



ENG02298 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE ESPUMAS TERMOPLÁSTICAS À BASE DE
AMIDO DE MANDIOCA DOCE E AZEDO**

Fernanda Leal dos Santos
00243795

Orientadora: Prof. Dr. Ruth Marlene
Campomanes Santana

Outubro, 2021

AGRADECIMENTOS

Várias pessoas foram responsáveis para que esse momento pudesse enfim se concretizar. Agradeço principalmente aos meus pais – Gertrudes e Agenor – por todo o apoio e por sempre terem me incentivado a perseguir meus sonhos por meio da educação. A educação é uma ferramenta cujo potencial de transformação perpassa minha família da forma mais intrínseca possível, logo, é uma honra poder carregar esse diploma.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pelo ensino de excelência, público e gratuito – o qual deveria ser um direito de todo cidadão brasileiro. Aos professores da UFRGS, em especial à minha orientadora, Ruth Santana, por todo aprendizado e oportunidades proporcionados, além da sugestão de tema deste trabalho.

Aos colegas do grupo PET, que se tornaram amigos: os momentos que dividimos juntos foram essenciais para minha formação e tenho muito orgulho de tudo que construímos.

Ao Felipe Tomazoni, por todo apoio ao longo da graduação. Sem a sua companhia esse período de UFRGS teria sido, no mínimo, mais sem-graça.

Aos colegas do Lapol, em especial à Camila Figueiró e Ludmila Leite, pela ajuda na confecção das amostras e ensaios.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a minha trajetória na Engenharia de Materiais, meu mais sincero agradecimento.

Se a educação sozinha não transforma a sociedade, sem ela tampouco a sociedade muda.

Paulo Freire

RESUMO

O elevado crescimento que a indústria brasileira de embalagens apresentou nos últimos anos tem despertado cada vez mais atenção científica a este setor – seja devido à sua importância econômica ou devido a questões tangentes ao meio-ambiente e reciclagem. Alguns dos materiais mais utilizados por este ramo industrial não possuem vantagens econômicas ao serem reciclados, o que provocou a busca por alternativas *eco-friendly* ao uso desse tipo de embalagem. Uma opção sustentável é o uso de embalagens à base de biopolímeros naturais como o amido, por exemplo. Também é possível adicionar agentes que alteram as propriedades mecânicas e físicas do material, como a sílica. Este trabalho buscou avaliar a influência do teor de sílica em espumas à base de amido de mandioca doce e azedo, visando potencial aplicação como embalagens expandidas, uma alternativa de substituição às espumas de isopor. Foram avaliadas espumas à base de amido de mandioca doce e azedo, variando-se o teor de sílica entre 0%, 0,5%, 1% e 2%, em massa. Como plastificante utilizou-se água e glicerol. Os materiais foram incorporados em uma câmara de mistura interna por 4 minutos a 90 °C e após, expandidos em prensa hidráulica com aquecimento de 180 °C durante 30 minutos. As espumas obtidas foram analisadas e caracterizadas com ensaios físicos, mecânicos e morfológicos, a fim de determinar qual o teor de sílica com melhor comportamento para aplicação como embalagem expandida. Os resultados das análises indicaram que, para as espumas baseadas em polvilho doce, a que apresentou melhor desempenho foi aquela contendo 0,5% de sílica. Essa amostra teve o maior ângulo de contato (76,82°) e foi a que menos absorveu umidade entre as amostras analisadas de polvilho doce. Também foi a amostra que apresentou maior resistência ao impacto (595 J/m²). Já para as espumas à base de polvilho de mandioca azedo, os resultados das análises mostraram que a composição com melhor comportamento foi a que continha 2% de sílica em massa. A amostra de polvilho doce com 2% de sílica teve a maior resistência ao impacto (423 J/m²), foi a que menos absorveu umidade e teve maior ângulo de contato (73,79°). Sendo assim, as espumas com melhores resultados para eventual aplicação como material substituto ao isopor foram as de polvilho doce contendo 0,5% de sílica e polvilho azedo contendo 2% de sílica.

Palavras-chave: espuma; amido termoplástico; polvilho doce; polvilho azedo; sílica.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Comparação entre o valor total de produção agrícola e a quantidade de produção agrícola brasileira em 2019, em percentagem. Selecionou-se as 7 culturas mais lucrativas.....	12
Figura 2: Relação de setores industriais consumidores de plástico no Brasil em 2017 por ciclo de vida do produto..	16
Figura 3: Resinas poliméricas mais consumidas no Brasil em 2019.....	17
Figura 4: Produção de poliestireno a partir de estireno.....	18
Figura 5: Arranjos táticos do poliestireno. a) Arranjo atático (aleatório). b) Arranjo sindiotático (alternado). c) Arranjo isotático	18
Figura 6: Estrutura do copolímero HIPS.....	19
Figura 7: Estrutura química das moléculas de amilose (a) e amilopectina (b).	22
Figura 8: Obtenção de espuma de amido a partir de termoprensagem. (a) molde aberto e (b) molde fechado.	25
Figura 9: Fluxograma das etapas de desenvolvimento do trabalho.	27
Figura 10: Misturador haake do Laboratório de Materiais Poliméricos.....	28
Figura 11: (a) Prensa hidráulica utilizada. (b) Molde de bandejas.....	30
Figura 12: Corpos de prova para o ensaio de densidade. (a) Polvilho doce (b) Polvilho azedo.	31
Figura 13: Representação do sistema de medição de absorção de umidade	31
Figura 14: Sistema com seringa + microscópio digital para aferição do ângulo de contato.	32
Figura 15: (a) Equipamento Impactor II. (b) Corpo de prova inserido no equipamento.	33
Figura 16: Aspecto de algumas misturas antes de alimentarem a câmara de mistura. (a) Bco PD (b) PD 0,5%. (c) PD 1%	34
Figura 17: Curva de torque X tempo para as amostras de polvilho doce.....	35
Figura 18: Curva de torque x tempo para as amostras de polvilho azedo	36
Figura 19: Misturas após processamento na Haake. (a) Bco PD. (b) Bco PA.	37
Figura 20: Densidade aparente em função do teor de sílica, para PD e PA.	38
Figura 21: Ângulo de contato para PD e PA.....	39
Figura 22: Ângulos de contato para as amostras de polvilho doce.	40
Figura 23: Ângulos de contato para as amostras de polvilho azedo.	41

Figura 24: Curvas de absorção de umidade obtidas	42
Figura 25: Resistência ao impacto média para polvilho doce e azedo em função do teor de sílica	43
Figura 26: (a) Região mais irregular da amostra PA 0,5% Si, contendo bolhas. (b) porção mais cristalina e uniforme da mesma amostra. Microscópio óptico. Aumento de 5x.	44
Figura 27: (a) Região “sanduíche” em vermelho na amostra de Polvilho Doce 0,5% Si. (b) Região “sanduíche” em vermelho na amostra de Polvilho Azedo 0,5% Si.	44
Figura 28: (a) Amostra Bco PD. (b) PD 0,5%. (c) PD 1%. (d) PD 2%. Imagens obtidas com câmera fotográfica simples e auxílio de lente de aumento macro.	45
Figura 29: (a) Amostra Bco PA. (b) PA 0,5%. (c) PA 1%. (d) PA 2%. Imagens obtidas com câmera fotográfica simples e auxílio de lente de aumento macro.	46
Figura 30: Amostras de polvilho doce 0,5% Si e PA 2% Si logo após retiradas do molde.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre propriedades e taticidade do poliestireno.....	20
Tabela 2: Características de amidos de diferentes fontes botânicas	23
Tabela 3: Parâmetros do processo utilizados no misturador haake.....	28
Tabela 4: Composição das amostras.....	29

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química
ABRE – Associação Brasileira de Embalagem
ASTM – *American Society for Testing and Materials*
BCO – Branco
EPS – Poliestireno expandido (*expanded polystyrene*)
HIPS – Poliestireno de alto impacto (*high impact polystyrene*)
iPS – Poliestireno isotático
NaCl – Cloreto de sódio
OH – Hidroxila
PA – Polvilho azedo
PD – Polvilho doce
PE – Polietileno
PP - Polipropileno
PS – Poliestireno
PVC – Poli(cloreto de vinila)
Si – Sílica
sPS – Poliestireno sindiotático
Tg – Temperatura de transição vítrea
Tm – Temperatura de fusão
TPS – Amido termoplástico (*thermoplastic starch*)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 POLÍMEROS E EMBALAGENS	15
3.2 POLIESTIRENO	17
3.2.1 Poliestireno Cristal	18
3.2.2 Poliestireno de Alto Impacto (HIPS)	19
3.2.3 Poliestireno Sindiotático (sPS)	19
3.2.4 Poliestireno Isotático (iPS)	20
3.2.5 Poliestireno Expandido (EPS)	20
3.3 AMIDO.....	21
3.3.1 Amido de mandioca	23
3.3.1.1 Polvilho doce e azedo	24
3.4 ESPUMAS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS)	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS	28
4.2 EXPANSÃO DAS AMOSTRAS DE ESPUMA	29
4.3 ENSAIOS FÍSICOS	30
4.3.1 Densidade aparente	30
4.3.2 Absorção de umidade	31
4.3.3 Ângulo de contato	32
4.4 ENSAIOS MECÂNICOS.....	32
4.4.1 Impacto IZOD	32
4.5 MORFOLOGIA	33

4.5.1 Microscopia óptica	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 PROPRIEDADES REOLÓGICAS	34
5.2 PROPRIEDADES FÍSICAS	37
5.2.1 Densidade aparente	37
5.2.2 Ângulo de contato	38
5.2.3 Absorção de umidade	41
5.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	42
5.3.1 Resistência ao impacto IZOD	42
5.4 PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS.....	43
6 CONCLUSÕES	48
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	50
REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

De acordo com a pesquisa anual da Associação Brasileira de Embalagem, as indústrias desse setor faturaram cerca de 75,9 bilhões de reais em vendas no ano de 2019, com previsão de 92,9 bilhões para o ano de 2020. Estima-se também que, destes 92,9 bi, aproximadamente 39,6% correspondam à produção de embalagens a partir de materiais poliméricos (ABRE, 2020).

Dentre os principais clientes das indústrias desse setor, destaca-se o ramo alimentício. O desenvolvimento de embalagens adequadas para alimentos é um estudo que considera, além de propriedades físicas e químicas dos materiais, sua performance (PIERGIOVANNI, LIMBO, 2016). O desempenho da embalagem, por sua vez, é garantido ao fazer a seleção do material mais adequado a sua aplicação. Em geral, são materiais que devem manter a integridade do alimento, protegendo-o e permitindo seu transporte adequado, além de conservar a qualidade e segurança do produto (JORGE, 2013).

Um importante material que corresponde a tais requisitos para embalagem é o poliestireno expandido (EPS). Também conhecido por seu nome comercial Isopor, o EPS é muito utilizado no Brasil, tendo alcançado o patamar de 68,8 mil toneladas produzidas em 2019 (ABIQUIM, 2020). Constituído por aproximadamente 95% de ar, o EPS tem baixíssima densidade, boas propriedades mecânicas e alta reciclabilidade – entretanto, devido ao seu elevado volume e baixo peso, sua reciclagem acaba não sendo vantajosa economicamente na maioria dos casos (SOUSA, ALVES, RODRIGUES, 2019).

Nesse sentido, cada vez mais tem se estudado a viabilidade de materiais alternativos ao EPS, seja na indústria de engenharia civil (ABDEL-HAKIN *et al*, 2021), bioquímica (YANG, *et al*, 2021) ou também de embalagens (CHAIREH, NGASATTOOL, KAEWTATIP, 2020). Uma alternativa sustentável ao isopor empregado na indústria de embalagens, por exemplo, é a utilização de recipientes feitos à base de biopolímeros, como o amido.

Composto majoritariamente por amilose e amilopectina, o amido é um homopolissacarídeo encontrado em diversas espécies de cereais, tubérculos, leguminosas e frutas (DENARDIN, SILVA, 2009). A amilose é uma molécula polimérica de cadeias essencialmente lineares e interfere na densidade e empacotamento do amido, enquanto que a amilopectina é ramificada e tem alta massa

molecular, conferindo estrutura e cristalinidade ao biopolímero. Uma fonte muito comum de amido é a mandioca.

O cultivo da mandioca representa uma grande porção da produção agrícola do país. Em 2019, por exemplo, foi o quarto alimento mais produzido no Brasil em toneladas (aproximadamente 1,7% da produção total ou 17,4 milhões de toneladas), atrás apenas da cana-de-açúcar, soja e milho, como mostrado na Figura 1 (IBGE, 2020). Essa fração representou um valor de produção de cerca de 2,91% ou 8,8 bilhões de reais, a quinta cultura mais lucrativa do país.

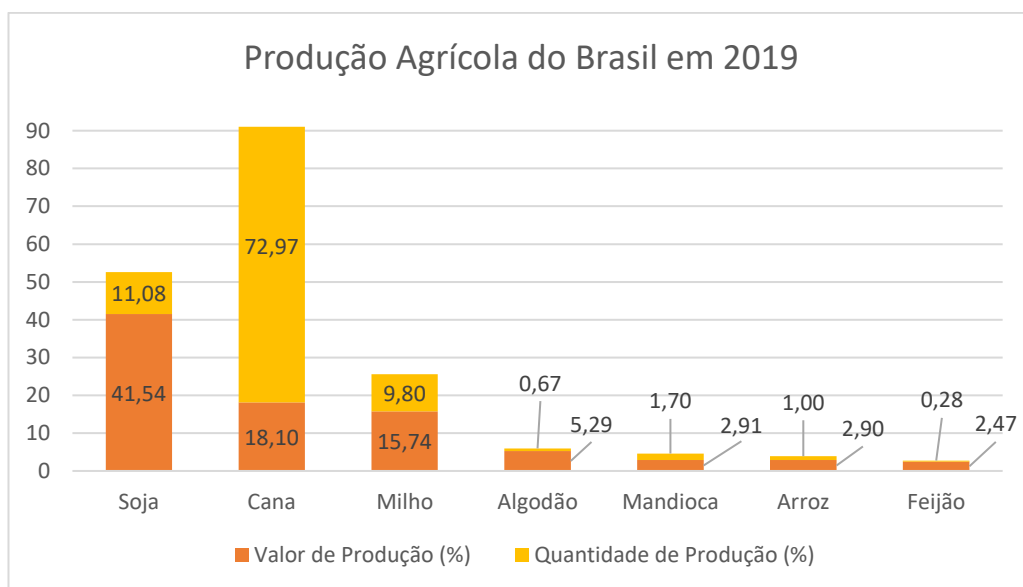


Figura 1: Comparação entre o valor total de produção agrícola e a quantidade de produção agrícola brasileira em 2019, em porcentagem. Selecionou-se as 7 culturas mais lucrativas. Adaptado de (IBGE, 2020).

A partir do processamento da mandioca, é possível obter certos alimentos derivados, como as farinhas de polvilho doce e azedo, ricas em amido. Tal amido proveniente das farinhas de polvilho, ao ser processado em determinada temperatura e pressão, é gelatinizado, expandido e, após secagem, adquire características muito similares ao poliestireno expandido (BERGEL, 2017). Entretanto, devido à elevada hidrofiliabilidade das misturas de amido e plastificantes, suas propriedades mecânicas acabam sendo prejudicadas. Por conta disso, estudos quantificando os efeitos da adição de diversas cargas (como casca de ovo, por exemplo) a misturas de amido e plastificantes vêm sendo realizados nos últimos anos (KAEWTATIP; CHIARATHANAKRIT; RIYAJAN, 2018). Para melhorar a hidrofobicidade, a adição de sílica se mostra muito positiva (FIGUEIRÓ, 2021).

Sendo assim, este trabalho propõe analisar a influência de diferentes teores de sílica em espumas à base de polvilho de mandioca – tanto doce como o azedo. Utilizando o misturador Haake e glicerol como plastificante, serão confeccionadas bandejas, tais quais as de EPS utilizadas pela indústria de embalagens. Para quantificar a influência da adição de sílica nas espumas de polvilho doce e azedo serão realizados ensaios de ângulo de contato, absorção de umidade e densidade das amostras, além de ensaios para avaliar propriedades mecânicas e análises morfológicas dos materiais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência de diferentes teores de sílica nas propriedades de espumas termoplásticas à base de amido de mandioca doce e azedo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (i) Identificar as diferenças entre espumas obtidas a partir de amido de mandioca doce e azedo;
- (ii) Avaliar alterações na microestrutura e propriedades mecânicas das espumas, decorrentes da adição de sílica;
- (iii) Avaliar o efeito da concentração de sílica nas misturas;
- (iv) Comparar os resultados obtidos com a literatura publicada.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS E EMBALAGENS

Polímeros são, por definição, macromoléculas que se caracterizam por seu tamanho, estrutura química e interações inter e intramoleculares (MANO, MENDES, 1999). Essas moléculas são formadas a partir da ligação covalente das partículas denominadas monômeros, isto é, a micromolécula que corresponde à unidade de repetição de um polímero. Podem ser naturais, como a celulose, seda, queratina; ou sintéticos, como o PVC (poli(cloreto de vinila)), PP (polipropileno), PE (polietileno), PS (poliestireno), dentre outros.

Embora sólidos à temperatura ambiente, alguns polímeros, quando expostos a temperaturas maiores que sua T de transição vítrea (Tg), tornam-se fluidos, permitindo a conformação em diversas novas formas (SPINACÉ, DE PAOLI, 2005). Por conta disso, são caracterizados como termoplásticos. De forma análoga, os polímeros termofixos ou termorrígidos são aqueles que, em altas temperaturas, sofrem degradação – não amolecem.

A possibilidade de fundição e reprocessamento dos plásticos fez com que novas tecnologias de processamento e fabricação de polímeros passassem a ser estudadas e aperfeiçoadas de forma exponencial a partir da segunda metade do século XX (BRINSON, BRINSON, 2008) – contribuindo para que o uso desses materiais fosse cada vez mais difundido. Além disso, polímeros aceitam muito bem aditivos que incrementam ainda mais suas propriedades mecânicas e químicas, aumentando o *range* de aplicações desses materiais (CANEVAROLO JR, 2002).

A ampla variedade de polímeros existentes no mercado somada à possibilidade de uso de aditivos faz com que se observe o uso de polímeros nos mais variados setores industriais – da construção civil à indústria farmacêutica – vide Figura 2:

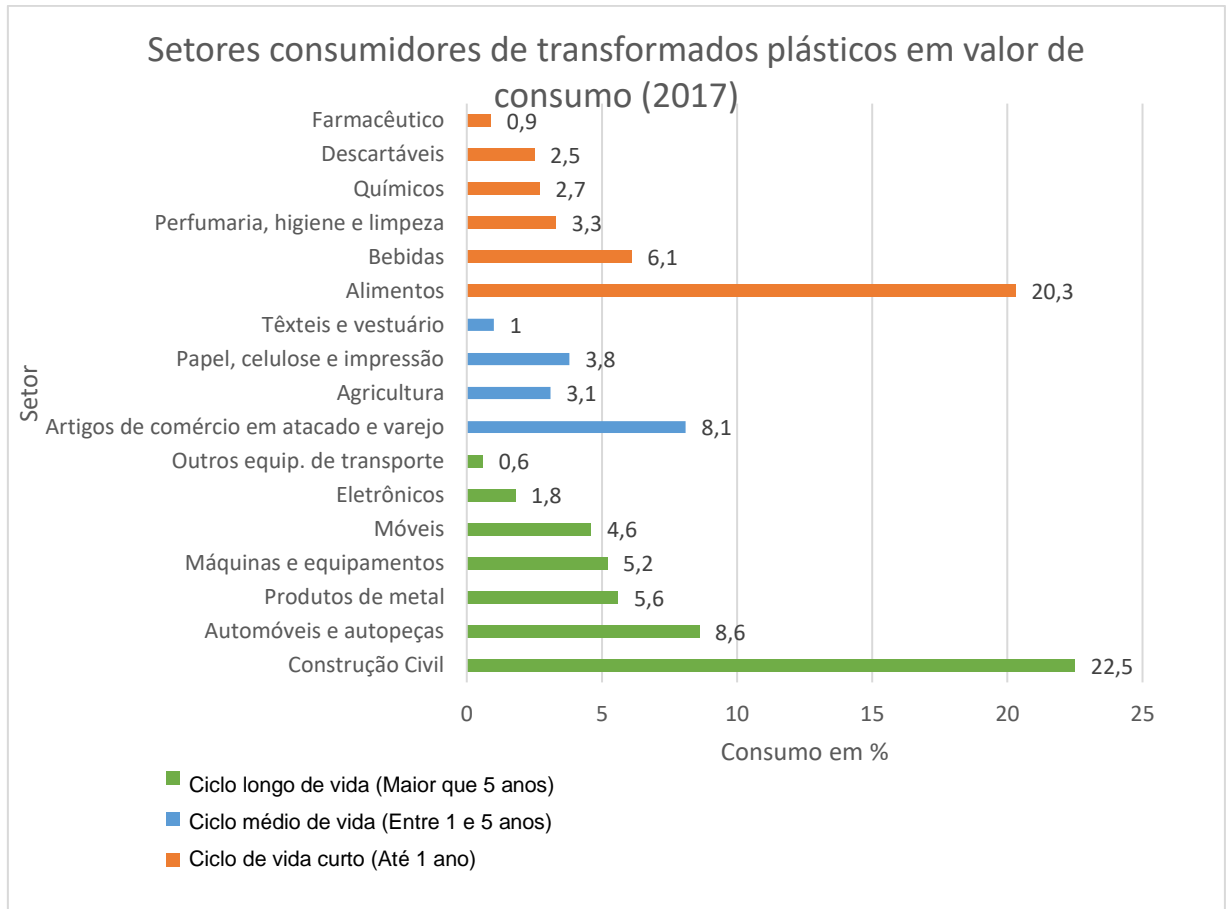


Figura 2: Relação de setores industriais consumidores de plástico no Brasil em 2017. Dividido por ciclo de vida do produto. Adaptado de (ABIPLAST, 2019).

Conforme a Figura 2, dentre os polímeros de ciclo de vida curto (menor que 1 ano), destaca-se o uso de plásticos para embalagens de alimentos, correspondendo a 20,3% do consumo no ano de 2017. Esse grande percentual pode ser atribuído à capacidade que os polímeros têm de atender às principais exigências de uma embalagem para alimento: barreira física entre o alimento e o meio exterior; conservação do produto; garantia da qualidade e biossegurança. Além disso, as embalagens possuem a função de proteger o alimento; conservá-lo (controlando fatores como umidade, temperatura e oxigênio); conter informações a respeito do produto; e também, devem ser funcionais – isto é, conter aberturas intuitivas, tampas dosadoras, dentre outras características de design e ergonomia (JORGE, 2013).

Um dos plásticos mais importantes na indústria de embalagens para alimentos é o poliestireno, também conhecido por seu nome comercial Isopor.

3.2 POLIESTIRENO

O poliestireno (PS) foi um dos primeiros termoplásticos a ser utilizado em escala industrial no mundo. Sua produção comercial teve início em 1938, nos EUA, pela Dow Chemical Industry (MONTENEGRO, SERFATY, 2002). Devido ao seu baixo custo de produção, facilidade de processamento e boas propriedades mecânicas, continua sendo largamente produzido até os dias de hoje (CANEVAROLO JR, 2002), conforme dados da Figura 3:

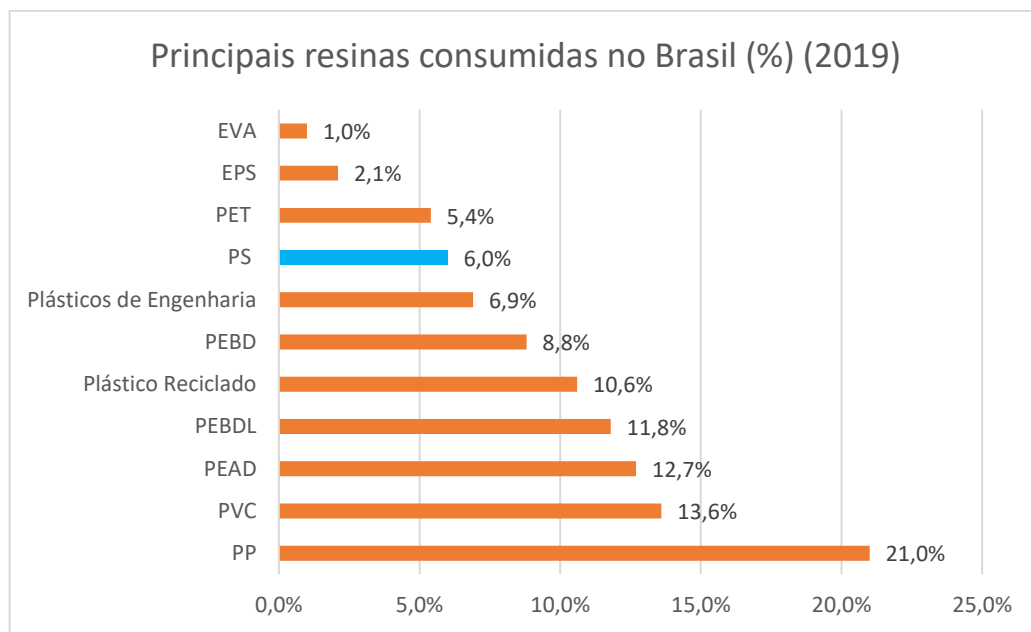


Figura 3: Resinas poliméricas mais consumidas no Brasil em 2019. Adaptado de (ABIPLAST, 2019).

A obtenção do poliestireno se dá através do monômero estireno (vinil benzeno), hidrocarboneto obtido industrialmente a partir de reações do benzeno com etileno. A reação de polimerização do PS (Figura 3) ocorre a partir da quebra da ligação π (denotada em vermelho na Figura 3) do monômero, resultando em duas ligações simples – de modo que a sucessiva adição de monômeros resulta na macromolécula do poliestireno. O valor de n representa o número de unidades repetitivas – PS de graus comerciais geralmente apresentam n maior ou igual a 1000 (BORRELLY, 2002).

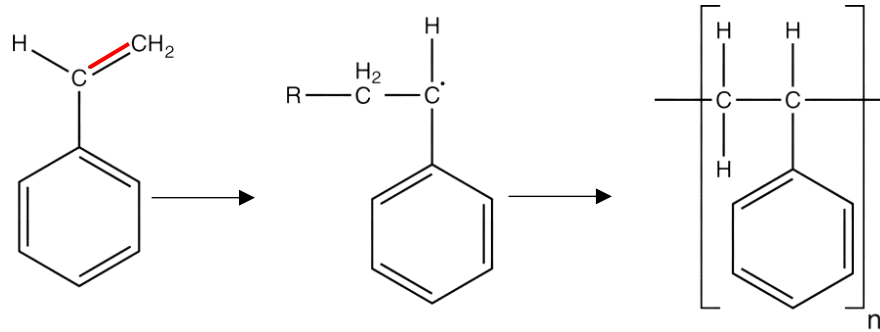


Figura 4: Produção de poliestireno a partir de estireno.

Devido a suas propriedades particulares, o PS pode ser comercializado em diversas formas:

3.2.1 Poliestireno Cristal

Também chamado de Standard, é a forma atática do poliestireno. Isto é, após a polimerização, os grupos laterais vinila ficam ordenados de forma aleatória, conforme Figura 5 a). A ataticidade faz com que o PS Cristal seja amorfo. Outras características incluem a alta transparência, baixo custo de processamento, alto brilho e fragilidade. Exemplos de aplicações são: copos descartáveis, embalagens de CD, embalagens para a indústria alimentícia (MONTENEGRO, SERFATY, 2002).

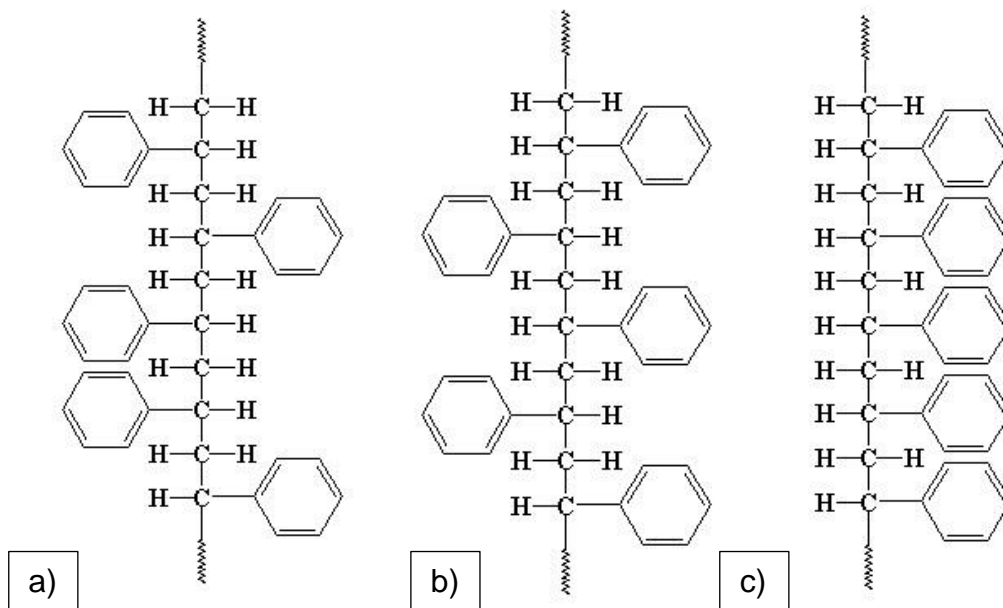


Figura 5: Arranjos táticos do poliestireno. a) Arranjo atático (aleatório). b) Arranjo sindiotático (alternado). c) Arranjo isotático

3.2.2 Poliestireno de Alto Impacto (HIPS)

O poliestireno de alto impacto (*high impact polystyrene* – HIPS) consiste na modificação do PS com a adição de moléculas de elastômero de polibutadieno. Essa segunda fase borrachosa, dispersa na matriz polimérica contínua de PS faz com que a resistência ao impacto seja aumentada, bem como a tenacidade do polímero (GRASSI, FORTE, DAL PIZZOL, 2001). A estrutura do copolímero polibutadieno-poliestireno é mostrada na Figura 6. Exemplos de aplicações são: peças automotivas, peças de aparelhos eletrônicos, embalagens que exigem proteção contra choque (ROVERE *et al*, 2008).

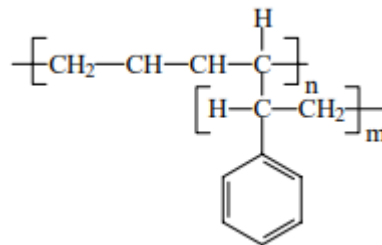


Figura 6: Estrutura do copolímero polibutadieno- poliestireno, isto é, poliestireno de alto impacto (HIPS). N representa o número de repetições da molécula de butadieno e m, as repetições do monômero estireno. Fonte: adaptado de (GRASSI, FORTE, DAL PIZZOL, 2001)

3.2.3 Poliestireno Sindiotático (sPS)

Descoberto por Ishihara na década de 1980, a partir da síntese de poliestireno com auxílio de catalisadores metalocenos, o poliestireno sindiotático (estrutura representada acima, na Figura 5 b) ainda não é largamente utilizado na indústria, devido à temperatura de obtenção ser superior a 290 °C. Suas características são: maior índice de cristalinidade em comparação com o PS cristal, e temperatura de fusão de 225 °C, além de alta fragilidade e baixa adesão a outros materiais, devido à ausência de grupos polares em sua estrutura. Como forma de contornar essas características, o sPS tem sido objeto de estudo em aplicações com copolímeros de PS isotático e atático (LAUR, KIRILLOV, CARPENTIER, 2017).

3.2.4 Poliestireno Isotático (iPS)

Produzido após a descoberta de catalisadores do tipo Ziegler-Natta, o poliestireno isotático (iPS) (estrutura representada na Figura 5 c) tem ponto de fusão de 240 °C e é semi-cristalino. Entretanto, sua baixa taxa de cristalização (Tabela 1) faz com que sua moldagem seja mais custosa e não possua aplicações industriais (KUHN, 2006).

Tabela 1: Comparação entre propriedades e taticidade do poliestireno. Adaptado de (KUHN, 2006)

	PS atático	PS isotático	PS sindiotático
Velocidade de Cristalização	Ausente	Baixa	Alta
Tg (°C)	100	99	100
Tm (°C)	Ausente	240	270

3.2.5 Poliestireno Expandido (EPS)

A expansão da resina de poliestireno standard, por meio da adição de um agente expensor (butano ou pentano, comumente) resulta no poliestireno expandido (*expanded polystyrene* – EPS), que contém cerca de 95% de ar (em massa). Essa reação se dá em temperatura de 120 a 150 °C e pressão que varia de 6 a 10 bar (COSTA, 2006). Também conhecido pelo nome comercial Isopor, o EPS é muito utilizado na construção civil por sua capacidade de proteção térmica e acústica, porém, seu uso é mais expressivo na indústria de embalagens. Em 2013, por exemplo, o setor de embalagens foi responsável por 47,9% do consumo de todo EPS no mundo (MARTEN, HICKS, 2018).

Embora seja 100% reciclável devido ao seu caráter termoplástico, o EPS possui baixíssimo peso e, muitas vezes, não oferece vantagem econômica para empresas que recolhem e fazem a reciclagem do material. Em 2012, no Brasil, apenas 34,5% do EPS produzido foi reciclado – um número baixo em comparação com a reciclagem do alumínio (97%), por exemplo (PLASTIVIDA, 2013).

A indústria de EPS no Brasil, por outro lado, atingiu o valor de 68,8 mil toneladas produzidas em 2019 (ABIQUIM, 2020). A alta produção aliada ao elevado uso e baixa taxa de reciclagem fazem com que o EPS represente um grande risco ao meio ambiente. O poliestireno não é biodegradável e, por conta disso e também do seu

descarte irregular, pode ser acumulado nos microorganismos na forma de nanopartículas plásticas – causando toxicidade e efeitos adversos (KIK, BUKOWSKA, SICINSKA, 2020).

Cada vez mais, tem-se buscado alternativas *eco-friendly* ao uso do EPS, e embalagens biodegradáveis estão dentre as mais viáveis. Materiais à base de amido, por exemplo, constituem uma opção simples e economicamente vantajosa ao uso de embalagens de uso único feitas de EPS (BERGEL, 2017).

3.3 AMIDO

O amido é uma molécula granular produzida por plantas para armazenamento de energia. Localiza-se nas células vegetais e é encontrado nas sementes, raízes, folhas e caules das plantas (BeMILLER; WHISTLER, 2009). É utilizado na indústria alimentícia para fabricação de pães, queijos e biscoitos; e também na indústria cosmética, têxtil, farmacêutica, como adesivo, reforço, dentre outros (BARBOSA; ANDRADE; PEREIRA, 2020). Algumas plantas fonte de amido são: milho, mandioca, arroz e batata.

Os grânulos de amido são semicristalinos e compostos por duas macromoléculas polissacarídicas: amilose e amilopectina (CORRADINI, *et al.*, 2005). Ambas são formadas por moléculas de α -1,4-D-glicose, porém, a amilose apresenta-se em cadeias lineares helicoidais e a amilopectina, em cadeias ramificadas, conforme estruturas mostradas a seguir na Figura 7. Devido à sua conformação em hélice, a amilose dificulta o empacotamento das cadeias, gerando regiões amorfas e fazendo com que o grau de cristalinidade de um amido seja mais dependente do teor de amilopectina (BERGEL, 2017). Além disso, a amilopectina por si só é suficiente para a formação do grânulo de amido (como é notado em variantes que são desprovidas da amilose), o que a consolida como a fração mais importante da molécula (DENARDIN; SILVA, 2009).

Sendo assim, a partir da dualidade entre seus principais constituintes, o amido é classificado como um polímero natural semicristalino, cujo grau de cristalinidade varia entre 20% a 45%, dependendo de seu teor de amilose e amilopectina (BeMILLER; WHISTLER, 2009).

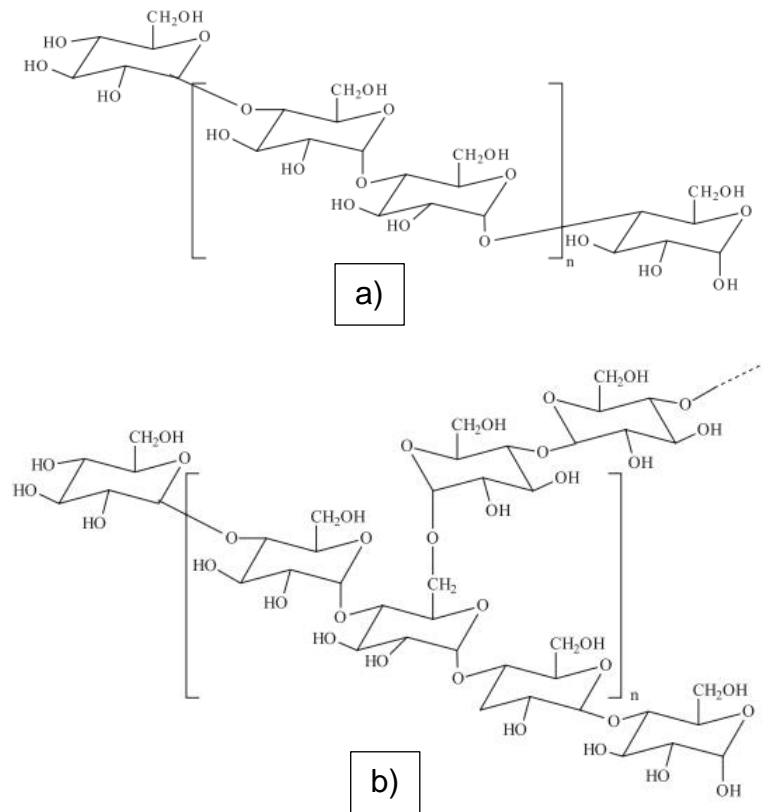
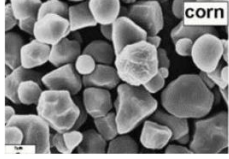
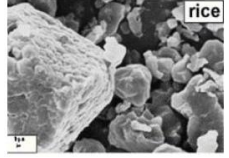
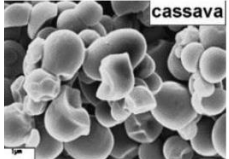
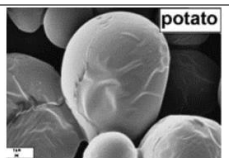


Figura 7: Estrutura química das moléculas de amilose (a) e amilopectina (b). Fonte: (CORRADINI, *et al.*, 2005)

Além da amilose e amilopectina, amidos também contém lipídios, que interferem nas propriedades reológicas de misturas de água e amido, alterando sua densidade, viscosidade e estabilidade. A fonte botânica do amido, por sua vez, é o que dita seus teores de amilopectina, amilose e lipídios, bem como seu formato dos grânulos e outras propriedades, conforme demonstrado na Tabela 2. É possível notar que amidos à base de mandioca possuem o maior teor de amilopectina, portanto são, em tese, os mais cristalizados.

Outra característica importante de amidos é a alta afinidade com a água, muito devido à grande quantidade de grupos hidroxilas em suas moléculas constituintes (vide Figura 7). Sua insolubilidade em água à temperatura ambiente ocorre devido às fortes ligações de hidrogênio que mantêm a coesão da molécula. Porém, ao aquecer a mistura, a água é incorporada na estrutura do amido, enquanto que os componentes de maior solubilidade são dissociados e migram para fora do grânulo, formando uma nova fase denominada de gel. A este processo se dá o nome de gelatinização (CORRADINI, *et al.*; 2005).

Tabela 2: Características de amidos de diferentes fontes botânicas

Fonte botânica	Forma do Grânulo	Diâmetro (µm)	Amilose (%)	Amilopectina (%)	Lipídios (mg/100g de amido seco)	Temperatura aproximada de gelificação (°C)
Milho		5–26	28	72	796	75–80
Arroz		3–8	30	70	760	65–74
Mandioca		5–30	18	82	188	65–70
Batata		15–100	18	77	107	60–65

Fonte: Adaptado de (BERGEL, 2017).

3.3.1 Amido de mandioca

A mandioca (*Manihot esculenta* L. Crantz) é uma raiz originária da região sul da Amazônia e sua cultura representa uma significativa porção da produção agrícola brasileira. Devido à tolerância a condições adversas de clima, é produzida em grande parte do país, e é um alimento básico para a população brasileira (GABRIEL, 2013). A raiz da planta é rica em amido – também chamado de fécula – e sua importância vai além da econômica, cumprindo também papel social e de geração de emprego (SOUZA, et al., 2006). No Brasil, o cultivo da mandioca é associado historicamente a grupos camponeses, de pequena propriedade e baixo nível tecnológico (LOBO; JÚNIOR; NUNES, 2018).

O processo de obtenção do amido de mandioca a partir da raiz da planta pode ser industrial ou artesanal. Industrialmente, é feita a lavagem da raiz; corte em porções menores (ralação); lavagem; filtragem para separação das fibras da fécula; decantação do amido; secagem e armazenamento (BeMILLER; WHISTLER, 2009). O

amido obtido pode ser não-fermentado (polvilho doce) ou então passar por fermentação (polvilho azedo).

3.3.1.1 Polvilho doce e azedo

O polvilho doce é obtido a partir da secagem ao sol da fécula de mandioca, sendo tolerada acidez máxima de 1%. O polvilho azedo, por sua vez, pode ser obtido a partir do polvilho doce. Após a separação entre as fibras da mandioca e a água rica em amido, dispõe-se o amido em tanques abertos de fermentação. O período em que o amido fica nos tanques pode variar entre 20 a 70 dias, até que atinja acidez de aproximadamente 5% (GOULART, 2017). Após a fermentação, também é secado ao sol, como o polvilho doce.

Esse processo faz com que o polvilho azedo apresente diferenças não apenas de odor e acidez, mas também de tamanho de grão, temperatura de gelatinização, capacidade de absorção de água, dentre outros (BARBOSA, ANDRADE, PEREIRA, 2020). Segundo Gomes, et. al. (2004), o polvilho azedo também é mais cristalino do que o doce, devido à hidrólise do processo de fermentação ocorrer preferencialmente nas regiões amorfas do amido. Os polvilhos doce e azedo também diferem no conteúdo de carbonilas e carboxilas, o que expressa a oxidação do amido – o polvilho azedo, devido à fermentação, possui maior teor de carbonilas (DIAS, *et al*, 2007). Por conta disso, diz-se que o polvilho azedo é um tipo de amido modificado quimicamente.

Os amidos de mandioca são considerados de alta expansão, dado que sofrem inchamento quando processados em alta temperatura na presença de água, o que torna-os importantes como matéria-prima para desenvolvimento de espumas (MACHADO, 2020).

3.4 ESPUMAS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS)

Conforme citado anteriormente, ao serem misturados com água e expostos à alta temperatura, amidos passam a conformar-se no estado de gel. Entretanto, alguns amidos podem sofrer degradação antes de atingir a temperatura de gelificação. Para contornar isso, é possível adicionar agentes plastificantes (glicerol, sorbitol, dentre outros) à mistura, que provocam a desestruturação do amido evitando sua degradação prematura.

A gelatinização das misturas de amido + água + plastificante permite a manipulação por meios já conhecidos de processamento de polímeros, como extrusão, injeção, prensagem. O material plastificado obtido por estes processos é denominado de amido termoplástico ou TPS (*thermoplastic starch*) (BERGEL, 2017; BeMILLER; WHISTLER, 2009). Suas características permitem o processamento em filmes, espumas ou até estruturas mais rígidas como copos ou bandejas – e, por serem materiais naturais e, portanto, biodegradáveis, têm grande apelo ambiental, apresentando-se como possíveis substitutos de filmes e embalagens de uso único de polímeros não biodegradáveis, como polietileno ou poliestireno, por exemplo (CURVELO, CARVALHO, AGNELLI, 2001).

O processo de obtenção de espumas de amido termoplástico consiste na mistura do amido com agentes nucleantes e agentes formadores de espuma (*foaming agents*) (água, álcool, dióxido de carbono, dentre outros). Após a mistura e agitação, é possível realizar a expansão da mistura via compressão ou extrusão, em alta temperatura. A rápida evaporação da água causa a expansão da massa, que preenche o molde. A massa permanece na mistura por um certo tempo (tempo de cozimento) para que a secagem finalize e a estrutura da espuma não colapse (MACHADO, 2020).

Na figura 8, é mostrado um esquema do processo de termoprensagem. Tanto a parte superior quanto a inferior do molde são aquecidas e a suspensão de amido, ao ser prensada, expande-se perdendo a água na forma de vapor.

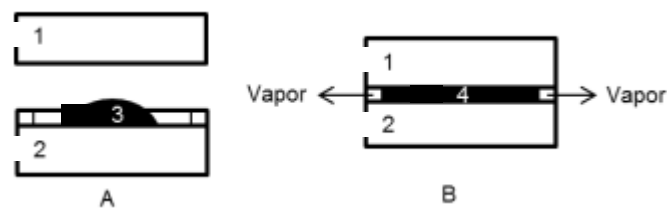


Figura 8: Obtenção de espuma de amido a partir de termoprensagem. (a) molde aberto e (b) molde fechado. Fonte: (Adaptado de MACHADO, 2020)

Espumas de TPS apresentam alta hidrofiliçidade, devido aos grupos hidroxila presentes nas estruturas da amilose e amilopectina. A afinidade pela água pode dificultar a aplicação do material como substituto ao EPS, pois altera em demasia suas propriedades mecânicas. Uma forma de contornar esse problema é a adição de substâncias higroscópicas à massa de amido + água + plastificante, como por

exemplo, fibras naturais (juta, celulose, dentre outras) ou incremento de elementos como a sílica (MACHADO, 2020 e BERGEL, 2017).

Além disso, elementos como a sílica atuam como agente nucleante nas espumas poliméricas, facilitando a nucleação da amostra e alterando a morfologia da espuma (FIGUEIRÓ, 2021).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Materiais Poliméricos (Lapol) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). A confecção das amostras se deu por base no seguinte fluxograma (Figura 9):

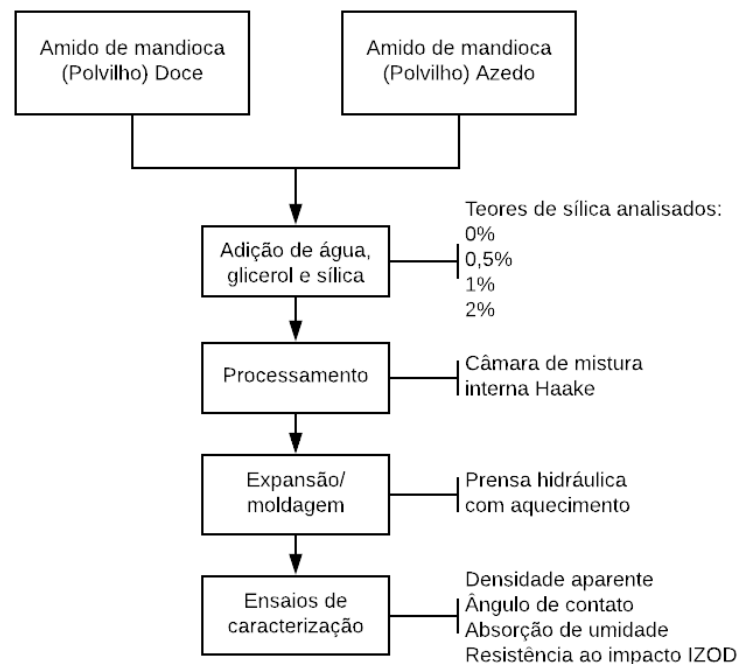


Figura 9: Fluxograma das etapas de desenvolvimento do trabalho.

Foram utilizados neste trabalho polvilho de mandioca doce (teor de amilose $23,42\% \pm 0,10\%$) e polvilho azedo (teor de amilose $19,16\% \pm 0,14\%$) adquiridos em comércio local. O teor de amilose já havia sido determinado em outro momento, por meio de espectroscopia de UV-visível, não tendo sido sua aferição parte deste trabalho.

Como agente de expansão, foi utilizada água potável e, como agente de nucleação, foi utilizado Zeosil®, sílica de alta pureza adquirida do Rhodia Solvay Group (Brasil), que será chamada simplesmente de sílica. De acordo com o fabricante, a área de superfície específica é de aprox. $173 \text{ m}^2/\text{g}$. Como plastificante, utilizou-se glicerol (glicerina) grau P.A (Dinamica® Ltda.).

4.1 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS

A preparação das pastas de amido foi feita em uma câmara de mistura interna do tipo Haake (RheoMix OS Thermo Fischer Scientific® - figura 10), contendo dois rotores do tipo rolo, com rotação em sentidos opostos.



Figura 10: Misturador haake do Laboratório de Materiais Poliméricos

Para a determinação dos parâmetros de mistura da Haake, foi utilizado como base o trabalho de FIGUEIRÓ, 2021. Nele, foi concluído que 10 minutos para o processamento da mistura seriam mais do que suficientes então, de acordo com as curvas de torque obtidas, foi fixado o tempo de 4 minutos para a mistura das amostras. Manteve-se a temperatura de 90° C e a velocidade dos rotores, conforme Tabela 3:

Tabela 3: Parâmetros do processo utilizados no misturador haake

Parâmetro	Valor
Temperatura (°C)	90
Velocidade (rpm)	0-60
Tempo de mistura (min)	4

Na produção das pastas foram utilizados polvilho de mandioca doce, polvilho de mandioca azedo, água, glicerol (5% em massa) e sílica (0%, 0,5%, 1% e 2%). Os ingredientes foram pesados em balança analítica e previamente incorporados em um

béquer para então serem alimentados na câmara Haake. A Tabela 4 contém as quantidades de material para cada amostra realizada:

Tabela 4: Composição das amostras

Amostra	Polvilho de mandioca doce (g)	Polvilho de mandioca azedo (g)	Água (g)	Glicerol (g)	Sílica (g)
Branco PD	30,0	0	17,5	2,5	0
PD 0,5%	29,75	0	17,5	2,5	0,25
PD 1%	29,5	0	17,5	2,5	0,5
PD 2%	29,0	0	17,5	2,5	1,0
Branco PA	0	30,0	17,5	2,5	0
PA 0,5%	0	29,75	17,5	2,5	0,25
PA 1%	0	29,5	17,5	2,5	0,5
PA 2%	0	29,0	17,5	2,5	1,0

A massa total das pré-misturas foi de 50g, pois este é o limite de massa aceitado pelo misturador. As misturas de controle de polvilho doce (Branco PD) e polvilho azedo (Branco PA) contêm 0% de sílica em massa. Nas misturas de polvilho doce PD 0,5%, PD 1% E PD 2%, foi incorporado 0,5%, 1% e 2% de sílica em massa. Da mesma forma para o polvilho azedo, em que foi incorporado 0,5%, 1% e 2% de sílica em massa nas misturas PA 0,5%, PA 1% E PA 2%, respectivamente.

Para cada amostra foram realizadas 3 bateladas na câmara de mistura interna Haake, totalizando 24 espumas.

4.2 EXPANSÃO DAS AMOSTRAS DE ESPUMA

Para a obtenção da espuma de amido termoplástico, foi utilizada uma prensa hidráulica com aquecimento (modelo Solab SL11) e moldes em formato de bandeja (Figura 11). Molde e prensa foram aquecidos a 180 °C e então alimentados com a mistura obtida na etapa 4.1. Foi aplicada pressão suficiente apenas para o espalhamento da massa no molde e então esse foi fechado para que o processo de expansão ocorresse. A rápida evaporação da água faz com que a espuma expanda, aumentando a pressão interna no molde. Para que não ficassem bolhas na bandeja, a pressão interna foi liberada lentamente, permitindo a saída do vapor. Após, o molde

foi mantido por 30 minutos aquecido a 180 °C para que toda a água restante evaporasse. Como desmoldante foi utilizado óleo de soja adquirido em comércio local.

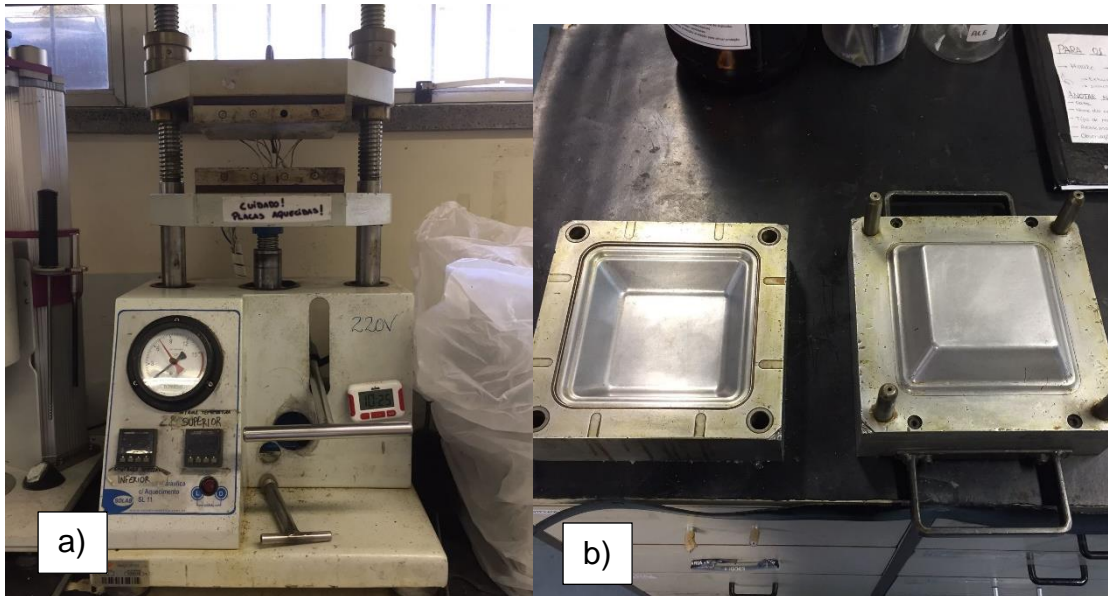


Figura 11: (a) Prensa hidráulica utilizada. (b) Molde de bandejas

4.3 ENSAIOS FÍSICOS

4.3.1 Densidade aparente

A medida de densidade aparente de cada espuma foi realizada pela divisão da massa pelo volume de cada amostra. Para cada amostra foram cortados 4 corpos de prova com aproximadamente 2mm x 2mm, conforme Figura 12. Os corpos de prova foram medidos com auxílio de um paquímetro digital e pesados em balança analítica. A densidade aparente considerada foi a média aritmética entre as medições.



Figura 12: Corpos de prova para o ensaio de densidade. (a) Da esquerda para direita, amostra Bco PD, PD 0,5%, PD 1% e PD 2%. (b) Da esquerda para direita, Bco PA, PA 0,5%, PA 1% e PA 2%.

4.3.2 Absorção de umidade

Para a determinação do grau de absorção de umidade de cada espuma, 4 amostras de cada uma das 8 espumas obtidas foram dispostas em um recipiente cujo teor de umidade era de aprox. 75%, contendo NaCl e água destilada (de acordo com a norma ASTM E 104 (2014)). Foram realizadas 5 medições da massa das amostras, nos intervalos de 0h, 2h, 4h, 6h e 24h, baseando-se na norma ASTM D5229 (2010). A figura 13 representa o sistema utilizado para determinar o grau de absorção de umidade.

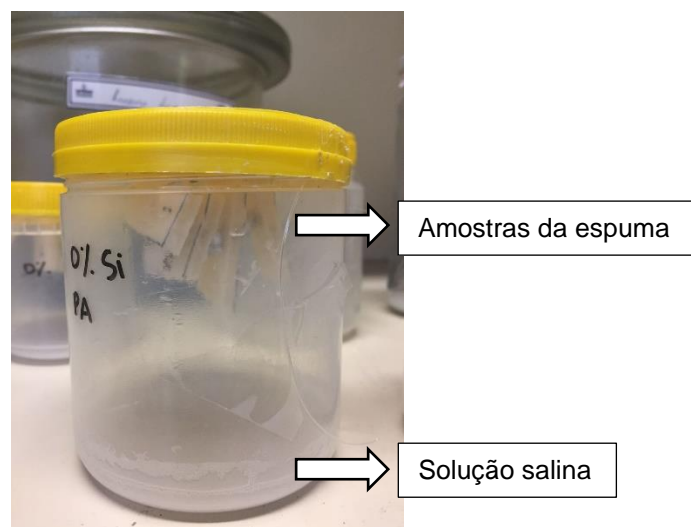


Figura 13: Representação do sistema de medição de absorção de umidade

4.3.3 Ângulo de contato

A fim de determinar a influência da adição de Si nas propriedades hidrofóbicas das espumas, foi realizado o ensaio de aferição do ângulo de contato. Com base na norma ASTM D 7334 (2013), foram medidas 10 gotas para cada amostra, 3s após a aplicação e 60s após. Com auxílio de microscópio digital U500X Digital e uma seringa para a aplicação da gota de água, o ângulo foi medido com o software *Surftens 4.5*. O ângulo de contato final considerado foi a média entre as 10 medições. O sistema montado para a medição está ilustrado na Figura 14.

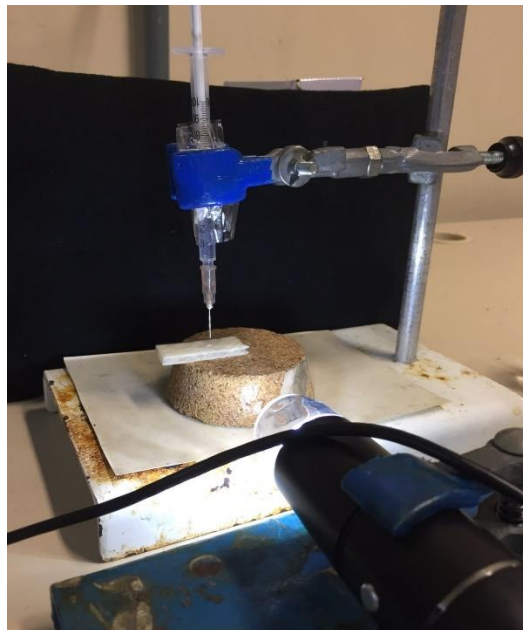


Figura 14: Sistema com seringa + microscópio digital para aferição do ângulo de contato.

4.4 ENSAIOS MECÂNICOS

4.4.1 Impacto IZOD

Para determinação da resistência à fratura de cada amostra, foi realizado o ensaio de impacto IZOD, baseado na norma ASTM D256 (2010), com martelo de 0,5 J. O equipamento utilizado foi o Impactor II Ceast, disponível no Laboratório (Figura 15). Cada corpo de prova foi cortado manualmente, com medidas aproximadas 63,5 mm X 12,5 mm x 3 mm, como sugerido pela norma. Foram cortados 5 corpos de prova

de cada amostra, totalizando 10 corpos de prova para cada bandeja e a resistência ao impacto (em J/m^2) foi calculada pela média das 10 aferições.

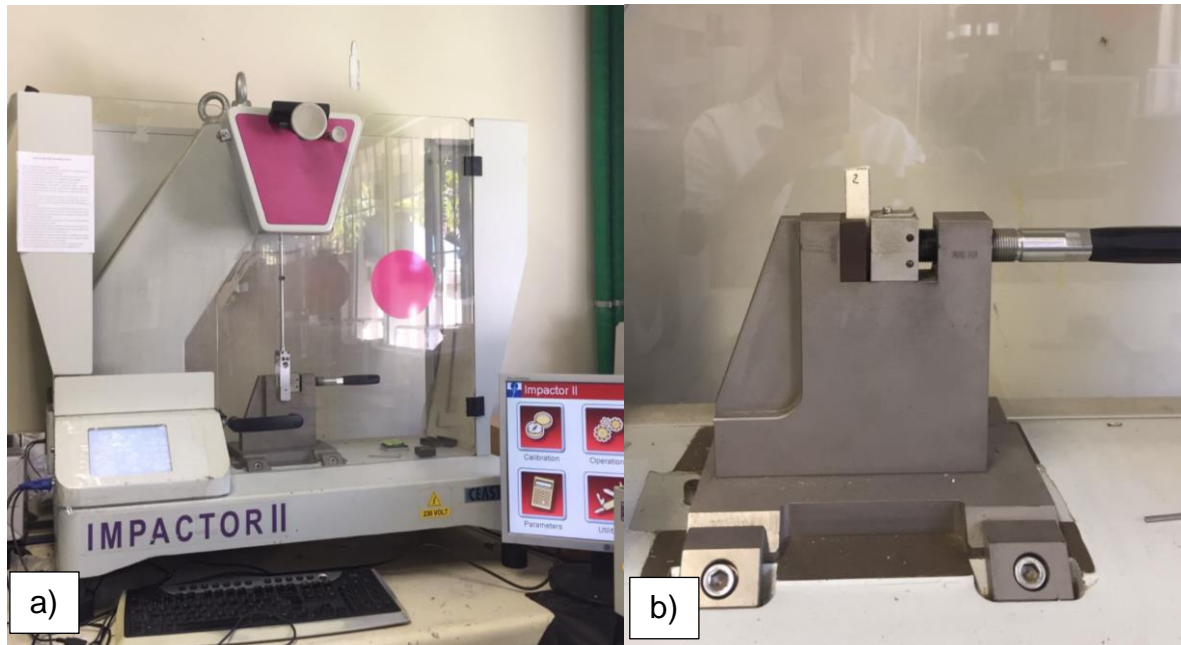


Figura 15: (a) Equipamento Impactor II. (b) Corpo de prova inserido no equipamento.

4.5 MORFOLOGIA

4.5.1 Microscopia óptica

Para avaliação da superfície das amostras foram feitas imagens com Microscópio óptico Zeiss Axio LabA1. As amostras não passaram por qualquer tipo de tratamento prévio de superfície. Para as demais fotos, foi utilizada uma câmera fotográfica acoplada a uma lente de aumento macro, além do microscópio U500X Digital.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos ensaios denotados no capítulo 4. Para melhor entendimento, seguiu-se a mesma divisão, avaliando a influência do teor de sílica e a diferença entre polvilho doce e azedo em termos reológicos, físicos, mecânicos e morfológicos.

5.1 PROPRIEDADES REOLÓGICAS

De acordo com a literatura, a adição de partículas de elevada área superficial em compósitos à base de amido termoplástico (TPS) faz com que esse apresente propriedades hidrofóbicas (PLOTEGHER, RIBEIRO, 2013). Em termos de processamento, é esperado que, com o aumento da sílica, seja exigido maior torque para incorporação da massa, devido ao aumento da viscosidade e resistência mecânica da mistura (KAEWTATIP, TANRATTAKANUL, PHETRAT, 2013).

De forma qualitativa, foi possível observar diferença nas pré-misturas conforme houve variação do teor de sílica. Na figura 16 são mostradas mudanças no aspecto da textura das pastas de amido: ao passo que se incrementou mais sílica, as misturas foram adquirindo consistência menos pastosa, formando mais grumos. As amostras controle (Bco PD e Bco PA) contendo 0% de sílica, comportaram-se como um fluido não newtoniano, enquanto as outras amostras eram menos “pegajosas”. As imagens foram registradas antes da alimentação na câmara.

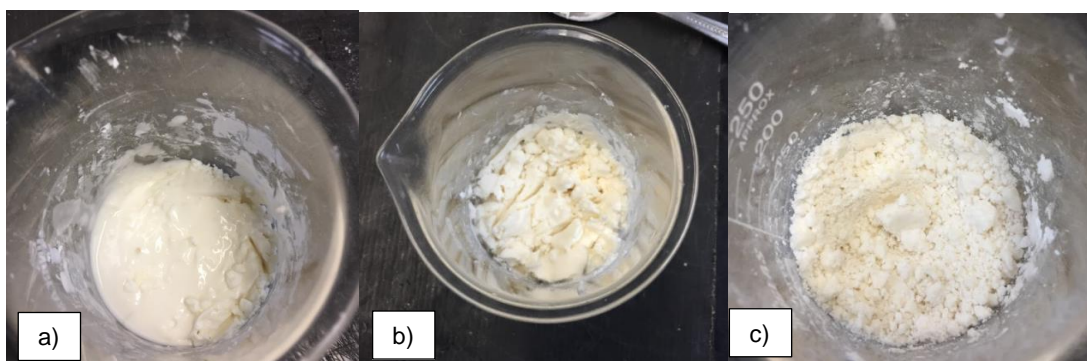


Figura 16: Aspecto de algumas misturas antes de alimentarem a câmara de mistura. (a) Bco PD (b) PD 0,5%. (c) PD 1%

Em termos de torque, foi verificado que, conforme aumentou-se o teor de Sílica nas misturas de polvilho doce, o torque (medido em N.m) também foi maior, porém esse aumento não foi muito pronunciado – conforme visto na Figura 17.

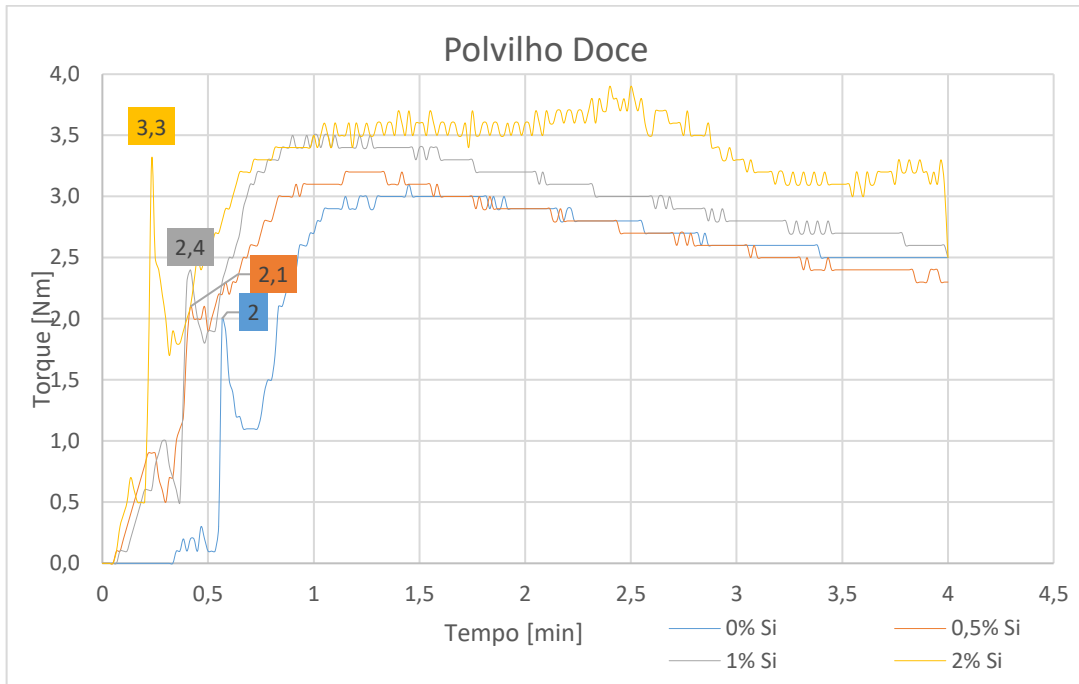


Figura 17: Curva de torque X tempo para as amostras de polvilho doce

Para as amostras de polvilho azedo, foi verificado que o torque exigido foi menor em comparação com as amostras de polvilho doce. Isso ocorre pois o processo de fermentação pelo qual passa o polvilho azedo enfraquece suas ligações químicas, permitindo maior penetração de umidade em suas regiões amorfas (GOMES, et al, 2010). Na figura 18, são apresentadas as curvas de torque para o polvilho azedo, com adição de 0%, 0,5%, 1% e 2% de Sílica em massa. Os picos verificados entre 0 e 1 minuto decorrem do início da gelatinização do material. O aumento e posterior estabilização do torque acontecem devido à energia necessária para rompimento dos grãos de amido e incorporação do plastificante e da carga na mistura – no caso, glicerol e sílica, respectivamente.

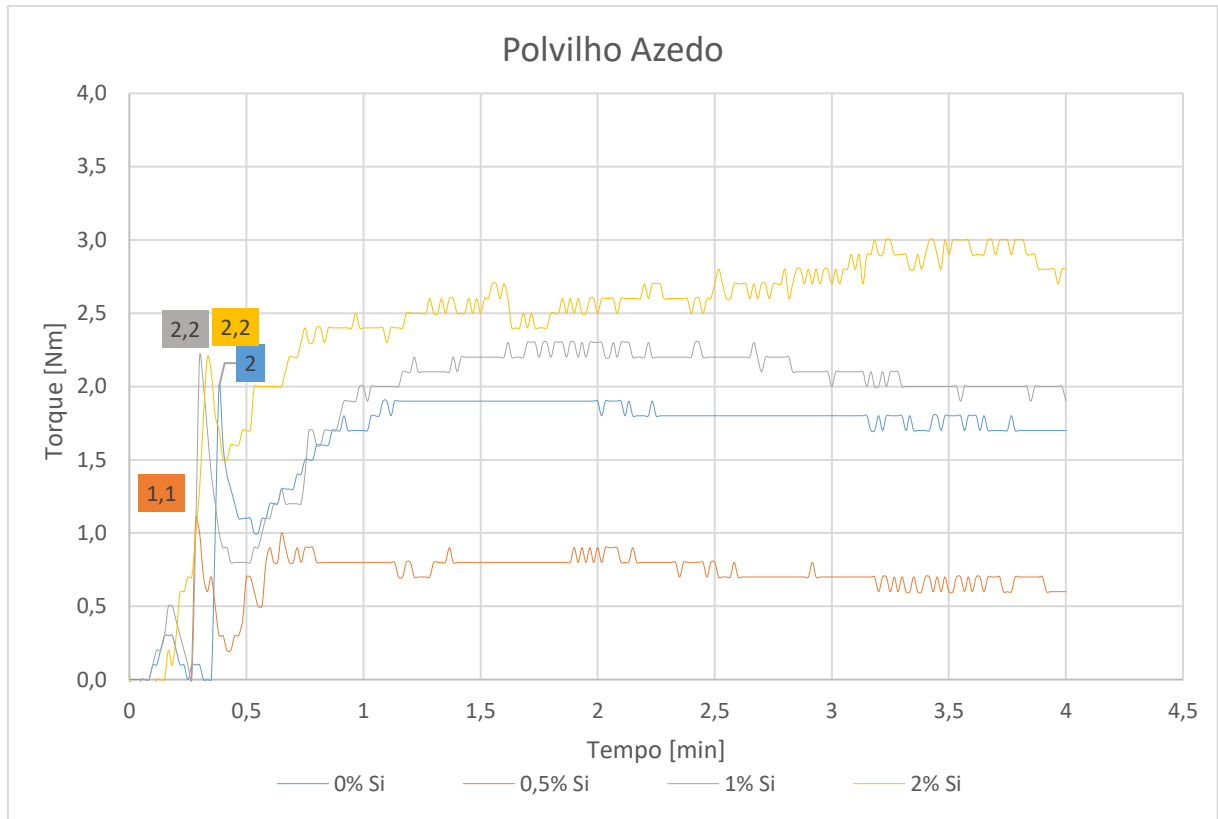


Figura 18: Curva de torque x tempo para as amostras de polvilho azedo

Da mesma forma que nas amostras de polvilho doce, conforme aumentou-se o teor de sílica o torque foi maior, representando maior resistência ao escoamento do material – maior viscosidade. Esse comportamento reológico também pode estar associado ao teor de amilopectina e amilose presentes no polvilho doce e azedo. GOMES, et al (2010) investigou a composição de amostras de PA e PD e concluiu que o polvilho azedo possui menor teor de amilopectina (aproximadamente 83%) do que o polvilho sem ser fermentado (~86%), sendo, portanto, menos cristalino. Como a amilopectina também possui maior massa molar, exigiria mais torque ao processar a mistura.

Entretanto, quanto à influência da amilose nos polvilhos doce e azedo, alguns trabalhos diferem em suas conclusões. DIAZ, et al (2018), por exemplo, ao avaliar teores de amilose de diferentes féculas de mandioca, concluiu que a variação entre 15% e 20% é muito baixa para que possa influenciar as propriedades das espumas. Os amidos utilizados neste trabalho possuem teor de amilose de $23,42\% \pm 0,10\%$ para o PD e, para o PA, $19,16\% \pm 0,14\%$.

O aumento do torque também pode ser associado ao aumento do teor de Si. LIU, et al (2016) investigou a adição de SiO_2 em blendas de amido de mandioca e

PVA e concluiu que ao aumentar a percentagem de SiO_2 nas amostras, o torque também foi aumentado.

Dessa forma, comparando-se as curvas das figuras 17 e 18, é possível inferir que a variação no teor de sílica exerce influência mais notória nas misturas à base de polvilho azedo, sendo responsável pelo aumento da viscosidade do material. Também para o PA, inicialmente tem-se um decréscimo da viscosidade para posterior aumento – isso pode ser devido à dificuldade da sílica em ser inserida dentro das moléculas de amilose e amilopectina do polvilho, ocasionando migração para a superfície. Para as misturas de polvilho doce, maiores teores de sílica acarretaram maior viscosidade da mistura, porém num grau menos acentuado do que averiguado no PA.

As amostras obtidas após o processamento no misturador Haake possuíam características bastante gelatinosas, elásticas e coloração levemente amarelada e translúcida, garantido que foram bem gelatinizadas (FIGUEIRÓ, 2021), conforme Figura 19.

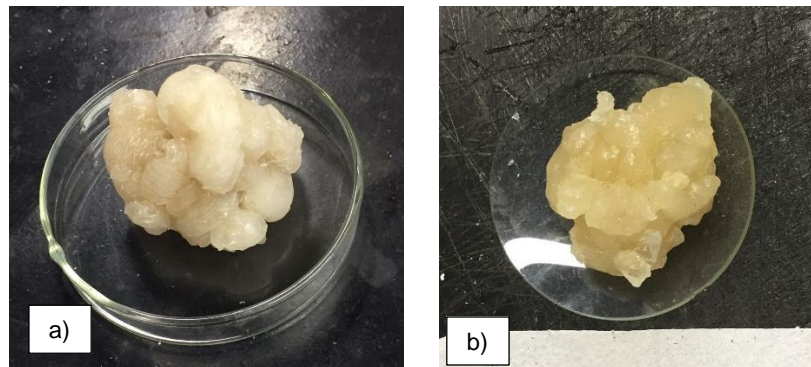


Figura 19: Misturas após processamento na Haake. (a) Bco PD. (b) Bco PA.

5.2 PROPRIEDADES FÍSICAS

5.2.1 Densidade aparente

Conforme incrementou-se o teor de sílica nas amostras de PD e PA, foi observado um discreto aumento da densidade. Tanto para o PD como para o PA, ao adicionar-se 2% de sílica, ocorreu um decréscimo na densidade aparente – Figura 20. Os valores trazidos são a média e desvio padrão das medidas efetuadas.

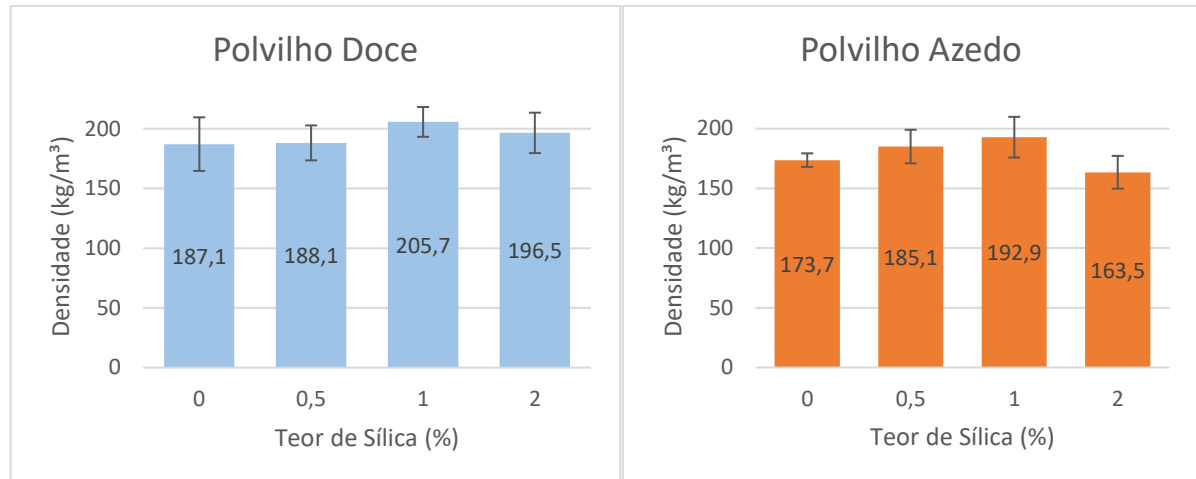


Figura 20: Densidade aparente em função do teor de sílica, para PD e PA.

Alguns trabalhos da literatura estudaram a adição de outros fillers a espumas de TPS, como casca de ovo (KAEWTATIP; CHIARATHANAKRIT; RIYAJAN, 2018). Nesse caso, a adição da carga rica em cálcio fez com que a densidade das espumas diminuísse ao incrementar o teor do filler. A densidade é um aspecto econômico importante a ser considerado, pois é intrinsecamente ligada ao custo do material – no caso de espumas, preza-se pela baixa densidade (DEBIAGI, et al, 2011).

Aqui, nota-se que com 2% de sílica há uma diminuição da densidade aparente – de aproximadamente 4,5% no caso do polvilho doce e, para o azedo, um decréscimo mais expressivo, de 15,2%. A diferença entre PD e PA pode ser atribuída às ligações mais fracas do polvilho azedo, fazendo com que sua densidade em geral seja menor.

Ademais, em pequenas quantidades, a sílica atua como agente nucleante na espuma. Esse comportamento ocorre pois a heterogeneidade da sílica em meio à mistura provoca o surgimento de mais núcleos de cristalização no material, devido ao favorecimento termodinâmico desse processo (AZEREDO, 2010). Porém, ao adicionar sílica em excesso, os pequenos núcleos/bolhas podem ter coalescido e formado uma grande bolsa de ar, provocando diminuição da densidade. O excesso de sílica também pode fazer com que haja migração para a superfície (FIGUEIRÓ, 2021).

5.2.2 Ângulo de contato

Os ângulos de contato foram medidos após 3s e 60s de contato com a superfície das amostras. O ângulo diminui à medida que o tempo passa devido à

absorção de parte da água pela superfície. Isso ocorre devido à natureza hidrofílica e polar da fécula de mandioca/polvilho (FIGUEIRÓ, 2021). A média das aferições do ângulo de contato e seus respectivos desvios padrão estão denotados na Figura 21.

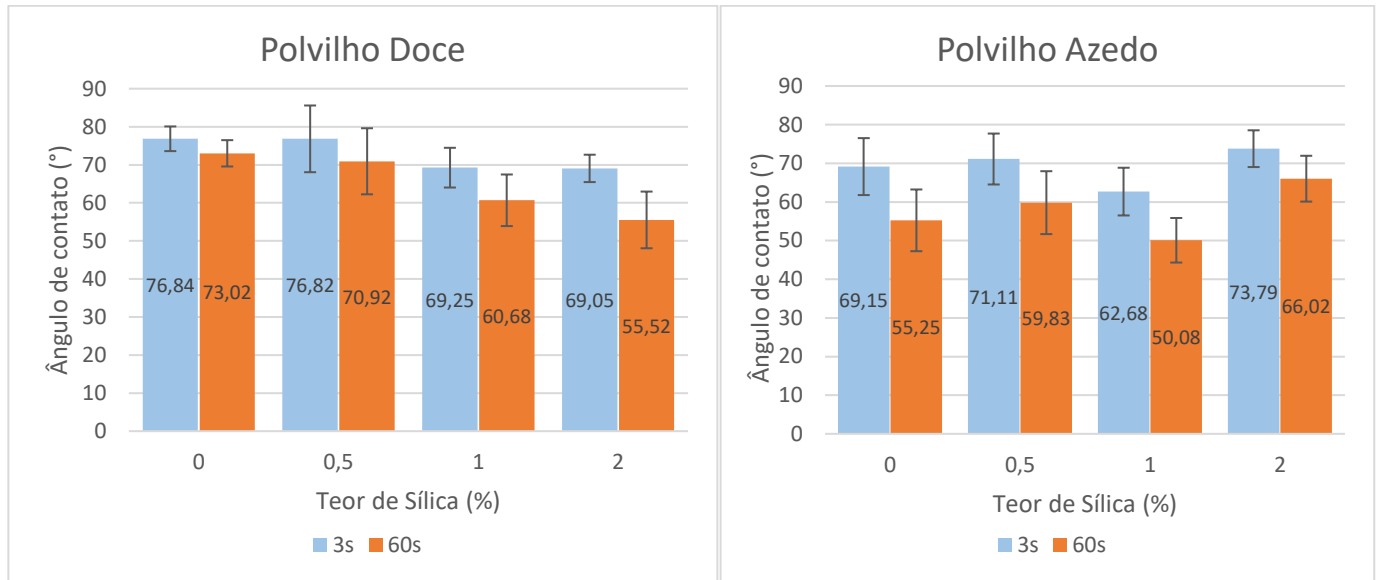


Figura 21: Ângulo de contato para PD e PA

LOPES, *et al* (2017) avaliou a adição de partículas nanométricas de sílica silanizadas a espumas de amido de mandioca e concluiu que, em amostras contendo 5% de sílica houve significativo aumento do ângulo de contato, o que prova que a superfície se tornou mais hidrofóbica.

Conforme a Figura 21, para a série de polvilho doce, o aumento na sílica fez com que as amostras tivessem o ângulo de contato reduzido. De forma análoga, nas amostras de polvilho azedo, o aumento da sílica trouxe aumento do ângulo de contato, podendo ser um indício de que houve migração para a superfície, gerando microrugosidades e interferindo na medida do ângulo de contato. De acordo com SILVESTRINI (2017), o aumento da rugosidade da superfície de um material pode provocar uma característica hidrofílica. Para a série de medições do PD, esse comportamento – chamado de estado Wenzel – pode ter ocorrido. Nesse caso, o efeito que predomina é a atração da água pelos grupos funcionais –OH do plastificante glicerol (LOPES, *et al* (2017)).

Para o PA, o aumento do ângulo de contato indica que a sílica não migrou para a superfície, corroborando com o modelo desenvolvido por FIGUEIRÓ (2021), o

qual sugere que o excesso de Si na espuma pode provocar hidroflicidade devido à migração da molécula para a superfície.

Nas figuras 22 e 23, são apresentadas as imagens das gotas utilizadas para o cálculo do ângulo de contato. Selecionou-se as imagens mais representativas, cujo valor do ângulo ficou mais próximo à média.

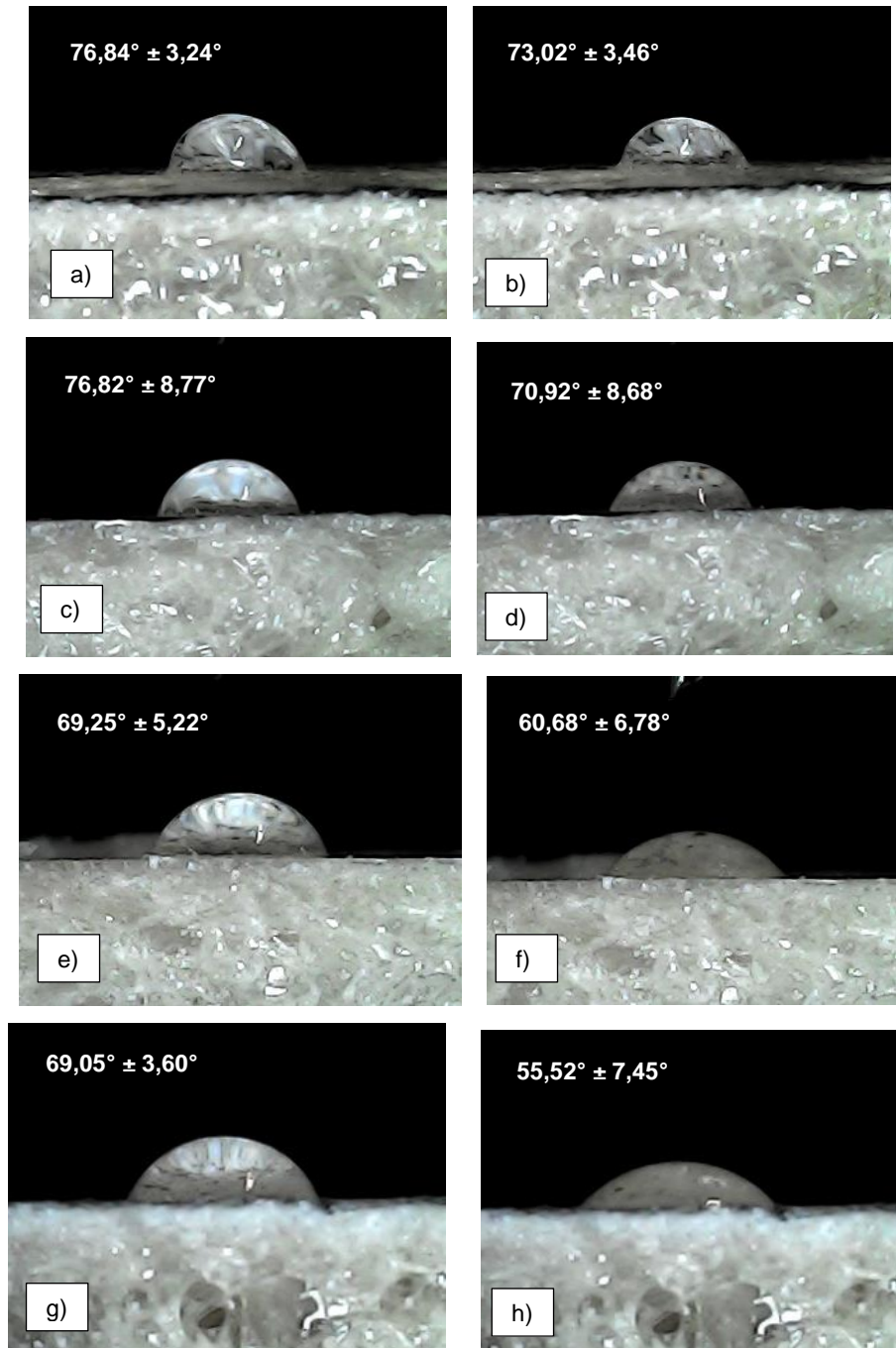


Figura 22: Ângulos de contato para as amostras de polvilho doce. (a) 0% Si PD após 3 s. (b) 0% Si PD após 60 s. (c) 0,5% Si PD após 3 s. (d) 0,5% Si PD após 60 s. (e) 1% Si PD após 3 s. (f) 1% Si PD após 60 s. (g) 2% Si PD após 3 s. (h) 2% Si PD após 60 s

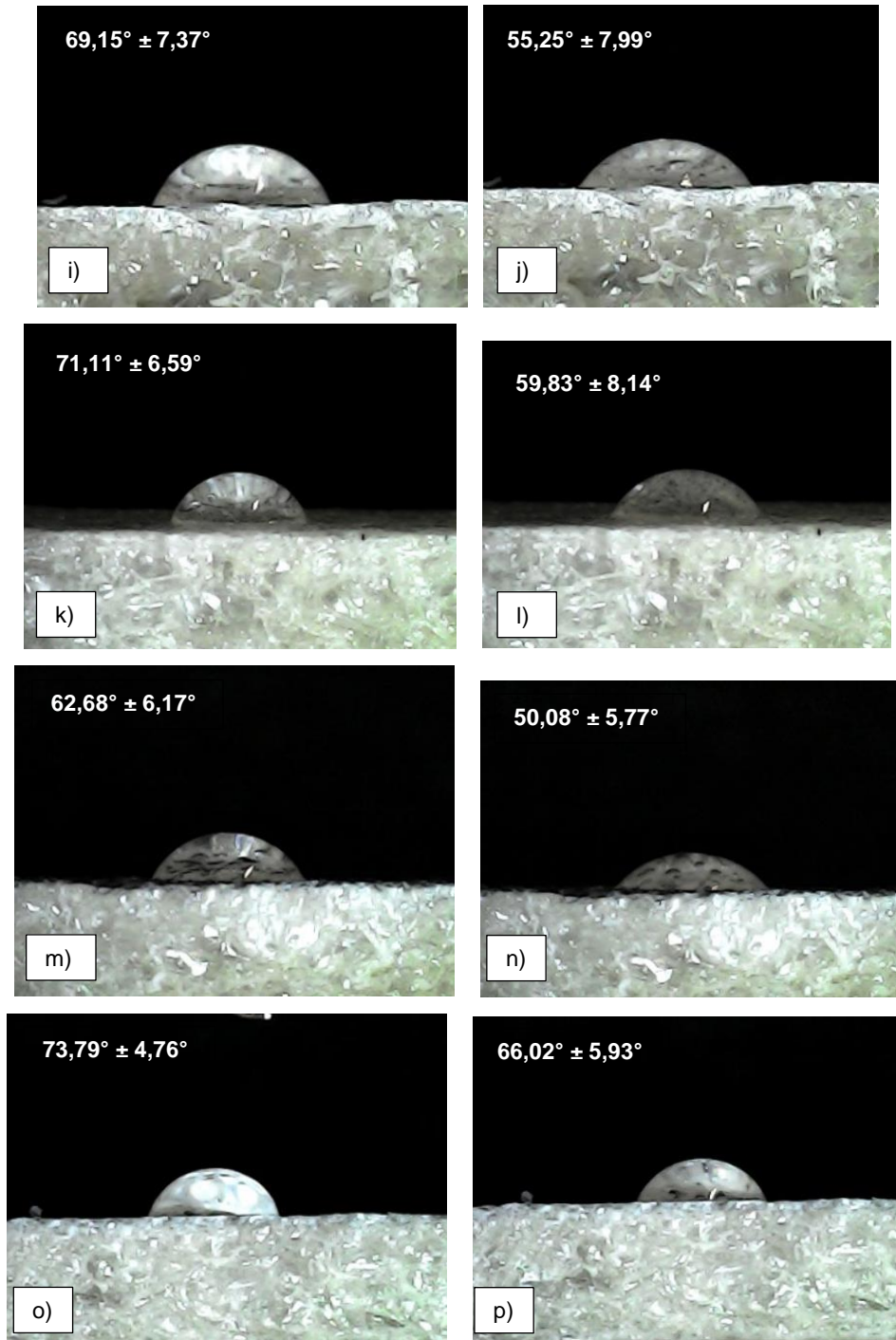


Figura 23: Ângulos de contato para as amostras de polvilho azedo. (i) 0% Si PA após 3 s. (j) 0% Si PA após 60 s. (k) 0,5% Si PA após 3 s. (l) 0,5% Si PA após 60 s. (m) 1% Si PA após 3 s. (n) 1% Si PA após 60 s. (o) 2% Si PA após 3 s. (p) 2% Si PA após 60 s.

5.2.3 Absorção de umidade

Os resultados obtidos com o ensaio de absorção de umidade corresponderam ao que era esperado devido ao ângulo de contato. Na figura 24 são apresentados os gráficos do grau de absorção de umidade para o PD e PA.

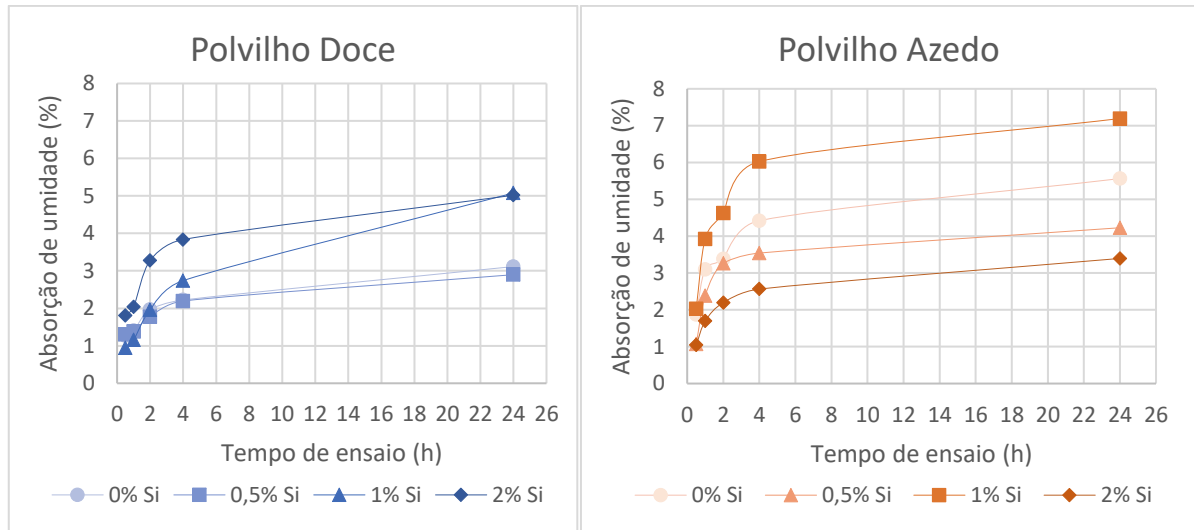


Figura 24: Curvas de absorção de umidade obtidas

Para o polvilho doce, o aumento do teor de sílica fez com que houvesse maior absorção de água, fato corroborado pela diminuição no ângulo de contato. Já para o caso do polvilho azedo, conforme a análise do ângulo de contato, era esperado que o aumento de Sílica diminuísse a absorção de umidade da amostra, o que foi constatado. A curva de 1% de sílica absorveu mais umidade do que a curva de 0%, o que também pôde ser confirmado pelos ângulos de contato: o ângulo da amostra de 1% foi menor.

A absorção de umidade da série de polvilho azedo é maior devido ao enfraquecimento das ligações químicas entre as moléculas de amilose e amilopectina no PA, devido à fermentação (GOMES, et al, 2010).

5.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

5.3.1 Resistência ao impacto IZOD

Na figura 25 são apresentados os valores médios de resistência ao impacto das espumas de TPS confeccionadas, onde é possível observar que as espumas de PD apresentaram no geral maior desempenho mecânico do que as espumas de PA, comportamento provavelmente influenciado pela fraca resistência das paredes celulares do PA.

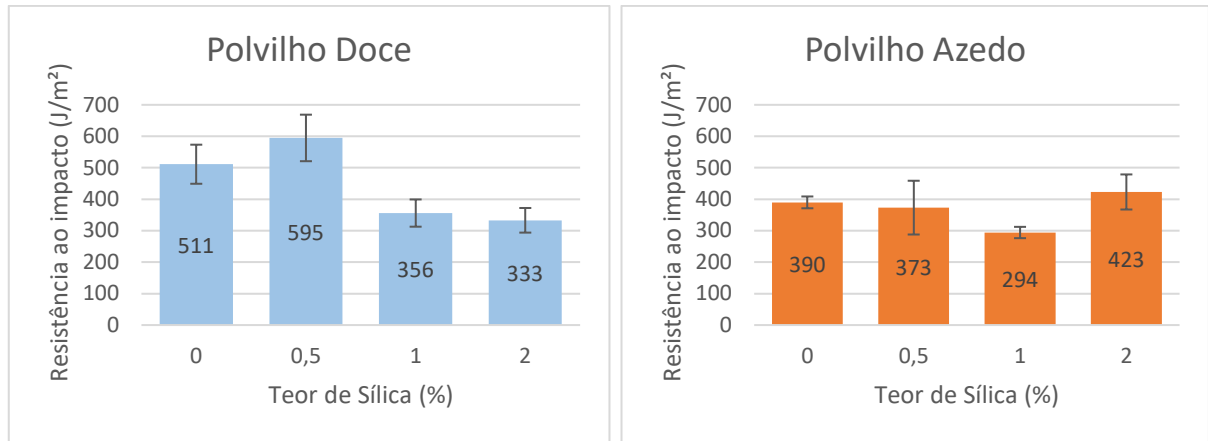


Figura 25: Resistência ao impacto média para polvilho doce e azedo em função do teor de sílica

Para o polvilho doce, houve aumento significativo da resistência ao impacto ao adicionar 0,5% de sílica em peso. Esse resultado vai ao encontro com a análise do ângulo de contato e absorção de água – a amostra de PD 0,5% Si foi a que menos absorveu umidade. Isso prova que a sílica não migrou para a superfície, tendo atuado como agente nucleante e evitando a afinidade do polvilho com a água. Da mesma forma, a posterior queda na resistência ao impacto para as amostras de PD 1% e PD 2% pode ser relacionada com a o aumento excessivo da nucleação causado pela sílica, podendo ter provocado o surgimento de bolsas de ar no interior da espuma, fragilizando-a.

Para o polvilho azedo, houve um discreto aumento da resistência ao impacto com brusca diminuição na espuma de 1% Si. Devido a essa amostra ter sido aquela que apresentou maior densidade aparente ($192,9 \text{ kg/m}^3$), era esperado que sua resistência ao impacto fosse a mais elevada na série de polvilho azedo (CRUZ-TIRADO *et al.*, 2019; FIGUEIRÓ, 2021). Porém, a análise de absorção de umidade e ângulo de contato mostraram que a amostra de polvilho azedo contendo 1% de Si foi a que mais absorveu água, o que pode estar relacionado à migração da Si para a superfície – efeito que também atuou diminuindo a resistência ao impacto da amostra.

5.4 PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS

Algumas espumas obtidas apresentaram um aspecto mais “brilhoso”, com a superfície mais uniforme e sem bolhas. Entretanto, essa característica não se fez presente em toda a superfície, mas sim, em apenas algumas regiões. Na Figura 26, é

possível notar duas porções distintas da amostra de polvilho azedo contendo 0,5% de sílica. As partes mais lisas e uniformes podem decorrer de um melhor espalhamento da amostra dentro do molde ou então serem originadas de um acúmulo local de amilopectina, substância componente do amido de mandioca responsável por sua cristalinidade, ou então devido ao acúmulo de sílica na superfície (FIGUEIRÓ, 2021).

No trabalho de FIGUEIRÓ (2021), foi realizada microscopia eletrônica de varredura de espumas de amido de mandioca e sílica. Foi constatada a existência de uma estrutura “sanduíche”, em que nas camadas externas da espuma, as bolhas eram muito menores do que as bolhas das camadas internas.

Neste trabalho, a estrutura sanduíche também foi observada com microscópio digital. A figura 27 é uma representação dessa conformação, com bolhas menores na região superficial.

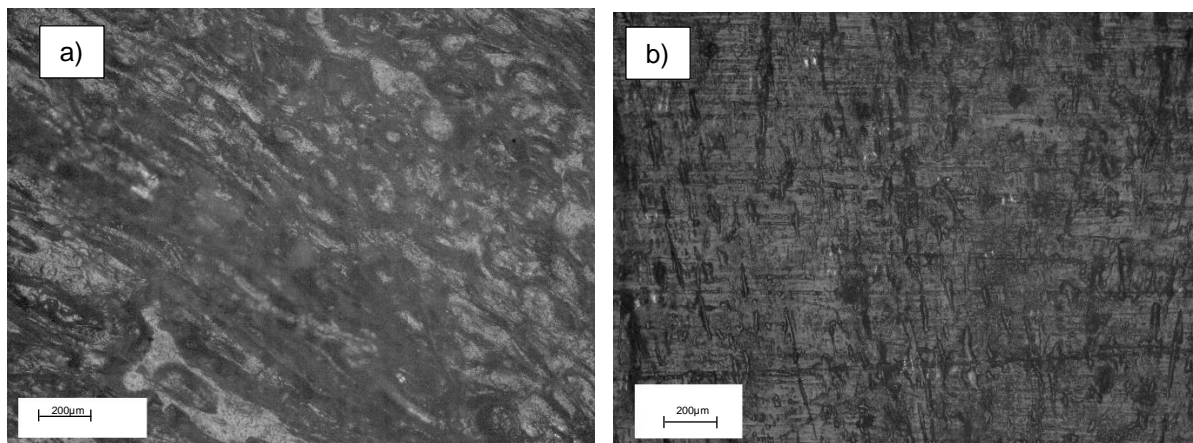


Figura 26: (a) Região mais irregular da amostra PA 0,5% Si, contendo bolhas. (b) porção mais cristalina e uniforme da mesma amostra. Microscópio óptico. Aumento de 5x.

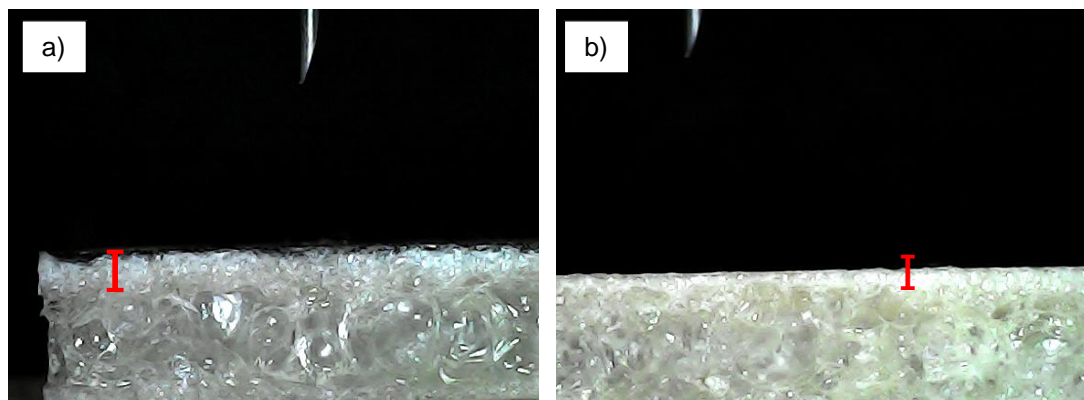


Figura 27: (a) Região “sanduíche” em vermelho na amostra de Polvilho Doce 0,5% Si. (b) Região “sanduíche” em vermelho na amostra de Polvilho Azedo 0,5% Si.

Também foram realizadas fotografias usando uma câmera fotográfica acoplada a lente macro, a fim de ilustrar a aparência das espumas. A Figura 28 representa as estruturas das espumas de PD.

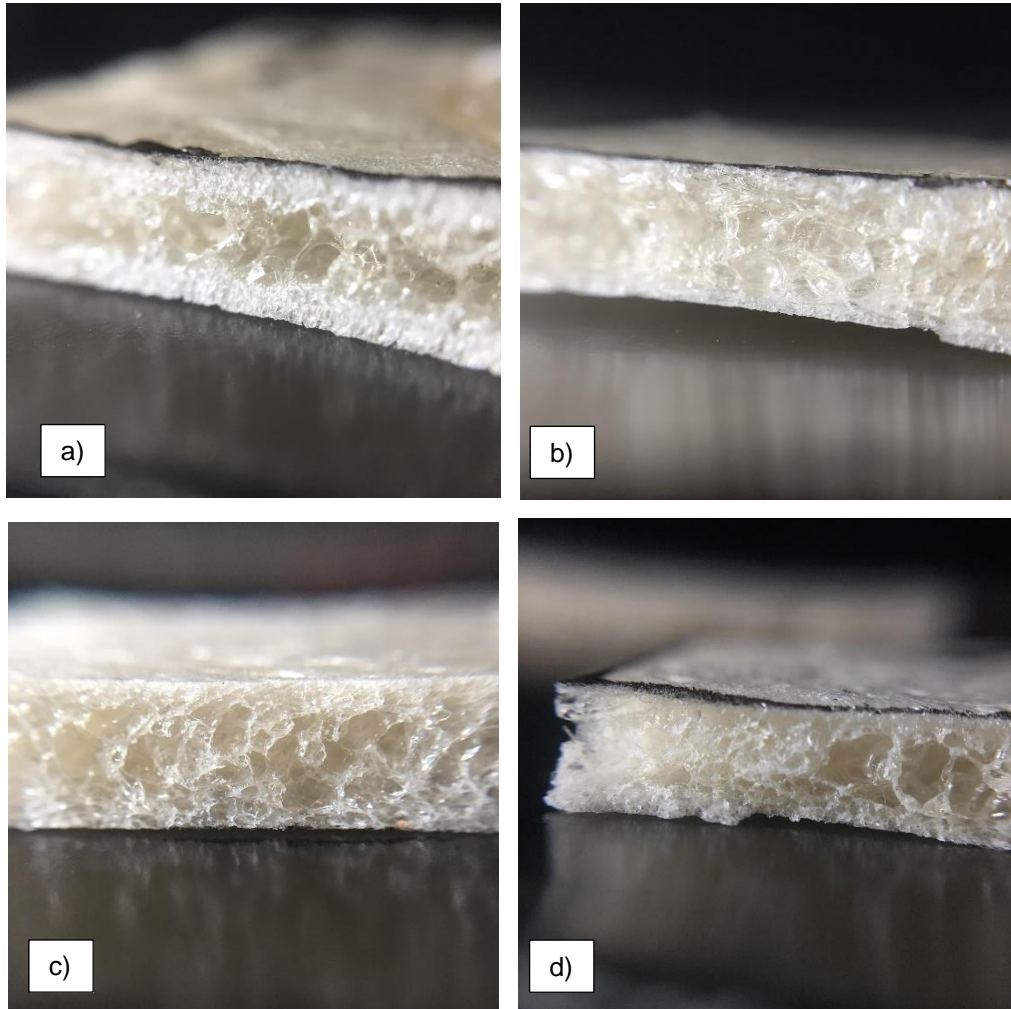


Figura 28: (a) Amostra Bco PD. (b) PD 0,5%. (c) PD 1%. (d) PD 2%. Imagens obtidas com câmera fotográfica simples e auxílio de lente de aumento macro.

Na Figura 28 (a), da amostra contendo apenas polvilho doce, também se nota a estrutura sanduíche e bolhas bastante grandes em seu interior. Na Figura 28 (b), contendo 0,5% de sílica e PD, já é possível observar que o aspecto das bolhas mudou, devido à adição de sílica – tornaram-se menores e mais uniformes, comprovando a melhor nucleação. Para a amostra de PD 2% Si, por exemplo (Figura 28 (d)), que apresentou baixa densidade e baixa resistência ao impacto, é possível notar duas regiões distintas na espuma – uma mais densa e a outra com bolhas de ar muito maiores – neste caso, os núcleos formados pela adição da sílica coalesceram,

formando bolsas de ar maiores, aglutinadas em meio à estrutura sanduíche. Tais bolsas interferiram nas medidas de resistência ao impacto, diminuindo-as.

A Figura 29 traz os resultados obtidos para as amostras de espumas de polvilho azedo.

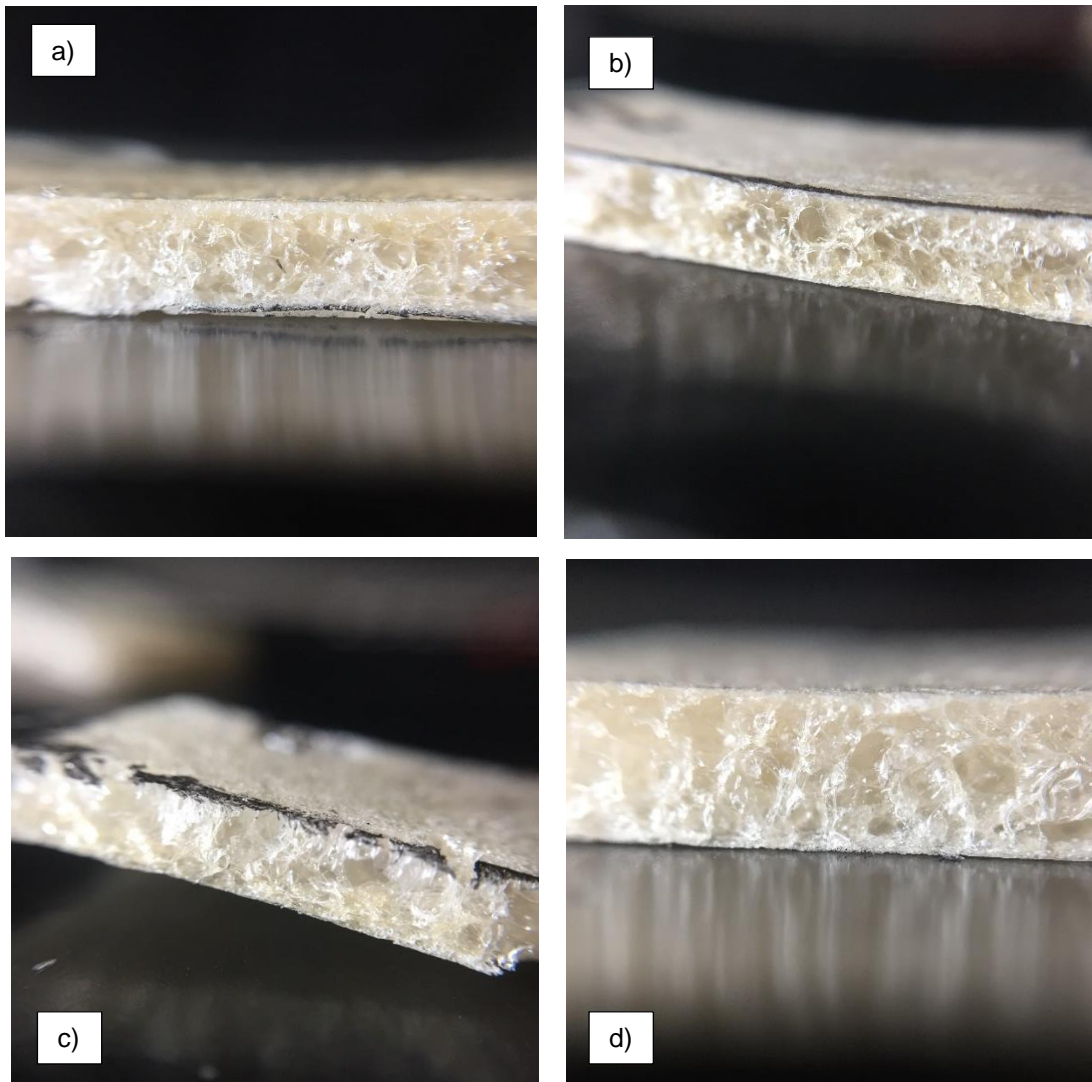


Figura 29: (a) Amostra Bco PA. (b) PA 0,5%. (c) PA 1%. (d) PA 2%. Imagens obtidas com câmera fotográfica simples e auxílio de lente de aumento macro.

De forma análoga à análise previamente realizada, é possível observar na Figura 29 a estrutura de sanduíche para as espumas e também a influência da adição de sílica no formato das bolhas. A amostra de PA com 1% de Sílica (Figura 29 (c)) foi a de pior desempenho no ensaio de resistência ao impacto, provavelmente influenciado pela presença de irregularidades nas bolhas, produto da coalescência de

bolhas menores. Essa também foi a amostra de maior densidade, o que também sugere que a expansão ocorreu de forma irregular, com algumas regiões na bandeja sendo mais densas do que outras – como, por exemplo, as paredes. Isso prova que as espumas de amido termoplástico possuem características anisotrópicas.

A Figura 30 mostra o aspecto de algumas bandejas assim que retiradas do molde e da prensa, antes e após remoção dos excessos.

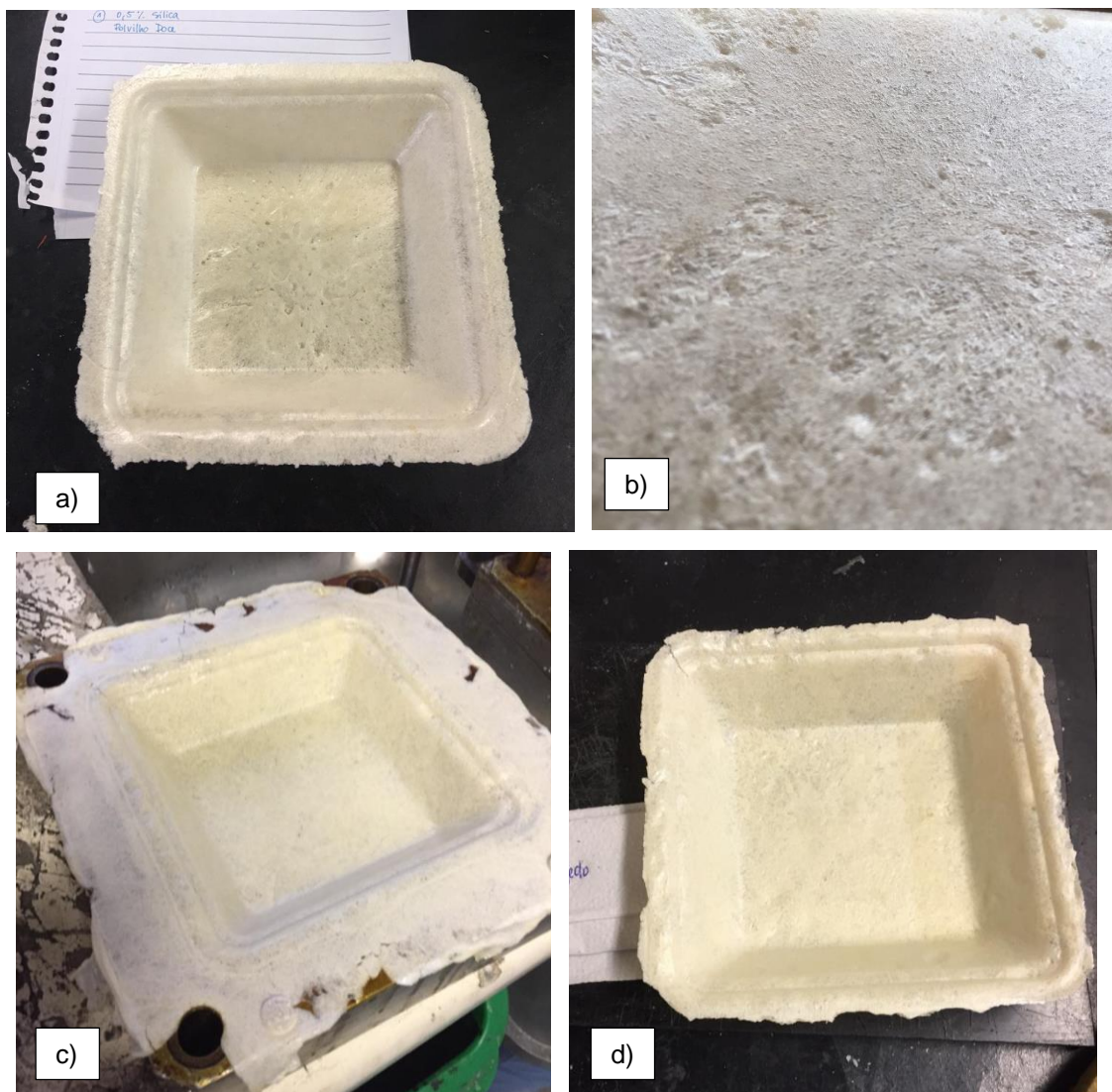


Figura 30: (a) Amostra de PD 0,5% Si após retirada do molde. (b) close da amostra PD 0,5% Si, mostrando o aspecto da textura da bandeja. (c) Amostra PA 2% após retirada do molde da prensa. (d) amostra PA 2% após remoção das rebarbas.

6 CONCLUSÕES

Para este trabalho, foram produzidas bandejas de termoplástico de amido, à base de fécula de mandioca doce e azedo e como plastificante utilizou-se água e glicerol e, como agente nucleante, foi utilizada sílica. Foram investigadas propriedades reológicas, físicas, mecânicas e morfológicas das espumas obtidas, bem como os efeitos da variação do teor de sílica nas amostras.

As curvas de torque obtidas ao processar as amostras no misturador Haake permitiram concluir que o aumento do teor de sílica na mistura exige mais torque para processamento, indicando aumento da viscosidade. Esse efeito foi observado para o polvilho doce e também para o polvilho azedo, sendo que o aumento do teor de sílica para o polvilho azedo provocou maiores mudanças no torque. Em valores absolutos, o torque exigido pelo processamento das misturas de PD foi maior do que para as de PA, pois o PA tem suas ligações químicas enfraquecidas devido à fermentação.

O ensaio de densidade aparente mostrou que em pequenas quantidades, a adição de sílica provocou nucleação da mistura. Quando em maiores quantidades, sofreu migração para a superfície, fato corroborado pelos ensaios de absorção de água e ângulo de contato.

A análise do ângulo de contato buscou avaliar as propriedades hidrofóbicas das bandejas de TPS, para eventual aplicação como substitutas às bandejas de poliestireno expandido. Ao aumentar o teor de sílica para as amostras de polvilho doce, foi observada diminuição do ângulo de contato, caracterizando aumento da afinidade da superfície da bandeja pela água e possível migração da sílica para a superfície, deixando-a mais rugosa. O maior ângulo de contato foi obtido com a amostra de PD 0,5%, 76,82°. Para as amostras de polvilho azedo, o ângulo de contato aumentou, caracterizando aumento da hidrofobicidade – a melhor composição foi a de PA 2% (73,79°). Os resultados do ensaio de ângulo de contato condisseram com o ensaio de absorção de umidade – para o PD, a amostra que menos absorveu água foi a de 0,5% Si e, para o polvilho azedo, a amostra que menos absorveu foi a de 2%.

Os resultados do ensaio de impacto mostraram que as amostras com melhor comportamento foram a de PD 0,5% (595 J/m²) e PA 2% (423 J/m²), pois absorveram mais energia. Essa informação foi ao encontro com o aferido pelos ensaios anteriores.

Por fim, conclui-se que, para uma eventual aplicação como biomaterial substituto à espumas de EPS, as amostras de termoplástico de amido que teriam

comportamento mais satisfatório e atenderiam aos requisitos de uma embalagem seriam as de polvilho doce contendo 0,5% de sílica e polvilho azedo contendo 2% de sílica.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho pode ser complementado a partir das seguintes sugestões para investigações futuras:

- Realizar análises de MEV a fim de determinar a influência da sílica na morfologia das bolhas e, dessa forma, avaliar a migração para a superfície da sílica;
- Avaliar o comportamento das bandejas de TPS *in loco*, com ensaios de biodegradação;
- Confeccionar bandejas de PD e PA utilizando pressão no molde;
- Repetir as análises para teores mais elevados de sílica (3%, 5%).

REFERÊNCIAS

ABDEL-HAKIM, A. *et al.* Acoustic, ultrasonic, mechanical properties and biodegradability of sawdust/ recycled expanded polystyrene eco-friendly composites. **Polymer Testing**, v. 99, 107215, Jul/2021.

ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico. **Perfil 2019**. São Paulo, 2020. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2020/09/Perfil_2019_web_abiplast.pdf>. Acesso em 08 de Agosto de 2021.

ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química. **Evolução anual do CAN (consumo aparente nacional) de EPS**. São Paulo, 2020. Disponível em <<http://www.epsbrasil.eco.br/mercado.html>>. Acesso em 08 de junho de 2021.

ABRE - Associação Brasileira de Embalagens. **Estudo ABRE macroeconômico da embalagem e cadeia de consumo**. São Paulo, março de 2021. Disponível em <<https://www.abre.org.br/dados-do-setor/2020-2/>>. Acesso em 08 de junho de 2021.

APLEVICZ, K. S.; DEMIATE, I. M. Caracterização de amidos de mandioca nativos e modificados e utilização em produtos panificados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 3, p. 478–484, 2007.

ASTM D 256. ASTM D 256 Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. In: ASTM D 256 - 04 2004, **Anais**.

ASTM D 7334. ASTM D7334-08, standard practice for surface wettability of coatings, substrates and pigments by advancing contact angle measurement: active standard. In: ASTM D 7334 - 08 2013, **Anais**.

ASTM D5229. ASTM D 5229– 92 – Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials. In: ASTM D5229-2004 2010, **Anais**.

ASTM E 104. ASTM E104 Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions. In: ASTM E 104 2014, **Anais**.

BARBOSA, N. A.; ANDRADE, L. A.; PEREIRA, J. Eletromicrografias de varredura de polvilhos doce e azedo. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v. 6, n. 11, p.93257-93261, nov. 2020.

BEMILLER, J.; WHISTLER, R. **Starch: Chemistry and technology**. 3° ed. Food Science and Technology - International Series, 2009.

BERGEL, B. **Espumas de amido termoplástico com recobrimentos de quitosana e poliácido láctico**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Departamento de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2017.

BORRELLY, D. F. **Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimentos natural e artificial**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 108. 2002.

BRINSON, H. F.; BRINSON, L. C. **Polymer Engineering Science and Viscoelasticity: An Introduction**. Nova York: Springer, 2008.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros** – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 3ª edição., São Paulo: Artliber, 2010.

CHAIREH, S.; NGASATOOL, P.; KAEWTATIP, K. Novel composite foam made from starch and water hyacinth with beeswax coating for food packaging applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 165-A. p. 1382-1391. Dez/2020.

CORRADINI, E. *et al.* Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros**, v. 15, p. 268–273, 2005.

COSTA, L. A. **Síntese e caracterização do poliestireno expansível**: emprego conjunto de água e pentano como agentes de expansão. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Departamento de Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.

CRUZ-TIRADO, J. P. *et al.* Biodegradable foam tray based on starches isolated from different Peruvian species. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 125, p. 800–807, 2019.

CURVELO, A. A. S.; CARVALHO, A. J. F.; AGNELLI, J. A. M. Thermoplastic starch–cellulosic fibers composites: preliminary results. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 183-188, 2001.

DEBIAGI, F. *et al.* Biodegradable foams based on starch, polyvinyl alcohol, chitosan and sugarcane fibers obtained by extrusion. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 54, n. 5: p. 1043-1052, 2011.

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

DIAS, A. R. G. *et al.* Oxidação dos amidos de mandioca e de milho comum fermentados: desenvolvimento da propriedade de expansão. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 27(4): 794-799, out.-dez. 2007.

DÍAZ, A. *et al.* Technological properties of sour cassava starches: Effect of fermentation and drying processes. **LWT - Food Science and Technology**, v. 93, n. December 2017, p. 116–123, 2018.

FIGUEIRÓ, C. S. **Espumas produzidas a partir de fécula de mandioca**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Departamento de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2021.

GABRIEL, L. F. **Simulação da produtividade de mandioca para o estado do Rio Grande do Sul**. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Centro de Ciências Rurais. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2013.

GOMES, A. M. M. *et al.* Physico-chemical Properties Of The Unfermented (Polvilho Doce) And Fermented (Polvilho Azedo) Cassava Starches: A Comparative. **Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 28, n. 2, p. 223-232, jul./dez. 2010.

GOULART, C. O. **Utilização de *Saccharomyces cerevisiae* em co-cultura com bactérias do ácido láctico para produção de polvilho azedo**. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos). Faculdade de Farmácia. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2017.

GRASSI, V. G.; FORTE, M. M. C.; PIZZOL, M. F. D. Aspectos Morfológicos e Relação Estrutura-Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto. **Polímeros**, v. 11, n. 3, p. 158–168, set. 2001.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa de produção agrícola nacional**. Rio de Janeiro: IBGE, 2020. Disponível em <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/14/10334>>. Acesso em 08 de junho de 2021.

JORGE, N. **Embalagens para alimentos**. São Paulo: Cultura Acadêmica: Universidade Estadual Paulista, 2013.

KAEWTATIP, K.; CHIARATHANAKRIT, C.; RIYAJAN, S. The effects of egg shell and shrimp shell on the properties of baked starch foam. **Powder Technology**, v. 335, p. 354–359, 2018.

KIK, K.; BUKOWSKA, B.; SICINSKA, P. Polystyrene nanoparticles: Sources, occurrence in the environment, distribution in tissues, accumulation and toxicity to various organisms, **Environmental Pollution**, v.262, 114297, 2020.

KUHN, M. C. A. **Novos sistemas catalíticos aplicados à polimerização de olefinas utilizando catalisadores de Ni(II) e Zr(IV)**. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

LAUR, E.; KIRILLOV, E.; CARPENTIER, J. F. Engineering of Syndiotactic and Isotactic Polystyrene-Based Copolymers via Stereoselective Catalytic Polymerization. **Molecules**, Suíça, v. 22, n. 4, p. 594, abr. 2017.

LIU, Y., *et al.* Effects of silica on the morphology, structure, and properties of thermoplastic cassava starch/poly(vinyl alcohol) blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 40, 44020. 2016.

LOBO, I. D.; JÚNIOR, C. F. S.; NUNES, A. Importância socioeconômica da mandioca (*Manihot esculenta crantz*) para a comunidade de Jaçapetuba, município de Cametá/PA. **Multitemas**, v. 23, n. 55, p. 195-211, 2018.

LOPES, F. L. P., *et al.* Influence of addition of silanized nanosilica and glycerol on hydrophobicity of starch using a factorial design. **Polímeros**, v. 27, n. 3, p. 213-219, 2017.

MACHADO, C. M. **Alternativas para a redução da hidrofiliabilidade de espumas à base de amido**: adição de película de amendoim, modificação química e aplicação de revestimento. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 211. 2020.

MANO, E.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2a ed. Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1999.

MARTEN, B.; HICKS, A., M. A. Expanded Polystyrene Life Cycle Analysis Literature Review: An Analysis for Different Disposal Scenarios. **Sustainability: The Journal of Record**, EUA, v. 11, n. 1, p. 29-35, fev. 2018.

MONTENEGRO, R. S. P.; SERFATY, M. E. **Aspectos gerais do poliestireno**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 16, 2002.

PIERGIOVANNI, L.; LIMBO, S. **Food Packaging Materials**. Londres: Springer, 2016.

PLASTIVIDA. **Instituto Sócio-Ambiental dos Plásticos**. Brasil recicla 34,5% do EPS pós-consumo. Pesquisa realizada pela MaxiQuim. 2013. Disponível em: <http://www.plastivida.org.br/images/releases/Release_092_Indice_Reciclagem.pdf> . Acesso em 15 ago. 2021.

PLOTEGHER, F.; RIBEIRO, C. Preparação e caracterização de compósitos poliméricos baseados em amido termoplástico e materiais de alta área superficial: zeólita ZSM-5 e sílica coloidal. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 236-241, 2013.

ROVERE, J. *et al.* Caracterização morfológica do poliestireno de alto impacto (HIPS). **Polímeros**, v.18, n. 1, p.12-19, 2008.

SILVESTRINI, M. L. **Molhabilidade de Superfícies Reentrantes**. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 54. 2017.

SOUSA, F. D. B.; ALVES, T. C. G.; RODRIGUES, M. A. Análise e caracterização do polietileno de alta densidade proveniente do processo de reciclagem mecânica e do poliestireno proveniente da degasagem do poliestireno expandido. **Estudos Transdisciplinares nas Engenharias**, Ponta Grossa, v.1. p. 17-31, 2019.

SOUZA, L. S. *et al.* **Aspectos socioeconômicos e agronômicos da mandioca**. Cruz das Almas:Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical, 2006.

SPINACÉ M. A. S.; PAOLI M. A., A Tecnologia da Reciclagem de Polímeros. **Química Nova**, Vol. 28, No. 1, p. 65-72, 2005.

YANG, L. *et al.* Biodegradation of expanded polystyrene and low-density polyethylene foams in larvae of *Tenebrio molitor* Linnaeus (Coleoptera: Tenebrionidae): Broad versus limited extent depolymerization and microbe-dependence versus independence. **Chemosphere**, v. 262, 127818. Jan/2021.