizada aquecendo 2 g da amostra até 1000 °C, sendo o valor obtido pela diferença de massa da amostra antes e após ser submetida à temperatura de 1000 °C.

### 3.1.3.2. Análises térmicas

O comportamento do amido, da CCA e do glicerol em relação à variação de temperatura foi determinado a partir de análises termogravimétricas (TGA). As análises foram realizadas utilizando um equipamento SHIMADZU, modelo TGA-50, na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS. Os parâmetros utilizados foram taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e rampa de aquecimento de 0 a 450 °C, a uma vazão de nitrogênio de 50 mL min<sup>-1</sup>. O ensaio foi realizado em triplicata e, em cada ensaio, utilizou-se, aproximadamente, 10 mg de amostra.

### 3.1.3.3. Morfologia

A morfologia da CCA e do amido de mandioca foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície em um microscópio eletrônico (JSM-6060, JEOL, Japão) com tensão de aceleração de 10 kV. As amostras foram colocadas sobre fitas de carbono em suporte de alumínio e metalizadas com uma fina camada de ouro. Essas análises foram realizadas no Centro de Microscopia e Microanálise da UFRGS.

### 3.1.3.4. Capacidade de absorção de água

A capacidade de absorção de água da CCA e do amido de mandioca foi determinada de acordo com o método utilizado por Machado (2016). Este método consiste em adicionar 2 g de amostra em tubos Falcon com 10 mL de água destilada e agitar a mistura por 2 minutos em um agitador de tubos (Phoenix Lufenco, modelo AP 56, Brasil). Após, as misturas foram centrifugadas por 10 minutos numa velocidade de 4000 rotações por minuto (rpm) em centrífuga de bancada (Cientec, CT-5000R, Brasil). Por fim, o excesso de água do sedimento úmido foi retirado por filtração a vácuo e a massa final mensurada. A capacidade de absorção de água foi determinada pela razão entre a massa do sedimento úmido e a massa de matéria seca. A análise foi realizada em triplicata e o resultado foi expresso como média ± desvio padrão.



### 3.1.3.5. Cristalinidade

Os perfis de cristalinidade do amido de mandioca e da CCA foram avaliados por difração de raio X (DRX) com um difratômetro (Philips X'Pert MPD, Holanda), utilizando radiação de cobre  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ) a 40 kV e 30 mA. As análises foram realizadas entre  $2\theta = 5^\circ$  e  $2\theta = 75^\circ$  com velocidade de  $0,05^\circ/\text{s}$ . As análises de difração de raio X foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

### 3.1.3.6. Densidade picnométrica

A densidade da CCA foi determinada pelo método picnométrico demonstrado por Silva (2007), com amostra na forma de pó. Neste método, a densidade da amostra é obtida a partir da massa de líquido que é deslocado quando a amostra é colocada em um picnômetro contendo o líquido. O líquido utilizado não deve interagir com a amostra e a sua densidade deve ser conhecida.

A realização desta análise segue o seguinte procedimento:

1. pesar a amostra que se deseja determinar a densidade ( $m_1$ );
2. encher o picnômetro com água até transbordar, colocar a tampa, secar a parte exterior e pesar o conjunto ( $m_2$ );
3. adicionar a amostra no picnômetro com água, colocar a tampa, secar a parte exterior e pesar o conjunto picnômetro + água + amostra ( $m_3$ );
4. medir a temperatura da água para definir a densidade da água ( $d_A$ ).

A densidade da amostra de CCA ( $d_c$ ) é calculada a partir da Equação 3.1.

$$d_c = \frac{m_1}{((m_1 + m_2) - m_3) \times \frac{1}{d_A}} \quad (3-1)$$

### 3.1.3.7. Teor de umidade

O teor de umidade do amido de mandioca e da CCA foi determinado a partir do método 925.09 da AOAC (2010), que consiste em colocar cerca de 5 g de

amostra em cápsulas de alumínio, com massa previamente determinada, à secagem em estufa a 105 °C por 3 h. Após esse processo, as amostras devem ser resfriadas em dessecador até temperatura ambiente e ter as suas massas mensuradas. Esse procedimento de aquecimento e resfriamento é repetido até as amostras apresentarem massa constante. A Equação 3.2, que se baseia na diferença de massa antes e depois da secagem, foi utilizada para a determinação do teor de umidade.

$$\text{Teor de umidade (\%)} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100\% \quad (3-2)$$

sendo  $m_i$  e  $m_f$  a massa inicial e final da amostra (g), respectivamente.

A determinação do teor de umidade foi realizada em triplicata, sendo o resultado expresso como a média  $\pm$  desvio padrão.

#### 3.1.3.8. Estrutura química

As estruturas químicas do amido de mandioca, da CCA e do glicerol foram determinadas a partir da análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* – FTIR). O método de análise utilizado foi reflexão total atenuada (UATR), com espectros coletados no modo transmitância, com varredura de 32 scans, resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Esses espectros foram obtidos em espectrofotômetro de absorção molecular na região do infravermelho próximo e médio (Frontier, Perkin Elmer) da Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS (DEQUI/UFRGS). As amostras foram secas na estufa à 105 °C por 24 h antes da análise.

#### 3.1.3.9. Granulometria

Para a análise da granulometria da CCA utilizou-se um agitador de peneiras magnético (Bertel, N1150) da Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS (DEQUI/UFRGS), por um período de quinze minutos. As peneiras utilizadas foram de 4, 8, 16, 32, 48 e 100 mesh Tyler. O ensaio foi realizado

em duplicata e o resultado é a média das porcentagens de material encontradas em cada peneira.

A partir da massa de cinza retida em cada peneira, o diâmetro médio de Sauter (1926) foi calculado utilizando-se a Equação 3-3:

$$D_m = \frac{1}{\sum(x_i \times D_i)} \quad (3-3)$$

onde  $D_i$  é a abertura média entre duas peneiras (mm) e  $x_i$  é fração mássica retida.

#### **3.1.4. Caracterização do Compósito**

Os compósitos desenvolvidos à base de amido de mandioca e CCA com diferentes concentrações de cinza na composição foram caracterizados em relação às propriedades físicas e químicas, bem como em função da resistência mecânica, resistência à temperatura, à biodegradação e à umidade.

##### **3.1.4.1. Análises térmicas**

O comportamento dos compósitos em função da variação de temperatura foi analisado por meio de análise termogravimétrica (TGA). Os equipamentos e parâmetros utilizados são equivalentes ao explicitado no item 3.1.3.2.

##### **3.1.4.2. Morfologia**

A estrutura dos compósitos foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície e da seção transversal das amostras em um microscópio eletrônico (JSM-6060, JEOL, Japão) com tensão de aceleração de 12 kV. Para a visualização da seção transversal, as amostras foram fraturadas, após imersão em nitrogênio líquido, e colocadas sobre fitas de carbono em suporte de alumínio e metalizadas com uma fina camada de ouro. Além disso, a dispersão da cinza na estrutura dos compósitos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura combinada com espectroscopia de energia dispersiva (MEV - EDS). Essas análises foram realizadas no Centro de Microscopia e Microanálise da UFRGS.

A superfície e a seção transversal dos compósitos desenvolvidos também foram registradas por fotografias digitais (Celular Xiaomi - Redmi Note 9 Pro, resolução 64 MP).

#### 3.1.4.3. Capacidade de Absorção de Água

A capacidade de absorção de água (CAA) foi avaliada utilizando-se o método de Cobb (ABNT, 1999) com modificações. As amostras foram mantidas em câmara de vidro com umidade controlada contendo solução salina saturada de nitrato de magnésio (UR 53%) por um período de 7 dias antes da análise. Os ensaios foram realizados com amostras de espuma com dimensões de 20 x 20 mm previamente pesadas em balança analítica. Essas amostras foram, então, postas em um béquer com 100 mL de água destilada a 25 °C por 1, 15, 30, 45 e 60 minutos. Após as amostras serem retiradas da água, o excesso de água foi removido com papel toalha e elas foram novamente pesadas em balança analítica. A capacidade de absorção de água pode então ser calculada a partir da Equação 3-42

$$CAA = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (3-4)$$

onde CAA é a capacidade de absorção de água (%),  $m_i$  é a massa inicial da amostra (g),  $m_f$  é a massa final após remoção do excesso de água (g).

O teste de capacidade de absorção de água foi repetido para amostras armazenadas em câmara com umidade controlada contendo solução salina saturada de nitrato de magnésio (UR = 53 %) por diferentes períodos (2 dias, 6 meses e 9 meses) para determinar a influência do armazenamento nas propriedades de impermeabilidade das amostras. Os tempos de armazenamento utilizados foram escolhidos de acordo com os períodos em que o acesso aos laboratórios foi permitido, devido à pandemia da COVID-19.

A determinação da capacidade de absorção de água foi realizada em quintuplicata, sendo o resultado expresso como a média  $\pm$  desvio padrão.

#### 3.1.4.4. Cristalinidade

Os perfis de cristalinidade dos compósitos à base de amido e CCA foram analisados por DRX seguindo a mesma metodologia apresentada no item 3.1.3.5.

#### 3.1.4.5. Densidade aparente e espessura

A densidade aparente foi determinada pela relação entre a massa e o volume das amostras, sendo que este volume representa o total da amostra, incluindo os espaços vazios. Essa caracterização foi feita utilizando-se de uma balança de precisão (Shimadzu ATY 224, Japão) e um paquímetro (TMX PD150, BRASIL). O resultado apresentado foi calculado a partir da média entre 5 amostras  $\pm$  desvio padrão.

#### 3.1.4.6. Teor de umidade

O teor de umidade foi determinado a partir do método 925.09 da AOAC, conforme explicação contida no item 3.1.3.7.

#### 3.1.4.7. Estrutura química

A estrutura química dos compósitos foi determinada a partir da análise de FTIR, conforme especificações mostradas no item 3.1.3.8.

#### 3.1.4.8. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas foram analisadas a partir de dados de resistência máxima à flexão, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade (módulo de Young). Os testes de flexão foram feitos em um texturômetro Stable Micro Systems TA XT Plus (Stable Micro Systems Ltd., GB), da Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS, conforme método ASTM D882:2002 (ASTM, 2002). As amostras com dimensões de 25 x 50 mm foram acondicionadas em câmara com umidade controlada contendo solução salina saturada de nitrato de magnésio (umidade relativa de 53 %), por 7 dias antes de serem submetidas ao ensaio.

A determinação das propriedades mecânicas foi realizada em quintuplicata, sendo o resultado expresso como a média  $\pm$  desvio padrão.

#### 3.1.4.9. Biodegradabilidade

A biodegradabilidade das espumas foi analisada através de teste qualitativo conforme método utilizado por Engel (2018). Recipientes retangulares de vidro foram preenchidos com composto vegetal (solo) até uma altura de 6 cm. Nestes recipientes foram enterrados pedaços de amostras dos compósitos dentro de telas perfuradas. Os recipientes foram mantidos em temperatura ambiente sob condições aeróbias e, para garantir a umidade do sistema durante todo o experimento, água foi pulverizada uma vez por dia sobre as amostras. O teste teve duração de 9 semanas e as amostras foram removidas a cada 7 dias. A biodegradabilidade foi monitorada por inspeção visual.

### 3.2. REVESTIMENTO DOS COMPÓSITOS DE AMIDO E CCA

Os compósitos com 40 % CCA, em relação ao total de massa de sólidos, foram selecionados para a etapa de revestimento com base nos resultados satisfatórios das análises de resistência à água, biodegradabilidade e propriedades mecânicas.

#### 3.2.1. Materiais

Para o revestimento dos compósitos foram utilizados os biopolímeros ácido polilático (PLA), Ingeo 2003D (NatureWorks, EUA) e poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), Ecoflex® F Blend C1200 (BASF, Alemanha).

Os solventes utilizados para a solubilização dos polímeros foram clorofórmio PA (Synth®, Brasil) e lactato de etila PA (Dinâmica, Diadema/SP, Brasil).

#### 3.2.2. Revestimento do compósito

O revestimento dos compósitos foi realizado por imersão das espumas em solução polimérica e secagem em estufa com circulação de ar para evaporação do solvente. As soluções poliméricas utilizadas foram de PLA dissolvido em clorofórmio

e lactato de etila e de PBAT dissolvido em clorofórmio e lactato de etila. As soluções têm concentração de 5 % de massa de polímero por volume de solvente. As espumas foram submersas nas soluções por 1 minuto, depois dispostas na estufa para evaporação do solvente (80 °C) durante 30 minutos; esse processo de imersão e secagem foi repetido duas vezes. Por fim, as amostras revestidas foram armazenadas em caixa de vidro com umidade controlada contendo solução salina saturada de nitrato de magnésio (UR = 53 %).

O revestimento polimérico depende de uma etapa preliminar que é a obtenção das soluções poliméricas. Para melhor compreensão sobre a formação das soluções poliméricas de PLA e PBAT com clorofórmio e lactato de etila como solventes, foram utilizados os parâmetros de Hansen para obter as energias de dispersão relativas (RED) dos componentes da mistura. Segundo a teoria de Hansen, quanto mais próximo de 1 for o valor de RED, menor a solubilidade do polímero no solvente. As energias de dispersão relativas serão calculadas a partir da Equação 2-4. Os parâmetros de Hansen do clorofórmio, lactato de etila, PLA e PBAT estão apresentados na Tabela 3-2 .

Tabela 3-2. Parâmetros de Hansen dos componentes das misturas utilizadas na etapa de revestimento.

Substância	Parâmetros de Hansen		
	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$
Clorofórmio (ESTÉVEZ e VILANOVA, 2014)	17,8	3,1	5,7
Lactato de Etila (WYPYCH, 2014)	16,0	7,6	12,5
PLA (SATO et al., 2012)	17,5	9,5	7,3
PBAT (MOHAMMADI et al., 2020)	18,0	5,6	8,4

Com os parâmetros de Hansen são calculadas as distâncias relativas (D) entre os parâmetros dos solventes e polímeros e o raio da esfera de solubilidade de cada polímero para que seja possível fazer as comparações entre as solubilidades de cada polímero em cada solvente.

A dissolução dos polímeros de revestimento foi realizada utilizando as condições apresentadas por Salerno (2014) e Gironi (2016). Para isso, cerca de 2,5 g de PLA ou de PBAT foram colocadas em erlenmeyers de 250 mL, juntamente com 50 mL do solvente escolhido. Esses erlenmeyers ficaram sob agitação em

agitador magnético (KASVI, Paraná, Brasil), na velocidade de 40 rpm. A temperatura e o tempo de solubilização foram diferentes para cada solvente conforme apresentado na Tabela 3-3. A temperatura escolhida para a dissolução no lactato de etila foi baseada na patente publicada por Coszach (2012).

Tabela 3-3. Condições utilizadas para a dissolução dos polímeros de revestimento

Polímero	Solvente	Temperatura (°C)	Tempo (h)
PLA	Clorofórmio	25	3
PLA	Lactato de Etila	120	3
PBAT	Clorofórmio	25	3
PBAT	Lactato de Etila	120	6

### 3.2.3. Caracterização da matéria-prima

Nesta seção são apresentadas as análises de caracterização dos polímeros de revestimento, PLA e PBAT, puro e em solução, em relação à resistência térmica por análise termogravimétrica (TGA) e em relação à estrutura química por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

#### 3.2.3.1. Análise Termogravimétrica

O comportamento dos polímeros de revestimento PLA e PBAT em relação à variação de temperatura foi descrito pela análise TGA, utilizando os parâmetros mostrados no item 3.1.3.2.

#### 3.2.3.2. Estrutura Química

A estrutura química dos biopolímeros de revestimento foi analisada a partir de ensaio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), conforme metodologia do item 3.1.3.8. Os polímeros PLA e PBAT foram analisados na forma pura, bem como em solução utilizando clorofórmio e lactato de etila como solventes.



### **3.2.4. Caracterização dos compósitos revestidos**

Os compósitos, na forma de espumas, à base de amido de mandioca e CCA revestidos com PLA e PBAT, utilizando clorofórmio e lactato de etila como solventes de dissolução, foram caracterizados em relação às propriedades físicas, morfológicas e também em relação às resistências mecânica, térmica e à água.

#### **3.2.4.1. Análise termogravimétrica**

O comportamento dos compósitos revestidos em relação à temperatura foi descrito pela análise TGA, utilizando os parâmetros mostrados no item 3.1.3.2.

#### **3.2.4.2. Morfologia**

A análise da morfologia das superfícies dos compósitos revestidos, bem como da seção transversal foi realizada utilizando a mesma metodologia apresentada no item 3.1.3.3.

#### **3.2.4.3. Cristalinidade**

Os perfis de cristalinidade dos compósitos revestidos foram analisados por DRX seguindo a mesma metodologia apresentada no item 3.1.3.5.

#### **3.2.4.4. Densidade aparente e Espessura**

A densidade foi calculada a partir da razão entre a massa do composto, em gramas, e o seu volume, em cm<sup>3</sup>. Os equipamentos utilizados foram os mesmos apresentados no item 3.1.4.5. O resultado apresentado foi calculado a partir da média entre 5 amostras  $\pm$  desvio padrão.

#### **3.2.4.5. Estrutura química**

A estrutura química dos compósitos revestidos foi analisada a partir de ensaio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), conforme metodologia do item 3.1.3.8.

#### 3.2.4.6. Impermeabilidade

A capacidade de absorção de água (CAA) dos compósitos revestidos foram analisados pela metodologia apresentada no item 3.1.4.3.

Além disso, foi realizado um teste qualitativo de iodo para verificação da efetividade do recobrimento da superfície do compósito de amido de mandioca e CCA pelos biopolímeros de revestimento. O iodo reage com a amilose presente no amido do compósito e produz um complexo de coloração azul (BEMILLER e WHISTLER, 2009). Sendo assim, o teste do iodo se baseia no gotejamento de uma solução de iodo sobre a superfície do compósito revestido e observação visual do surgimento ou não da coloração azul.

#### 3.2.4.7. Teor de umidade

O teor de umidade foi determinado a partir do método 925.09 da AOAC, conforme explicação contida no item 3.1.3.7.

#### 3.2.4.8. Propriedades Mecânicas

A resistência mecânica em relação à flexão foi analisada a partir de dados de resistência máxima à tração, alongação na ruptura e módulo de elasticidade (módulo de Young). As metodologias e equipamentos utilizados para estas análises foram os mesmos apresentados no item 3.1.4.7.

### 3.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos para capacidade de absorção de água, densidade aparente, espessura, propriedades mecânicas e teor de umidade para as espumas revestidas e não revestidas foram avaliados por meio de análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ) utilizando o software Statistica® versão 13.50.17.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo são apresentados os resultados encontrados nas análises e caracterizações das matérias-primas e compósitos desenvolvidos. O capítulo está dividido em duas partes, sendo que a primeira está relacionada ao desenvolvimento de compósitos à base de amido de mandioca e CCA e a segunda se baseia na impermeabilização dos compósitos desenvolvidos na primeira etapa.

### **4.1. COMPÓSITOS DE AMIDO DE MANDIOCA E CCA**

Neste capítulo são apresentados os resultados referentes à primeira etapa do trabalho, que compreende o desenvolvimento e caracterização de compósitos à base de amido de mandioca e diferentes teores de CCA.

#### **4.1.1. Caracterização da Matéria-Prima**

Este item se dedica à apresentação dos resultados relacionados à caracterização dos materiais utilizados no desenvolvimento dos compósitos, ou seja, amido de mandioca (matriz polimérica), cinza da casca de arroz (agente de reforço) e glicerol (plastificante).

##### **4.1.1.1. Composição química**

Na Tabela 4-1 é apresentado o resultado da análise de composição da CCA realizado pelo grupo de pesquisa. Esse resultado comprova que, como apresentado pela literatura, o componente prioritário da cinza é a sílica (dióxido de silício -  $\text{SiO}_2$ ).

O teor de sílica presente na CCA depende das condições de queima da casca de arroz (GAVA, 1999). A concentração dos outros componentes varia com o tipo de arroz, cuja cinza é derivada, da localização da plantação e das condições do solo em que ocorreu o plantio do arroz. A predominância de sílica na composição da CCA também foi observada por outros autores, caracterizando cinzas de diferentes localizações geográficas (DELLA et al., 2006; ADAM et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2014; PALANIVELU et al., 2014; BOONMEE et al., 2019).

Tabela 4-1. Composição química da CCA (SCHMITZ, 2019)

<b>Componente</b>	<b>Concentração (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	93,49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,36
TiO <sub>2</sub>	Nd
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd
MnO	0,30
MgO	0,12
CaO	0,33
Na <sub>2</sub> O	Nd
K <sub>2</sub> O	1,50
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,18
PF	1,54

PF: perda ao fogo; nd: não detectado

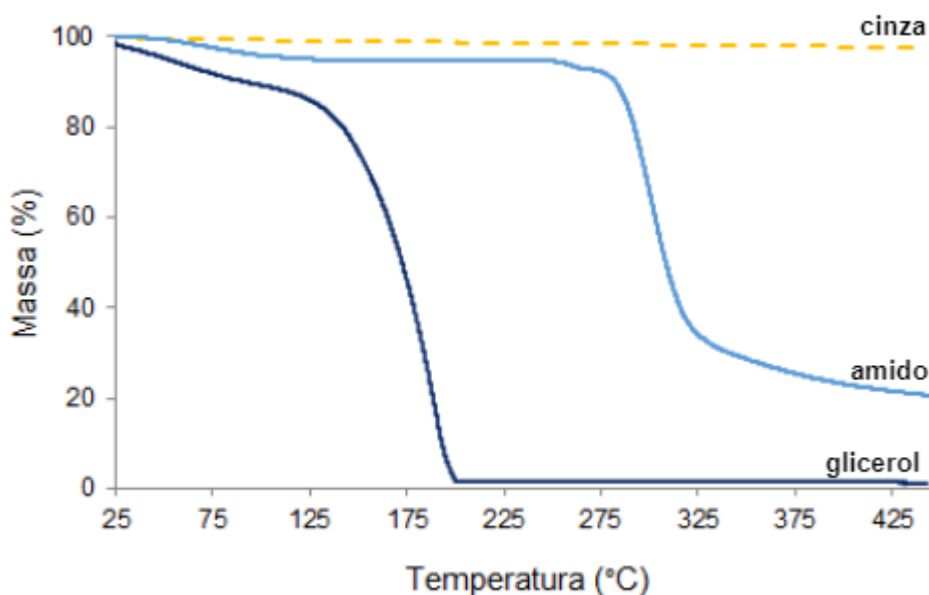
A partir dos dados de composição da CCA foi possível obter uma relação entre os elementos dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) e alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) igual a 68,7. Materiais siliciosos (que apresentam sílica como componente principal) com elevada razão SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são, em geral, hidrofóbicos (CHEN, 1974). Em um estudo dedicado à influência da afinidade de zeólitas com a água, Chen (1974) mostrou que a absorção de água pela zeólita diminui consideravelmente com o aumento da razão SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na composição. Young (1958) já havia estudado a interação da sílica com a água e demonstrado que as ligações do tipo ≡Si – O – Si≡ presentes na superfície da sílica são essencialmente hidrofóbicas.

A sílica, componente presente em maior quantidade na cinza, é derivada da própria casca de arroz, enquanto os óxidos K<sub>2</sub>O e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, considerados nocivos à saúde, derivam do tipo de fertilizante utilizado. Os outros óxidos CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são provenientes dos nutrientes do próprio solo em que o arroz foi plantado (GAVA, 1999; FERREIRA, 2005).

#### 4.1.1.2. Análise termogravimétrica

Na Figura 4.1 estão representadas as curvas obtidas por análise termogravimétrica para a CCA, amido de mandioca e glicerol, que são os componentes utilizados no desenvolvimento dos compósitos.

Figura 4.1. Representação gráfica da perda de massa da CCA, amido de mandioca e glicerol em função da temperatura na faixa de 0 °C a 450 °C.

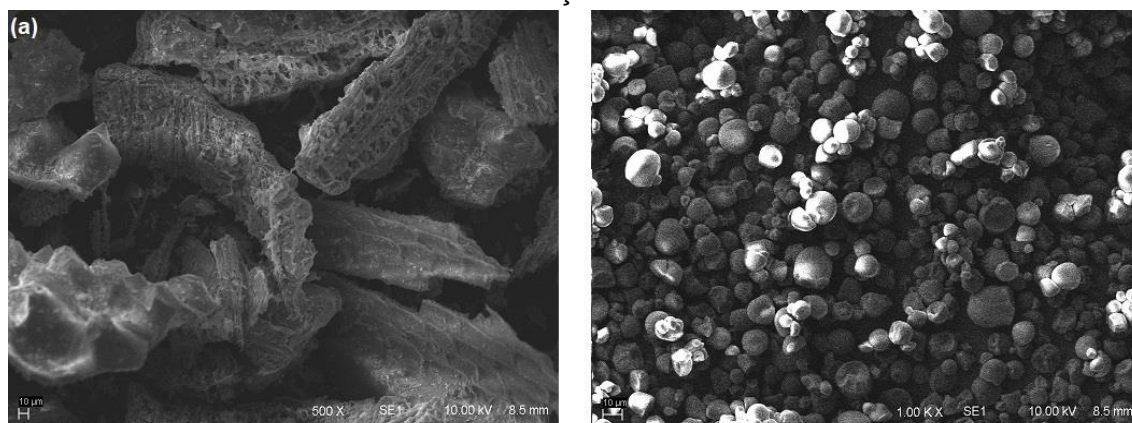


As curvas obtidas pela análise mostram que, dentre os componentes analisados, o glicerol foi o que apresentou menor resistência térmica. A temperatura de decomposição térmica do glicerol se encontra na faixa de 120 °C a 200 °C, o que corrobora com o resultado encontrado por Cervantes e seus colaboradores (2019). A degradação do amido ocorreu na faixa de 250 °C a 330 °C, que está de acordo com os valores encontrados por outros autores (SHANKS E KONG, 2012; MENG, 2019). A primeira perda de massa observada nas curvas do glicerol e do amido está relacionada à perda da água adsorvida à estrutura dos compostos. A outra perda de massa está relacionada à perda de massa em relação à degradação das amostras (SUNDUM, 2018; MENG, 2019). A CCA apresentou a maior estabilidade térmica, não sofrendo variações significativas de massa na faixa de temperatura da análise. A elevada resistência térmica da CCA se deve ao alto teor de sílica na composição da cinza (Tabela 4-1). A resistência térmica elevada da sílica da CCA também foi encontrada por Khalil (2008) e por Klapiswewski e seus colaboradores (2016).

#### 4.1.1.3. Morfologia

Na Figura 4.2 são apresentadas as micrografias da CCA e do amido de mandioca nativo para análise das estruturas morfológicas das matérias-primas utilizadas no trabalho.

Figura 4.2. Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com magnificação de 500x da CCA e com magnificação 1000x do amido da mandioca. Voltagem de aceleração de 10 kV



Na Figura 4.2 (a) é possível identificar o formato alongado e retorcido com forma de espiga de milho, que é típico da CCA, conforme apresentado por Della (2001) e por Pineda (2012). Esse formato e a elevada porosidade da cinza se devem ao processo de queima da casca de arroz. Durante a queima da casca ocorre a eliminação da lignina e da celulose presentes na casca de arroz, maiores constituintes orgânicos da casca, provocando o surgimento de vazios na estrutura (DELLA, 2001). Segundo Pineda e seus colaboradores (2012), a maior concentração de sílica, que é resistente à combustão, na epiderme externa da casca de arroz é o que faz com que a casca se contraia à medida que os componentes orgânicos da epiderme interna são removidos.

Na Figura 4.2 (b) são mostrados os grânulos de amido de mandioca que serão rompidos durante a gelatinização e transformação do amido nativo em amido termoplástico (SHANKS e KONG, 2012). Nas imagens é possível identificar que os grânulos apresentam um formato esférico ou de meia esfera. O mesmo formato dos grânulos foi encontrado por Teixeira (2012) e para Garcia (1997) para o amido de mandioca.

#### 4.1.1.4. Capacidade de Absorção de Água

Os valores obtidos para a capacidade de absorção de água das matérias-primas dos compósitos desenvolvidos são apresentados na Tabela 4-2.

Tabela 4-2. Capacidade de Absorção de Água (CAA) do amido de mandioca e da CCA.

	<b>CAA (%)</b>
<b>Amido de mandioca</b>	41,9 ± 0,6
<b>CCA</b>	61,0 ± 1,0

A CCA apresenta maior capacidade de absorver água do que o amido de mandioca. A capacidade de absorção de água obtida para o amido de mandioca está na mesma ordem de grandeza da faixa de valores apresentada por BeMiller e Whistler (2009) para o amido de batata, de 48 – 53 % de massa de água absorvida por massa de amido seco.

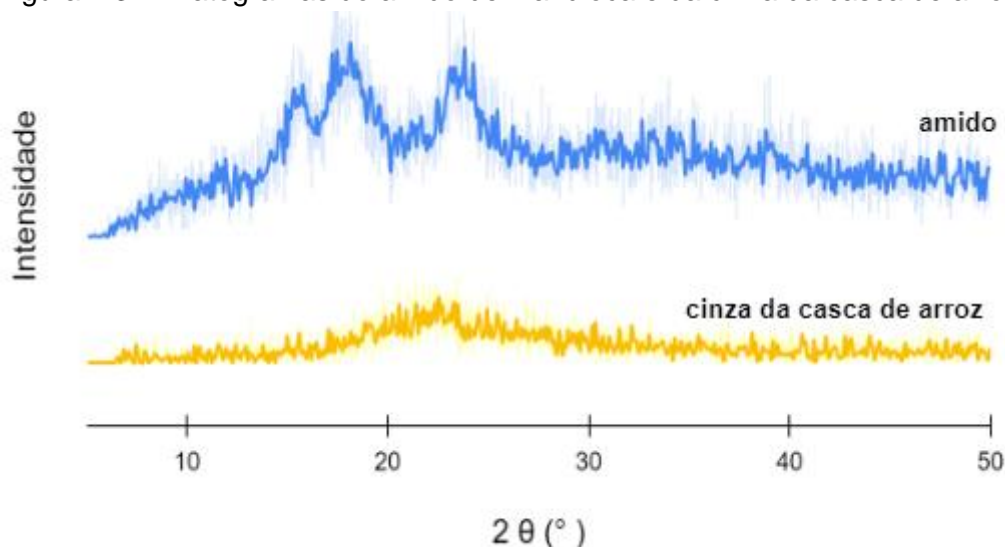
O elevado valor obtido para a CCA pode ser explicado pela reorganização dos íons que ocorre durante o seu processamento térmico, que provoca o surgimento de mesoporos na estrutura (CHAUDHARY et al., 2004). A temperatura de processamento influencia na quantidade de micro e mesoporos formados na estrutura da CCA (CHIEN et al., 2012). Esses mesoporos fazem das cinzas da casca de arroz bons materiais adsorventes (LAKSHMI et al., 2009; CHIEN et al., 2012) e podem ser os responsáveis pela maior facilidade da estrutura em acomodar moléculas de água no seu interior.

A análise de CAA é baseada apenas na diferença de massa antes e depois do contato com a água, sendo assim, não há como determinar se o fenômeno que ocorre entre a água e a cinza é de absorção ou de adsorção. Porém, os baixos resultados obtidos para o teor de umidade da CCA, mostrados na Tabela 4-4, indicam uma baixa afinidade da estrutura pela água. Por isso, a hipótese de que a água é apenas adsorvida na superfície dos poros da CCA e não absorvida de fato, parece ser a mais correta.

#### 4.1.1.5. Cristalinidade

Na Figura 4.3 são apresentados os difratogramas de raio X do amido de mandioca e da CCA.

Figura 4.3. Difratogramas do amido de mandioca e da cinza da casca de arroz.



O difratograma de raio X do amido de mandioca indica uma estrutura semicristalina com picos característicos em  $2\theta = 15,3^\circ$ ;  $17,3^\circ$ ;  $18,1^\circ$  e  $23,0^\circ$ . Esses picos indicam a presença de estruturas do tipo A, representado por  $2\theta = 18^\circ$  e  $23^\circ$ , e do tipo B, representado por  $2\theta = 15^\circ$  e  $17^\circ$ . Por conter ambos os padrões cristalográficos na estrutura, a cristalinidade do amido de mandioca é do tipo C. Este resultado corrobora com o encontrado por Van Soest e Vliegthart (1997) e por Teixeira e seus colaboradores (2012). O resultado apresentado para a estrutura do amido de mandioca como semicristalina é coerente, já que conforme apresentado por Janssen e Moscicki (2009) os grânulos de amido são compostos por partes cristalinas, representadas pelas moléculas de amilopectina, e partes amorfas, constituídas pelas moléculas de amilose.

Na Figura 4.3 não é possível observar o pico cristalográfico típico da sílica cristalina ( $2\theta = 21,9^\circ$ ), o que indica que a sílica presente na composição da CCA está na forma amorfa. Também não é possível identificar picos característicos dos outros componentes inorgânicos da CCA, provavelmente, porque estão em concentrações muito baixas. Este resultado foi similar ao reportado por Della et al. (2001) ao caracterizar a CCA. Conforme comentado, a cristalinidade da sílica é dependente das condições de queima da casca de arroz. Logo, concluiu-se que a



queima da cinza obtida no presente trabalho foi feita de forma controlada, provavelmente com temperatura de queima no intervalo de 700 – 800 °C. Outros autores também encontraram resultados similares (CAMARGO et al., 2018; FERNANDES et al., 2014).

#### 4.1.1.6. Densidade Picnométrica

Os resultados obtidos para a massa específica do amido de mandioca e da CCA são apresentados na Tabela 4-3.

Tabela 4-3. Densidades picnométricas do amido de mandioca e CCA utilizados no desenvolvimento dos compósitos. Valores médios para 3 amostras.

	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
<b>Amido de mandioca</b>	1,40 ± 0,30
<b>CCA</b>	1,51 ± 0,01

A densidade picnométrica do amido varia significativamente com o teor de umidade da amostra. Essa relação da densidade picnométrica do amido de mandioca e do teor de umidade foi apresentada por Gevaudan e seus colaboradores (2007), que encontraram um intervalo de variação de 1,24 a 1,51 g/cm<sup>3</sup> para teores de umidade variando de 52 a 6 %, respectivamente. Considerando que a amostra analisada possui cerca de 11 % de umidade, conforme caracterização apresentada na Tabela 4-4, o resultado encontrado está de acordo com o que foi abordado na literatura.

A densidade picnométrica encontrada para a CCA está próxima àquela reportada por Della (2001) de 1,3 g/cm<sup>3</sup> e por Chaudhary e Jollands (2004) de 1,8 g/cm<sup>3</sup>. A densidade da cinza depende das características do arroz e das condições de queima da casca de arroz. Segundo Della e seus colaboradores (2001), um aumento da temperatura leva a uma redução da quantidade de substâncias voláteis e, assim, um aumento na porosidade interna da cinza. O valor encontrado para a massa específica da CCA está bem abaixo da massa específica da sílica vítrea (2,20 g/cm<sup>3</sup>), indicando que as partículas da CCA são mais leves e mais porosas do que a sílica vítrea (Della et al., 2001). Esse resultado está de acordo com o perfil de cristalinidade típico de estruturas amorfas representado na Figura 4.3, que mostra a

ausência de sílica vítrea na estrutura. O baixo valor de densidade, comparado com a sílica vítrea, também contribui para a aceitação da hipótese de formação de mesoporos na estrutura da CCA, apresentada no item 3.1.3.4.

#### 4.1.1.7. Teor de Umidade

Os valores encontrados para o teor de umidade do amido de mandioca e da CCA estão apresentados na Tabela 4-4.

Tabela 4-4. Teores de umidade, em percentual, encontrados para o amido de mandioca e para a cinza da casca de arroz. Valores médios para 3 amostras.

	<b>% Umidade</b>
<b>Amido de mandioca</b>	11,20 ± 0,01
<b>CCA</b>	1,20 ± 0,01

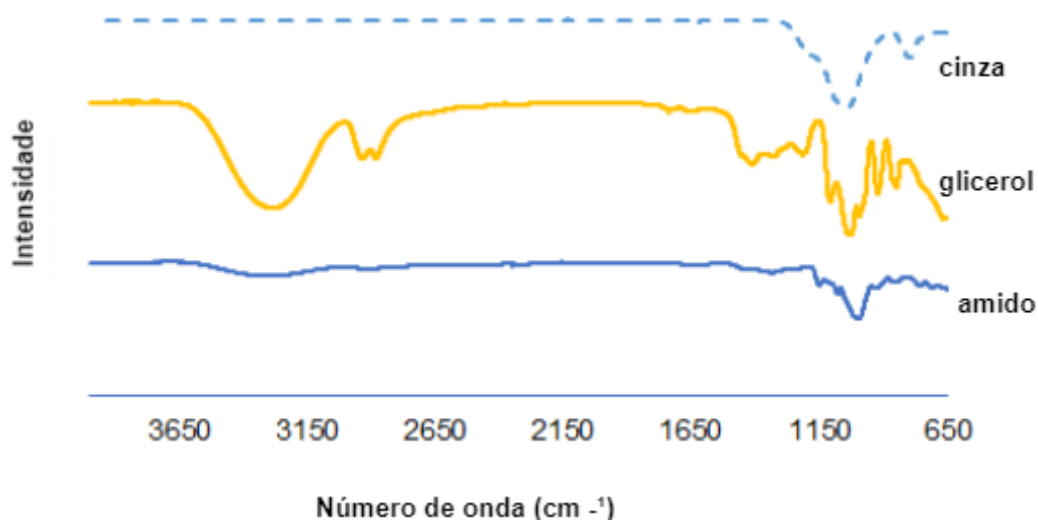
O teor de umidade médio encontrado para a CCA está dentro da faixa de umidade natural da cinza que, segundo trabalho apresentado por Della e seus colaboradores (2001) e por Ferreira (2005) varia de 1 a 4 %. Já para o amido de mandioca, o teor de umidade de 11,20 % está próximo dos valores encontrados por Kaisangri e seus colaboradores (2012) e por Machado (2016).

A grande diferença entre os teores de umidade do amido e da cinza indicam a baixa afinidade da CCA com a água em relação ao amido de mandioca. Esse resultado complementa a definição de superfície hidrofóbica da sílica, devido à elevada razão  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ , conforme resultados mostrados na Tabela 4-1. Além disso, a diferença entre o teor de umidade apresentado e a capacidade de absorção de água (item 4.1.1.4), reforça a ideia de que a alta absorção de água pela cinza está relacionada à elevada porosidade da cinza, que facilita a entrada de água na sua estrutura, e não a uma possível afinidade da cinza pela água.

#### 4.1.1.8. Estrutura Química

Na Figura 4.4 são apresentados os espectros de infravermelho dos componentes dos compósitos: amido de mandioca, glicerol e CCA em seus estados puros.

Figura 4.4. Espectros de infravermelho por transformada de Fourier da CCA, glicerol e amido de mandioca.



O espectro da CCA apresenta duas bandas características, uma em 1044,04  $\text{cm}^{-1}$  e uma em 795,13  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 1044  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada às vibrações das ligações assimétricas da estrutura tetraédrica de  $\text{SiO}_4$  (Si-O) e a banda em 795  $\text{cm}^{-1}$  aparece em função das vibrações das ligações simétricas na estrutura de  $\text{SiO}_4$  (Si-O-Si). Esse comportamento também foi encontrado por Ferreira (2005), Adams e seus colaboradores (2014) e Boomnee e seus colaboradores (2019) ao estudarem o comportamento de cinzas da casca de arroz.

O espectro do glicerol apresenta bandas características em 3284,62  $\text{cm}^{-1}$  referente aos estiramentos OH presentes nos grupos álcool da estrutura. As bandas presentes em 2933,74  $\text{cm}^{-1}$  e em 2881,36  $\text{cm}^{-1}$  são bandas referentes aos grupos metileno ( $\text{C-H}_2$ ) e metino ( $\equiv\text{C-H}$ ), respectivamente. As bandas entre 900 – 1400  $\text{cm}^{-1}$  são características dos estiramentos das ligações C-O-H e C-O. Esses resultados estão de acordo com o que foi descrito por Danish e seus colaboradores (2016).

O espectro do amido apresenta uma banda larga em 3610,3  $\text{cm}^{-1}$  referente às vibrações do estiramento -OH e das ligações de hidrogênio associadas aos grupos hidroxila. Esse resultado corrobora com os resultados relacionados ao teor de umidade (Tabela 4-4). A banda observada em 2926  $\text{cm}^{-1}$  corresponde às vibrações do estiramento C-H. Em 1050  $\text{cm}^{-1}$ , aparece a banda característica da vibração do estiramento dos grupos C-O-H (DANISH et al., 2016).

#### 4.1.1.9. Granulometria

A distribuição dos tamanhos das partículas de CCA realizada pelo grupo de pesquisa é apresentada na Tabela 4-5.

Tabela 4-5. Distribuição granulométrica da CCA (SCHMITZ, 2019).

Malha da peneira	Percentual de massa retida (%)
# 4 (> 4,00 mm)	0,0
# 8 (2,36 a 4,00 mm)	0,0
# 16 (1,18 a 2,36 mm)	0,4
# 32 (0,6 a 1,18 mm)	10,3
# 48 (0,3 a 0,6 mm)	40,2
# 100 (0,15 a 0,3 mm)	39,3
Passante # 100 (<0,15 mm)	9,8

A partir da distribuição granulométrica da CCA foi possível obter um diâmetro médio de Sauter igual a 0,25 mm. Além disso, a distribuição granulométrica da CCA mostra que cerca de 89,3 % das partículas apresentam tamanhos de até 0,6 mm.

Com base nesses resultados preliminares, foi escolhida a peneira 48 mesh para peneiramento da CCA antes da mistura com amido e formação das espumas biodegradáveis. A peneira 48 mesh é capaz de reter as partículas maiores da cinza, que poderiam diminuir a resistência mecânica dos compósitos desenvolvidos (CHAUDHARY et al., 2004), e ainda manter uma parcela significativa da amostra, o que evita o desperdício do resíduo.

#### 4.1.2. Desenvolvimento das Espumas

As espumas desenvolvidas apresentaram aspectos distintos devido às diferenças na razão amido/cinza de cada composição. No aspecto visual, é possível perceber que, em comparação com a composição controle, sem adição de cinza (0C), a presença da cinza proporcionou uma coloração acinzentada às espumas, como mostrado na Figura 4.5.

Figura 4.5. Fotografia da vista superior das espumas à base de amido, produzidas com concentração de CCA de 0 % (0C), 20 % (20C), 40 % (40C), 50 % (50C) e 60 % (60C)



Além da diferença na cor das amostras, o aumento no teor de cinza nas espumas e, conseqüentemente, a diminuição de amido, dificultou a retirada das amostras do molde metálico. Uma possível explicação para esse comportamento é o processo de retrogradação do amido que acontece nas espumas com alta concentração deste biopolímero (BEMILLER e WHISTLER, 2009). Conforme apresentado anteriormente, a retrogradação provoca um encolhimento da estrutura durante o resfriamento e esse encolhimento pode ter facilitado a retirada das amostras do molde.

Não foi possível desenvolver espumas com teor de cinza maior do que 60 %, devido à dificuldade de reprodutibilidade e retirada das amostras do molde. Provavelmente, seria necessário adicionar outros componentes na mistura ou mudar a metodologia utilizada para desenvolver espumas com maiores teores de CCA.

#### **4.1.3. Caracterização do Compósito**

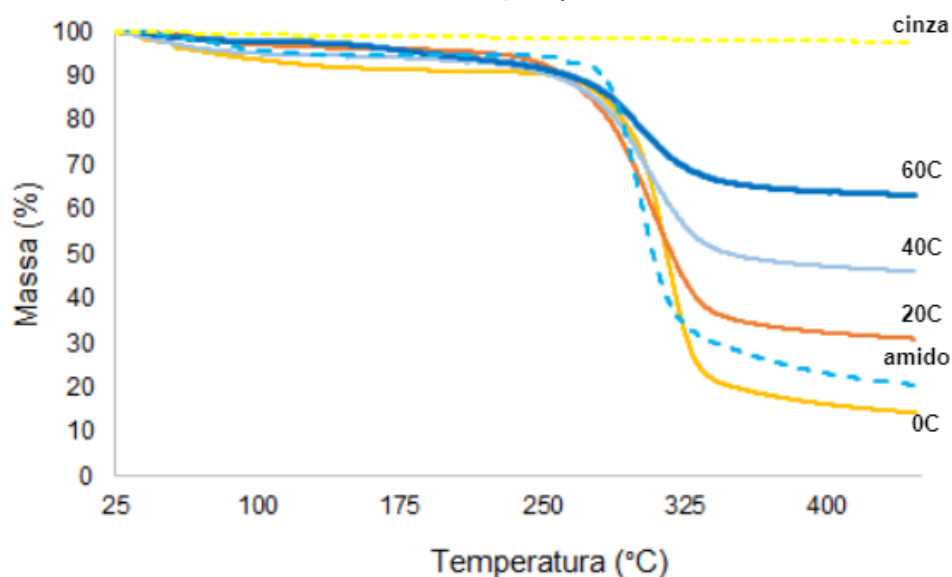
Nesta seção estão apresentados os resultados obtidos nas caracterizações realizadas para os compósitos, com estrutura de espuma, à base de amido de mandioca desenvolvidos com teores de CCA variando de 0 a 60 %, em relação à

massa total de sólidos, na composição. Os compósitos foram caracterizados em relação à densidade aparente, espessura, estrutura química, morfologia, teor de umidade e cristalinidade. Além disso, eles foram avaliados em relação às resistências térmica e mecânica, à absorção de água e biodegradação.

#### 4.1.3.1. Análise Termogravimétrica

Na Figura 4.6 são apresentadas as curvas de variação de massa das amostras em função do aumento da temperatura para os compósitos de amido de mandioca contendo diferentes concentrações de CCA.

Figura 4.6. Variação de massa em relação à variação da temperatura da CCA, do amido de mandioca, e dos compósitos contendo 60 % (60C), 40 % (40C), 20 % (20C), 0 % (0C) de cinza na composição.



Os compósitos analisados são compostos por amido de mandioca, glicerol, água e CCA. Na faixa de temperatura utilizada na análise, apenas a água, o amido e o glicerol sofrem evaporação ou degradação térmica, como visto nos resultados mostrados na Figura 4.1. As curvas apresentadas na Figura 4.6 mostram que todas as amostras, exceto a CCA, apresentam perda de massa em dois momentos distintos, a primeira abaixo da temperatura de 250 °C e a segunda acima de 300 °C. A primeira perda de massa se refere à massa de água livre ligada às amostras (SHANKS e KONG, 2012), e a segunda perda de massa observada se deve à degradação térmica das amostras. Devido à estabilidade térmica da CCA já era

esperado que o aumento da quantidade de CCA na composição aumentasse a resistência à degradação térmica das amostras.

Na análise das curvas, esse comportamento fica evidente, já que as amostras com maior perda de massa na temperatura final de análise são as composições com menor concentração de cinza. Esse aumento da estabilidade térmica das amostras devido à presença da CCA pode ser explicado pela elevada estabilidade térmica da sílica presente na composição da cinza. Os resultados encontrados por Khalil (2008) e por Klapiszewski e seus colaboradores (2016) comprovam a elevada estabilidade da sílica da CCA. Shanks e Kong (2012) também identificaram que o agente de reforço influencia na estabilidade térmica do compósito de amido, visto que identificaram maior perda de massa para amido termoplástico sem adição de agente de reforço em comparação com o compósito de amido incorporado com carbonato de cálcio.

O gráfico também mostra que o amido nativo puro apresenta uma estabilidade térmica um pouco maior do que o amido termoplástico para a amostra de espuma (0C). Um dos motivos da maior perda de massa na espuma, no intervalo de temperatura da análise, se deve à evaporação do glicerol presente na espuma controle (0C). Conforme reportado por Li (2010), a estabilidade térmica das espumas está relacionada à volatilidade do plastificante utilizado e às interações entre os componentes do compósito.

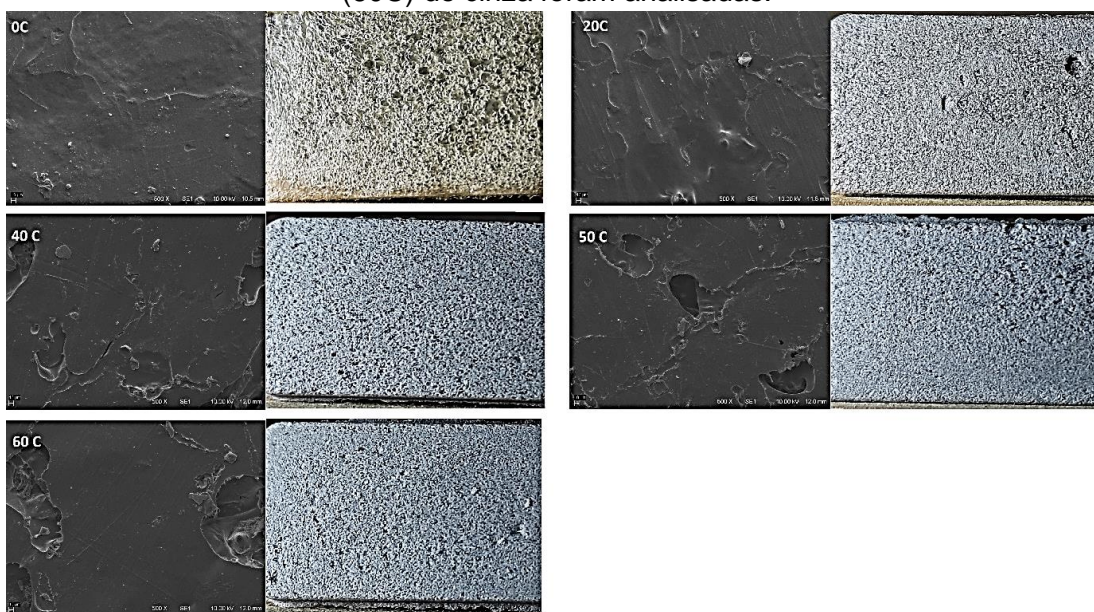
#### 4.1.3.2. Morfologia

As imagens da superfície dos compósitos (com estrutura de espuma) à base de amido de mandioca com diferentes concentrações de CCA obtidas por microscopia eletrônica de varredura e por fotografia são apresentadas na Figura 4.7.

As microscopias das espumas não mostram aglomerações na superfície em nenhuma das concentrações de cinza analisadas, o que indica uma boa homogeneidade da mistura entre amido e cinza. Apesar disso, a superfície das espumas parece apresentar maiores irregularidades quanto maior o teor de cinza na composição. Oliveira e seus colaboradores (2014) também observaram um aumento de irregularidades na superfície dos compósitos à base de amido e PBAT, devido à adição de CCA. A adição de agentes de reforço diferentes da CCA, como casca de

amendoim (MACHADO, 2017) e engaço da uva (ENGEL, 2019) e cinzas volantes (SUNDUM, 2018) também ocasionou alterações visíveis nas superfícies das espumas formadas.

Figura 4.7. Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) na magnitude de 500x (12 kV) e por fotografias tiradas com Xiaomi Redmi Note 9 Pro, das superfícies das espumas à base de amido de mandioca com diferentes concentrações de CCA na sua composição. Amostras sem cinza (0C), e com 20 % (20C), 40 % (40C), 50 % (50C) e 60 % (60C) de cinza foram analisadas.

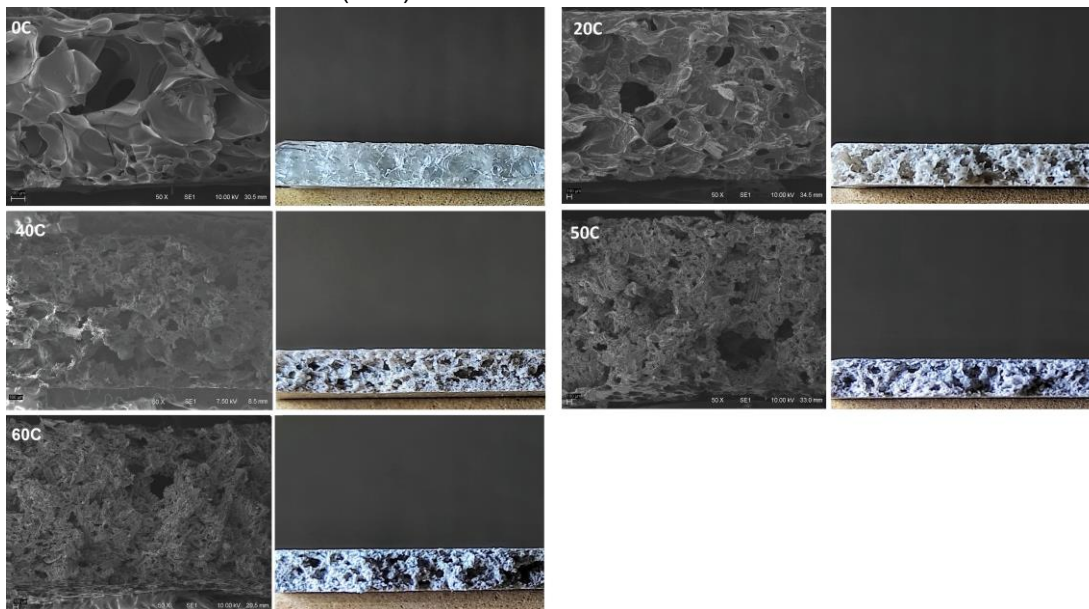


As fotografias das amostras mostram uma mudança evidente no aspecto visual da superfície da espuma sem adição de cinza (0C) em comparação com as superfícies das espumas com adição de cinza (20C, 40C, 50C e 60C). A amostra 0C é nitidamente mais translúcida do que as outras e permite a visualização de espaços vazios na estrutura. As amostras com adição de CCA na composição são mais opacas e visualmente semelhantes entre si.

As microscopias da seção transversal das amostras são apresentadas na Figura 4.8. As imagens da seção transversal também não apresentam grandes acúmulos de CCA, o que indica que a cinza está distribuída de maneira homogênea na matriz polimérica formada pelo amido termoplástico.



Figura 4.8. Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) na magnitude de 50x e por fotografias tiradas com Xiaomi Redmi Note 9 Pro da seção transversal das espumas à base de amido de mandioca com diferentes concentrações de CCA na composição. Amostras sem cinza (0C), e com 20 % (20C), 40 % (40C), 50 % (50C) e 60 % (60C) de cinza foram analisadas.

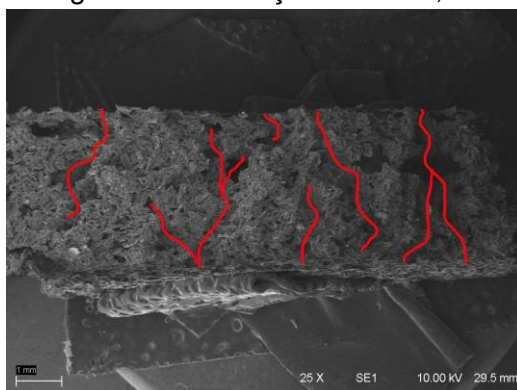


A adição de CCA alterou o formato e o tamanho dos poros dos compósitos. Os poros nas amostras reforçadas com cinza são relativamente menores em comparação aos poros da amostra controle, 0C, com 0 % de cinza na composição. Silva e seus colaboradores (2013), também observaram a diminuição do tamanho dos poros nas espumas reforçadas com cinza de casca de arroz. Segundo esses pesquisadores, o resultado pode indicar que as partículas de cinza dispersas na matriz polimérica funcionam como sítios de nucleação que facilitam a formação de bolhas e, devido ao elevado número de bolhas que se formam ao mesmo tempo, existe uma menor disponibilidade de ar para o crescimento dessas bolhas, o que leva à diminuição do tamanho das bolhas formadas. A diminuição dos tamanhos dos poros na estrutura do compósito com o aumento a adição de CCA na composição pode ter colaborado para o aumento da densidade aparente dos compósitos com adição de cinza, conforme resultado apresentado na Tabela 4-4.

Comparando as amostras reforçadas, pode-se perceber que a estrutura da amostra 20C é mais similar à amostra controle, porém, com o tamanho dos poros reduzidos. Entre a amostra 20C e 40C, ou entre 0C e 40C é possível perceber que houve uma diminuição da expansão da espuma, o que ocasionou mudança visível

na estrutura interna e formação de poros internos menores. Na amostra 50C começam a aparecer espaços vazios maiores na estrutura e, na amostra 60C já é possível identificar a formação de grandes poros abertos interligados que percorrem toda a extensão da estrutura. Na Figura 4.9 são destacados os poros interconectados identificados na amostra 60C para melhor visualização do comportamento observado nessa amostra.

Figura 4.9. Micrografias da amostra 60C com poros abertos interconectados destacados em vermelho, com voltagem de aceleração de 10kV, na magnitude de 25x

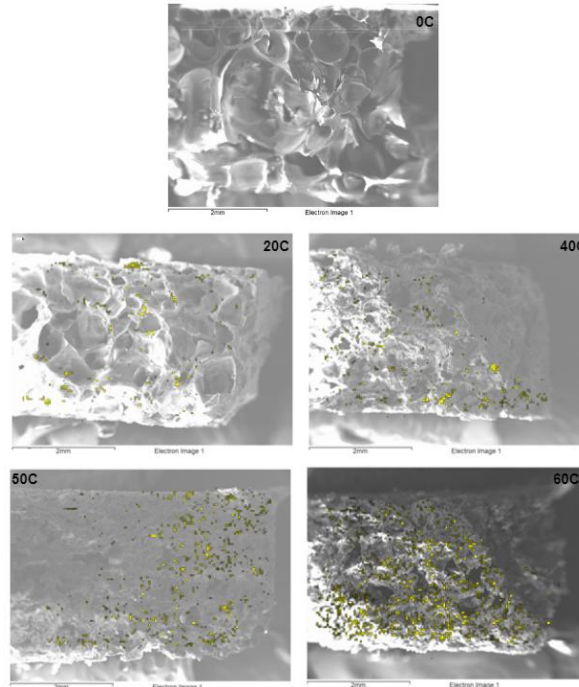


Os diferentes tipos de poros presentes em cada uma das composições auxiliam no entendimento sobre o comportamento das espumas na análise da capacidade de absorção de água (item 4.1.3.3). As composições com menores valores de CAA, ou seja, as amostras com 20, 40 e 50 % de cinza, são as que apresentam poros fechados. Já a amostra com 60 % de cinza apresenta predominantemente poros abertos interligados, que facilitam a entrada de água na estrutura e podem causar um aumento na capacidade de absorção de água.

Ainda, é possível inferir que a elevada capacidade de absorção de água pela espuma 0C ocorre devido à presença de grandes poros na estrutura e pela elevada afinidade do amido pela água, uma vez que o seu teor é mais elevado nessa amostra (Tabela 4.4).

Na Figura 4.10 são apresentados os resultados obtidos para a dispersão de CCA, analisada com base na dispersão do elemento silício, por espectroscopia de energia dispersiva

Figura 4.10. Micrografias das amostras 0C (0 % de cinza), 20C (20 % de cinza), 40C (40 % de cinza), 50C (50 % de cinza) e 60C (60 % de cinza) com sobreposição dos resultados obtidos por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para o silício (Si). Magnitude de 50x e voltagem de aceleração de 12 kV.



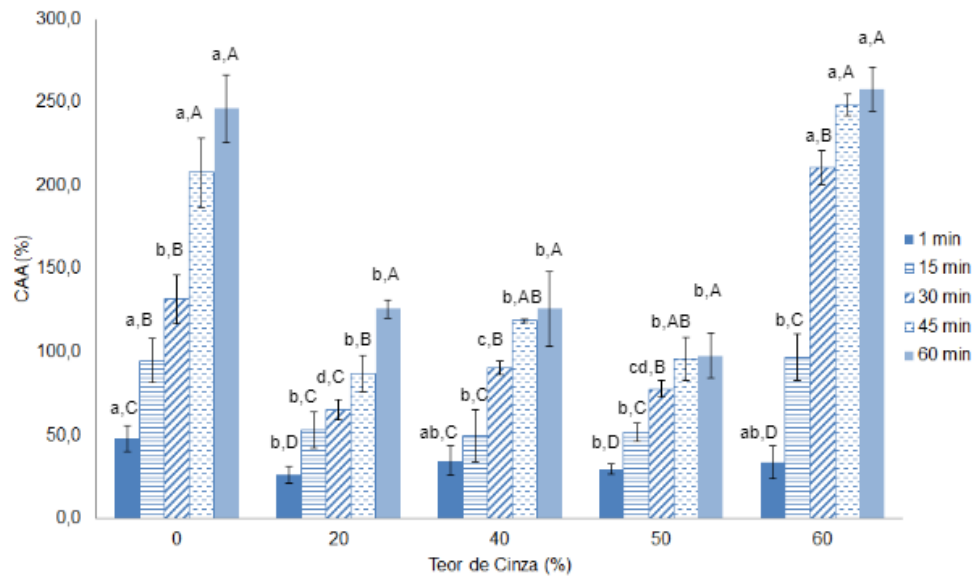
Além do silício (Si), a análise também identificou carbono (C) e oxigênio (O) na amostra, porém, como o objetivo é identificar a dispersão da cinza, apenas as imagens em relação ao silício são apresentadas. A partir da análise das imagens é possível identificar que a quantidade de silício, representado pelos pontos amarelos, aumenta progressivamente da amostra 20C para a amostra 60C e não é identificado silício na amostra controle (0C, sem adição de cinza).

Os resultados mostram pequenas aglomerações de cinza na estrutura (pontos maiores), mas, ainda assim, pode-se concluir que ocorreu boa distribuição da cinza ao longo de toda a extensão da amostra. Sundum e seus colaboradores (2018) também identificaram que a incorporação de cinzas em compósitos à base de amido provocou o surgimento de aglomerados de cinzas pouco expressivos ao longo de toda a estrutura do material formado.

#### 4.1.3.3. Capacidade de Absorção de Água (CAA)

Os resultados de CAA apresentados na Figura 4.11, mostram que a presença de CCA na composição da amostra influencia na absorção de água da espuma.

Figura 4.11. Representação gráfica dos resultados para análise de capacidade de absorção de água pelas espumas com diferentes teores de cinza nos tempos 1, 15, 30, 45 e 60 min. Valores médios para 5 amostras.



Letras minúsculas diferentes no mesmo tempo indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as médias em relação ao teor de cinza (Teste de Tukey). Letras maiúsculas diferentes na mesma composição indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as médias em relação ao tempo (Teste de Tukey).

Observa-se que a adição de CCA provocou uma diminuição de cerca de 50 % na capacidade de absorção de água das espumas, enquanto a razão cinza/amido foi menor ou igual a 1, ou seja, para as amostras 20C, 40C e 50C. Na amostra 60C, que apresenta maior quantidade de cinza do que de amido na composição, a capacidade de absorção da espuma foi estatisticamente igual à capacidade de absorção da espuma controle (0C) nos tempos 1, 45 e 60 min e superior à CAA da espuma controle no tempo 30 min. Esse comportamento da espuma com maior concentração de cinza pode ser explicado pela elevada CAA da CCA (Tabela 4.2), e pela presença de poros abertos intercalados, (morfologia), que facilitam a entrada de água na estrutura da espuma. Entre as capacidades de absorção de água das amostras 20C, 40C e 50C praticamente não há diferenças significativas nos tempos analisados. A presença de poros menores e fechados na estrutura dessas espumas e a baixa afinidade da cinza pela água podem ter contribuído com esse comportamento hidrofóbico das espumas com 20, 40 e 50 % de cinza na composição.

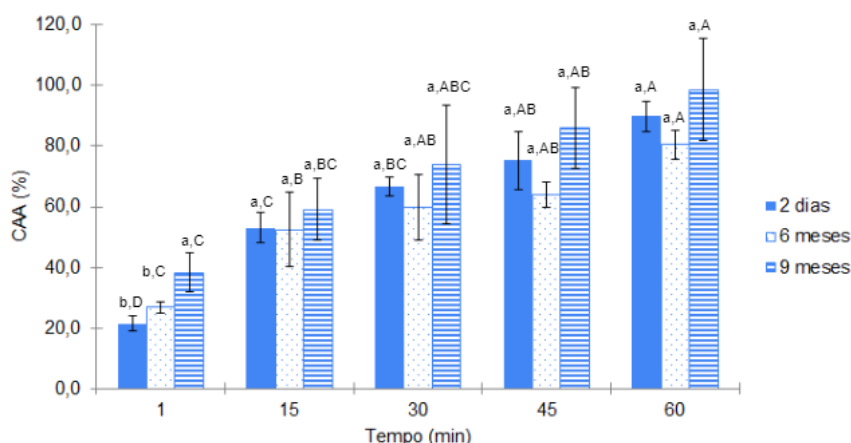
A diminuição da absorção de água a partir da incorporação de agentes de reforço em compostos poliméricos também foi observada por outros pesquisadores.

Kumar e seus colaboradores (2004) obtiveram diminuição de 20 a 50 % da absorção de água em compostos de moldagem de chapa (SMC) a partir da incorporação de CCA na composição. Ismail e Zaaba (2012) investigaram a influência da incorporação de sílica em filmes de amido/PVA em relação à resistência à água dos filmes. Os resultados obtidos demonstraram que a adição de 5 % de sílica na composição provocou uma diminuição de cerca de 70 % na absorção de água dos filmes à base de amido. A adição de casca de amendoim proporcionou uma queda de 245 % para 67 % na absorção de água por espumas à base de amido em pesquisa realizada por Machado e suas colaboradoras (2017).

A capacidade de absorção de água, para todas as composições estudadas, apresentou aumento estatisticamente significativo em relação ao tempo de análise de 1 min até 60 min. Isso indica que um tempo maior seja necessário para atingir um limite de água absorvida, caso esse limite exista. Porém, a partir de 60 min, algumas amostras começam a se decompor na água, o que prejudicou a execução da análise de CAA para as amostras desenvolvidas neste estudo.

Na Figura 4.12 são apresentados os resultados da análise de capacidade de absorção de água de amostras com 40 % de cinza que permaneceram armazenadas durante 2 dias, 6 meses e 9 meses.

Figura 4.12. Capacidade de absorção de água de espumas contendo 40 % de CCA na composição armazenadas por períodos de 2 dias, 6 meses e 9 meses. Valores médios para 5 amostras.



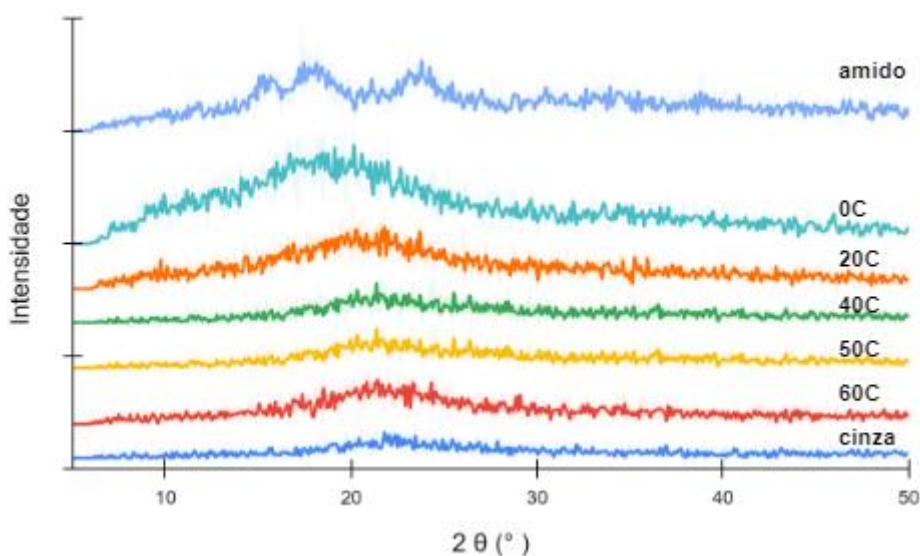
Letras minúsculas diferentes no mesmo tempo indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as médias em relação tempo de análise (Teste de Tukey). Letras maiúsculas diferentes na mesma composição indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as médias em relação ao tempo de armazenamento (Teste de Tukey).

Os resultados encontrados mostram que o tempo de armazenamento não influenciou significativamente na capacidade de absorção de água das amostras. Provavelmente, a baixa quantidade de amido na composição, a presença da CCA e a manutenção da umidade na câmara de armazenamento em torno de 53 % contribuíram para que as características das espumas se mantivessem ao longo do tempo.

#### 4.1.3.4. Cristalinidade

Na Figura 4.13 são apresentados os difratogramas de raio X dos compósitos à base de amido de mandioca e CCA com concentração de cinza variando de 0 a 60 %. Os perfis obtidos para as matérias-primas foram inseridos na figura para facilitar a análise do comportamento das espumas.

Figura 4.13. Difratogramas do amido de mandioca, da CCA e dos compósitos à base de amido e cinza: 0C, 20C, 40C, 50C e 60C.



Os difratogramas não apresentam diferenças significativas entre si, mostrando que a presença da cinza não interferiu na cristalinidade dos compósitos. Além disso, não são observados picos cristalográficos, mostrando que as estruturas das espumas produzidas são amorfas. Esse resultado está de acordo com o esperado, já que durante a gelatinização e a transformação do amido nativo em amido termoplástico ocorre a ruptura dos grânulos de amido e o colapso da ordem molecular da estrutura do amido, conforme descrito por BeMiller e Whistler (2009).

Isso faz com que a estrutura semicristalina do amido nativo se transforme em uma estrutura amorfa. Apesar de os difratogramas apresentarem formatos similares, é possível perceber, devido ao deslocamento horizontal dos máximos de intensidade, que quanto menor a concentração de cinza de casca de arroz na estrutura, maior a proximidade do espectro do compósito com o do amido nativo. Esse resultado corrobora com o apresentado em outros trabalhos que desenvolveram espuma de amido (Li, 2010) e compósitos à base de amido (Ma, 2007; Machado, 2016; Engel, 2019).

#### 4.1.3.5. Densidade Aparente e Espessura

Os resultados obtidos para a densidade aparente e espessura das espumas são apresentados na Tabela 4-4. Esses resultados indicam que o teor de cinza na composição influencia diretamente nos valores de densidade aparente dos compósitos analisados. À medida que a proporção de cinza aumentou de 0 a 60 %, a densidade da amostra também aumentou. Quando a proporção de cinza na composição foi maior do que a quantidade de amido (60C), a densidade teve um leve decréscimo em relação à amostra 50C, porém não foi estatisticamente significativo. Não foi possível obter espumas com concentrações de cinza maiores do que 60 %, utilizando a mesma metodologia, para verificar se há uma tendência de estabilização da densidade ou decréscimo dessa propriedade.

Tabela 4-4. Densidade aparente e espessura das amostras para os diferentes teores de CCA adicionados à composição. Valores médios para 5 amostras.

Amostra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Espessura (mm)
0C	0,24 ± 0,02 <sup>c</sup>	3,55 ± 0,12 <sup>a</sup>
20C	0,36 ± 0,03 <sup>b</sup>	3,41 ± 0,11 <sup>b</sup>
40C	0,47 ± 0,03 <sup>a</sup>	3,40 ± 0,12 <sup>b</sup>
50C	0,45 ± 0,03 <sup>a</sup>	3,32 ± 0,04 <sup>b</sup>
60C	0,42 ± 0,03 <sup>a</sup>	3,32 ± 0,06 <sup>b</sup>

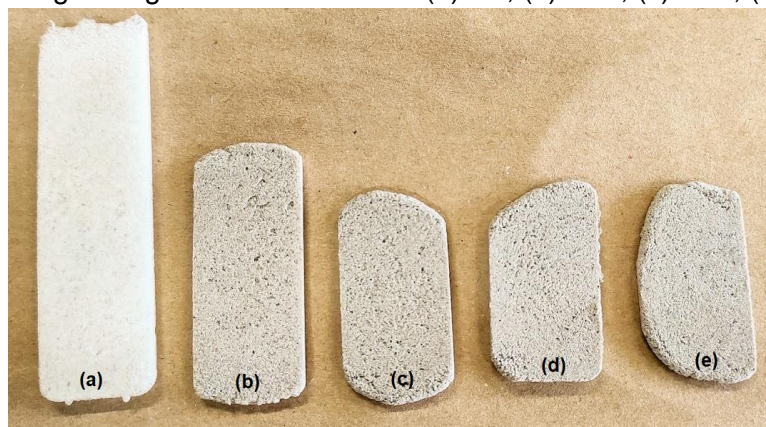
Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as médias (Teste de Tukey).

A densidade aparente das espumas formadas depende de fatores como a massa específica de cada componente da mistura, a efetividade da etapa de

expansão e a porosidade do composto final (BERGEL, 2017). Conforme resultados obtidos para o amido de mandioca e a CCA (Tabela 4-3), percebe-se que esses materiais possuem massa específica muito próximas no seu estado natural. Sendo assim, apenas analisando a massa específica das matérias-primas, não é esperado que a mudança da proporção de amido e cinza na mistura provoque alterações na densidade do compósito. Entretanto, durante a formação das espumas, o amido se transforma em amido termoplástico, que possui densidade aparente inferior à do amido nativo, devido à expansão e formação de poros na estrutura. Esses poros são espaços vazios preenchidos com ar e como o ar possui massa específica menor do que do amido, a massa específica do amido termoplástico é menor do que a do amido nativo. Sendo assim, o aumento da concentração de CCA e, conseqüentemente, o decréscimo de amido na formulação, diminui a expansão da espuma, levando ao aumento na densidade aparente do material. A mudança considerável na expansão das espumas também provocou uma diminuição estatisticamente significativa nas suas espessuras. Outros pesquisadores relataram comportamentos similares ao utilizar aditivos inorgânicos. Glenn e seus colaboradores (2001) reportaram que a adição de 22 % de  $\text{CaCO}_3$  provocou um aumento de 102 % na densidade das espumas à base de amido desenvolvidas. Soykeabkaew e seus colaboradores (2015) identificaram que a incorporação de 3 % de talco em espumas de amido/PLA provocou um aumento de 27 % na densidade aparente das amostras.

A diferença na expansão das espumas com diferentes concentrações de CCA pode ser observada na Figura 4.14.

Figura 4.14. Espumas com diferentes concentrações de CCA formadas com massa pré-expansão igual a 3 g. Fotografias das amostras (a) 0C, (b) 20C, (c) 40C, (d) 50C e (e) 60C.





Ao se manter a massa da amostra que é disposta no molde metálico constante e igual a 3 g, o tamanho das amostras formadas após a etapa de expansão térmica na prensa é visivelmente diferente. A espuma com maior expansão é a que não apresenta cinza na composição. A água em excesso adicionada às composições com cinza pode ter colaborado com a diminuição na expansão das espumas, conforme estudo apresentado por Meng e seus colaboradores (2019), em que o aumento do teor de água, diminuiu a expansão das espumas de amido. Além do teor de água, o tipo do aditivo utilizado também pode influenciar na expansão das espumas, já que outros pesquisadores mostraram que a adição de aditivos orgânicos como engaço de uva (Engel, 2018) e resíduo de gergelim (Machado, 2016) colaboram com a expansão de espumas de amido de mandioca. Já a CCA dispersa na massa de amido, funciona como sítio de nucleação, esses sítios facilitam a formação de bolhas, diminuindo a expansão das espumas incorporadas com esse agente de reforço, conforme apresentado anteriormente nos resultados de morfologia (item 4.1.3.2).

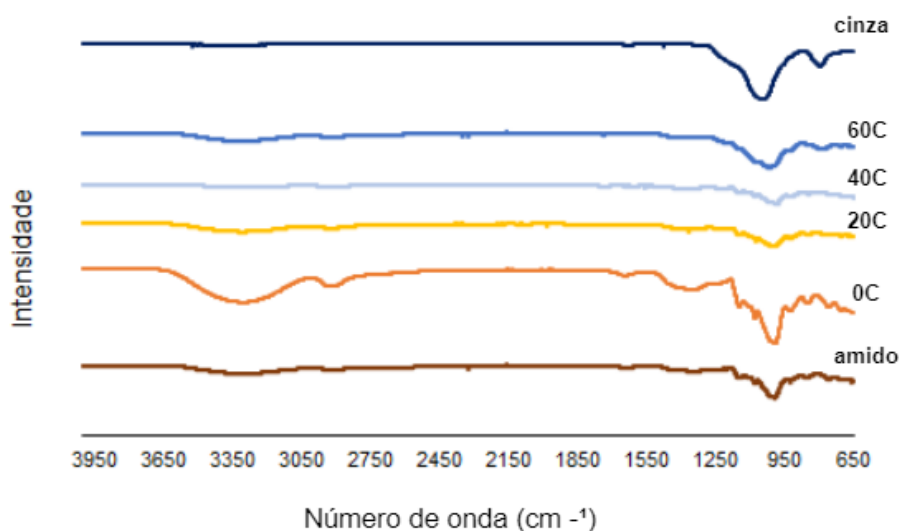
#### 4.1.3.6. Estrutura Química

Na Figura 4.15 estão apresentados os espectros de infravermelho das espumas de amido com diferentes proporções de amido de mandioca e CCA na composição. Os espectros das matérias-primas foram adicionados à figura para melhor comparação dos resultados.

As bandas características do amido e da CCA no intervalo de 700 - 1400  $\text{cm}^{-1}$  ficaram sobrepostas nos espectros das amostras com diferentes composições. Os compósitos 0C, 20C e 60C apresentaram bandas características em 3300  $\text{cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento das vibrações dos grupos -OH e das ligações de hidrogênio, associadas aos grupos hidroxila. Essa banda apresenta maior intensidade na amostra 0C, o que pode ser explicado pela elevada afinidade do amido termoplástico pela água. Dentre os compósitos com cinza de casca de arroz, essa banda é maior na amostra com 60 % cinza em comparação com as amostras 20C e 40C, que aparentam serem mais hidrofóbicas. Essas hipóteses corroboram com os resultados de capacidade de absorção de água, já que as amostras 60C

tiveram maior absorção de água do que as amostras 20C e 40C. Porém, como discutido anteriormente, essa maior absorção parece estar relacionada à elevada porosidade da amostra 60C do que com uma maior afinidade da espuma pela água.

Figura 4.15. Espectros de Infravermelho por transformada de Fourier da CCA, dos compósitos designados de 60C (60 % de cinza), 40C (40 % de cinza), 20C (20 % de cinza), 0C (controle, sem cinza) e do amido de mandioca.



A partir da análise dos espectros de FTIR das espumas à base de amido com diferentes concentrações de CCA, percebe-se que a adição da cinza não provocou mudanças na estrutura química da matriz polimérica. Isso indica que a mistura entre a cinza e o amido é apenas física e não há formação de ligações químicas entre as estruturas do amido de mandioca e dos componentes da CCA.

#### 4.1.3.7. Teor de umidade

Os resultados obtidos para os teores de umidade de espumas à base de amido de mandioca contendo 40 % de CCA, armazenadas durante 2, 30, 45, 270 e 540 dias em câmara de vidro com umidade controlada contendo solução salina saturada de nitrato de magnésio (UR = 53 %) são apresentados na Tabela 4-6. Os maiores tempos de armazenamento estão relacionados aos períodos em que o acesso à UFRGS estava limitado devido à pandemia da COVID-19.

Tabela 4-5 Teores de umidade da amostra 40C para diferentes períodos de armazenamento em câmara de vidro com umidade em torno de 53 %. Valores médios para 3 amostras.

Tempo de armazenamento	Teor de umidade (%)
2 dias	4,4 ± 0,1 <sup>c</sup>
30 dias	7,7 ± 0,1 <sup>a</sup>
45 dias	7,0 ± 0,3 <sup>b</sup>
270 dias ou 9 meses	7,1 ± 0,1 <sup>b</sup>
540 dias ou 18 meses	7,3 ± 0,2 <sup>b</sup>

Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as médias (Teste de Tukey).

O aumento significativo do teor de umidade para o período de 30 dias pode indicar que as amostras ainda não haviam atingido o equilíbrio entre a quantidade de água adsorvida e a quantidade de água expelida da amostra pelo processo de retrogradação. Além disso, existe a possibilidade de que tenha ocorrido algum problema na vedação da câmara de vidro, como mau encaixe da tampa, que prejudicou o controle de umidade durante esse período. É possível perceber que após esse período inicial, os resultados se estabilizam e não há diferença significativa entre o teor de umidade de amostras armazenadas por períodos maiores do que 45 dias. Isso pode indicar que a partir de 45 dias, as amostras atingiram o equilíbrio e o teor de umidade adquirido representa a quantidade máxima de água adsorvida pelas espumas, nessas condições de armazenamento. Além disso, percebe-se que o menor teor de umidade foi o obtido no menor tempo de armazenamento, isso comprova que o teor de umidade medido está relacionado à quantidade de água adsorvida durante o armazenamento e não, necessariamente, à quantidade de umidade natural das espumas.

Com base nos resultados obtidos para o teor de umidade das amostras mantidas na câmara de vidro durante diferentes períodos de tempo, escolheu-se o tempo de armazenamento de 45 dias para testar a influência do teor de CCA no teor de umidade das espumas. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 4-6.

A partir da análise dos resultados, é possível identificar que o teor de umidade presente nas espumas diminui com a presença de cinza no compósito. As caracterizações das matérias-primas mostraram que tanto o amido quanto a cinza possuem capacidade de absorver água, porém, a forma como a água se liga a cada uma das estruturas, provavelmente, não é a mesma. O teor de umidade presente na

espuma representa a quantidade de água livre, que estava adsorvida na estrutura das espumas e é liberada quando há um aumento de temperatura (MACHADO, 2016). O comportamento das espumas mostra que a quantidade de água adsorvida na estrutura do amido é maior do que a quantidade de água adsorvida na estrutura da cinza.

Tabela 4-6. Teores de umidade de amostras de espumas à base de amido de mandioca com diferentes concentrações de CCA. Tempo de armazenamento: 45 dias. Valores médios para 3 amostras.

Amostra	Teor de Umidade (%)
0C	9,8 ± 0,2 <sup>a</sup>
20C	7,6 ± 0,3 <sup>b</sup>
40C	7,0 ± 0,3 <sup>b, c</sup>
50C	6,3 ± 0,1 <sup>c</sup>
60C	7,5 ± 0,5 <sup>b</sup>

Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as médias (Teste de Tukey).

Os resultados da análise da morfologia (item 4.1.3.2) mostram que as estruturas das espumas contendo CCA são porosas e, por isso, poderiam facilmente alojar moléculas de água no seu interior. Porém, conforme exposto no item 4.1.1.3, a sílica da CCA é essencialmente hidrofóbica, isso significa que a força de interação água-cinza é fraca e, assim, uma pequena parcela de água que entra na estrutura pelos poros permanecerá adsorvida nas espumas contendo CCA. O amido é um composto higroscópico, sendo assim, a interação água-amido é relativamente forte, o que faz com que uma maior quantidade de umidade adsorva na estrutura da amostra controle, 0C (JOHNSON et al., 2003). O teor de umidade determinado para o amido está próximo do valor de 9,55 %, que foi reportado tanto por Kaisangri e seus colaboradores (2011), quanto por Soykeabkaew e seus colaboradores (2015).

#### 4.1.3.8. Propriedades Mecânicas

Os resultados dos testes de flexão referentes aos dados de tensão máxima de ruptura, alongação máxima e Módulo de Young (módulo de elasticidade) dos compósitos desenvolvidos estão apresentados na Tabela 4-7. A partir dos resultados obtidos foi possível observar que a incorporação de cinza na formulação alterou as propriedades mecânicas das espumas desenvolvidas.

Em relação à amostra controle (0C), a tensão de ruptura aumentou significativamente com a adição de 40 % de cinza na composição e decresceu com a adição de 60 %. A adição de 20 e 50 % de cinza não alterou significativamente a tensão de ruptura em relação à espuma 0C. A elongação máxima foi estatisticamente igual nas amostras 0C, 20C e 40C, e diminuiu quando o teor de cinza foi maior do que 50 % na composição. O módulo de elasticidade foi superior na espuma 40C em comparação com as espumas 0C e 60C. Com base nesses resultados, pode-se aferir que um limite de 40 % de CCA pode ser adicionado para substituir o amido na composição sem que haja prejuízos significativos na resistência mecânica do material.

Tabela 4-7. Tensão de Ruptura, Elongação Máxima e Módulo de Young dos compósitos à base de amido contendo diferentes teores de CCA na sua composição. Valores médios para 5 amostras.

Teor de cinza (%)	Tensão de Ruptura (MPa)	Elongação (%)	Módulo de Young (MPa)
0	4,1 ± 0,8 <sup>b, c</sup>	2,0 ± 0,4 <sup>a</sup>	246 ± 40 <sup>c</sup>
20	4,4 ± 0,7 <sup>a, b</sup>	2,0 ± 0,4 <sup>a</sup>	259 ± 47 <sup>a, b, c</sup>
40	5,0 ± 0,5 <sup>a</sup>	1,8 ± 0,4 <sup>a</sup>	349 ± 54 <sup>a</sup>
50	3,5 ± 0,4 <sup>c</sup>	1,3 ± 0,3 <sup>b</sup>	331 ± 99 <sup>a, b</sup>
60	2,2 ± 0,4 <sup>d</sup>	1,1 ± 0,3 <sup>b</sup>	250 ± 65 <sup>b, c</sup>

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as médias (Teste de Tukey).

Nas microscopias de varredura das estruturas das espumas com maiores concentrações de cinza (50 e 60 %), o amido termoplástico não aparece mais como matriz polimérica, já que a quantidade de amido é insuficiente para acomodar a quantidade de cinza adicionada. O esgotamento da matriz (amido) em relação ao reforço (cinza) pode ser o motivo para que as espumas com maiores concentrações de cinza apresentem baixos valores de tensão de ruptura e elongação, em comparação com às outras composições.

Na Tabela 4-8 são apresentados os resultados obtidos por diferentes autores para as propriedades mecânicas de compósitos à base de amido para comparação com os resultados obtidos neste trabalho. A porcentagem de resíduo se baseia no

total de sólidos da composição de cada compósito. Na tabela também foram apresentados os resultados obtidos por Glenn e seus colaboradores (2001) para espumas de poliestireno expandido (EPS) para comparação das propriedades de espumas biodegradáveis com espuma comercial à base de derivados de petróleo.

A partir dos dados da Tabela 4-68, pode-se perceber que os valores obtidos para tensão de ruptura, alongação máxima e módulo de Young do compósito desenvolvido nesse trabalho são comparáveis aos encontrados por outros autores que utilizaram quantidades menores ou similares de resíduo. A adição de CCA produziu compósitos com tensão de ruptura superior à obtida com o uso de fibras de cânhamo, resíduo de gergelim, engaço de uva e casca de amendoim. A alongação e o módulo de Young são similares aos obtidos pelos outros aditivos utilizados. Em relação às espumas de EPS analisadas por Glenn e seus colaboradores (2001), a espuma desenvolvida nesse trabalho possui maior tensão de ruptura e é mais rígida, já que a tensão máxima de ruptura e o módulo de elasticidade foram superiores aos das espumas comerciais.

Tabela 4-8. Propriedades mecânicas de compósitos à base de amido e resíduos da agricultura desenvolvidos por diferentes autores e de espumas de EPS em comparação ao compósito desenvolvido nesse trabalho.

Autor	Compósito desenvolvido	Tensão de Ruptura (MPa)	Elongação Máxima (%)	Módulo de Young (MPa)
Machado (2016)	Amido de mandioca + resíduo gergelim (40 %)	1,9 ± 0,6	1,1 ± 0,2	174 ± 26
Engel et al (2019)	Amido de mandioca + engaço de uva (18 %)	2,5 ± 0,4	1,6 ± 0,2	150 ± 15
Machado et al (2020)	Amido de mandioca + casca de amendoim (24 %)	3,6 ± 0,6	1,1 ± 0,3	347 ± 66
Glenn et al (2001)	EPS (poliestireno expandido)	1,3	1,7	105
Este trabalho	Amido de mandioca + CCA (40 %)	5,0 ± 0,5	1,8 ± 0,4	349 ± 54

Essa comparação é importante para confirmar o potencial da incorporação de CCA como forma de reforçar as espumas biodegradáveis à base de amido e formar

materiais com propriedades comparáveis a de alguns materiais já disponíveis no mercado.

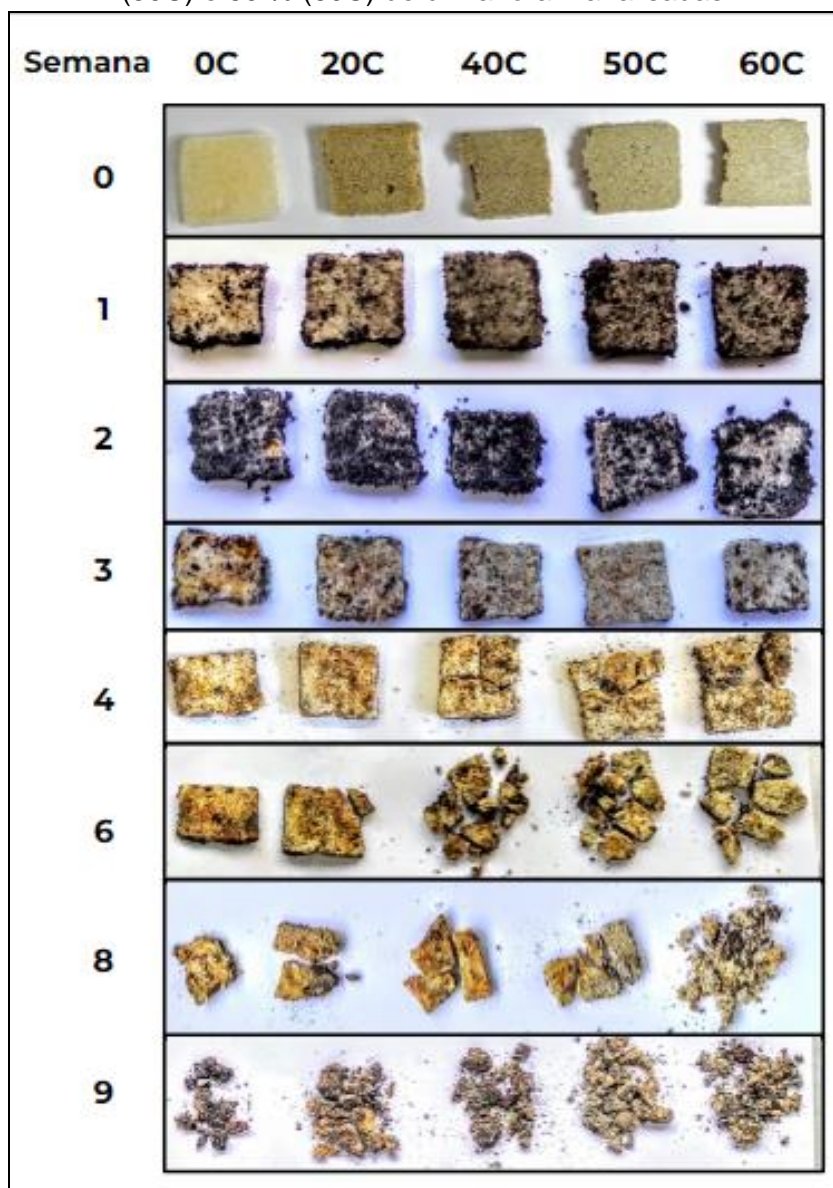
#### 4.1.3.9. Biodegradabilidade

As fotografias das amostras de espumas à base de amido e CCA enterradas em substrato vegetal (Humosolo - Vida, Porto Alegre-RS), com densidade seca de 450 kg/m<sup>3</sup> e pH 7,5, para análise da biodegradabilidade são mostradas na Figura 4.16. As amostras com diferentes teores de cinza ficaram enterradas por um período máximo de 9 semanas. Nas semanas 5 e 7 não houve coleta das amostras uma vez que o laboratório de pesquisa se encontrava sem acesso devido à pandemia de COVID-19.

O processo de biodegradação ocorreu de maneira distinta para as espumas com elevadas concentrações de CCA em relação à espuma controle (0C). No caso da espuma controle, as dimensões das amostras se tornaram menores com o passar do tempo de análise, porém a estrutura da espuma se manteve consistente. Esse comportamento é semelhante ao observado por Engel (2018) na biodegradação de espumas de amido. Nas composições contendo cinza, as amostras se quebraram em pedaços cada vez menores ao longo do período da análise. Esse comportamento distinto ficou evidente a partir da 3<sup>a</sup> semana de análise. Visto que, enquanto a amostra 0C apresentava praticamente a metade da espessura original, as amostras 20C, 40C, 50C e 60C continuavam praticamente intactas, porém, muito mais quebradiças do que no início da análise.

Uma das possíveis razões para essa diferença observada é o fato de que materiais orgânicos, como o amido, e inorgânicos, como a CCA, sofrem diferentes mecanismos de degradação. O amido vai ser consumido na presença de microrganismos e o carbono orgânico presente em sua composição vai ser transformado em carbono inorgânico (BASTIOLI, 2005). Já a CCA não é consumida por microrganismos, mas também não atrapalha a atividade microbiana. A degradação da CCA não é causada por fungos e bactérias, mas sim, por choques mecânicos que quebram os compósitos, e por alterações químicas no solo que aceleram a difusão dos compostos presentes na cinza (SANDRINI, 2010). A cinza funciona como adubo para a terra e fornece minerais importantes para a qualidade do solo como silício, sódio e fósforo (ISLABÃO, 2013).

Figura 4.16 Fotografias das amostras enterradas por períodos de 0 a 9 semanas para análise da biodegradação. Amostra sem cinza (0C), e com 20 % (20C), 40 % (40C), 50 % (50C) e 60 % (60C) de cinza foram analisadas.



A partir da 4ª semana de análise, observam-se rachaduras nas amostras e algumas já apresentaram rupturas na estrutura. Quanto maior a concentração de CCA na composição, mais visível foi a degradação da estrutura das espumas. As amostras 0C e 20C foram as que se mantiveram mais estáveis no formato, apesar da contínua diminuição da espessura, e a amostra 60C foi a que apresentou maior fragilidade. A partir da 6ª semana de análise, a retirada e limpeza das amostras do solo se tornou mais difícil, pois, mesmo as amostras que estavam inteiras, se



quebravam em muitos pedaços, caso fosse aplicada uma pequena pressão sobre elas. É provável que a fragilidade das amostras com elevado teor de cinza esteja relacionada às lacunas deixadas na estrutura das espumas quando o amido presente da composição foi sendo consumido pelos microrganismos.

É importante lembrar que a biodegradabilidade não depende apenas da composição química do polímero, mas também da presença dos sistemas biológicos envolvidos no processo. Conforme apresentado por Bastioli (2005), a biodegradabilidade é influenciada pela presença de microrganismos, disponibilidade de oxigênio, quantidade de água disponível, temperatura e composição química do meio. A temperatura é um fator significativo na biodegradação, já que tanto a velocidade da reação de hidrólise quanto a atividade microbiana aumentam com o aumento da temperatura (KALE, 2007). Além disso, condições de elevadas temperaturas e umidade, bem como a atividade enzimática de microrganismos são os principais fatores responsáveis pelo encurtamento e enfraquecimento das cadeias poliméricas (CERRUTI et al., 2011).

Neste trabalho, a análise não foi realizada com um controle rígido de umidade e temperatura e isso pode ter influenciado nos resultados obtidos. O teste foi realizado nos meses de junho, julho, agosto e setembro; a temperatura média deste período para a cidade de Porto Alegre foi de 15,5 °C, com variações de temperatura entre 4 °C e 35 °C e a umidade relativa do ar média da cidade nesse período foi de 78 %, com variações de 29 a 100 %. A elevada amplitude térmica e a predominância de temperaturas baixas podem ter prejudicado a biodegradação das amostras. É possível que em um sistema de compostagem ideal, com umidade e temperatura controladas, a degradação das amostras ocorresse em períodos significativamente menores.

Segundo a norma ASTM D882-02 (ASTM, 2002), o tempo máximo de decomposição de um material para que ele possa ser denominado biodegradável é de 180 dias. Sendo assim, o teste realizado foi eficiente para comprovação de que as amostras se degradam no solo em tempo bastante inferior ao limite máximo e podem ser denominadas biodegradáveis.

## 4.2. COMPÓSITOS DE AMIDO DE MANDIOCA E CCA REVESTIDOS

Nessa seção estão apresentados os resultados referentes à etapa de revestimento das espumas e às caracterizações dos compósitos biodegradáveis à base de amido de mandioca e CCA revestidos com PLA ou PBAT. Para a realização dessa etapa foram utilizadas espumas contendo 40 % de CCA na composição, pelo fato dessas amostras terem apresentado os melhores resultados em relação à capacidade de absorção de água e resistência mecânica.

### 4.2.1. Revestimento do compósito

A solubilidade dos polímeros de revestimento, PLA e PBAT nos solventes clorofórmio e lactato de etila foi calculada por meio dos parâmetros de solubilidade de Hansen. Na Tabela 4-9 são apresentados os raios de solubilidade (R) do PLA e do PBAT, as distâncias (D) entre os parâmetros de solubilidade de Hansen de PLA, PBAT, clorofórmio e lactato de etila, bem como os valores de energia coesiva relativa (RED) entre as diferentes composições das misturas polímero-solvente.

Tabela 4-9. Parâmetros de solubilidade de Hansen calculados para os diferentes conjuntos polímero de revestimento-solvente.

R		D		RED	
PLA	PBAT	PLA	PBAT	PLA	PBAT
21,2	20,6				
Clorofórmio		6,7	3,7	<b>0,3</b>	<b>0,2</b>
Lactato de Etila		6,3	6,1	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que tanto o clorofórmio quanto o lactato de etila são bons solventes para os biopolímeros PLA e PBAT, visto que, foram encontrados baixos valores de RED (valores bem abaixo de 1). Segundo a teoria de Hansen (1967), a respeito da solubilidade de compostos, quanto menor a energia coesiva relativa, maior é a solubilidade.

Desse modo, a dissolução dos polímeros PLA e PBAT foi realizada utilizando como solventes clorofórmio e lactato de etila. As condições operacionais da dissolução foram adaptadas para cada um dos pares polímero-solvente. O solvente lactato de etila foi eficiente na dissolução dos polímeros PLA e PBAT, desde que a

temperatura utilizada no processo fosse superior a 100 °C. Em temperaturas inferiores, o tempo necessário para completa dissolução do polímero foi maior do que 24 h. Após a dissolução completa, foi necessário manter a temperatura elevada para que a imersão das amostras fosse possível, já que a viscosidade da solução aumenta consideravelmente com a diminuição da temperatura.

A dissolução dos polímeros com clorofórmio foi eficiente e apresenta vantagens operacionais em relação ao lactato de etila, porque pode ser executada em temperatura ambiente (25 °C). Porém, a desvantagem em utilizar clorofórmio está nos riscos ao pesquisador e ao meio ambiente, já que o clorofórmio é um composto com elevada toxicidade por inalação, ingestão, contato com a pele ou olhos e, também, é perigoso para os organismos aquáticos (Estévez e Vilanova, 2014). Além disso, caso a embalagem seja utilizada para alimentos, a remoção completa do solvente não pode ser garantida, proporcionando risco ao consumidor.

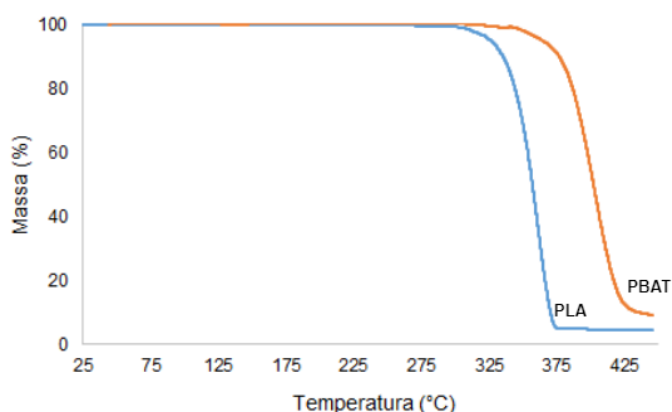
#### 4.2.2. Caracterização da Matéria-Prima

Neste item estão presentes os resultados das caracterizações dos polímeros de revestimento, PLA e PBAT, e das soluções poliméricas, que são formadas pelos polímeros de revestimento e os solventes clorofórmio ou lactato de etila, utilizadas no revestimento das espumas à base de amido incorporadas com 40 % de CCA.

##### 4.2.2.1. Análise Termogravimétrica

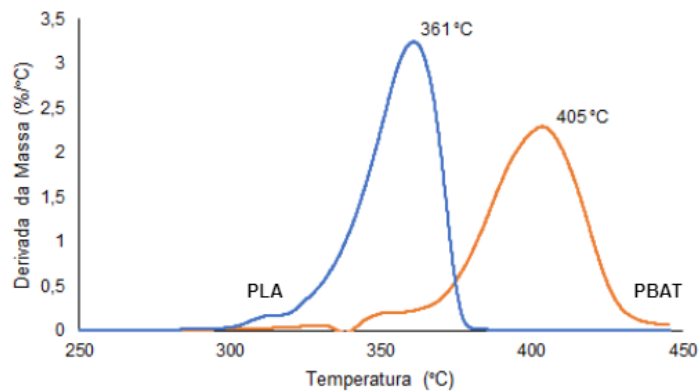
Os resultados obtidos para análise termogravimétrica em relação à estabilidade térmica dos biopolímeros de revestimento, PLA e PBAT, estão apresentados na Figura 4.17.

Figura 4.17. Termogramas relacionados à perda de massa em função da temperatura dos biopolímeros de revestimento PLA e PBAT.



A temperatura de decomposição máxima dos polímeros pode ser indicada pelo ponto máximo da curva obtida pela derivada da massa (Figura 4.18). Conforme observado na curva, a temperatura de decomposição máxima do PLA é de 361 °C. Esse resultado corrobora com a faixa de temperatura de degradação/decomposição do PLA indicada por Sin e Tueen (2019), que varia de 300 a 365 °C. O PBAT começa a sua degradação/decomposição em torno de 320 °C e em torno de 435 °C, apresenta mais de 90 % de perda de massa. A temperatura de degradação máxima desse polímero foi de 405 °C. Esse resultado foi similar ao verificado por Zehetmeyer (2016).

Figura 4.18. Termogramas de DTG para os polímeros PLA e PBAT.



O comportamento dos polímeros em relação à temperatura mostra que o PBAT apresenta maior estabilidade térmica do que o PLA, já que a temperatura de degradação do PBAT é cerca de 50 °C superior à temperatura de degradação do PLA. Em comparação ao comportamento dos compósitos desenvolvidos, ambos os polímeros têm capacidade de aumentar a estabilidade térmica das amostras por meio do revestimento, já que apresentam temperaturas de degradação superiores às aquelas apresentadas pelos compósitos não revestidos (Figura 4.6).

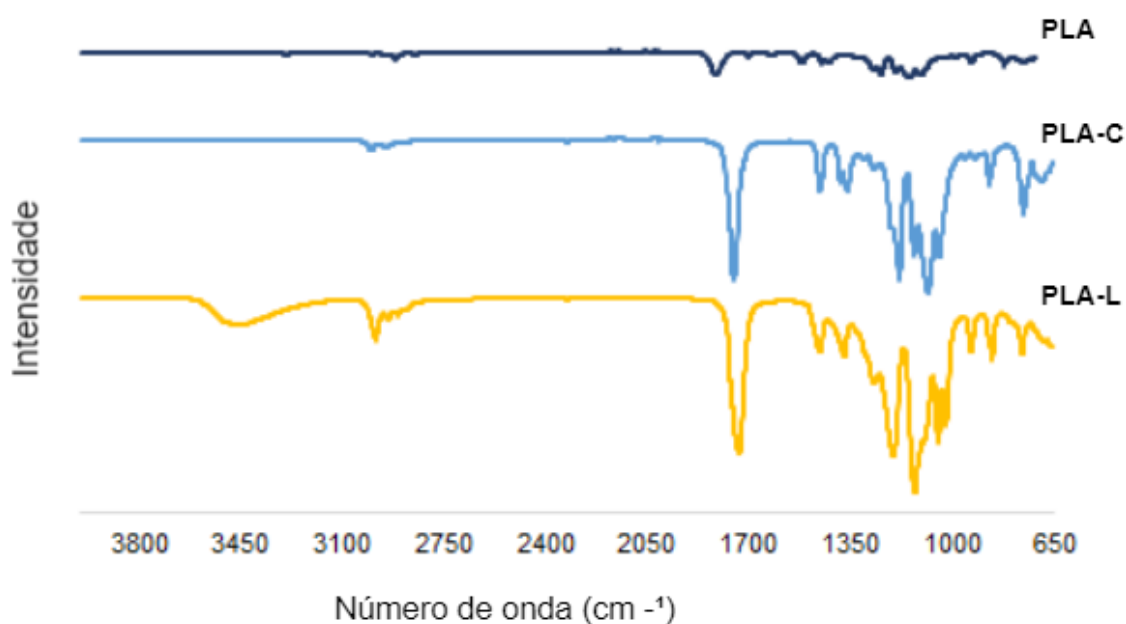
#### 4.2.2.2. Estrutura Química

A estrutura química dos polímeros de revestimento PLA e PBAT, antes e após sua solubilização nos solventes clorofórmio e lactato de etila, foi analisada por meio de espectros de infravermelho por transformada de Fourier. Inicialmente serão

apresentados os resultados para o PLA; em seguida, serão discutidos aqueles relacionados ao PBAT, para um melhor entendimento da análise.

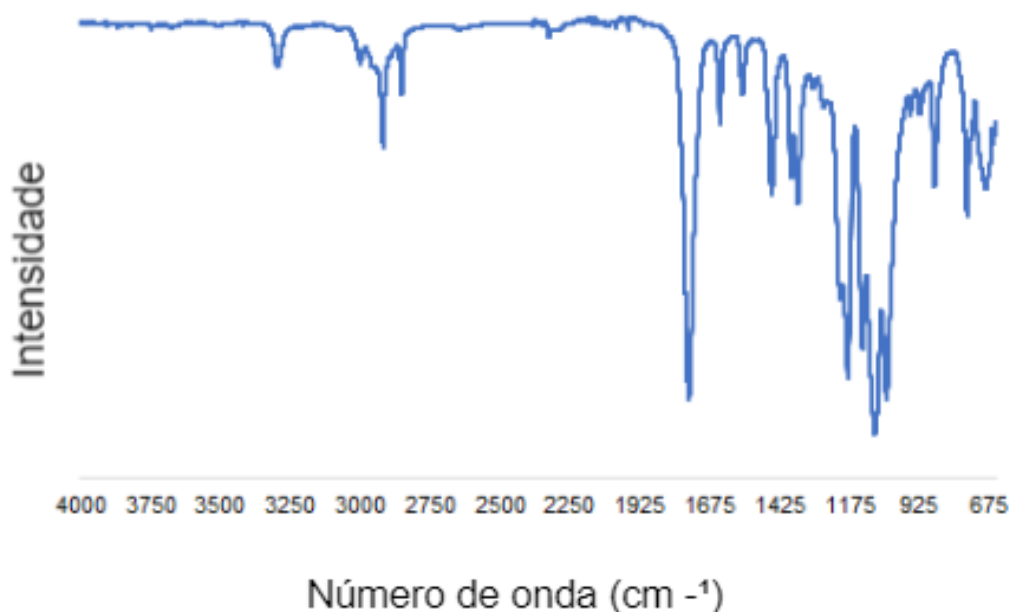
Na Figura 4.19 estão apresentados os espectros de infravermelho por transformada de Fourier do polímero PLA puro e das soluções poliméricas PLA-clorofórmio e PLA-lactato de etila.

Figura 4.19. Espectros de Infravermelho por transformada de Fourier do polímero PLA puro (PLA) e das soluções poliméricas de PLA em clorofórmio (PLA-C) e em lactato de etila (PLA-L).



A análise de FTIR em reflexão total atenuada universal (UATR) necessita de um contato adequado da amostra com o cristal de ZnSe. Porém, quando os materiais analisados são muito rígidos e pouco dúcteis, como é o caso do PLA, há o risco de danificar o cristal ao pressioná-lo contra a amostra. Isso, de certa forma, limita a análise desses materiais e faz com que as intensidades obtidas sejam menos expressivas do que o desejado. As intensidades dos espectros de polímeros como o PLA em solução são mais intensas do que as intensidades dos polímeros puros, já que, com o polímero em solução a análise pode ser realizada sem riscos ao equipamento. Sendo assim, para melhor visualização das bandas características do PLA, o espectro do polímero puro é apresentado, na Figura 4.20, separado dos espectros do polímero em solução.

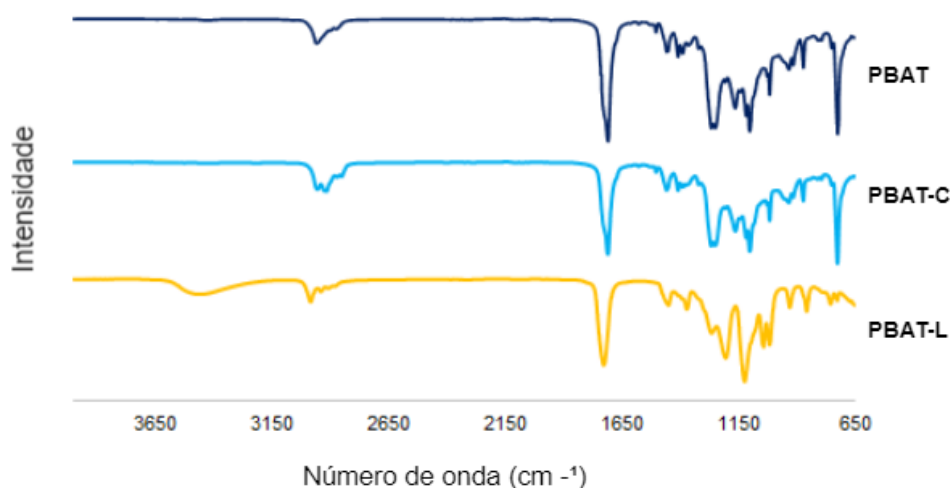
Figura 4.20. Espectro de infravermelho por transformada de Fourier do polímero PLA.



Os espectros de infravermelho do polímero puro e do polímero dissolvido em clorofórmio e em lactato de etila mostram que a dissolução do PLA nesses solventes não provocou modificações significativas na estrutura do polímero. A intensidade do sinal foi ampliada quando o polímero estava dissolvido nos solventes, porém as bandas características são encontradas nos mesmos números de onda. As bandas características do polímero PLA estão presentes em todos os espectros analisados e aparecem nos seguintes números de onda:  $2917\text{ cm}^{-1}$  (estiramento  $\text{-CH-}$ ),  $1751\text{ cm}^{-1}$  (estiramento da carbonila  $\text{-C=O}$ ),  $1453\text{ cm}^{-1}$  (flexão  $\text{-CH}_3$ ),  $1358\text{ cm}^{-1}$  (deformação  $\text{-CH-}$ ),  $1180\text{ cm}^{-1}$  (estiramento  $\text{-C-O-}$ ),  $1042\text{ cm}^{-1}$  (flexão  $\text{-OH}$ ), e  $871\text{ cm}^{-1}$  (estiramento  $\text{-C-C-}$ ). Esse resultado corrobora com o apresentado por Auras e seus colaboradores (2004). As bandas características do PLA e do lactato de etila são bastante similares, com exceção da banda em torno de  $3450\text{ cm}^{-1}$  (vibrações de estiramento dos grupos OH), que aparece no espectro do PLA dissolvida em lactato de etila e, segundo Anila e seus colaboradores (2015), é uma banda característica do solvente. No espectro referente à dissolução em clorofórmio ainda é possível observar uma banda em  $692\text{ cm}^{-1}$  referente à energia de estiramento das ligações  $\text{-C-Cl}$ , que, segundo Musto e seus colaboradores (2002) são específicas deste solvente.

Na Figura 4.21 são apresentados os espectros de infravermelho por transformada de Fourier do polímero PBAT puro e das soluções poliméricas PBAT-clorofórmio e PBAT-lactato de etila.

Figura 4.21. Espectro de Infravermelho por transformada de Fourier do polímero PBAT puro (PBAT) e das soluções de PBAT dissolvido em clorofórmio (PBAT-C), e em lactato de etila (PBAT-L).



A partir da análise dos espectros, as bandas características do PBAT são observadas em  $1710\text{ cm}^{-1}$ , relacionada ao estiramento vibracional da carbonila do éster e bandas em torno de  $1100$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$ , relativas ao estiramento vibracional da ligação  $\text{-C-O-C-}$  do éster. As bandas que aparecem nos números de onda de  $1505$ ,  $1458$  e  $1017\text{ cm}^{-1}$  são relativas aos estiramentos vibracionais das ligações do anel aromático presente na estrutura do polímero, conforme apresentado por Zhao e seus colaboradores (2010). Essas bandas características continuam aparecendo quando o polímero está em solução com clorofórmio ou lactato de etila.

No espectro do PBAT dissolvido em lactato de etila ocorreu uma diminuição na intensidade do pico em  $726\text{ cm}^{-1}$  (estiramento  $\text{-C-C-}$ ) e o surgimento de uma banda em  $3450\text{ cm}^{-1}$  (vibrações de estiramento dos grupos OH), que é característica do lactato de etila. Essa banda referente aos grupos OH também aparece no espectro do PLA dissolvido em lactato de etila. A banda característica do clorofórmio em  $692\text{ cm}^{-1}$ , referente à energia de estiramento das ligações  $\text{-C-Cl}$  (MUSTO et al., 2002), não foi identificada no espectro da solução de PBAT em clorofórmio, provavelmente porque houve sobreposição dessa banda com a banda em  $726\text{ cm}^{-1}$ , característica do PBAT.

Com base nesses resultados, pode-se concluir que os polímeros não sofreram modificações ou degradação perceptíveis ao serem dissolvidos nos solventes testados.

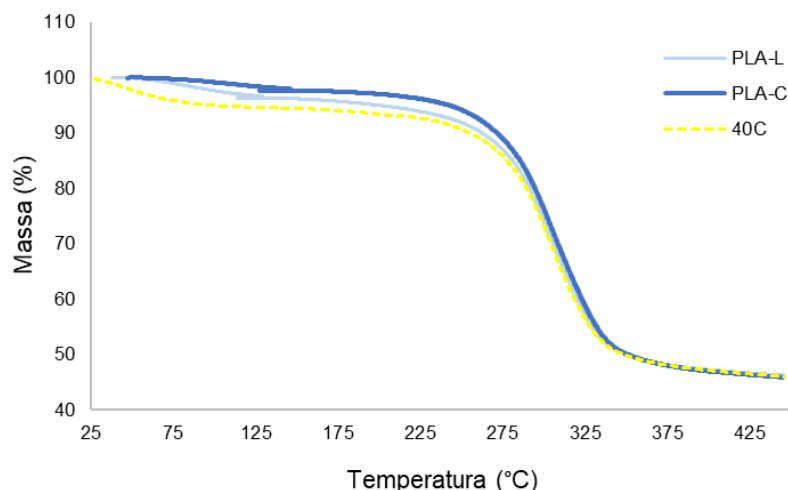
#### 4.2.3. Caracterização dos compósitos revestidos

Neste item são apresentadas as propriedades dos compósitos, com estrutura de espumas, à base de amido de mandioca com 40 % de CCA, que foram revestidas com polímeros PLA ou PBAT, utilizando clorofórmio ou lactato de etila como solvente de dissolução.

##### 4.2.3.1. Análise Termogravimétrica

Os resultados da análise termogravimétrica para as espumas revestidas com PLA e PBAT utilizando como solvente de dissolução clorofórmio ou lactato de etila são apresentados nas Figura 4.22 e Figura 4.23, respectivamente. Os resultados para revestimento com PLA e com PBAT foram apresentados separadamente para um melhor entendimento da análise.

Figura 4.22. Perda de massa em função da temperatura para as espumas com 40 % de cinza de casca de arroz sem revestimento e revestidas com PLA em clorofórmio (PLA-C) e PLA em lactato de etila (PLA-L).



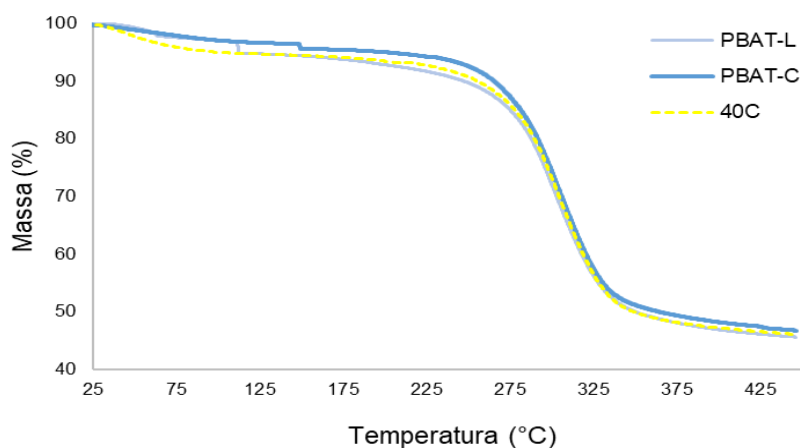
O comportamento apresentado pela espuma não revestida e pelas espumas revestidas com PLA é bastante similar. A curva da amostra não revestida apresenta uma primeira queda expressiva nos primeiros 125 °C, provavelmente devido à perda



de água adsorvida à estrutura da espuma. Esse decréscimo da massa foi menor nas espumas revestidas, provavelmente devido à menor adsorção de água das amostras revestidas. A perda de massa mais significativa, que representou mais de 50 % da massa total das amostras, ocorreu entre 275 –325 °C.

Na Figura 4.23 são apresentados os resultados obtidos para as amostras revestidas com o polímero PBAT em comparação com as amostras não revestidas.

Figura 4.23. Perda de massa em função da temperatura para as espumas com 40% de cinza de casca de arroz sem revestimento e revestidas com PBAT em clorofórmio (PBAT-C) e com PBAT em lactato de etila (PBAT-L).



A partir da análise das curvas de perda de massa em função da temperatura para as amostras revestidas com PBAT, percebe-se que o revestimento não alterou notadamente o comportamento das amostras em relação ao aumento da temperatura. A perda de massa inicial observada nos primeiros 125 °C é mais expressiva nas espumas não revestidas do que nas espumas revestidas com PBAT, similar ao que foi observado no gráfico em relação ao revestimento de PLA. O tipo de solvente de dissolução provocou uma pequena alteração na temperatura em que ocorre a perda de massa inicial ocorre, já que nas espumas revestidas com PBAT dissolvido em lactato de etila a perda de massa foi observada em torno de 115 °C e na espuma revestida com PBAT dissolvido em clorofórmio, essa perda foi observada em 150 °C.

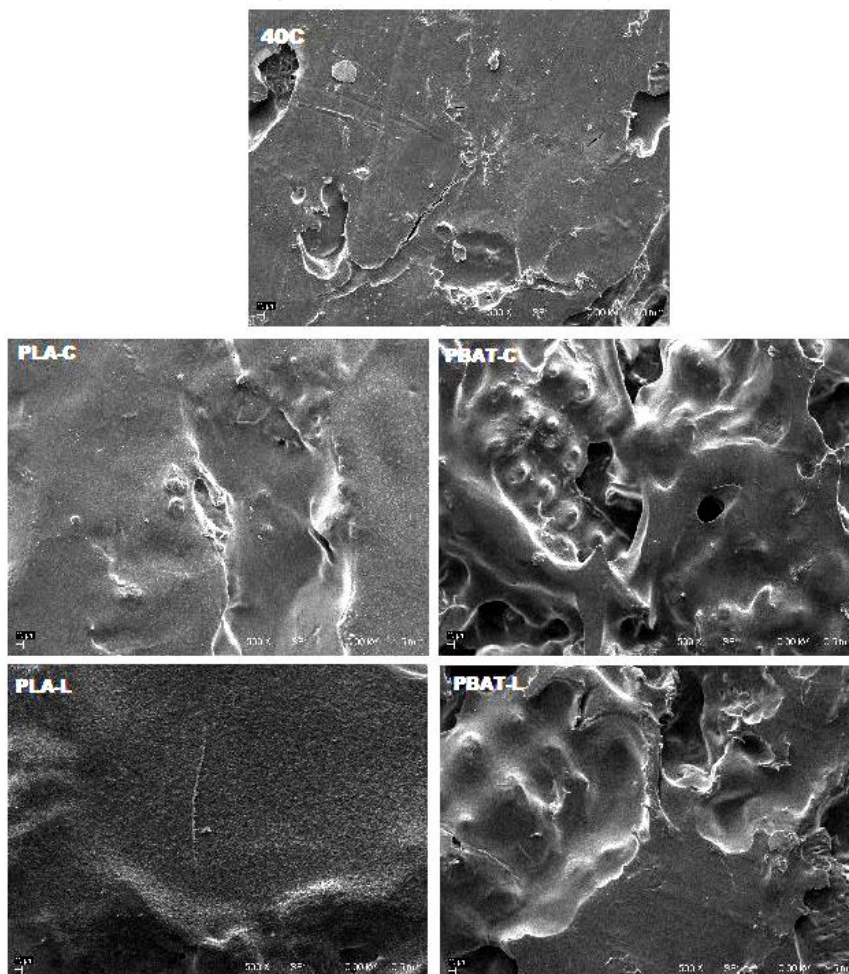
Considerando que a maioria das aplicações não requer exposição das espumas a temperaturas acima de 100 °C, é importante observar o comportamento das amostras nessa faixa de temperatura. Nesse caso, tanto o revestimento com PLA quanto o revestimento com PBAT foram efetivos no aumento da resistência

térmica das amostras até 125 °C, já que a perda de massa da amostra é menor para as amostras revestidas em relação às amostras não-revestidas. Glenn e seus colaboradores (2007) atribuem a baixa ou nula perda de água dos compósitos revestidos nos primeiros 125 °C, à baixa afinidade dos polímeros PLA e PBAT com a água.

#### 4.2.3.2. Morfologia

As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies e seções transversais das espumas à base de amido de mandioca e CCA revestidas com PLA ou PBAT, dissolvidos em clorofórmio ou em lactato de etila, são apresentadas na Figura 4.24 e Figura 4.25, respectivamente.

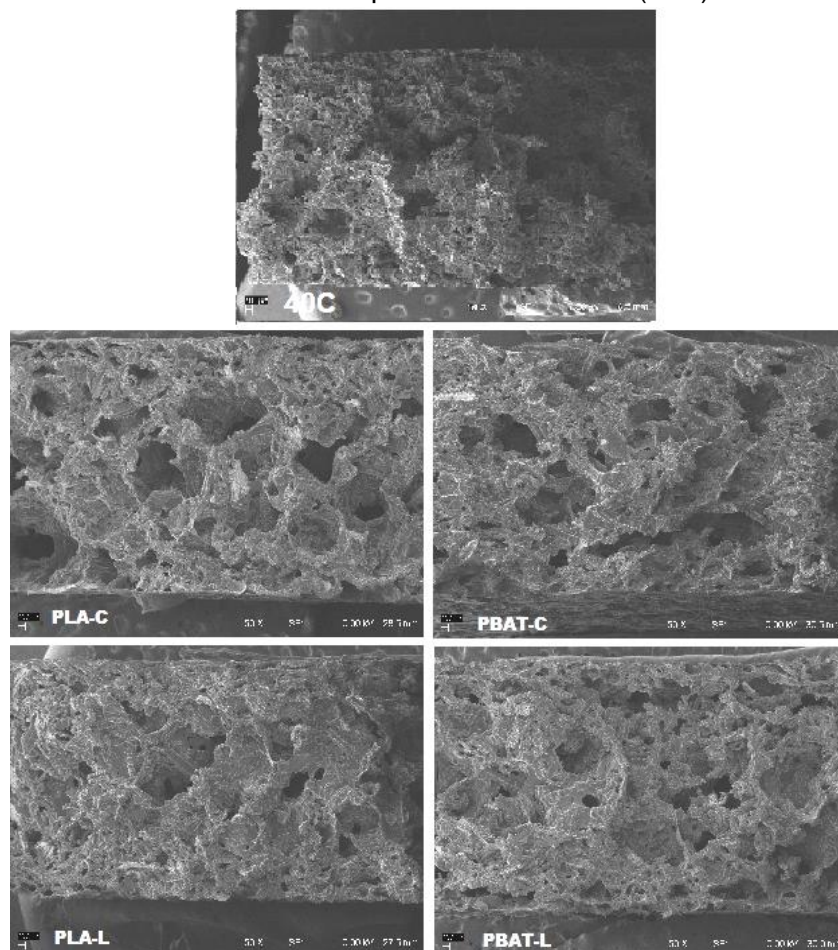
Figura 4.24. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura na magnitude de 500X das superfícies das espumas com 40 % de CCA revestidas com PLA ou PBAT utilizando clorofórmio (C) ou lactato de etila (L) como solvente, em comparação com a superfície da espuma não revestida (40C).



As imagens das superfícies das amostras indicam que a camada de revestimento não ficou uniforme para nenhuma das composições testadas. Porém, ao se comparar as superfícies das espumas revestidas com PLA e com PBAT, as superfícies revestidas com PLA parecem mais lisas do que aquelas revestidas com PBAT. Não foi possível identificar a influência do solvente na morfologia da superfície das espumas revestidas.

A partir da análise das microscopias da seção transversal (Figura 4.25) percebe-se que o revestimento polimérico não provocou mudanças perceptíveis na estrutura interna das espumas, isso pode indicar que não ocorreu absorção do polímero de revestimento ou do solvente pela estrutura. Nas imagens é possível observar que as camadas de revestimento formadas são irregulares e têm pequena espessura.

Figura 4.25. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura na magnitude de 50X das seções transversais das espumas com 40 % de CCA revestidas com PLA ou PBAT utilizando clorofórmio (C) ou lactato de etila (L) como solvente, em comparação com a seção transversal da espuma não revestida (40C).

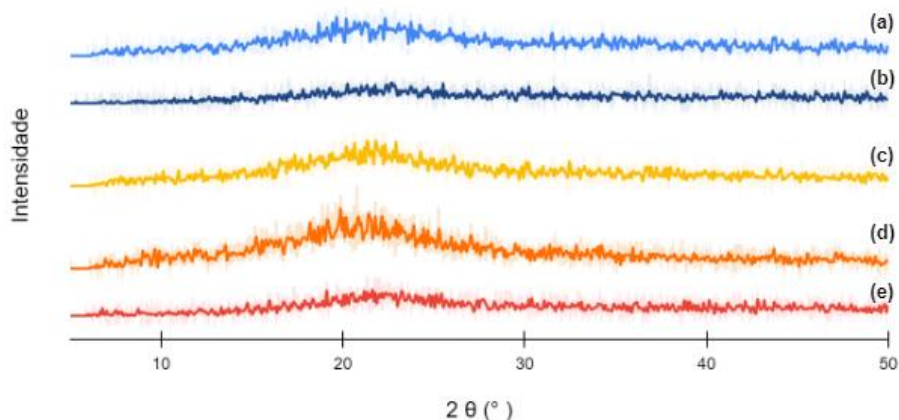


Não foi possível perceber influência do polímero de revestimento ou do solvente utilizado nas características morfológicas das espumas. Bergel e seus colaboradores (2018) identificaram separação da camada de revestimento da matriz polimérica e Chang e seus colaboradores (2019) identificaram adensamento da estrutura por causa da camada de revestimento. Porém, nenhum desses comportamentos foi identificado nas imagens desse trabalho.

#### 4.2.3.3. Cristalinidade

Na Figura 4.26 são apresentados os difratogramas dos compósitos, com estrutura de espuma, à base de amido contendo 40 % de CCA, revestidas com os polímeros PLA ou PBAT, dissolvidos em diferentes solventes, de forma a analisar a influência do polímero de revestimento e do solvente na cristalinidade dos compósitos.

Figura 4.26. Difratogramas das espumas com 40 % de cinza de casca de arroz revestidas com PLA-lactato de etila (a), PLA-clorofórmio (b), PBAT-lactato de etila (c), PBAT-clorofórmio (d), e não revestidas (e).



Conforme observado na Figura 4.26, o revestimento polimérico não alterou consideravelmente a cristalinidade das espumas. Os perfis cristalográficos das espumas revestidas com PLA dissolvido em lactato de etila e com PBAT dissolvido em clorofórmio e em lactato de etila apresentaram um aumento na intensidade do sinal, porém, os perfis continuam representando estruturas amorfas. O perfil da espuma revestida com PLA dissolvido em clorofórmio foi o único que apresentou uma diminuição na intensidade do sinal.

#### 4.2.3.4. Densidade Aparente e Espessura

Na Tabela 4-10 estão apresentados os resultados obtidos para densidade aparente e espessura das espumas revestidas com PLA ou PBAT, utilizando lactato de etila (PLA-L ou PBAT-L) ou clorofórmio (PLA-C ou PBAT-C) como solventes, na etapa de dissolução do polímero. A densidade aparente obtida para a espuma sem revestimento foi incluída nessa tabela para fins de comparação.

Tabela 4-10. Densidade aparente e espessura das espumas com 40% de cinza de casca de arroz sem revestimento e revestidas com os polímeros PLA ou PBAT dissolvidos em lactato de etila ou clorofórmio. Valores médios para 5 amostras.

Amostra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Espessura (mm)
40C	0,47 ± 0,03 <sup>b</sup>	3,40 ± 0,10 <sup>a</sup>
PLA-L	0,50 ± 0,01 <sup>a, b</sup>	3,44 ± 0,04 <sup>a</sup>
PLA-C	0,49 ± 0,01 <sup>a, b</sup>	3,50 ± 0,20 <sup>a</sup>
PBAT-L	0,51 ± 0,01 <sup>a, b</sup>	3,40 ± 0,07 <sup>a</sup>
PBAT-C	0,50 ± 0,01 <sup>a, b</sup>	3,60 ± 0,40 <sup>a</sup>

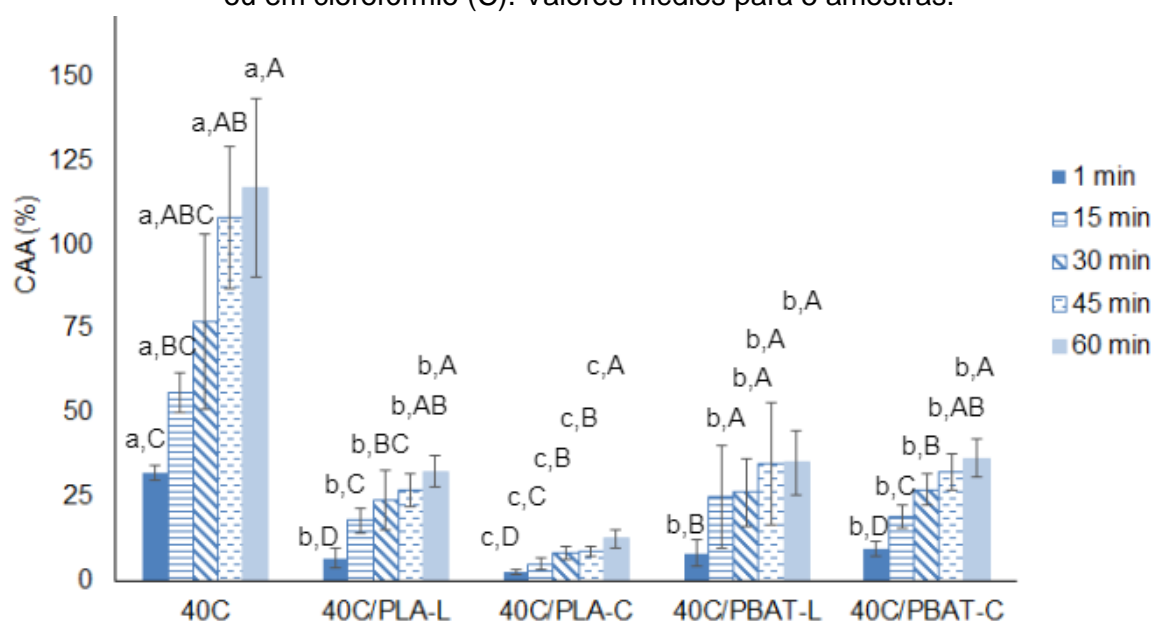
Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as médias (Teste de Tukey).

O revestimento polimérico não causou mudanças significativas na densidade aparente das espumas. Isso pode ser um indicativo de que o solvente da solução polimérica foi efetivamente eliminado na etapa de secagem. Além disso, a camada de revestimento não interferiu significativamente na espessura das amostras. A análise das microscopias no item 4.2.3.2 corroboram com esse resultado, já que não é observado alterações na estrutura das espumas após a etapa de revestimento. Bergel (2017) também não observou alterações expressivas nas dimensões das espumas de amido após o revestimento com PLA e com quitosana.

#### 4.2.3.5. Capacidade de Absorção de Água

Os resultados obtidos para a capacidade de absorção de água da amostra controle, 40C, não revestida, e para os compósitos revestidos com PLA em clorofórmio (40C/PLA-C), PLA em lactato de etila (40C/PLA-L), PBAT em clorofórmio (40C/PBAT-C) e PBAT em lactato de etila (40C/PBAT-L), com tempos de imersão variando de 1 a 60 minutos, são apresentados na Figura 4.27.

Figura 4.27. Capacidade de absorção de água da espuma com 40% de cinza de casca de arroz não revestida (40C) e revestidas com PLA ou PBAT dissolvidos em lactato de etila (L) ou em clorofórmio (C). Valores médios para 5 amostras.



Letras minúsculas diferentes no mesmo tempo indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as médias em relação ao revestimento (Teste de Tukey). Letras maiúsculas diferentes no mesmo revestimento indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as médias em relação ao tempo (Teste de Tukey).

Ao observar o gráfico que relaciona a capacidade de absorção de água para as diferentes amostras em diferentes tempos de imersão, conclui-se que todas as soluções poliméricas utilizadas para desenvolver as camadas de revestimentos foram eficientes em aumentar à resistência das amostras para a água. Nenhuma das amostras revestidas apresentou CAA maior que 60 % para nenhum dos tempos de imersão analisados, enquanto que para a amostra sem revestimento os valores ultrapassam os 100 %. O revestimento com PLA-clorofórmio foi capaz de reduzir em cerca de 90 % a absorção de água da espuma controle (40C) em todos os tempos analisados. Os revestimentos com PLA-lactato, PBAT-clorofórmio e PBAT-lactato proporcionaram reduções semelhantes (72 %, 69 % e 70 %, respectivamente) na absorção de água em comparação com a espuma não revestida (40C).

Em relação à variação da CAA com o tempo, todas as espumas, inclusive as não-revestidas, parecem tender para um limite máximo de absorção de água. Seria necessário realizar novos testes em tempos superiores para avaliar melhor esse comportamento.

O revestimento realizado com PLA dissolvido em clorofórmio foi o que apresentou a maior barreira contra à água dentre os revestimentos testados. A boa solubilização do PLA em clorofórmio, bem como a elevada volatilidade do solvente podem ter colaborado para a formação de uma camada de revestimento mais uniforme e com maior resistência à absorção de água. Chang e seus colaboradores (2020) obtiveram reduções de 10 até 80 % na absorção de água de filmes de amido a partir da aplicação de um revestimento com PLA-clorofórmio com concentrações de PLA variando de 2 a 6 %. Bergel e seus colaboradores (2018) conseguiram reduzir em até 90 % a absorção de água de espumas à base de amido a partir da aplicação de revestimento com PLA-clorofórmio, utilizando uma solução polimérica com concentração de 6 % de PLA.

As amostras revestidas PLA-L, PBAT-L e PBAT-C não apresentaram diferenças significativas entre si, porém, se mostraram melhores do que a amostra não revestida. Sendo assim, em relação ao PBAT pode-se dizer que o lactato de etila foi um solvente tão eficiente quanto o clorofórmio. Comparando os resultados para os dois polímeros de revestimento, PLA e PBAT, para o mesmo solvente, clorofórmio, percebe-se que o PLA foi mais eficiente do que o PBAT na diminuição da absorção de água. Os resultados apresentados por Spada e suas colaboradoras (2021) também mostram que a redução na capacidade de absorção de água em espumas de amido de mandioca incorporados com casca de arroz é superior utilizando revestimento com PLA-clorofórmio em comparação com o revestimento com PBAT-clorofórmio.

A partir dos resultados, pode-se concluir que a eficácia do revestimento não depende apenas do polímero de revestimento utilizado, mas também, do solvente utilizado para formação da solução polimérica em que a amostra é imersa.

Os resultados relacionados ao teste do iodo são apresentados por meio de fotografias das espumas após a adição de uma gota de solução de iodo (Figura 4.28). A coloração azul nas gotas demonstra que houve interação entre o iodo e o amido usado na matriz polimérica da espuma revestida. Sendo assim, revestimentos com propriedades adequadas de barreira apresentam apenas coloração amarelada nas gotas de solução de iodo.

Figura 4.28. Fotografias das espumas para análise da efetividade do revestimento polimérico com PLA e PBAT – teste do iodo.



A partir da análise das fotografias é possível inferir que o tipo de polímero e o solvente utilizado influenciam na eficiência do revestimento. Em relação ao polímero utilizado, o revestimento com PLA apresenta melhor capacidade de barreira do que o PBAT. Spada e suas colaboradoras (2021) também obtiveram resultados similares na comparação entre revestimentos de PLA e PBAT pelo teste do iodo. A escolha do solvente utilizado na formação da solução polimérica também influenciou na eficiência do revestimento. O solvente lactato de etila foi mais eficiente para formação da camada de revestimento com o polímero PBAT, enquanto o solvente clorofórmio apresentou melhores resultados para o polímero PLA.

A combinação PLA-clorofórmio produziu um revestimento com maior capacidade de limitar a passagem de água pela espuma, corroborando com os resultados encontrados na CAA. O revestimento realizado com solução polimérica composta de PLA e lactato de etila também apresentou resultados promissores, já que, mesmo que apresente alguns pequenos pontos azuis na gota, foi capaz de diminuir a absorção de água pela espuma.

#### 4.2.3.6. Teor de umidade

Os resultados obtidos para o teor de umidade das espumas à base de amido e CCA revestidas com PLA ou PBAT utilizando clorofórmio ou lactato de etila como solvente são apresentados na Tabela 4-11. Os resultados para a amostra não revestida foram inseridos nessa tabela a fim de facilitar a análise dos resultados.

O teor de umidade das espumas revestidas, em todas formulações de camada de revestimento testadas, apresentou valores superiores ao teor de umidade das espumas não revestidas. Esse resultado pode indicar a presença de resquícios de solvente nas espumas revestidas, que foram eliminados com o



aumento da temperatura, já que a análise não diferencia a evaporação de água com a evaporação de outras substâncias voláteis.

Tabela 4-11. Teores de umidade das espumas com 40 % de cinza de casca de arroz revestidas com PLA e com PBAT dissolvidos em clorofórmio ou lactato de etila. Tempo de armazenamento: 45 dias. Valores médios para 3 amostras.

Amostra	Teor de Umidade (%)
40C	7,01 ± 0,26 <sup>c</sup>
40C/PLA-C	7,37 ± 0,11 <sup>b</sup>
40C/PLA-L	7,75 ± 0,08 <sup>a</sup>
40C/PBAT-C	7,40 ± 0,11 <sup>b</sup>
40C/PBAT-L	7,91 ± 0,12 <sup>a</sup>

Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as médias (Teste de Tukey).

Observando os resultados da Tabela 4-11, é possível perceber que o tipo de solvente utilizado na dissolução influencia no valor de teor de umidade encontrado. Os resultados das amostras revestidas com PLA ou PBAT dissolvidos em lactato de etila são significativamente superiores aos resultados em que as dissoluções do PLA ou PBAT foram feitas com clorofórmio. Isso indica que durante a análise uma quantidade maior de substâncias voláteis foi eliminada das amostras PLA-L e PBAT -L em comparação com as amostras 40C, PLA-C e PBAT-C. Considerando que o clorofórmio é mais volátil do que o lactato de etila, é possível que a etapa de evaporação do solvente no revestimento das amostras foi mais efetiva para o clorofórmio do que para o lactato de etila. Sendo assim, a diferença na volatilidade dos solventes e, conseqüentemente, a diferença na efetividade da etapa de evaporação do solvente pode ter influenciado diretamente nos resultados obtidos para os teores de umidade das amostras analisadas.

#### 4.2.3.7. Propriedades Mecânicas

Os resultados das propriedades mecânicas das espumas revestidas com PLA em clorofórmio (40C/PLA-C), PLA em lactato de etila (40C/PLA-L), PBAT em clorofórmio (40C/PBAT-C) e PBAT em lactato de etila (40C/PBAT-L) obtidos nos ensaios de flexão estão apresentados na Tabela 4-12. Os resultados da amostra

não revestida foram inseridos nessa tabela para avaliação da influência do revestimento na resistência mecânica.

Tabela 4-12. Propriedades mecânicas das espumas com 40 % de cinza de casca de arroz não revestidas e revestidas com PLA ou PBAT dissolvidas em clorofórmio ou lactato de etila

Amostra	Tensão de Ruptura (MPa)	Elongação (%)	Módulo de Young (MPa)
40C	5,0 ± 0,5 <sup>b, c</sup>	1,8 ± 0,4 <sup>a</sup>	349 ± 54 <sup>b, c</sup>
40C/PLA-C	6,8 ± 0,8 <sup>a</sup>	1,6 ± 0,1 <sup>a, b</sup>	505 ± 47 <sup>a</sup>
40C/PLA-L	4,3 ± 0,7 <sup>c</sup>	1,0 ± 0,3 <sup>c</sup>	410 ± 37 <sup>b</sup>
40C/PBAT-C	6,0 ± 0,8 <sup>a, b</sup>	1,5 ± 0,2 <sup>b</sup>	488 ± 67 <sup>a</sup>
40C/PBAT-L	3,3 ± 0,4 <sup>d</sup>	1,2 ± 0,1 <sup>c</sup>	320 ± 42 <sup>c</sup>

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as médias (Teste de Tukey).

Os resultados obtidos mostram que as propriedades mecânicas das espumas revestidas dependem do polímero e do solvente utilizado no revestimento. As espumas revestidas utilizando clorofórmio como solvente na solução polimérica tiveram um aumento significativo na tensão máxima de ruptura em relação à espuma não revestida, para os dois polímeros de revestimento utilizados. Spada e suas colaboradoras (2021) também observaram aumento na tensão de ruptura de compósitos revestidos com PLA utilizando clorofórmio como solvente.

As espumas em que o solvente da dissolução foi o lactato de etila apresentaram piora na tensão de ruptura. Uma das possíveis razões para esse comportamento está na dificuldade de eliminação do lactato de etila das espumas por evaporação, que tornou necessária a exposição das amostras revestidas à elevadas temperaturas por um período maior de tempo. Essa etapa pode ter influenciado no aumento da fragilidade das amostras revestidas. Além disso, a presença de resquícios do solvente de dissolução também pode ter interferido nas propriedades do compósito revestido.

A elongação das espumas com revestimento de PLA-clorofórmio (40C/PLA-C) não apresentou diferença significativa em relação à amostra não-revestida, porém, todas as outras formulações com revestimento tiveram diminuição em relação à amostra não revestida. A menor elongação foi obtida pelas amostras revestidas com PLA ou PBAT dissolvidos em lactato de etila. Esse comportamento observado para

as amostras 40C/PLA-C também foi observado por Bergel (2018) e por Chang e seus colaboradores (2020), que identificaram aumento na tensão de ruptura e diminuição na elongação depois do revestimento com PLA dissolvido em clorofórmio. Glenn e seus colaboradores (2007) observaram aumento na elongação ao utilizar PBAT e PBST (poli (succinato-co-tereftalato de butileno)) no revestimento das amostras e não observaram mudanças significativas nessa propriedade pela aplicação de revestimento de PLA.

Em relação ao módulo de elasticidade (módulo de Young), houve aumento significativo para as amostras em que o clorofórmio foi utilizado como solvente. As amostras em que lactato de etila foi utilizado não apresentaram mudanças significativas em relação à amostra não revestida. Glenn e seus colaboradores (2007) observaram aumento no módulo de Young de amostras revestidas com PLA, PBAT e PBST.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram desenvolvidas espumas biodegradáveis à base de amido incorporadas com cinza de casca de arroz revestidas com polímeros biodegradáveis, com o intuito de estudar a influência da cinza da casca de arroz e do revestimento polimérico nas propriedades das espumas. Com base nos resultados obtidos, as principais conclusões do trabalho estão delineadas a seguir.

- A presença da cinza da casca de arroz não influenciou na cristalinidade nem na estrutura química dos compósitos, mas promoveu um aumento na densidade aparente, na estabilidade térmica, na resistência à água e na taxa de biodegradação do compósito.

- A incorporação de até 40 % de cinza da casca de arroz em relação ao total de sólidos levou a uma diminuição da capacidade de absorção de água e a um aumento da tensão de ruptura e do módulo de Young em relação à flexão.

- A efetividade da cinza da casca de arroz como agente de reforço depende do teor de cinza que é utilizado na mistura, visto que elevadas concentrações (50 – 60 %) levaram a compósitos com menor resistência mecânica e à água.

- A eficiência do revestimento polimérico e as propriedades das amostras revestidas são alteradas pelos parâmetros do processo, pelo polímero de revestimento selecionado e pelo solvente utilizado na formação da solução polimérica.

- O polímero PLA parece ser mais eficiente no revestimento do que o PBAT, enquanto o clorofórmio parece ser mais eficaz como solvente de dissolução polimérica do que o lactato de etila. Contudo, novos estudos sobre a influência dos parâmetros utilizados no revestimento, como temperatura e tempo de imersão precisariam ser realizados para confirmar esses resultados.

Considerando os resultados obtidos de forma global, verificou-se que a cinza da casca de arroz é um material promissor a ser aplicação como agente de reforço em espumas à base de amido. Entre as amostras produzidas, as espumas à base

de amido de mandioca com 40 % de cinza da casca de arroz revestidas com PLA dissolvido em clorofórmio apresentaram maior resistência mecânica e menor permeabilidade à água. Quanto às possíveis aplicações deste material, vislumbra-se o uso como bandejas ou outro tipo de embalagem para alimentos, como tubetes para plantas e até para confecção de utensílios domésticos como porta-copos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR NM-ISO 535:1999. Papel e cartão - Determinação da capacidade de absorção de água - Método de Cobb.** 1999.
2. ADAMS, F.V., IKOTUN, B.D., PATRICK, D.O., MULABA-BAFUBIANDI, A.F., **Characterization of Rice Hull Ash and Its Performance in Turbidity Removal from Water.** Particulate Science and Technology, Volume 32, Páginas 329-333, 2014.
3. ADNAN, D.N., e ARSHAD, S.E. **Effect of Thermal Treatment on Mechanical Properties Rice Husk Ash Filled Tapioca Starch Composite.** Transactions on Science and Technology, Volume 4, Páginas 286-291, 2017.
4. AKRAMI, M., GHASEMI, I., AZIZI, H., KARRABI, M., & SEYEDABADI, M., **A new approach in compatibilization of the poly(lactic acid)/thermoplastic starch (PLA/TPS) blends.** Carbohydrate Polymers, Volume 144, Páginas 254–262, 2016.
5. ANILA, P., RAYAPA REDDY, K., SRINIVASA RAO, G., SAIRAM, P. V. S., RAMACHANDRAN, D., & RAMBABU, C. **Densities, speed of sound, and IR studies of Ethyl lactate with 2-alkoxyethanols at different temperatures.** Thermochimica Acta, Volume 620, Páginas 1–9, 2015.
6. ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2020.** Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/5809-anuario-estatistico2020>>. Acesso em 07 de setembro de 2020.
7. ARFIN, T. e SONAWANE K., **Bio-based Materials: Past to Future**, In: Bio-based Materials for Food Packaging - Green and Sustainable Advanced Packaging Materials, S. Ahmed (Ed.), Springer, 2018.
8. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY (AOAC), **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemistry.** 18.ed., 2010.
9. ASTM D6400-04, **Standard Specification for Compostable Plastics**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004, [www.astm.org](http://www.astm.org)

10. ASTM D882-02, **Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002, [www.astm.org](http://www.astm.org).
11. ATAY, H.Y., **Fabrication Methods for Polymer Coatings**, In: Polymer Coatings, Technology and Applications, Inamuddin, R. Boddula, M.I. Ahamed e A.M. Asiri (EE), Scrivener Publishing LLC, 2020.
12. AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S., **An Overview of Polylactides as Packaging Materials**, Ed 4(9), P. 835–864, 2004.
13. AVÉROUS, L., **Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications**, In: Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resource, M.N. BELGACEM (Ed) A. GANDINI (Ed), Elsevier, 2008.
14. AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviour. *Carbohydrate Polymers*, v. 56, n. 2, p. 111–122, 2004.
15. ÁVILA FILHO, S. **Usineiros de Biodiesel podem parar a produção: Glicerina, oportunidade ou problema?** Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/colunistas/avila/usineiros-biodiesel-parar-producaoglicerina-oportunidade-problema-31-05-07.htm>. Acesso em 13/08/2020.
16. BASF, **Ficha técnica de produto: ecoflex® F Blend C1200 - Biodegradable polyester for compostable film**, Biodegradable Polymers, Versão 1, 2013.
17. BASTIOLI C., **Handbook of biodegradable polymers**. iSmithers Rapra Publishing, 2005.
18. BATHIA, A, GUPTA, R.K., BHATTACHARYA, S.N., CHOI, H.J., **Compatibility of biodegradable poly (lactic acid) (PLA) and poly (butylene succinate) (PBS) blends for packaging application**. *Korea-Australia Rheology Journal*. Volume 19 (n° 3), Páginas 125-131, 2007.
19. BEMILLER, J.N. e WHISTLER, R.L., **Starch: Chemistry and Technology**, Ed 3, Food Science and Technology, 2009.
20. BÉNÉZET, J.-C., STANOJLOVIC-DAVIDOVIC, A., BERGERET, A., FERRY, L., & CRESPIY, A. **Mechanical and physical properties of expanded starch, reinforced by natural fibres**. *Industrial Crops and Products*, Volume 37 ( n° 1), Páginas 435–440, 2012.

21. BERGEL, B.F. **Espumas de amido termoplástico com recobrimentos de quitosana e poliácido láctico**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre.
22. BERGEL, B.F., da LUZ, L.M., SANTANA, R.M.C. **Effect of poly(lactic acid) coating on mechanical and physical properties of thermoplastic starch foams from potato starch**. Progress in Organic Coatings. Páginas 91–96. 2018
23. BOONMEE, A., SABSIROHT, P., JARUKUMJORN, K., **Preparation and characterization of rice husk ash for using as a filler in natural rubber**, Materials Today: Proceedings, Volume 17 (n° 4), Páginas 2097-2103, 2019.
24. BRASIL. Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. **Diário Oficial da União: seção 1**, Brasília, DF, ano 153, n. 57, p. 1, 24 de mar. 2016.
25. BRASIL. Lei nº 6.360, de 23 de setembro de 1976. Ministério da Saúde. **Diretoria de Orçamento, Finanças e Contabilidade**, página 12647, 23 de setembro de 1976.
26. CAMARGO, A.; BRANDLER, D.; MODKOVSKI, T.; SCAPINI, T.; TREICHEL, H. **Uma Revisão Sobre A Influência Dos Processos De Queima Na Composição Da Cinza Da Casca De Arroz Visando Produção De Sílica**. Revista CIATEC-UPF, v. 10, n. 2, p. 42-57, 2018.
27. CARMONA, V.B. et al. **Nanosilica from rice husk: Extraction and characterization**, Industrial Crops and Products, Vol. 43, Páginas 291-296, 2013.
28. CAROTHERS, W.H., DOROUGH e G.L. VAN NATTA, F. J., **Studies Of Polymerization And Ring Formation. X. The Reversible Polymerization Of Six-membered Cyclic Esters**, Journal of the American Chemical Society, Vol. 54, páginas 761–772, 1932.
29. CERRUTI, P. et al., **Effect of a natural polyphenolic extract on the properties of a biodegradable starch-based polymer**. Polymer Degradation and Stability, Volume 96 (n° 5), Páginas 839–846, 2011.
30. CERVANTES V.Y.M., HERNÁNDEZ-ALTAMIRANO R., TISCAREÑO-FERRER A. **Development of a green one-step neutralization process for valorization of crude glycerol obtained from biodiesel**. Environ Sci Pollut, doi: 10.1007/s11356-019-07287-0, 2019.



31. CHANG, Q., HAO, Y., CHENG, L., LIU, Y. E QU, A., **Preparation and performance evaluation of biodegradable corn starch film using poly (lactic acid) as waterproof coating**, Surface Engineering, 36:6, Páginas 665-670, 2020.
32. CHAUDHARY, D. S., JOLLANDS, M.C., CSER, F. **Recycling rice hull ash: A filler material for polymeric composites?**, Advances in Polymer Technology, Volume 23, Páginas 147-155, 2004.
33. CHAUDHARY, D.S. e JOLLANDS, M.C., **Characterization of rice hull ash**. Journal of Applied Polymer Science, Volume 93, Páginas 1-8, 2004.
34. CHEN, N. Y., **Hydrophobic properties of zeolites**, The Journal of Physical Chemistry, Volume 80 (nº 1), Páginas 60-64, 1976.
35. CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Tabela de dados - Produção e balanço de oferta e demanda de grãos**. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos>>. Acesso em 02 de outubro de 2021.
36. COSZACH, P. et al. **Chemical Recycling of PLA by Hydrolysis** Depositantes: Philippe Coszach, Jean-Christophe Bogaert, Jonathan Willocq. Procurador: GALACTIC S.A. (Escanaffles, Bélgica). US 2012/0142958 A1. Depósito: 6 de outubro de 2011. Concessão: 7 de junho de 2012.
37. DALBERG ADVISORS. **Solucionar a poluição plástica: Transparência e Responsabilidade**. Relatório para WWF – Fundo Mundial para a Natureza. Gland, 2019.
38. DANIEL, I. M.; ISHAI, O. **Engineering mechanics of composite materials**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 2006.
39. DANISH, M., MUMTAZ, M., FAKHAR, M. e RASHID, U. **Response Surface Methodology: An Imperative Tool for the Optimized Purification of the Residual Glycerol from Biodiesel Production Process**. Chiang Mai Journal of Science, Volume 44, 2016.
40. DEFLOOR, I., DEHING, I., DELCOUR, J.A. **Physico-Chemical Properties of Cassava Starch**. Starch/Stärke, Volume 50, P. 58-64, 1998.
41. DELLA, V.P., KÜHN, I. e HOTZA, D. **Caracterização de cinza da casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica**. Quim. Nova, Vol. 24, No. 6, Páginas 778-782, 2001.

42. DELLA, Viviana Possamai et al. **Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz.** Quím. Nova, Vol. 29, Nº 6, Páginas 1175-1179, 2006.
43. ENGEL, J. B. **Propriedades de espumas à base de amido de mandioca com incorporação de engaço de uva.** 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre.
44. ENGEL, J. B., AMBROSI, A., & TESSARO, I. C., **Development of biodegradable starch-based foams incorporated with grape stalks for food packaging.** Carbohydrate Polymers, Volume 225, 2019.
45. ESTÉVEZ, J., E VILANOVA, E. **Chloroform.** *Encyclopedia of Toxicology*, Páginas 885–890, 2014.
46. FEPAM - Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luís Roessler. Diretriz Técnica nº 002 de 2011. **Gestão de resíduos caracterizados como casca de arroz e cinzas resultantes do processo de queima da casca.** Porto Alegre. 2011.
47. FERNANDES, L., SABINO, M., ROSSETTO, H., **Método de extração de sílica da casca do arroz.** Cerâmica. Vol. 60, Páginas 160-163, 2014.
48. FERREIRA, C.S. **Desenvolvimento do processo de obtenção de filme polimérico a partir da cinza da casca de arroz.** 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis.
49. FERREIRA, F. V., CIVIDANES, L. S., GOUVEIA, R. F., & LONA, L. M. F. **An overview on properties and applications of poly(butylene adipate-co - terephthalate)-PBAT based composites.** Polymer Engineering & Science. doi:10.1002/pen.24770, 2017.
50. FISHER, T., SHIPTON, J., **Designing for Re-Use: The Life of Consumer Packaging,** Routledge, 2009.
51. GALI, K.K., BHAGABATI, P. e KATIYAR, V., **Sustainable Polymers for Food Packaging: An Introduction.** In Bio-based Plastics for Food Packaging Applications, V. Katiyar (Ed), 2017.

52. GARCIA, V., COLONNA, P., BOUCHET, B., e GALLANT, D. J., **Structural Changes of Cassava Starch Granules after Heating at Intermediate Water Contents**. Starch - Stärke, Volume 49 (n° 5), Páginas 171–179, 1997.
53. GARLOTTA, D., **A literature review of poly(lactic acid)**, Journal of Polymers and the Environment, Páginas 63 – 84, 2002.
54. GAVA, G.P. **Estudo comparativo de diferentes metodologias para avaliação da atividade pozolânica**. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia de Civil, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis.
55. GEVAUDAN, A., CHUZEL, G., DIDIER, S., & ANDRIEU, J., **Physical properties of cassava mash**. International Journal of Food Science & Technology, Volume 24 (n° 6), Páginas 637–645, 2007.
56. GHOSH T. e KATIYAR, V. **Edible Polymer-based Sustainable Food Packaging**. In: Bio-based Plastics for Food Packaging Applications. Applications, V. Katiyar (Ed), Smithers Pira, 2017.
57. GLENN, G. et al., **In Situ Lamination of Starch-based Baked Foam Packaging with Degradable Films**, Packaging Technology and Science, Volume 20, Páginas 77 - 85, 2007.
58. GLENN, G.M, ORTS, W.J, NOBES, G.A.R, **Starch, fiber and CaCO<sub>3</sub> effects on the physical properties of foams made by a baking process**, Industrial Crops and Products, Vol. 14, P. 201-212, 2001.
59. GROOT, W. et al., **Production And Purification Of Lactic Acid And Lactide**, In: POLY(LACTIC ACID): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications, R. AURAS et al (Ed), Wiley Series on Polymer Engineering and Technology, 2010.
60. GUERRERO, J.F.G. e OLIVEIRA, S.F.de. **Composto contendo cinza de casca de arroz e resinas termoplásticas e processo para obtenção de peças com o composto contendo cinza de casca de arroz e resinas termoplásticas**. Depositante: Simoneti Franqueler de Oliveira e José Francisco Gonzales Guerrero. Procurador: Vilage Marcas & Patentes S/C Ltda. BR n° PI 0805017-1 A2. Depósito: 21 de novembro de 2008. Int.Cl. C08J 11/00 (2021.01) BZQB 17/00 (2021.01) B29C 43/24 (2021.01).

61. HANSEN, C. M. **The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient: Their Importance in surface coating formulation.** Copenhagen, Danish Technical Press, 1967.
62. HANSEN, C.M., **Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook**, CRC Press, Inc., Boca Raton FL, 1999.
63. HILDEBRAND J, SCOTT R, **The solubility of nonelectrolytes**, 3<sup>a</sup> Ed., Reinhold, 1950.
64. IBGE — Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento de Sistemático da Produção Agrícola (LSPA): principais resultados - Agosto 2021.** Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9201-levantamento-sistemico-da-producao-gricola.html?=&t=resultados>>. Acesso em 02 de outubro de 2021.
65. IRGA – Instituto Rio Grandense de Arroz. **Mercado Mundial/Nacional: Produção Mundial de Arroz.** Disponível em: < <https://irga.rs.gov.br/mercado-mundial-nacional>>. Acesso em 02 de outubro de 2021.
66. ISLABÃO, G.O., **Uso da cinza da casca de arroz como corretivo e condicionador do solo**, 2013. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de pós-graduação em Agronomia. Área de conhecimento: Solos. Universidade Federal de Pelotas (UFPEL), Pelotas.
67. ISMAIL, H. and ZAABA, N. **The mechanical properties, water resistance and degradation behaviour of silica-filled sago starch/PVA plastic films.** Journal of Elastomers and Plastics. Vol. 46. P. 96-109, 2012.
68. JANG, W.Y., SHIN, B.Y., LEE, T.J., NARAYAN, R., **Thermal Properties and Morphology of Biodegradable PLA/Starch Compatibilized Blends**, J. Ind. Eng. Chem., Volume 13 (n° 3), Páginas 457-464, 2007.
69. JANSSEN, L. e MOSCICKI, L. **Thermoplastic Starch - A Green Material for Various Industries**, 2009.
70. JANTANASAKULWONG, K. et al., **Effect of Dip Coating Polymer Solutions on Properties of Thermoplastic Cassava Starch.** Polymers, Volume 11(n° 11), Página 1746, 2019.
71. JIAN, J., XIANGBIN, Z., XIANBO, H., **An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)–PBAT**, Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, Volume 3,Páginas 19-26, 2020.

72. JIANG, L., WOLCOTT, M. P., & ZHANG, J., **Study of Biodegradable Polylactide/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends**. *Biomacromolecules*, 7(1), 199–207. doi:10.1021/bm050581q, 2006.
73. JOHNSON, R.M.; MWAIKAMBO, L.Y.; YUCKER, N.; **Biopolymers**, *Rapra Review Reports*, Vol. 14, N. 3, 2003.
74. JUN, C.L., **Reactive Blending of Biodegradable Polymers: PLA and Starch**, *Journal of Polymers and the Environment*, Volume 8 (n° 1), 2000.
75. KAISANGRI, N., KERDCHOECHUEN, O., LAOHAKUNJIT, N., **Biodegradable foam tray from cassava starch blended with natural fiber and chitosan**, *Industrial Crops and Products*, Volume 37, Páginas 542-546, 2012.
76. KALE, G., KIJCHAVENGKUL, T., AURAS, R., RUBINO, M., SELKE, S. E., SINGH, S. P. **Compostability of Bioplastic Packaging Materials: An Overview**. *Macromolecular Bioscience*, Volume 7 (3 ed), Páginas 255–277, 2007.
77. KATIYAR, V., **Bio-based Plastics for Food Packaging Application**, Smithers Pira, 2017.
78. KHALIL, R. **Impact of the surface chemistry of rice hull ash on the properties of its composites with polypropylene**. Tese (Doctor of Philosophy). School of Civil and Chemical Engineering Science, Engineering and Technology Portfolio. RMIT University. Melbourne, Australia.
79. KLAPISZEWSKI, Ł., BULA, K., SOBCZAK, M., JESIONOWSKI, T. **Influence of Processing Conditions on the Thermal Stability and Mechanical Properties of PP/Silica-Lignin Composites**. *International Journal of Polymer Science*. Páginas 1-9. doi:10.1155/2016/1627258, 2016.
80. KLIMCHUK, M. R. e KRASOVEC, S. A. **Packaging Design: Successful Product Branding from Concept to Shelf**, John Wiley and Sons, Hoboken, 2012.
81. KUMAR, R. N. et al., **Rice husk ash as filler in unsaturated polyester based sheet moulding compounds (SMC)**, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, P. 659-670, 2004.
82. LAKSHMI, U. R.; SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I. D.; LATAYE, D. H., **Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye**. 90(2), Páginas 710-720, doi:10.1016/j.jenvman.2008.01.002, 2009.

83. LEE, S.T. e RAMESH, N.S., **Polymeric foams: mechanisms and materials**, Polymeric Foams Series, CRC Press, 2004.
84. LI, H e HUNEAULT, M.A. **Comparison of Sorbitol and Glycerol as Plasticizers for Thermoplastic Starch in TPS/PLA Blends**, Journal of Applied Polymer Science, Volume 119(4), Páginas 2439–2448, 2010.
85. LINDNER, M., MEDEIROS, R.M.V., **A produção de arroz ecológico na região metropolitana de Porto Alegre, RS: inclusão sócio econômica e transformações territoriais**. Geosaberes, Volume 6, n. 2, páginas 158 - 167, 2015.
86. LU, D.R., XIAO, C. e XU, S. **Starch-based completely biodegradable polymer materials**. Express Polymer Letters, Vol. 3, Páginas 366-375, 2009.
87. MA, X., YU, J., e WANG, N. **Fly ash-reinforced thermoplastic starch composites**. Carbohydrate Polymers, Volume 67(n °1), Páginas 32–39, 2007.
88. MACGREGOR, E.A. **Biopolymers**. In: Encyclopedia of physical science and technology: Polymers, R.A. Meyers (Ed), 2001.
89. MACHADO, C. M. **Desenvolvimento de espumas à base de amido de mandioca incorporadas com resíduo do processamento de gergelim para utilização como embalagens**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre.
90. MACHADO, C. M., BENELLI, P., e TESSARO, I. C., **Study of interactions between cassava starch and peanut skin on biodegradable foams**. International Journal of Biological Macromolecules, Volume 147, Páginas 1343–1353, 2020.
91. MASUTANI, K. e KIMURA, Y., **PLA Synthesis. From the Monomer to the Polymer**. In Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications, R. Jiménez, M. Peltzer e R. Ruseckaite (EE.), 2015.
92. MENG, L., LIU, H., YU, L., DUAN, Q., CHEN, L., LIU, F., SHAO, Z., SHI, K., LIN, X. **How water acting as both blowing agent and plasticizer affect on starch-based foam**. Industrial Crops and Products, Volume 134, Páginas 43–49, 2019.
93. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, **Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB)**. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/agricultura-amiliar/biodiesel/programa-nacional-de-producao-e-uso-do-biodiesel-pnpb>>. Acessado em 08 de setembro de 2020.

94. MIRANDA, V.A.R., **Blendas de Polietileno e Amido Termoplástico Modificado**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Departamento de Ciência dos Materiais. Universidade Federal de São Carlos(UFSCAR), São Paulo.
95. MOHAMMADI, M., BRUEL, C., HEUZEY, M.-C., & CARREAU, P. J., **CNC dispersion in PLA and PBAT using two solvents: morphological and rheological properties**. Cellulose, Volume 27 (n° 17), Páginas 9877–9892, 2020.
96. MOITY, L., DURAND, M., BENAZZOUZ, A., MOLINIER, V., AUBRY, J.M., In **Silico Search for Alternative Green Solvents**, In: Alternative Solvents for Natural Products Extraction, F. Chemat e M.A. Vian (EE), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.
97. MUSTO, P., MENSITIERI, G., COTUGNO, S., GUERRA, G. e VENDITTO, V., **Probing by Time-Resolved FTIR Spectroscopy Mass Transport, Molecular Interactions, and Conformational Ordering in the System Chloroform-Syndiotactic Polystyrene**, Macromolecules, Volume 35, Páginas 2296-2304, 2002.
98. NITSCHKE, M., e PASTORE, G. M., **Production and properties of a surfactant obtained from Bacillus subtilis grown on cassava wastewater**. Bioresource Technology, Volume 97 (n°2), Páginas 336–341, 2006
99. OBUCHI, S. e OBAWA, S. **Packaging and Other Commercial Applications**. In: Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. R.AURAS, L.-T. LIM, S.E. M. SELKE e H. TSUJI (EE), 2010.
100. OCEAN CONSERVANCY. **2020 Report**. International Coastal Cleanup. 2020.
101. OKADA, M., **Chemical syntheses of biodegradable polymers**. Progress in Polymer Science, 27(1), 87–133. doi:10.1016/s0079-6700(01)00039-9, 2002.
102. OKUNADE, D. e ADEKALU, K. **Physico-chemical analysis of contaminated water resources due to cassava wastewater effluent disposal**. European International Journal of Science and Technology. Volume 2, Páginas 75-84, 2013.
103. OLIVEIRA, E. et al. **Investigation on Mechanical and Morphological Behaviours of Copolyester/Starch Blend Reinforced with Rice Husk Ash**. TMS Annual Meeting. 2014.
104. PAGLIARO, M. e ROSSI, M., **The future of glycerol**, Royal Society of Chemistry, RSC green chemistry, 2010.

105. PALANIVELU, R. et al., **Inexpensive approach for production of high-surface-area silica nanoparticles from rice hulls biomass**, IET nanobiotechnology / IET, Vol. 8, Páginas 290-294, 2014.
106. PEREIRA, C.S.M e RODRIGUES A.E., **Ethyl Lactate Main Properties, Production Processes, and Applications**, In: Alternative Solvents for Natural Products Extraction. F. Chemat e M.A. Vian (EE), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.
107. PFLUCK, Ana Carolina Dolvitsch et al., **Processo de produção de um poli(ácido láctico) de alta massa molecular, e, uso do poli(ácido láctico) de alta massa molecular**. Depositante: Braskem S.A., Ideom Tecnologia LDTA, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. BRPI1106280-0-A2. Data de Depósito: 11 de out. de 2011. Data de Publicação: 20 de ago. de 2013.
108. PHROMSOPHA, T., e BAIMARK, Y. **Study on phase compatibility and water resistance of thermoplastic starch foams coated with flexible poly(L-lactide)-b-polyethylene glycol-b-poly(L-lactide) bioplastics**. Materials Today Communications, Volume 26, Páginas 101844, 2021.
109. PINEDA, T. et al. **Biotransformação da cinza da casca de arroz em nanopartículas de sílica mediante Fusarium oxysporum**. Matéria (Rio J.), Vol. 17, Nº 1, Páginas. 946-954, 2012.
110. PIRINGER, O. et al. **Migration from Food Packaging Containing a Functional Barrier: Mathematical and Experimental Evaluation**. Journal of Agricultural and Food Chemistry. Volume 46. P. 1532-1538. 1998.
111. PLASTIC EUROPE. **Plastics – the Facts 2016: An analysis of European plastics production, demand and waste data**. Bélgica, 2016.
112. POSPIL, J. e NEIPUREK, S. **Additives for plastics and their transformation products**. In: Plastic Food Packaging Materials\_ Barrier Function, Mass Transport, Quality Assurance, Legislation, Otto G. Piringer, A. L. Baner (EE), Wiley-VCH, 2000.
113. RAQUEZ, J. M., NABAR, Y., NARAYAN, R., & DUBOIS, P., **Novel High-Performance Talc/Poly[(butylene adipate)-co-terephthalate] Hybrid Materials**. Macromolecular Materials and Engineering, 293(4), 310–320. doi:10.1002/mame.200700352, 2008.



114. REGUBALAN, B. et al., **Potential Bio-Based Edible Films, Foams and Hydrogels for Food Packaging**. In: Bio-based Materials for Food Packaging - Green and Sustainable Advanced Packaging Materials, S. Ahmed (Ed.), Springer, 2018.
115. REIMER, V., KÜNKEL, A., PHILIPP, S., **Bio – Sense or Nonsense**, Relatório, Kunststoffe International, Páginas 32–36, outubro de 2008.
116. RIBAS, M. M. F., CEREDA, M. P., & VILLAS BÔAS, R. L., **Use of cassava wastewater treated anaerobically with alkaline agents as fertilizer for maize (Zea mays L.)**. Brazilian Archives of Biology and Technology, Volume 53 (n° 1), Páginas 55–62, 2010.
117. RIO GRANDE DO SUL. Lei nº 11.520, de 03 de agosto de 2000. **Código Estadual do Meio Ambiente do Estado do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre, 03 de ago. 2000.
118. ROSENTHAL, S. L. **A review of the mutagenicity of chloroform**. Environmental and Molecular Mutagenesis, 10(2), 211–226, 1987.
119. SALGADO, P.R., SCHMIDT, V.C., ORTIZ, S.E.M., MAURI, A.N., LAURINDO, J.B., **Biodegradable foams based on cassava starch, sunflower proteins and cellulose fibers obtained by a baking process**, Journal of Food Engineering, Vol. 85, 2008.
120. SAMPAIO, A.L.P., **Earthbag Construction System with Cassava Wastewater**, In: Use of Cassava Wastewater and Scheelite Residues in Ceramic Formulations, W. Acchar e V.M. da Silva (EE), Green Energy Technologies, Springer, 2020.
121. SANDRINI, W.C., **Alterações químicas e microbiológicas do solo decorrentes da adição de cinza de casca de arroz**. 2010. Dissertação (Mestre em Ciências) – Programa de pós-graduação em Agronomia. Área de conhecimento: Solos. Universidade Federal de Pelotas (UFPEL), Pelotas.
122. SATO, S., GONDO, D., WADA, T., KANEHASHI, S., & NAGAI, K. **Effects of various liquid organic solvents on solvent-induced crystallization of amorphous poly(lactic acid) film**. Journal of Applied Polymer Science, Volume 129(3), Páginas 1607–1617, 2012.

124. Sauter, J. **Die Grössenbestimmung der in Gemischnebeln von Verbrennungskraftmaschinen vorhandenen Brennstoffteilchen.** German: VDI-Verlag G.M.B.H, 1926.
125. SCHMITZ, T. **Síntese hidrotérmica de zeólitas sem direcionadores orgânicos de estrutura a partir de cinza de casca de arroz sem pré-tratamento.** 2019. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre.
126. SERTURINI, Andrea. **Utilização da cinza da casca de arroz em compostos polipropileno.** Depositante: Radici Plastics Ltda. Procurador: ABM - Assessoria Brasileira De Marcas Ltda. BR nº PI 0810757-2 A2. Depósito: 22 de agosto de 2008. Int Cl. C08L 97/02 (2021.01) C08L 23/12 (2021.01).
127. SHANKS, R. e KONG, I., **Thermoplastic Starch**, Thermoplastic Elastomers, Cap. 6, IntechOpen, DOI: 10.5772/36295, 2012.
128. SHARMA, S.K. et al., **RSC Green Chemistry**, Royal Society of Chemistry 2011.
129. SHIRAI, M. A., GROSSMANN, M. V. E., MALI, S., YAMASHITA, F., GARCIA, P. S., & MÜLLER, C. M. O. **Development of biodegradable flexible films of starch and poly(lactic acid) plasticized with adipate or citrate esters.** Carbohydrate Polymers, Volume 92 (nº 1), Páginas 19–22, 2013.
130. JUNIOR, J.S et al. **Obtaining high purity silica from rice hulls.** Quím. Nova, Vol. 33, Nº 4, Páginas 794-797, 2010.
131. SILVA R., V., MOSIEWICKI, M. A., YOSHIDA, M. I., COELHO DA SILVA, M., STEFANI, P. M., MARCOVICH, N. E., **Polyurethane foams based on modified tung oil and reinforced with rice husk ash II: Mechanical characterization.** Polymer Testing, Volume 32 (nº 4), Páginas 665–672, 2013.
132. Silva, F. A. N. G. **Estudos de Caracterização Tecnológica e Beneficiamento do Caulim da Região Borborema – Seridó.** 2007. Dissertação (Mestrado). Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ.
133. SILVEIRA, M.D.M. **Processos de obtenção de isolantes térmicos e acústicos a partir da cinza da casca de arroz e produto assim obtido.** Depositante: Domani Indústria e Comércio de Insumos Industriais LTDA. Procurador: Alberto Jerônimo Guerra Neto. BR nº PI 9800391 - 7A. Depósito: 25 de março de 1998. Int. Ci. G04B 18/24 (2021.01).

134. SIN, L.T. e TUEEN, B.S., **Polylactic Acid: A Practical Guide for the Processing, Manufacturing, and Applications of PLA**, Plastics Design Library, Polylactic Acid (Segunda Edição), William Andrew Publishing, 2019.
135. SIN, L.T., RAHMAT, A.R., RAHMAN, W.A.W.A., **Polylactic Acid - PLA Biopolymer Technology and Applications**, Plastics Design Library, 2012.
136. SÖDERGARD A. e STOLT, M., **Industrial Production Of High Molecular Weight Poly(Lactic Acid)**, In: POLY(LACTIC ACID): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications, R. AURAS et al (Ed), Wiley Series on Polymer Engineering and Technology, 2010.
137. SOUZA, J.M. de, **Cassava Wastewater: An Introduction, Characterization and Potential**, In: Use of Cassava Wastewater and Scheelite Residues in Ceramic Formulations, W. Acchar e V.M. da Silva (EE), Green Energy Technologies, Springer, 2020.
138. SOUZA, J.M., L.F.L., LUCENA, **Soil-Cement Brick with Cassava Wastewater**, In: Use of Cassava Wastewater and Scheelite Residues in Ceramic Formulations, W. Acchar e V.M. da Silva (EE), Green Energy Technologies, Springer, 2020.
139. SOUZA, M.F. de, MAGALHÃES, W.L.E. e PERSEGIL, M.C., **Silica Derived from Burned Rice Hulls**, Materials Research, Vol. 5, No. 4, Páginas 467-474, 2002.
140. SOYKEABKAEW, N., THANOMSILP, C., SUWANTONG, O., **A review: Starch-based composite foams**, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 78, Páginas: 246-263, 2015.
141. SPADA, J.C., SEIBERT, S.F. & TESSARO, I.C. **Impact of PLA Poly(Lactic Acid) and PBAT Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Coating on the Properties of Composites with High Content of Rice Husk**. J Polym Environ Volume 29, Páginas 1324–1331, 2021.
142. STEPTO, R., **Understanding the Processing of Thermoplastic Starch**. Macromolecular Symposia, Volume 245-246, Páginas 571-577, 2006.
143. SUNDUM, T., SZÉCSÉNYI, K.M., KAEWTATIP, K., **Preparation and characterization of thermoplastic starch composites with fly ash modified by planetary ball milling**, Carbohydrate Polymers, Volume 191, Páginas 198-204, 2018.

144. TEIXEIRA, E.M., CURVELO, A.A.S., CORRÊA, A.C., MARCONCINI, J.M., GLENN, G.M., MATTOSO, L.H.C., **Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid)**, *Industrial Crops and Products*, Volume 37, Issue 1, Pages 61-68, doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.11.036>, 2012.
145. VAN SOEST, J. J. G. e VLIEGENTHART, J. F. G. **Crystallinity in starch plastics: Consequences for material properties**. *Trends in Biotechnology*, v. 15, n. 6, p. 208–213, 1997.
146. VASCONCELOS, Y. **Glicerina, resíduo bem-vindo do biodiesel e as pesquisas em destaque**. *Revista FAPESP*. 2012. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/glicerina-residuo-biodiesel-pesquisas-040712>. Acesso em 13/08/2020.
149. VROMAN, I. e TIGHZERT, L., **Biodegradable Polymers**, *Materials*, Vol. 2, P. 307-344, 2009.
150. WANG, L., SHOGREN, R. L. e CARRIERE, C., **Preparation and Properties of Thermoplastic Starch-Polyester Laminate Sheets by Coextrusion**, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 40 (2), 2000.
151. WHO - World Health Organization, **Chloroform**. Concise International Chemical Assessment Document 58. Geneva, 2004.
152. WINSLOW, S. G., & GERSTNER, H. B., **Health Aspects of Chloroform—A Review**. *Drug and Chemical Toxicology*, Volume 1(3 Ed), Páginas 259–275, 1978.
153. WITT, U., EINIG, T., YAMAMOTO, M., KLEEBERG, I., DECKWER, W.-D., & MÜLLER, R.-J. **Biodegradation of aliphatic–aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates**. *Chemosphere*, Volume 44(2), Páginas 289–299. doi:10.1016/s0045-6535(00)00162-4, 2001.
154. WITT, U., MÜLLER, R.-J., & DECKWER, W.-D. **New biodegradable polyester-copolymers from commodity chemicals with favorable use properties**. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, Volume 3(4), Páginas 215–223. doi:10.1007/bf02068676, 1995.
155. WORK, W. J., HORIE, K., HESS, M. AND STEPTO, R. F. T., **Definition of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric**

**materials (IUPAC Recommendations 2004)",** Pure and Applied Chemistry, Volume 76 (n° 11), Páginas 1985-2007, 2004.

156. WYPYCH, A e WYPYCH, G. **Databook of Green Solvents**, ChemTec Publishing, 2014.

157. XU, Y.X., KIM, K.M., HANNA, M.A., NAG, D., **Chitosan–starch composite film: preparation and characterization**, Industrial Crops and Products, Vol. 21, 2005.

158. XUE-GANG, C., SHUANG-SHUANG, LV, SU-TING, L., PING-PING, Z., AOBO, Z., JIE S., YING Y., **Adsorption of Methylene Blue by Rice Hull Ash**, Separation Science and Technology, 47:1, 147-156, 2012.

159. YOSHIDA, S., OHNISHI, Y. e KITAGISHI, K., **Chemical Forms, Mobility and Deposition of Silicon in Rice Plant**, Soil Science and Plant Nutrition, Vol. 8, Páginas 15-21, 1962.

160. YOUNG, G., **Interaction of water vapor with silica surfaces**. Journal of Colloid Science, Volume 13 (n° 1), Páginas 67–85, 1958.

161. ZEHETMEYER, G. **Desenvolvimento e Caracterização de Embalagens Ativas compostas de PBAT com incorporação de Nisina**. 2016. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Departamento de Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre.

162. ZHANG, C. **Biodegradable Polyesters: Synthesis, Properties, Applications**. In Biodegradable Polyesters, S. Fakirov (Ed.), 2015.

163. ZHAO, P., LIU, W. WU, Q., JIE, R. **Preparation, Mechanical, and Thermal Properties of Biodegradable Polyesters/Poly(Lactic Acid) Blends**. Journal of Nanomaterials. 2010.