

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**ESPUMAS PRODUZIDAS A PARTIR DE FÉCULA DE MANDIOCA**

Camila da Silva Figueiró

Porto Alegre, 2021

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**DEPARTAMENTO DE MATERIAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,**  
**METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**ESPUMAS PRODUZIDAS A PARTIR DE FÉCULA DE MANDIOCA**

Camila da Silva Figueiró  
Engenheira Mecânica

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação  
em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
como requisito para a obtenção do grau de mestre em  
Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Ruth Marlene Campomanes Santana  
Co-orientador: Prof. Dr. Carmen Iara Walter Calcagno

Porto Alegre, 2021

CAMILA DA SILVA FIGUEIRÓ

**ESPUMAS PRODUZIDAS A PARTIR DE FÉCULA DE MANDIOCA**

---

Prof. Orientadora: Ruth Marlene Campomanes Santana

---

Prof. Co-orientadora: Carmen Iara Walter Calcagno

Aprovado em: \_\_/\_\_/\_\_

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Edson Luiz Francisquetti (IFRS – Farroupilha)

---

Prof. Dr. Mara Zeni de Andrade (IFRS – Farroupilha)

---

Prof. Dr. Matheus Vinícius Gregory Zimmermann (UNESC)

“A sabedoria não vem do acerto, mas do aprendizado com os erros.”

*Monja Coen*

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a professora Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana e a professora Dra. Carmen Iara Walter Calcagno pela orientação e dedicação durante esse estudo. Sem o auxílio delas essa pesquisa não seria possível. Agradecer também aos colegas pesquisadores e amigos da sala 117 pelo apoio, ajuda em ensaios, em discussões de problemas e pelos momentos de descontração.

Gostaria de agradecer a aluna de graduação de engenharia química, Maria Rachel Trojaner pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho, colaborando no desenvolvimento das espumas e na realização de ensaios.

Gostaria de agradecer aos meus pais, Sandra da Silva Figueiró e Joceli Mauro Dias Figueiró, que sempre acreditaram em mim e me incentivaram a buscar meus objetivos, sempre apoiando no que fosse preciso. Agradecer ao meu irmão Bruno da Silva Figueiró, minha cunhada Kelly de Abreu Dunker, meus afilhados Manuella Trindade e Gabriel Dunker Figueiró, minha avó Aurora Inácia Silva da Silva, e minha tia Denise Silva, pelo amor, carinho e apoio.

Também gostaria de agradecer ao meu namorado, Éder Matos Leal, por entender as eventuais faltas de tempo, estresses, e sempre me incentivar e me apoiar a buscar meus objetivos.

Gostaria de agradecer aos amigos que esse mestrado me deu, Aline Silva, Ludmila de Leite Araújo, Maria Rachel Trojaner e Wilbur Trojano pelo apoio não só na execução do trabalho, mais apoio emocional. Além dos momentos de descontração e conversas.

E por fim, agradecer à UFRGS e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, pela oportunidade de realização deste trabalho. E ao CNPq pela provisão da bolsa de mestrado.

## TRABALHOS PUBLICADOS

1. **FIGUEIRÓ, C. S;** TROJANER, M. R; CALCAGNO, C. I. W; SANTANA, R. M. C. Influência do tipo de mistura nas propriedades físicas e morfológicas de espumas a base de amido. 15° Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves – RS, BR.
2. **FIGUEIRÓ, C. S;** TROJANER, M. R; CALCAGNO, C. I. W; SANTANA, R. M. C. Influência do teor de agente tensoativo nas propriedades físicas e morfológicas de espumas a base de amido. 15° Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves – RS, BR.
3. **FIGUEIRÓ, C. S;** TROJANER, M. R; CALCAGNO, C. I. W; SANTANA, R. M. C. A influência do método de preparação do material nas propriedades da espuma de fécula de mandioca. 8° Seminário de Inovação e Tecnologia do IFSUL, 2019, Sapucaia do Sul – RS, BR.

## RESUMO

O consumo de materiais poliméricos de origem petroquímica vem aumentando nos últimos anos, e por possuírem um tempo de prateleira curto – ou seja, serem descartáveis - o descarte incorreto destes materiais contribui para a poluição. Um material polimérico de fonte não renovável bastante utilizado é o poliestireno expandido (EPS), que devido as suas características possui aplicações diversas, contudo, o seu resíduo ocupa um grande volume, além de ser de difícil degradação. Por isso o interesse em buscar uma alternativa de um material de fonte renovável e que seja biodegradável. Nesse sentido, o objetivo deste estudo foi avaliar a influência de diversos parâmetros de preparação na estrutura celular e propriedades de espumas de fécula de mandioca para a aplicação em embalagens com ciclo de vida curto. Além da fécula de mandioca, foi usado glicerol, água, tensoativo e sílica. Foram utilizados dois métodos de mistura utilizando uma batedeira e uma câmara de mistura interna, e analisada a influência do método de mistura nas propriedades físicas e mecânicas. O teor de amilose e sua influência nas características e propriedades do material foi investigado. Também foi analisada a influência do agente plastificante (3 %, 5 %, 7 % de glicerol), tensoativo (1 %, 2 %, 3 % de detergente) e nucleante (1 %, 2 %, 3 % de sílica) nas propriedades físicas, mecânicas e morfológicas das espumas. Além de avaliada as diferenças nas propriedades físicas e mecânicas das espumas e bandejas. A mistura de fécula de mandioca e aditivos na batedeira foi realizada com água a 100°C durante 8 minutos, e a pasta foi expandida em uma prensa hidráulica, ou com molde de chapas finas utilizando a temperatura de 150°C ou com o molde de bandeja, utilizando 180°C por 30 minutos. A mistura na câmara foi realizada a 90°C, 60 rpm por 10 minutos, e a expansão da pasta foi realizada da mesma forma. As espumas de fécula de mandioca foram caracterizadas por ensaios, físicos, reológicos, morfológicos e mecânicos. A mistura na batedeira originou uma pasta com maior espessura, e a da câmara de mistura uma com menor densidade. A espuma da batedeira absorveu menos umidade, apresentou o maior ângulo de contato e uma maior resistência ao impacto. Resultados da análise física indicaram em relação ao teor de amilose que varia para amidos de fontes diferentes, além de influenciar nas características da pasta. A densidade das espumas com até 5 % de glicerol foram semelhantes da espuma sem plastificante. A incorporação de até 5 % de glicerol aumentou a absorção de umidade e a resistência ao impacto, o melhor resultado de ângulo de contato foi para a espuma com 3 % de glicerol. A incorporação de 2 % de tensoativo originou espumas com a menor densidade (0,0734 g/cm<sup>3</sup>), e com menor resistência ao impacto. Contudo, a espuma com 3 % de tensoativo apresentou a menor absorção de umidade e o maior ângulo de contato (74,8°). Quando utilizada em teores menores, a sílica atuou predominantemente como agente nucleante, gerando células menores no expandido. Em teores maiores, desempenhou um papel mais eficiente na redução da afinidade da fécula com a água. Um mecanismo de atuação da sílica no processo de formação da espuma foi proposto. Os resultados mostraram que a espuma com 2% de sílica apresentou a maior densidade (0,232 g/cm<sup>3</sup>) e maior resistência ao impacto (2067 J/m<sup>2</sup>), além de apresentar uma superfície mais hidrofóbica, apresentando o maior ângulo de contato (84,76°).

Palavras-chave: Espuma, fécula de mandioca, glicerol, detergente, sílica, densidade, absorção de umidade.

## ABSTRACT

The consumption of polymeric materials of petrochemical origin has been increasing in recent years, and because they have a short shelf life - i.e., being disposable - the incorrect disposal of these materials contributes to pollution. A widely used non-renewable polymeric material is expanded polystyrene (EPS), which, due to its characteristics, has several applications; however, its residue occupies a large volume, besides being difficult to degrade. Therefore, the interest in seeking an alternative material from a renewable source and that is biodegradable. In this sense, the objective of this study was to evaluate the influence of various preparation parameters on the cell structure and properties of cassava starch foams for application in packaging with short life cycle. In addition to cassava starch, glycerol, water, surfactant and silica were used. Two mixing methods using a mixer and an internal mixing chamber were used, and the influence of the mixing method on the physical and mechanical properties was analyzed. The amylose content and its influence on the material characteristics and properties was investigated. Also the influence of plasticizing agent (3 %, 5 %, 7 % glycerol), surfactant (1 %, 2 %, 3 % detergent) and nucleating agent (1 %, 2 %, 3 % silica) on the physical, mechanical and morphological properties of the foams was analyzed. In addition to evaluated the differences in physical and mechanical properties of foams and trays. The mixing of cassava starch and additives in the mixer was performed with water at 100°C for 8 minutes, and the paste was expanded in a hydraulic press, either with thin sheet mold using the temperature of 150°C or with the tray mold using 180°C for 30 minutes. The mixing in the chamber was carried out at 90°C, 60 rpm for 10 minutes, and the expansion of the paste was carried out in the same way. The cassava starch foams were characterized by physical, rheological, morphological and mechanical tests. The mixture in the mixer gave rise to a thicker paste, and the one in the mixing chamber gave rise to a thinner paste. The foam from the mixer absorbed less moisture, presented the highest contact angle and a higher impact resistance. Results of the physical analysis indicated in relation to the amylose content that varies for starches from different sources, besides influencing the characteristics of the paste. The density of the foams with up to 5% glycerol were similar to the foam without plasticizer. The incorporation of up to 5% glycerol increased the moisture absorption and impact strength, the best result of contact angle was for the foam with 3 % glycerol. The incorporation of 2 % surfactant resulted in foams with the lowest density (0.0734 g/cm<sup>3</sup>), and the lowest impact strength. However, the foam with 3% surfactant showed the lowest moisture absorption and the highest contact angle (74.8°). When used in lower contents, silica predominantly acted as a nucleating agent, generating smaller cells in the expanded. At higher levels, it played a more efficient role in reducing the affinity of the starch with water. A mechanism of silica action in the foaming process was proposed. The results showed that the foam with 2% silica showed the highest density (0.232 g/cm<sup>3</sup>) and highest impact resistance (2067 J/m<sup>2</sup>), besides presenting a more hydrophobic surface, with the highest contact angle (84.76°).

Keywords: Foam, cassava starch, glycerol, detergent, silica, density, moisture absorption.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Micrografia de uma espuma de poliestireno. (a) Célula Fechada; (b) Célula Aberta (RABELLO, 2000). .....	21
Figura 2: Desenho esquemático de uma extrusora para mistura e expansão da espuma e seus componentes (Adaptado ALMA’ADEED; KRUPA, 2016). .....	23
Figura 3: Desenho esquemático de injetoras: (a) injetora para baixa pressão (b) injetora para alta pressão (Adaptado ALMA’ADEED; KRUPA, 2016).....	24
Figura 4: Estrutura química: (a) amilose e (b) amilopectina (adaptado da BIOQUÍMICA, [s.d.]). .....	27
Figura 5: Imagens de MEV das amostras de amido de fontes diferentes: (a) Araruta (b) Inhame Chinês (c) Raiz de samambaia (d) Feijão (e) Mandioca (f) Milho (g) Batata (h) Gengibre (i) Banana verde (SUKHIJA; SINGH; RIAR, 2016; WANG; REDDY; XU, 2018). .....	28
Figura 6: Desenho esquemático de uma molécula de agente tensoativo (DALTIM, 2011).....	45
Figura 7: Estrutura celular das espumas de polietileno sem e com sílica: (a) sem sílica (b) 1 % sílica (c) 3 % sílica (LAGUNA-GUTIERREZ et al., 2016). .....	47
Figura 8: Fluxograma das etapas realizadas neste estudo. ....	49
Figura 9: Misturadores usados para preparação da pasta de fécula de mandioca: (a) bateadeira mecânica, e (b) Câmara interna de mistura. ....	50
Figura 10: Equipamentos utilizados para expandir as espumas: (a) Prensa hidráulica (b) Molde de chapas finas (c) Molde de bandeja. ....	53
Figura 11: Corpo de prova utilizado para o ensaio de densidade das espumas. ....	55
Figura 12: Sistema elaborado para realizar o ensaio de absorção de umidade. ....	56
Figura 13: Diagrama que representa a variação de cores dos parâmetros do ensaio de colorimetria.....	57
Figura 14: Ensaio de impacto: (a) Equipamento Impactor II (b) Corpo de prova preso no equipamento. ....	58
Figura 15: Féculas de mandioca modificada: (a) fécula A (b) fécula B. ....	61
Figura 16: Curva de torque x tempo para as duas amostras de féculas avaliadas. ....	62
Figura 17: Fécula de mandioca modificada B após processo em câmara de mistura interna. .	62
Figura 18: Densidade de bandejas produzidas com féculas de mandioca modificadas de marcas diferentes. ....	63

Figura 19: Estrutura expandida das bandejas de féculas de mandioca modificadas de marcas diferentes: (a) fécula A (b) fécula B. ....	64
Figura 20: Resistência ao impacto para as bandejas de fécula de mandioca modificada A e B. ....	64
Figura 21: Absorção de umidade para as bandejas produzidas com féculas de mandioca modificadas A e B.....	65
Figura 22: Constantes K1 e K2 para as bandejas de fécula de mandioca modificada A e B. ...	66
Figura 23: Ângulos de contato das amostras com féculas de mandioca modificadas A e B. ..	66
Figura 24: Imagens das gotas utilizadas no cálculo de ângulo de contato das amostras com fécula de mandioca modificada: (a) bandeja A em 3 seg (b) bandeja A em 3 min (c) bandeja B em 3 seg (d) bandeja B em 3 min. ....	67
Figura 25: Superfície das bandejas de fécula de mandioca modificada ensaiadas no ângulo de contato: (a) bandeja A (b) bandeja B. ....	68
Figura 26: Pasta de fécula de mandioca modificada preparada na batedeira: (a) pasta após 8 min de mistura (b) pasta após unificação com espátula. ....	69
Figura 27: Pasta de fécula de mandioca modificada preparada na câmara interna de mistura: (a) material ainda na câmara de mistura interna (b) pasta fora da câmara de mistura. ....	70
Figura 28: Espumas de fécula de mandioca modificada produzidas a partir da expansão das pastas obtidas pelas misturas diferentes: (a) espuma da mistura na batedeira (b) espuma da mistura na câmara interna.....	70
Figura 29: Resistência ao impacto das espumas de fécula de mandioca modificada obtidas a partir de diferentes misturas e para o EPS.....	72
Figura 30: Absorção de umidade para as espumas de fécula de mandioca modificada obtidas da mistura na batedeira e na câmara interna.....	73
Figura 31: Constantes K1 e K2 de Peleg para as espumas obtidas pela mistura na batedeira e na câmara interna. ....	74
Figura 32: Ângulos de contato para as espumas de fécula de mandioca modificada obtidas a partir das misturas diferentes.....	75
Figura 33: Imagens das gotas utilizadas para o cálculo de ângulo de contato das espumas de fécula de mandioca modificada da: (a) batedeira em 3 seg (b) batedeira em 3 min (c) câmara de mistura em 3 seg (d) câmara de mistura em 3 min.....	76
Figura 34: Densidades das espumas de fécula de mandioca modificada sem e com teores diferentes de glicerol. ....	77

Figura 35: Resistencia ao impacto das espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de glicerol.....	78
Figura 36: Absorção de umidade das espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de glicerol.....	80
Figura 37: Constantes K1 e K2 de Peleg para as espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de glicerol. ....	81
Figura 38: Ângulos de contato para as espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de glicerol.....	82
Figura 39: Imagem das gotas na superfície das espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de glicerol: (a) 0% em 3 seg (b) 0% em 3 min. (c) 3% em 3 seg. (d) 3% em 3 min. (e) 5% em 3 seg. (f) 5% em 3 min. (g) 7% em 3 seg. (h) 7% em 3 min. ....	83
Figura 40: Espumas de fécula de mandioca modificada após expansão em molde de formato de: (a) e (b) placas (c) e (d) badeiras. ....	85
Figura 41: Densidade das espumas de fécula de mandioca modificada e do EPS. ....	86
Figura 42: Resistência ao impacto das espumas de fécula de mandioca modificada e do EPS. ....	87
Figura 43: Absorção de umidade para as espumas de fécula de mandioca modificada. ....	88
Figura 44: Constantes K1 de Peleg para as espumas de fécula de mandioca modificada. ....	90
Figura 45: Ângulos de contato das espumas de fécula de mandioca modificada.....	90
Figura 46: Imagens das gotas que representam os ângulos de contato médio das espumas de fécula de mandioca modificada: (a) placa em 3 seg (b) placa em 3 min (c) bandeja em 3 seg (d) bandeja em 3 min. ....	92
Figura 47: Densidade das espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de tensoativo.....	93
Figura 48: Resistencia ao impacto das espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de tensoativo e do EPS.....	94
Figura 49: Absorção de umidade das amostras de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de tensoativo.....	96
Figura 50: Constantes K1 e K2 de Peleg para as espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de tensoativo. ....	97
Figura 51: Ângulos de contato para as espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de tensoativo.....	98

Figura 52: Imagens das gotas sobre as superfícies das espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de tensoativo: (a) 0% em 3 segundos (b) 0% em 3 minutos (c) 1% em 3 segundos (d) 1% em 3 minutos (e) 2% em 3 segundos (f) 2% em 3 minutos (g) 3% em 3 segundos (h) 3% em 3 minutos. ....	99
Figura 53: Microscopia ótica das espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de tensoativo de: (a) 0% (b) 1% (c) 2% (d) 3%. ....	100
Figura 54: Densidade das espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de sílica. ....	102
Figura 55: MEV das espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de sílica: (a) sem sílica (b) 1% sílica (c) 2% sílica (d) 3% sílica.....	104
Figura 56: Resistência ao impacto das espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de sílica e do ESP. ....	106
Figura 57: Absorção de umidade das espumas de fécula de mandioca sem e com diferentes teores de sílica. ....	107
Figura 58: Constantes K1 e K2 de Peleg para as espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de sílica. ....	108
Figura 59: Ângulos de contato das espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de sílica. ....	109
Figura 60: Imagens das gotas utilizadas para os cálculos dos ângulos de contato das espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de sílica: (a) 0 % em 3 seg (b) 0 % em 3 min (c) 1% em 3 seg (d) 1% em 3 min (e) 2% em 3 seg (f) 2% em 3 min (g) 3% em 3 seg (h) 3% em 3 min. ....	110
Figura 61: Proposta de um mecanismo de atuação da sílica nas espumas de fécula de mandioca modificada. ....	112

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Conteúdo médio de amido presente em fontes naturais diferentes (adaptado FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2015). .....	26
Tabela 2: Proporção de amilose e amilopectina em amidos oriundos de fontes diferentes (adaptado da FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2015). .....	29
Tabela 3: Intervalo de temperaturas de gelatinização para amido obtido de diferente fontes botânicas (adaptado do FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2015).....	30
Tabela 4: Densidades de espumas e bandejas de amido de mandioca produzidas em trabalhos da literatura.....	38
Tabela 5: Composição das amostras misturadas na batedeira. ....	51
Tabela 6: Parâmetros utilizados na câmara de mistura para a produção da pasta. ....	51
Tabela 7: Composição das amostras misturadas na câmara de mistura interna. ....	52
Tabela 8: Parâmetros da expansão da espuma nos dois moldes diferentes.....	54
Tabela 9: Resultado dos teores de amilose e amilopectina de féculas de mandioca diferentes. ....	60
Tabela 10: Espessura e densidade das espumas de fécula de mandioca modificada obtidas por métodos de mistura diferentes. ....	71
Tabela 11: Espessura das placas e bandejas de fécula de mandioca modificada. ....	85
Tabela 12: Desvios padrão dos corpos de prova da espuma e da bandeja por hora de ensaio. ....	89
Tabela 13: Resultados do ensaio de colorimetria para as amostras de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de tensoativo e para o EPS. ....	95

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	17
2	OBJETIVOS .....	19
	<b>2.1 Objetivo geral</b> .....	19
	<b>2.2 Objetivos específicos</b> .....	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	20
	<b>3.1 Espumas Poliméricas</b> .....	20
	3.1.1 Processos de produção de espumas .....	22
	<b>3.2 Amido</b> .....	26
	3.2.1 Aplicações do amido.....	32
	3.2.2 Amido modificado .....	33
	<b>3.3 Espumas de amido</b> .....	35
	<b>3.4 Agente de expansão</b> .....	39
	3.4.1 Agente químico de expansão.....	39
	3.4.2 Agente físico de expansão.....	40
	<b>3.5 Plastificantes</b> .....	41
	3.5.1 Plastificantes em Amido .....	43
	<b>3.6 Agente tensoativo</b> .....	44
	<b>3.7 Carga</b> .....	46
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	49
	<b>4.1 Materiais</b> .....	49
	<b>4.2 Produção da Pasta</b> .....	50
	<b>4.3 Expansão da Espuma</b> .....	52
	<b>4.4 Ensaio Físicos</b> .....	54
	4.4.1 Teor de Amilose .....	54
	4.4.2 Densidade aparente .....	55
	4.4.3 Absorção de Umidade.....	55
	4.4.4 Colorimetria.....	56
	4.4.5 Ângulo de Contato .....	57
	<b>4.5 Ensaio Mecânicos</b> .....	57
	4.5.1 Impacto Izod.....	57

<b>4.6</b>	<b>Morfologia</b> .....	58
4.6.1	Microscopia Ótica.....	58
4.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	58
<b>4.7</b>	<b>Análise Estatística</b> .....	59
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	60
<b>5.1</b>	<b>Teor de Amilose</b> .....	60
<b>5.2</b>	<b>Influência do tipo de misturador na produção de espumas</b> .....	68
5.2.1	Consistência e aparência física.....	69
5.2.2	Espessura e Densidade.....	71
5.2.3	Impacto izod.....	72
5.2.4	Absorção de umidade.....	73
5.2.5	Ângulo de contato.....	74
<b>5.3</b>	<b>Efeito do Agente Plastificante</b> .....	77
5.3.1	Densidade.....	77
5.3.2	Impacto Izod.....	78
5.3.3	Absorção de Umidade.....	79
5.3.4	Ângulo de Contato.....	81
<b>5.4</b>	<b>Moldagem por expansão livre versos restrito</b> .....	84
5.4.1	Características visuais.....	84
5.4.2	Densidade.....	86
5.4.3	Impacto Izod.....	87
5.4.4	Absorção de umidade.....	88
5.4.5	Ângulo de contato.....	90
<b>5.5</b>	<b>Efeito do Agente Tensoativo</b> .....	93
5.5.1	Densidade.....	93
5.5.2	Impacto Izod.....	94
5.5.3	Colorimetria.....	95
5.5.4	Absorção de Umidade.....	96
5.5.5	Ângulo de Contato.....	97
5.5.6	Morfologia.....	100
<b>5.6</b>	<b>Efeito da incorporação de sílica</b> .....	102
5.6.1	Densidade.....	102
5.6.2	Morfologia.....	103

5.6.3	Impacto Izod.....	106
5.6.4	Absorção de Umidade.....	107
5.6.5	Ângulo de contato.....	109
5.6.6	Proposta de mecanismo de atuação da sílica.....	111
6	CONCLUSÃO .....	114
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	118



## 1 INTRODUÇÃO

O alto consumo de artigos plásticos confeccionados com matéria prima polimérica de origem petroquímica vem aumentando ao longo dos anos (HAMILTON; SCHEER; STAKES, 2019). Os produtos descartáveis possuem um tempo de prateleira curto, e isso faz com que esses produtos tenham uma contribuição considerável para o consumo de materiais poliméricos (AFINKO, 2018). No ano de 2016 a produção mundial alcançou a marca de 396 milhões de toneladas de plástico, sendo quase metade utilizada para a confecção de produtos com vida útil menor que três anos (HAMILTON; SCHEER; STAKES, 2019). Já no Brasil em 2018 foram coletados 11308 toneladas de resíduo plástico, como embalagens e demais produtos, de consumo urbano, confeccionados com polímeros (ABRELPE, 2019).

Dentre estes produtos, o poliestireno expandido (EPS) é um material polimérico de fonte não renovável, de estrutura celular (espuma), muito utilizado para a fabricação de embalagens de alimentos, caixas térmicas, proteção para o transporte de eletrodomésticos, entre outras aplicações (RABELLO, 2000; RANDAL L. SHOGREN, 1996). O que torna esse material tão versátil são suas propriedades como bom isolamento térmico, resistência mecânica, amortização de impacto, resistência a umidade, que permitem aplicações diversas (ABIQUIM, [s.d.]). O poliestireno expandido possui baixa densidade, na faixa de  $0,03 \text{ g/cm}^3$ , o que torna esse polímero muito leve e faz com que seus produtos possuam uma baixa massa, contudo isso faz com que o resíduo de EPS ocupe um grande volume, além de ser de difícil degradação (ISOESTE, [s.d.]; BRANDRUP et al., 1996 Apud MORALES; SARMIENTO; GUZMA, 2016). Uma solução para os resíduos de produtos poliméricos, entre eles do EPS, é a reciclagem. Contudo, para que a sua reciclagem mecânica tenha sucesso, primeiro se faz necessário uma coleta seletiva efetiva, e no Brasil, cerca de 75 % dos municípios possuem coleta seletiva, entretanto, nem sempre essa coleta abrange todos os bairros do município (ABRELPE, 2019).

Assim, o interesse de encontrar alternativas de matérias de fonte natural e renovável, e que sejam biodegradáveis para fabricação de embalagens está aumentando. Na literatura, existem estudos que abordam o tema de embalagens com materiais biodegradáveis, alguns dos materiais já utilizados são hidrogéis contendo gelatina e extrato de romã, filmes de celulose ou de quitosana, e filmes e espumas de proteínas (AL-TAYYAR; YOUSSEF; AL-HINDI, 2020; ALPASLAN et al., 2020; DE SOUZA SILVA et al., 2020; GAVIN; VERBEEK; LAY, 2018; MA et al., 2020). Outro material que já está sendo estudado como alternativa para a produção de embalagens é o amido. Em alguns casos são produzidos filmes para embalar alimentos, onde

o amido é o material base e são adicionados outros componentes para alcançar outras propriedades requeridas (NOORBAKSH-SOLTANI; ZERAFAT; SABBAGHI, 2018; OLIVEIRA et al., 2017). Uma outra forma de aplicação do amido como embalagem é na produção de espumas. Neste caso, é frequente o uso de agente expensor que se decompõem ou volatiliza proporcionando a expansão do material e dando origem a um produto com estrutura celular. Essas espumas moldadas podem ter formatos variados, desde uma placa simples até o de uma bandeja, isso depende do molde utilizado (MACHADO; BENELLI; TESSARO, 2017; STOFFEL, 2015).

O amido é um polissacarídeo formado por amilose e amilopectina, a quantidade destes componentes varia de acordo com a fonte de amido e com a maturação da planta (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2015; RIBEIRO; SERAVALLI, 2003). As fontes mais comuns de amido são mandioca (22 % fécula), milho (60 % amido), batata (20 % fécula), trigo (52 % amido) e arroz (70 % amido) (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2015). No Brasil o amido é extraído em sua maioria do milho e da mandioca, e a região Sul do país é a segunda que mais produz mandioca no Brasil, sendo que em 2017 foi responsável por 25 % da produção nacional (EMBRAPA, 2018). Como mencionado, o amido é formado majoritariamente por duas moléculas, e a proporção destas varia de acordo com a fonte. A amilose é uma molécula que possui uma cadeia linear, já a amilopectina possui ramificações e maior massa molar (RIBEIRO; SERAVALLI, 2003). No caso da fécula de mandioca, ela é formada em média por 17 % de amilose e 83 % de amilopectina (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2015). O amido puro quando transformado em espuma ou filme apresenta uma certa fragilidade e a característica de ser hidrofílico, por isso o interesse em utilizar aditivos, como um plastificante, para tentar solucionar, por exemplo a fragilidade das espumas e filmes (CHEN et al., 2017; MACHADO; BENELLI; TESSARO, 2017; RANDAL L. SHOGREN, 1996).

Estudos que relacionem os tipos e parâmetros de processamento na preparação do amido termoplástico (TPS) e influência na estrutura e homogeneidade celular são escassos. Nesse sentido, o objetivo do presente trabalho é fazer um estudo comparativo dos diversos parâmetros de mistura e composição, tais como do tipo de processo de mistura na obtenção da fécula de mandioca plastificada (TPS), teor de amilose, plastificante, tensoativo e sílica para produção de espumas para aplicação em embalagens descartáveis, e ser uma alternativa ao isopor®.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar a influência de diversos parâmetros de preparação na estrutura celular e propriedades de espumas de fécula de mandioca para a aplicação em embalagens com ciclo de vida curto.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Avaliar a influência do teor de amilose nas propriedades do material;
- Avaliar comparativamente a influência do método de mistura para produção do TPS;
- Avaliar a influência da presença e do teor de um segundo agente plastificante nas propriedades físicas e mecânicas da espuma;
- Avaliar a influência do formato do expandido, espuma ou bandeja, nas propriedades físicas e mecânicas de expandidos de TPS;
- Avaliar a influência do tensoativo e do teor na uniformidade do tamanho das células e nas propriedades da espuma de TPS;
- Avaliar a influência da presença e do teor de sílica nas propriedades físicas, mecânicas e na estrutura celular das espumas de TPS;

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Espumas Poliméricas

As espumas poliméricas podem ser consideradas como um compósito sendo a estrutura e paredes da célula a matriz polimérica e a célula de gás como a fase dispersa (LEE; RAMESH, 2004). Apesar das propriedades mecânicas serem reduzidas se comparados com polímeros não expandidos, as espumas possuem algumas propriedades que são atrativas. Essas propriedades são: capacidade de isolamento térmico e acústico, proteção contra impacto, menor densidade, maior rigidez específica, melhores propriedades dielétricas. As propriedades mecânicas das espumas polimérica estão fortemente relacionadas com a densidade do expandido, e com o tipo de célula da estrutura. Por sua vez, a densidade depende do tipo de processamento para a produção do expandido e do tipo e teor de agente expensor utilizado na espuma (RABELLO, 2000).

A estrutura de um polímero expandido é formada por várias células, essas células são regiões sem a presença do polímero. O processo de formação desta estrutura consiste em primeiro lugar a formação de pequenas bolhas dispersas na matriz, na sequência do processo de expansão essas bolhas formadas começam a crescer, esse crescimento pode gerar distorções nas bolhas e subsequente união delas. Às vezes, ao final deste processo pode ocorrer a ruptura das paredes das bolhas, dando origem a uma estrutura com células abertas. São essas células que proporcionam a baixa densidade ao produto final (CANEVAROLO JR, S, 2006; HOWICK, 2004; VILAR, 2004).

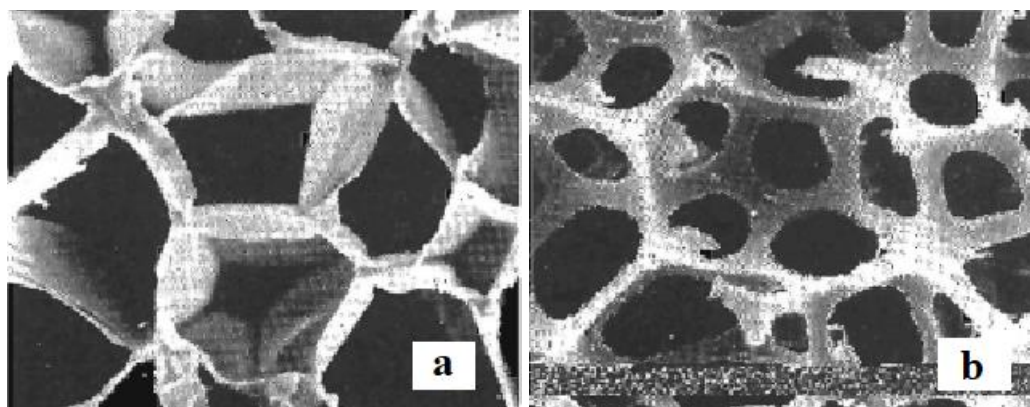
As espumas podem ser classificadas de acordo com alguma característica, uma dessas classificações leva em consideração as células da estrutura da espuma. As espumas podem ser classificadas como células fechadas ou abertas (CANEVAROLO JR, S, 2006; OBI, 2017).

As células fechadas são individuais e esféricas. Essas células são envolvidas individualmente por uma parede de polímero, a espessura desta parede irá influenciar na densidade da espuma. Na formação das espumas as células fechadas são obtidas quando alguma pressão é mantida no sistema durante a formação das células. Espumas de células fechadas apresentam uma máxima eficiência térmica, absorção de água inferior a 2 % e boa resistência mecânica. Um polímero é classificado como tendo células fechadas quando a proporção destas células é igual ou superior a 90 % (IBERIA, [s.d.]; OBI, 2017; RABELLO, 2000). Espumas de poliuretano reticulado com células fechadas foram objeto de estudo com foco na aplicação em trilhos de trem e na indústria da construção civil. As propriedades das espumas secas e úmidas

foram investigadas pela imersão em água deionizada por 24 horas. Os resultados do estudo mostram que as espumas de PU com maior espessura apresentaram a menor porcentagem de água, apesar das espumas mais espessas tenderem a possuir algumas células abertas, que facilitam a absorção de água (KAEWUNRUEN et al., 2018).

Nas espumas com células abertas, as células individuais são interconectadas, e isso proporciona ao produto a capacidade de absorver líquidos. Para obter-se células abertas, a espuma é produzida a partir de uma expansão livre. Um polímero é considerado uma espuma com células abertas quando a proporção de células fechadas é inferior a 20 %. Espumas com células abertas precisam que sua espessura seja de 15 a 40 % maior que as espumas de células fechadas para apresentarem um isolamento térmico semelhante. Essas espumas apresentam a absorção de água superior a 35 %, e possuem uma baixa resistência mecânica (IBERIA, [s.d.]; OBI, 2017; RABELLO, 2000). A influência do tipo de estrutura celular, aberta ou fechada, foi avaliada em espumas produzidas a partir de melamina e poliuretano. Os resultados mostraram que a espuma com célula aberta apresentou uma menor capacidade de armazenar e dissipar energia (HENRIQUES et al., 2020). Na Figura 1 estão mostradas micrografias de uma espuma de poliestireno.

**Figura 1:** Micrografia de uma espuma de poliestireno. (a) Célula Fechada; (b) Célula Aberta (RABELLO, 2000).



Na produção da espuma, três etapas estão necessariamente presentes, independentemente do método utilizado, são elas: implementação de gás, expansão de gás e estabilização da espuma. Os procedimentos para a produção de espuma podem ser divididos em dois grupos principais, as espumas solúveis (espumas físicas), que envolve variação física do polímero, e espuma reativa (espuma química), que é quando envolve apenas reações químicas (LEE;

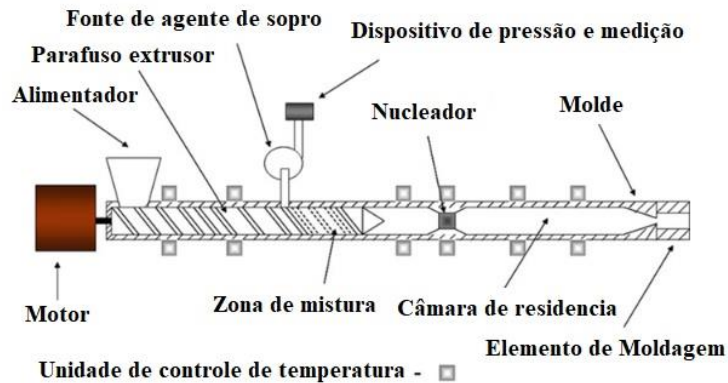
RAMESH, 2004; LIU; CHEN, 2014). Existem três processos diferentes para a produção das espumas poliméricas (RABELLO, 2000).

### **3.1.1 Processos de produção de espumas**

Na produção de espumas poliméricas é importante determinar de forma adequada o equipamento e os parâmetros de processo, uma vez que essas variáveis influenciam as propriedades (LEE; RAMESH, 2004). Existem alguns processos que podem ser utilizados para a obtenção de polímeros expandidos, são eles: expansão *in situ* (prensagem no molde), extrusão e injeção (RABELLO, 2000).

O processamento do polímero por extrusão pode ser de forma contínua, e neste processo, tanto os agentes de expansão químicos quanto os físicos podem ser utilizados. Quando se utiliza o agente químico de expansão (até 10 % em massa), o equipamento para a extrusão é o mesmo utilizado para extrudar materiais não expandidos, e é preferível uma rosca com zona de mistura. A decomposição do agente de expansão ocorre na zona de plastificação da extrusora, e quando o material passa pela matriz, ocorre a expansão. Os resíduos do agente químico de expansão podem provocar efeitos adversos nas propriedades, porque neste caso, esse resíduo estaria agindo como uma carga. Quando se utiliza um agente físico de expansão, ele é injetado sob pressão no canhão da extrusora já com o polímero fundido. Na região de mistura, ocorre a homogeneização do polímero e do agente expensor. Neste processo, a injeção do agente no polímero fundido diminui a viscosidade da pasta polimérica, e isso favorece a formação de células abertas. Por isso se faz necessário o aumento da viscosidade da massa, com a diminuição da temperatura, para favorecer a formação de células fechadas e impedir a expansão livre. Três parâmetros devem ser controlados durante o processo de extrusão, o primeiro é a pressão de extrusão, pressões mais altas diminuem a densidade e o tamanho dos poros. Os outros são a temperatura e o tempo para extrudar (ALMA'ADEED; KRUPA, 2016; LIU; CHEN, 2014; RABELLO, 2000). Na Figura 2 está representado um desenho esquemático de uma extrusora e suas partes e componentes.

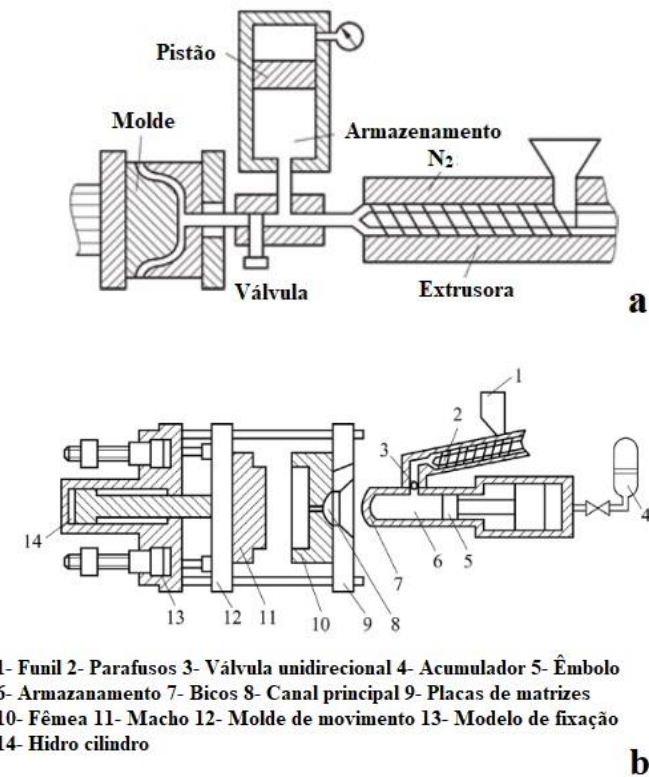
**Figura 2:** Desenho esquemático de uma extrusora para mistura e expansão da espuma e seus componentes (Adaptado ALMA'ADEED; KRUPA, 2016).



No processamento de poliestireno (EPS), o  $\text{CO}_2$  supercrítico foi incorporado como agente de expansão no polímero já fundido, e o processamento foi realizado em uma extrusora mono rosca. A extrusora utilizada apresentou um diâmetro de 20 mm, uma relação L/D (comprimento/diâmetro) também de 20. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura da matriz também aumentou o crescimento e a coalescência dos poros, desta forma, aumentando a porosidade total e tamanhos dos poros (SAUCEAU et al., 2018). Na produção espumas, de forma contínua de fluoreto de polivinilideno (PVDF), foi utilizado o azodicarbonamida como agente expansor. A extrusora mono rosca apresentava uma relação L/D de 25, e as temperaturas da extrusora e matriz foram determinadas. Os resultados mostraram que a viscosidade do polímero está relacionada com a temperatura da matriz, e quando foi utilizado uma temperatura na faixa de 125 a 130°C foi possível a formação e crescimento de células, contudo, sem a coalescência celular (SAMENI et al., 2020).

O processo de injeção utiliza um molde único, é um processo de alta produtividade e boa qualidade do produto, é utilizado na produção de espumas complexas, com altos requisitos de dimensões. As condições do processo de injeção são determinadas pelo polímero, pela estrutura de instalação de moldagem, e pelos requisitos do produto. Existem duas estruturas de instalação da injetora, uma para baixa e outra para altas pressões de injeção. Na Figura 3 estão apresentadas ambas as estruturas.

**Figura 3:** Desenho esquemático de injetoras: (a) injetora para baixa pressão (b) injetora para alta pressão (Adaptado ALMA’ADEED; KRUPA, 2016).



No processo de injeção também pode ser utilizado ambos os tipos de agente de expansão, e assim como na extrusão, o agente físico é injetado no polímero já fundido. O agente expensor se decompõem no cilindro de injeção, e deve-se injetar uma quantidade de material menor do que a necessária para o preenchimento total do molde, para permitir que possa ocorrer a expansão do polímero. Quando a massa polimérica é injetada, a primeira parte do material entra em contato com as paredes frias do molde, e isso faz com que sua expansão seja dificultada. O material que entra no molde depois irá se depositar no centro, e devido a isso sua expansão ocorre livremente até que encontre a limitação das paredes menos expandidas do material. Esse processo forma uma espuma com a região externa sólida, chamada de pele e uma região central expandida. Esse processo necessita de uma alta velocidade de injeção para que o produto obtido seja homogêneo, isso faz com que as vezes sejam necessários vários pontos de injeção. Os principais materiais utilizados para produzir espumas com o processo de injeção são ABS, polipropileno, policarbonato e poliamidas (LIU; CHEN, 2014; RABELLO, 2000).

Existe na literatura estudos que buscam analisar a produção de espuma a partir do processo de injeção, analisando a influência dos parâmetros de processamento nas propriedades mecânicas, reológicas e térmicas da espuma. Espumas de TPU foram produzidas por dois



métodos diferentes. O primeiro método foi moldagem por injeção microcelular aplicando N<sub>2</sub> como agente expensor. Já no segundo método, os pellets foram impregnados com CO<sub>2</sub> previamente, e posteriormente foi realizada a injeção microcelular com N<sub>2</sub>. Os resultados mostraram que foi possível utilizar a combinação dos dois processos sem comprometer a processabilidade e estabilidade térmica do TPU, além de formar espumas com uma densidade aparente menor (SUN; KHARBAS; TURNG, 2015). Espumas de polietileno (PE) foram moldadas por injeção, utilizando um agente químico de expansão. A influência dos parâmetros de processo nas propriedades de espumas estruturais foi investigada. Os resultados dos ensaios evidenciaram que a quantidade de agente expensor e a pressão de injeção foram os parâmetros que mais influenciaram as propriedades da espuma (BARZEGARI; RODRIGUE, 2009).

No processo *in situ*, que também pode ser chamado de moldagem por compressão, são utilizados um molde com aquecimento e aplicação de pressão, de uma forma geral, o processo consiste em mistura e moldagem. Esse método é considerado de alta produtividade e produz espumas de boa qualidade. A moldagem por compressão pode ser realizada em etapa única, no qual o polímero e o agente expensor são colocados direto no molde, e os materiais serão comprimidos e moldados para a formação do produto. Ou pode ainda ser realizado em duas etapas, neste processo, o polímero é primeiramente pré-expandido com agente expensor e depois é colocado no molde para ser prensado e formar o produto (LIU; CHEN, 2014; RABELLO, 2000). O processo de expansão *in situ* é bastante utilizado para expandir poliestireno (PS), o polietileno (PE) e o policloreto de vinila (PVC). No caso do PS, primeiramente o poliestireno é impregnado com agente expensor, normalmente pentano e cloreto de metila, esse PS é submetido a uma pré-expansão com aquecimento de vapor a 100°C, aumento seu tamanho em 40 vezes. Um armazenamento de 24 horas destas pelotas pré-expandidas se faz necessário, para que ocorra a difusão do ar para as células. Na última etapa, o PS pré-expandido é colocado em um molde fechado, e vapor, com temperatura um pouco acima da T<sub>g</sub> do PS (95°C) é soprado, desta forma as pelotas crescem, se unem, e no resfriamento obtém-se uma espuma solida na forma do produto final. A matéria prima e o processo de fabricação permitem a obtenção de isopores com densidades diferentes. Esse material é muito utilizado como isolantes térmicos e acústicos, e recipientes para proteção, uma vez que apresenta características como baixa condutividade térmica, baixa absorção de água, leveza e resistência mecânica (KNAUFE, 2019; LIU; CHEN, 2014; RABELLO, 2000).

Devido ao grande consumo de materiais poliméricos, principalmente, os com ciclo de vida curto, surgiu o interesse de analisar possíveis substitutos que sejam de fonte natural e

biodegradável. Uma destas alternativas é a aplicação do amido como um polímero na produção de filmes e espumas (ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019; HAMILTON; SCHEER; STAKES, 2019; MACHADO; BENELLI; TESSARO, 2020; STOFFEL et al., 2019).

### 3.2 Amido

O amido é um polissacarídeo composto por amilose e amilopectina. A amilose é formada por glicoses ligadas em uma estrutura linear, a amilopectina também é formada por glicose, contudo em uma estrutura ramificada (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2015; JUNIOR, 2008; RIBEIRO; SERAVALLI, 2003). As quantidades destes dois componentes no amido variam de acordo com a fonte de amido e maturação da planta. As fontes mais comuns de amido são o trigo, o milho, a mandioca, a batata e o arroz, tendo cada fonte uma quantidade média de amido (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2015; RIBEIRO; SERAVALLI, 2003). Na Tabela 1 está apresentada a fonte de amido com a quantidade média de amido que é possível obter.

**Tabela 1:** Conteúdo médio de amido presente em fontes naturais diferentes (adaptado FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2015).

Fonte	Amido (%)
Milho	60
Trigo	52
Batata	20
Mandioca	22
Arroz	70
Cevada	50

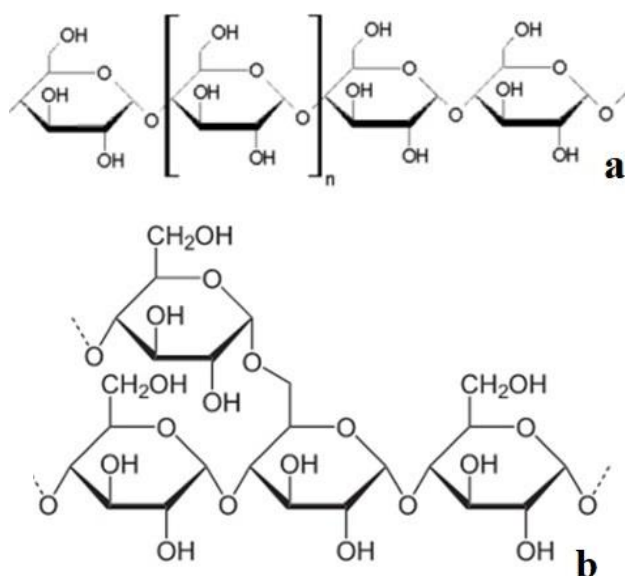
Como pode ser visto na Tabela 1, o arroz é a fonte que apresenta a maior quantidade de amido e a batata a menor. O amido pode ser extraído do grão como é o caso do milho, trigo e arroz, ou da raiz e tubérculos como é o caso da mandioca e da batata. No Brasil, por questão de plantação e estocagem, o amido é obtido principalmente do milho e da mandioca (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2015; RIBEIRO; SERAVALLI, 2003). A região Sul do Brasil é a segunda em produção de mandioca, sendo responsável no ano de 2017 por 25 % da produção nacional (EMBRAPA, 2018).

Existe na literatura uma distinção na definição de amido e fécula. O amido é um produto amiláceo que é extraído das partes aéreas comestíveis dos vegetais, como grãos e sementes. Já a fécula é um produto amiláceo que é extraído da porção subterrânea comestível do vegetal,

como raízes e tubérculos. Seguindo essa definição, quando se trata do milho, estamos falando em amido, e quando o vegetal é a mandioca, chamamos de fécula (LAURETH, 2017; VARGAS, 2003).

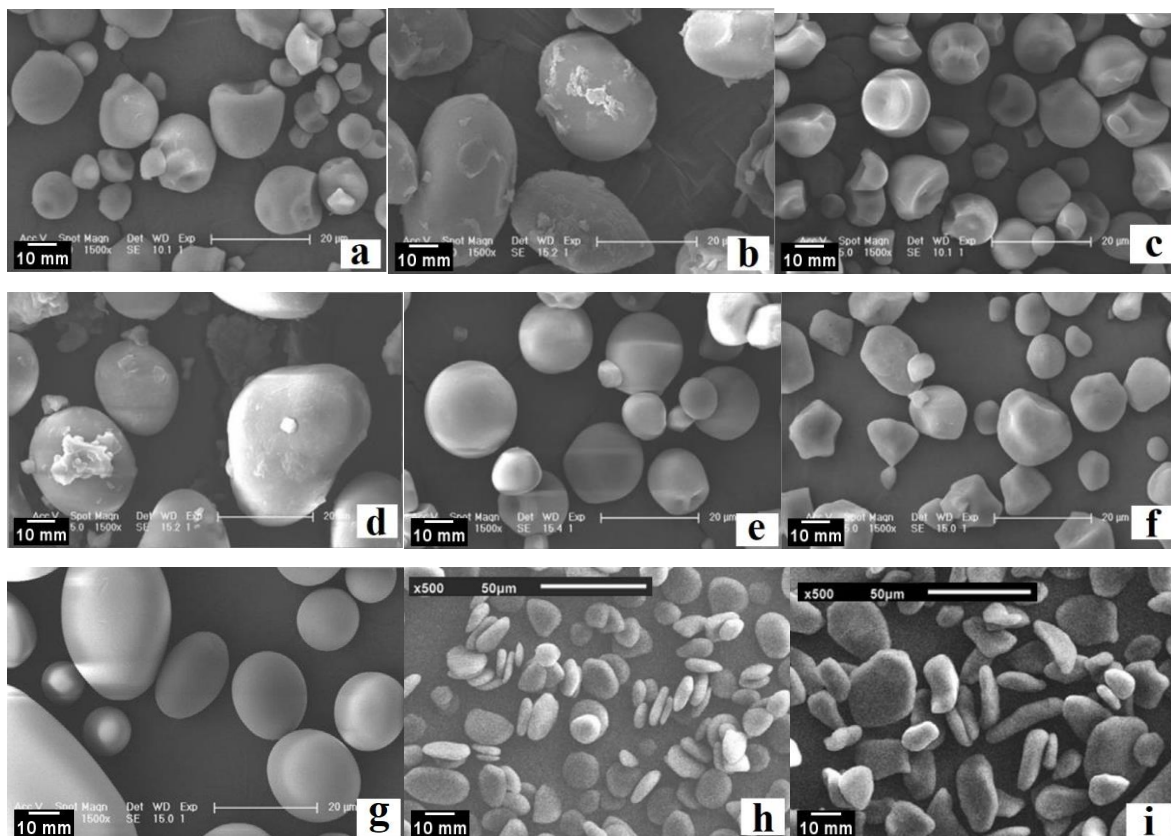
Como mencionado, o amido é formado por dois polissacrídeos, a amilose e a amilopectina. A amilose possui ligações glicosídicas  $\alpha$ - 1,4 entre as unidades de glicose, formando uma estrutura linear, e é mais suscetível a retrodegradação, que é a reaproximação das moléculas devido a diminuição da temperatura. Já a amilopectina, possui uma estrutura ramificada que além das ligações glicosídicas  $\alpha$ - 1,4, ela também possui ligações  $\alpha$ - 1,6 nos pontos de ramificações. A molécula de amilopectina possui uma maior massa molar se comparada a amilose (AVEROUS; HALLEY, 2014; FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2015; JUNIOR, 2008; RIBEIRO; SERAVALLI, 2003). Na Figura 4 está apresentada esquematicamente as estruturas químicas da amilose e amilopectina.

**Figura 4:** Estrutura química: (a) amilose e (b) amilopectina (adaptado da BIOQUÍMICA, [s.d.]).



As diferentes fontes de amido podem ser identificadas por micrografia, uma vez que o formato do grão de amido muda de acordo com sua origem (RIBEIRO; SERAVALLI, 2003). Alguns trabalhos analisaram os grãos de amido de fontes diferentes, e demonstraram a partir da análise de MEV, que amidos de fonte diferente apresentam características de grão diferentes. Na Figura 5 estão apresentadas as morfologias dos grãos de amidos de diferentes fontes.

**Figura 5:** Imagens de MEV das amostras de amido de fontes diferentes: (a) Araruta (b) Inhame Chinês (c) Raiz de samambaia (d) Feijão (e) Mandioca (f) Milho (g) Batata (h) Gengibre (i) Banana verde (SUKHIJA; SINGH; RIAR, 2016; WANG; REDDY; XU, 2018).



Como pode ser observado na Figura 5(a), o amido de araruta apresenta grânulos elípticos, alongados e irregulares, mas com superfície lisa, eles possuem um tamanho médio que varia de 4 a 13  $\mu\text{m}$ . A Figura 5(b) mostra o amido de inhame chinês, que apresentou uma forma elíptica, poligonal e rugosa, com dimensões médias de 8 a 25  $\mu\text{m}$ . O amido extraído da raiz de samambaia apresenta grãos ovais, regulares e com superfície lisa, e tamanho variando de 5 a 15  $\mu\text{m}$  (Figura 5(c)). O amido de feijão possui grãos lisos, arredondados, elípticos e irregulares, com diâmetro médio variando de 10 a 25  $\mu\text{m}$  (Figura 5(d)). A Figura 5(e) mostra o amido de mandioca, que possui grãos esféricos e lisos, sem riscos na superfície, e tamanho médio que varia de 10 a 18  $\mu\text{m}$ . Já o amido de milho apresentou um formato poligonal com pequenos poros na superfície, seu diâmetro médio varia de 5 a 20  $\mu\text{m}$  (Figura 5(f)). A Figura 5(g) mostra o amido extraído da batata, que apresenta um formato de grão esférico, oval e com superfície lisa, e o seu tamanho médio varia de 10 a 50  $\mu\text{m}$ . O amido extraído do gengibre possui grãos com a forma elíptica e eles estão alinhados em camadas, e seu comprimento médio é de 22,6  $\mu\text{m}$

(Figura 5(h)). Já o amido extraído da banana verde, apresenta um formato de grão alongados e cilíndricos, e seu comprimento médio é de 33,2  $\mu\text{m}$  (Figura 5(i)) (SUKHIJA; SINGH; RIAR, 2016; WANG; REDDY; XU, 2018).

Como mencionado, o amido é formado por amilose e amilopectina, e a proporção de cada um destes polissacarídeos influencia nas características do amido e do produto final. A quantidade de amilose presente no amido também está relacionada com características estruturais como estrutura ordenada de curto alcance, estrutura cristalina e estrutura lamelar. Estudos indicam que amido com um maior teor de amilose apresenta uma melhor resistência à degradação por enzimas. Além de um maior tamanho de grão e maiores são as cadeias formadas, isso diminuiu o grau de cristalinidade (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2015; RIBEIRO; SERAVALLI, 2003; YANG et al., 2019; ZHOU et al., 2015). Na Tabela 2 está apresentando as fontes mais comuns de amido e as proporções dos polissacarídeos em cada amido.

**Tabela 2:** Proporção de amilose e amilopectina em amidos oriundos de fontes diferentes (adaptado da FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2015).

<b>Fonte</b>	<b>Teor de Amilose (%)</b>	<b>Teor de Amilopectina (%)</b>
<b>Milho dentado*</b>	25	75
<b>Milho ceroso*</b>	<1	>99
<b>Mandioca</b>	17	83
<b>Batata</b>	20	80
<b>Trigo</b>	25	75
<b>Arroz</b>	19	81

\*Milho dentado e ceroso são tipo de milhos diferentes.

Como o teor de amilose pode influenciar as propriedades do amido e do produto, foi realizado a esterificação de amido de milho com diferentes teores de amilose. Os resultados mostraram que o maior teor de amilose originou um amido com maior grau de esterificação. Devido a isso, as melhorias realizadas pelo tratamento do amido, como capacidade de retenção de água, solubilidade, capacidade de emulsificação, foram maiores para os amidos com maior teor de amilose (LOPEZ-SILVA et al., 2019). Ao realizar a análise das propriedades mecânicas de filmes de amido, os resultados mostram que o maior teor de amilose aumentou a resistência a tração e o módulo de Young do filme. Contudo, maiores teores de amilose também geraram filmes com menor alongamento na ruptura (SIFUENTES-NIEVES; HERNÁNDEZ-

HERNÁNDEZ; NEIRA-VELÁZQUEZ, 2019). Quando se analisa as espumas produzidas à base de amido, o alto teor de amilose diminui a capacidade de expansão da espuma. Desta forma, amidos com alto teor de amilose produzem espumas com maiores densidades (valores), contudo, essas maiores densidades correspondem a espumas com menores porosidades, e portanto, pode ocasionar uma menor absorção de água pela espuma de amido (BERGEL; SANTANA; DA LUZ, 2016a; CRUZ-TIRADO et al., 2019).

Quando se trata de morfologia, o amido possui uma estrutura semicristalina e um teor de umidade que varia de 12 a 14 %. Quando o amido é aquecido na presença de água abundante, as ligações de hidrogênio começam a romper, permitindo que a água penetre também nas regiões cristalinas. Desta forma os grãos aumentam de tamanho, e as zonas cristalinas são desfeitas, e o material se torna transparente. Esse processo é conhecido como gelatinização, e durante esse fenômeno os grãos aumentam de volume, e isso faz com que a viscosidade aumente até um valor máximo. Esse aumento da viscosidade é devido à resistência ao fluxo de água que os grânulos pós gelatinização oferecem. A gelatinização é um processo que só ocorre quando o amido é aquecido na presença de água e/ou outro plastificante. A temperatura de gelatinização não é bem definida, uma vez que os grânulos possuem tamanhos diferentes, eles gelatinizam em temperaturas diferentes. Por isso se utiliza faixas de temperaturas de gelatinização, e dependendo da origem deste amido, essas faixas de temperaturas variam (AVEROUS; HALLEY, 2014; FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2015; RIBEIRO; SERAVALLI, 2003). Na Tabela 3 estão apresentadas as faixas de temperaturas de gelatinização para alguns amidos de fontes diferentes.

**Tabela 3:** Intervalo de temperaturas de gelatinização para amido obtido de diferente fontes botânicas (adaptado do FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2015).

<b>Fonte</b>	<b>Temperatura de gelatinização (°C)</b>
<b>Milho dentado*</b>	62 - 80
<b>Milho ceroso*</b>	63 - 72
<b>Mandioca</b>	52 - 65
<b>Batata</b>	58 - 65
<b>Trigo</b>	52 - 85
<b>Arroz</b>	65 - 73

\*Milho dentado e ceroso são tipo de milhos diferentes.

A gelatinização é um processo bem importante quando se trabalha com o amido, os parâmetros que influenciam o processo são temperatura e presença de plastificante (RIBEIRO; SERAVALLI, 2003). A variação do teor de plastificante empregado na mistura de amido pode influenciar nas características da gelatinização e, conseqüentemente, nas propriedades do amido. Quando utiliza-se glicerol como plastificante, um aumento do seu teor na mistura de amido faz com que a temperatura de gelatinização aumente, e isso retarda o começo do processo de gelatinização (CHEN et al., 2017). Contudo, quando apenas água é utilizada como plastificante, um maior teor de água faz com que a temperatura de gelatinização diminua (MENG et al., 2019). Também é usual utilizar a combinação de dois plastificantes diferentes para realizar a gelatinização do amido, e a água e o glicerol combinados são bastante utilizados (LARA; SALCEDO, 2016; LIU et al., 2011).

Contudo, outras combinações de plastificantes são encontradas na literatura, como em um estudo que investigou a influência da adição de ácido esteárico e alginato de sódio nas propriedades do amido de trigo, composições diferentes foram preparadas e gelatinizadas. Os resultados dos ensaios mostraram que a temperatura de gelatinização aumentou com a adição do ácido e do alginato, isso faz com que o início do processo de gelatinização seja retardado, e a firmeza do gel diminuiu (YU et al., 2018). Outro fator que influencia na gelatinização do amido é o mecanismo pelo qual esse processo é realizado. Em um estudo a gelatinização foi realizada por dois métodos diferentes, a primeira foi a gelatinização alcalina, na qual NaOH foi adicionado ao amido. A segunda foi gelatinização a quente, na qual se utilizou apenas água e aquecimento de 90°C para a gelatinização. Os resultados mostraram que a gelatinização alcalina formou hidrogéis insolúveis com uma maior resistência a compressão, se comparado ao hidrogél formado pela gelatinização a quente (BIDUSKI et al., 2018).

Outra característica importante do amido é o fato deste material sofrer retrogradação. Retrogradação é quando as moléculas se reaproximam devido a diminuição da temperatura, ocorrendo novamente a formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas, formando novamente as regiões cristalinas e ocorrendo liberação da água existente. Esse processo é irreversível e torna o amido insolúvel em água fria. Esse fenômeno tem maior incidência em amidos com um maior teor de amilose, uma vez que a estrutura linear da amilose facilita a reaproximação das cadeias. Um mecanismo que pode diminuir a retrogradação é a incorporação de um tensoativo a mistura, uma vez que o tensoativo se liga à molécula de amilose do amido. As conseqüências deste processo de retrogradação são contração, aumento da firmeza e da opacidade, e alteração nas propriedades finais de produtos produzidos à base de amido, como

o encolhimento do filme de amido. A retrogradação é um processo complexo e variáveis como tipo e concentração de amido, temperatura e processo de resfriamento influenciam no processo (AVEROUS; HALLEY, 2014; FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2015; RIBEIRO; SERAVALLI, 2003; YU et al., 2018).

Existe trabalhos na literatura que estudam a retrogradação do amido. Suspensões de amido de trigo com ácido esteárico e alginato de sódio foram preparadas. Os resultados dos ensaios mostraram que a combinação destes dois aditivos retardou a retrogradação do amido, isso pode ser devido à dificuldade imposta na reassociação da amilose e na recristalização da amilopectina durante o resfriamento (YU et al., 2018). Em outro estudo também foi avaliado a influência da incorporação de um aditivo na retrogradação do amido. Neste caso, foram adicionados quatro derivados industriais do chá (polifenóis do chá, extratos solúveis em água do chá, polissacarídeos do chá e pó de chá verde), e foi preparada uma solução com esses derivados, água e amido. Os resultados mostram que os quatros derivados do chá retardaram a retrogradação do amido a curto e longo prazo, o que sugere eles como alternativa para aumentar o prazo de validade de alimentos (ZHANG et al., 2015). Foram preparadas soluções de amido com três hidrocoloides diferentes, e foi investigada influência na retrogradação do amido. Os resultados dos ensaios mostraram que as gomas de xantana e guar se associaram as cadeias moleculares de amilose, retardando desta forma a retrogradação do amido. A goma de xantana também inibiu a retrogradação da amilopectina do amido de milho (HE et al., 2015).

### **3.2.1 Aplicações do amido**

O amido tem importante aplicação principalmente na indústria de alimentos, responsável pela utilização de 60 % da produção mundial, contudo, o amido também é empregado na indústria do papel, construção civil, petrolífera, farmacêutica, química, têxtil, e de bens de consumo. Entre as características do amido para a sua aplicabilidade, é importante destacar o baixo custo, a viscosidade, a cremosidade, a estabilidade, a adesividade, a formação de filmes, a capacidade de expandir, e a biodegradabilidade (AVEROUS; HALLEY, 2014; FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2015; INSUMOS, 2009).

Amidos de fontes de origem diferentes podem apresentar características e propriedades diferentes, como por exemplo a permeabilidade ao vapor de água, esse parâmetro foi avaliado em filmes de amido de milho ceroso, mandioca, entre outros. E o filme de amido de milho ceroso apresentou a maior permeabilidade de vapor de água (AVEROUS; HALLEY, 2014; DAI; ZHANG; CHENG, 2019). Ainda comparando amidos de fontes diferentes, em um estudo



foram estudadas as propriedades do amido de Oca (*Oxalis tuberosa*: planta herbácea rica em amido), e comparada com o amido de batata e milho. O Amido de Oca apresentou uma temperatura de gelatinização menor que os dois outros amidos e uma plasticidade maior que o amido de batata. Esse comportamento pode ser devido ao menor teor de amilose presente no amido de Oca, além da influência do tamanho dos grânulos e das cadeias de amilopectina (ZHU; CUI, 2020).

Mesmo amidos de mesma fonte podem apresentar características e propriedades distintas, isso, no caso de amidos cerosos, pode ser devido ao teor de amilopectina no material. O amido com maior teor de amilopectina também possui uma maior proporção de cadeias longas, maior diâmetro de grânulos e grau de cristalinidade. Isso fez com que ele apresentasse uma maior solubilidade, entalpia de gelatinização, viscosidade máxima, e uma menor entalpia de retrogradação (LI et al., 2020).

### **3.2.2 Amido modificado**

O amido pode sofrer modificações para atender melhor as características desejadas nas aplicações, as modificações podem ser de caráter físico ou químico. Essas modificações produzem amidos que são adaptáveis a ambientes de preparos diferentes e condições de processamento que irão conferir ao amido propriedades satisfatórias (AVEROUS; HALLEY, 2014; RIBEIRO; SERAVALLI, 2003).

A modificação física é realizada por meio da pré-gelatinização ou por tratamento por calor. O amido pré-gelatinizado é obtido a partir da secagem e pulverização de uma pasta de amido gelatinizado, esse amido é solúvel em água fria e é de fácil reidratação. O amido pré-gelatinizado é bastante empregado como espessante na indústria alimentícia (AVEROUS; HALLEY, 2014; FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2015; RIBEIRO; SERAVALLI, 2003). A modificação física pode ser realizada de uma forma simples, como um tratamento de aquecimento, resfriamento, congelamento e descongelamento. Esse tratamento em um amido de batata fez com que ocorresse liberação de cadeias solúveis que se ligaram a goma, formando uma camada de proteção para os grânulos. Essa camada melhorou a estabilidade ao cisalhamento e características de gelificação (ZHANG; LIM; CHUNG, 2019). O amido foi modificado fisicamente pela realização de uma hidrólise ácida, um resfriamento em autoclave e uma combinação dos dois métodos. A modificação com hidrólise ácida melhorou a solubilidade do amido, quando comparado ao amido não modificado, já o resfriamento em autoclave aumentou a capacidade do amido em reter água. Ambos os tratamentos diminuiram

a viscosidade da pasta de amido e alterações nas propriedades, o que sugere a possibilidade da aplicação deste amido modificado em vários alimentos (ASTUTI et al., 2018).

Já as modificações químicas podem ser realizadas com ligações cruzadas, que estabilizam os grânulos. As ligações cruzadas funcionam como reforço para as pontes de hidrogênio, diminuindo a capacidade de intumescimento do grânulo e aumentando o grau de polimerização, isso confere ao amido uma melhor tolerância a acidez, ao aquecimento, e a agitação mecânica. Com isso é possível um maior controle e flexibilidade nas formulações, além de prolongar a vida útil do produto. As ligações cruzadas fortalecem o amido, tornando a pasta cozida mais viscosa, e com menor tendência de degradação quando submetidos a maior tempo de exposição a temperatura de cozimento, maior acidez ou agitação. Sendo assim, quanto maior o número de ligações cruzadas, maior a tolerância do amido para ambientes ácidos e menores serão a probabilidade de diminuir a viscosidade da massa de amido (AVEROUS; HALLEY, 2014; FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2015; RIBEIRO; SERAVALLI, 2003). Filmes de amidos de batata reticulados com ácido cítrico foram produzidos, e suas propriedades foram analisadas. Os resultados mostraram que a reticulação aumentou a resistência a água, a resistência a tração e ação antimicrobiana, e diminuiu a permeabilidade à vapor de água, isso se comparado ao filme de amido sem reticulação (WU et al., 2019).

Outra modificação química realizada em amidos é a esterificação, essa modificação ocorre a partir de uma reação entre o amido e sais de fosfato. Amido esterificado apresenta uma menor temperatura de gelatinização, é mais solúvel em água fria, e menos suscetível a retrogradação do que o amido sem modificação (AVEROUS; HALLEY, 2014; RIBEIRO; SERAVALLI, 2003). Nanocristais de amido de milho ceroso foram duplamente modificados. Primeiro foi realizado uma reticulação e posteriormente uma esterificação. Essa dupla modificação aumentou a hidrofobicidade dos nanocristais, e melhorou a estabilidade de dispersão tanto em água quanto em solvente não polar (REN et al., 2016).

A fécula de mandioca pode passar por um processo de modificação por oxidação, originando o polvilho azedo, o que confere ao polvilho uma característica de boa expansão. O processo de fabricação do polvilho azedo inicia a partir da fécula de mandioca, primeiramente é realizada a lavagem desta fécula e depois realizado um processo de fermentação. Esse processo de fermentação é realizado em tanques com água em temperatura ambiente, ele dura de 15 a 40 dias, até o polvilho atingir a acidez de mais ou menos 5. Após a fermentação o polvilho é seco e pode ser comercializado. O polvilho azedo deve apresentar em sua composição mássica um valor máximo de 14 % de umidade, um mínimo de 80 % de amido,

um máximo de 0,5 % de cinzas e uma acidez máxima de 5. Esse processo de oxidação não modifica o teor de amilose e amilopectina, sendo igual aos teores da fécula de mandioca de origem (DÍAZ et al., 2018; INGREDIENTES, 2010; INSUMOS, 2009).

Ao realizar a comparação entre o polvilho doce e o azedo, o polvilho azedo apresentou uma menor viscosidade, e menor capacidade de retrogradação. O polvilho azedo também apresenta uma expansão média 47 % maior que o polvilho doce (APLEVICZ; DEMIATE, 2007). O método de fermentação e secagem podem influenciar nas características físicas e químicas do polvilho azedo, por isso o interesse de um estudo em avaliar esse aspecto. Com a análise dos resultados foi possível observar que a fermentação natural não pode ser substituída pelo uso de um fermento, pois após a gelatinização, o polvilho fabricado a partir de fermento apresentou uma menor viscosidade e uma maior tendência a retrogradação (DÍAZ et al., 2018). Devido ao processo de produção do polvilho azedo, esse amido apresenta uma certa variedade em suas propriedades. Por isso existe estudos que visam analisar se as propriedades e características do polvilho estão de acordo com a legislação. Os resultados obtidos dos ensaios mostraram que a quantidade de umidade atendeu ao valor máximo aceitável de 14 %, o pH de 2,82 ficou a baixo do limite de 5 pedido pela legislação, a acidez titulável também ficou dentro dos padrões mencionados pela legislação (MACHADO; ARAÚJO; PEREIRA, 2010).

### **3.3 Espumas de amido**

Como já mencionado em capítulos anteriores o amido ou fécula possuem a capacidade de expansão, e isso confere a esse material a possibilidade de formar espumas. Na produção destas espumas utiliza-se amidos de diversas fontes, como fécula de mandioca, fécula de batata, amido de milho, e outras fontes não tão tradicionais. Esses amidos são utilizados em natura ou são realizadas modificações para melhor suas propriedades (BERGEL; DA LUZ; SANTANA, 2017; CRUZ-TIRADO et al., 2019; KAEWTATIP et al., 2014; MACHADO; BENELLI; TESSARO, 2017; STOFFEL, 2015).

Na produção de espumas, alguns métodos de mistura e expansão são comumente empregados. Um destes métodos que pode ou não incluir mistura e expansão em um único procedimento é a extrusão. No processo de extrusão existe alguns parâmetros a serem determinados como por exemplo temperaturas ao longo do cilindro da extrusora, diâmetro e velocidade de rosca. Existem alguns trabalhos na literatura que utilizam a extrusão para obter espumas de amido, contudo, em cada trabalho existe uma variação nestes parâmetros, uma vez que eles utilizam amidos de fonte diferente, e isso influencia na temperatura de gelatinização

do amido, além de utilizarem aditivos diferentes nas composições. Kaisangsri et al. (2019) produziu espumas de fécula de mandioca com a adição de fibras de celulose, a fécula e as fibras pré-misturadas foram alimentadas em uma extrusora dupla rosca co-rotacional, sua temperatura de barril variou de 50 a 140°C e sua velocidade de rotação da rosca de 150 a 250 rpm. Essas espumas foram ensaiadas e a influência da fibra foi investigada (FOOD INGREDIENTS BRASILE, 2015; GEORGES; LACOSTE; DAMIEN, 2018; JEBALIA et al., 2019; KAISANGSRI et al., 2019).

Outro método para a obtenção de espumas ou bandejas de amido é por meio da prensagem térmica. Esse método pode ser realizado em um equipamento de moldagem por compressão ou utilizando um molde e uma prensa hidráulica com aquecimento. Na produção de espumas por esse método, primeiro se faz necessário a mistura de todos os componentes da espuma, isso pode ser realizado em um misturador ou em uma extrusora (CRUZ-TIRADO et al., 2019; STOFFEL, 2015). Em um exemplo com espumas de fécula de mandioca, a fécula e os outros componentes foram misturados em um misturador, e essa massa obtida foi encaminhada para um molde. A espuma foi conformada em uma máquina de moldagem, utilizando uma temperatura de 180°C, uma pressão de 1500 psi por 5 min (KAEWTATIP; CHIARATHANAKRIT; RIYAJAN, 2018). Também existe processos de obtenção de espumas que utilizam de mais etapas no processo, como no estudo do Oliveira et al. (2018) no qual, primeiramente, o amido, glicerol e o PLA foram misturados em uma extrusora mono-rosca, formando *pellets*. Após esses grãos foram extrudados em uma extrusora dupla-rosca no formato de chapas, e em uma terceira etapa essas chapas foram termoformadas em um molde que utilizou uma prensa hidráulica com aquecimento para realizar a expansão, as chapas foram moldadas à 100°C, com uma pressão de 100 bar por 2 minutos para se obter as bandejas expandidas (OLIVEIRA et al., 2018).

Quando se trata de espumas, algumas propriedades são de maior importância de serem analisadas. Entre essas propriedades estão a densidade da espuma, a absorção de umidade, absorção de água, ângulo de contato, resistência ao impacto, à flexão, e à tração, e análise morfológica (BERGEL et al., 2018; ENGEL, 2018; MACHADO; BENELLI; TESSARO, 2017, 2020).

Alguns estudos analisam a influência do tipo de fonte do amido e do teor de amilose nas propriedades da espuma, a espessura e a densidade - que fornecem uma informação sobre a expansão - são umas destas características avaliadas. Diferentes fontes de amido foram utilizadas na produção de bandejas, entre elas, a mandioquinha, a oca (*Oxalis tuberosa*) e a

batata doce. O amido, juntamente com outros aditivos como água, glicerol e estearato de magnésio foram misturados, e essa pasta foi expandida. Os resultados mostraram que as bandejas apresentaram espessuras e densidades diferentes. A bandeja com menor espessura e densidade foi a produzida a partir da mandioquinha, a densidade foi de 0,14 g/cm<sup>3</sup>, e a maior espessura e densidade foi para a bandeja de batata doce, apresentando uma densidade 22 % maior que a da mandioquinha (CRUZ-TIRADO et al., 2019). Em outro exemplo, espumas foram produzidas a partir de amido de batata, de milho e fécula de mandioca, juntamente com água e glicerol. Os resultados mostraram que a espuma de amido de milho apresentou a maior densidade e a de amido de mandioca a menor, sendo de 0,20 g/cm<sup>3</sup> e 0,10 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente (BERGEL; SANTANA; DA LUZ, 2016a). Esses resultados podem estar relacionados aos diferentes teores de amilose presente no amido, o maior teor de amilose dificulta a expansão das espumas de amido (CRUZ-TIRADO et al., 2019; SHOGREN et al., 1998; SJÖQVIST; GATENHOLM, 2005).

As espumas de amido ou fécula apresentam algumas características e propriedades que dificultam sua aplicação comercial, como a hidrofobicidade por exemplo. Com o intuito de melhorar algumas características das espumas, existem estudos que acrescentam aditivos a mistura da espuma, realizam algumas modificações no amido, ou aplicam uma película como camada (BERGEL et al., 2018; KAEWTATIP; TANRATTANAKUL; PHETRAT, 2013; RANDAL L. SHOGREN, 1996).

Um método utilizado para melhorar as características e propriedades das espumas a base de amido é a modificação deste amido. A modificação química do amido de batata foi realizada por dois métodos diferentes, sendo por acetilação e esterificação do amido. Essa modificação fez com que a espuma de amido apresentasse uma menor absorção de água e umidade e uma maior resistência ao impacto, contudo, também aumentou a densidade da espuma (BERGEL et al., 2018). Espumas de fécula de mandioca foram produzidas com a incorporação de fécula reticulada com ácido cítrico. Os resultados mostraram que as espumas com fécula modificada apresentaram uma densidade maior, uma menor capacidade de absorção de água, e uma taxa de decomposição do material mais lenta (PORNUSUKSOMBOON et al., 2016).

Outra estratégia utilizada para melhorar as propriedades das espumas a base de amido é a incorporação de algum aditivo, utilizado como reforço ou para hidrofobizar a espuma. Espumas foram produzidas a partir da mistura de fécula de mandioca, caulim, goma de guar e estearato de magnésio. O caulim foi adicionado em uma proporção que variou de 0 – 15 % de massa seca. A sua incorporação influenciou as propriedades de resistência ao impacto, absorção

de água e densidade. O caulim aumentou a densidade e a resistência ao impacto, e reduziu a absorção de água da espuma. A espuma com 15 % de caulim apresentou uma densidade e uma resistência ao impacto 27,6 % e 78,6 % maiores, respectivamente, se comparada a espuma sem o aditivo. A espuma com 3 % de caulim apresentou uma absorção de água 60,7 % menor que a espuma sem caulim (KAEWTATIP; TANRATTANAKUL; PHETRAT, 2013). A incorporação de fibra da casca de milho, caulim e cera de abelha na espuma de amido de milho foi investigada. A espuma foi produzida a partir de amido de milho, água, fibra, caulim, e cera de abelha separadamente, ou uma combinação destes três aditivos. A resistência a absorção de água da espuma foi melhorada com a adição de pelo menos um dos aditivos, e a espuma na qual foram adicionados os três aditivos absorveu 79,5 % menos água que a bandeja sem aditivos. A ação dos três aditivos em conjunto melhoraram a resistência a flexão da espuma, apresentando uma resistência 28,73 % maior do que a espuma sem os aditivos (POLAT et al., 2013).

Analisar o grau de expansão das espumas ou bandejas é complexo, uma vez que qualquer aditivo diferente utilizado, como plastificante ou agente expensor, ou método de processamento, pode influenciar na expansão. Uma forma de comparar a expansão das espumas é utilizar a densidade como parâmetro, nos estudos, as espumas ou bandejas foram produzidos com amido de mandioca e aditivos (ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019; KAEWTATIP et al., 2014; KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2012; MACHADO; BENELLI; TESSARO, 2017, 2020; STOFFEL, 2015). Na Tabela 4 estão apresentadas algumas densidades de espumas e bandejas da literatura.

**Tabela 4:** Densidades de espumas e bandejas de amido de mandioca produzidas em trabalhos da literatura.

<b>Produto</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Referências</b>
Espuma 1	0,21 ± 0,01	(MACHADO; BENELLI; TESSARO, 2020)
Espuma 2	0,21 ± 0,02	(ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019)
Espuma 3	0,30 ± 0,02	(MACHADO; BENELLI; TESSARO, 2017)
Espuma 4	0,21 ± 0,02	(KAEWTATIP et al., 2014)
Bandeja 1	0,20 ± 0,01	(STOFFEL, 2015)
Bandeja 2	0,14 ± 0,01	(KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2012)
EPS	0,032 ± 0,001	

Como pode ser visto na Tabela 4, as densidades das espumas e bandejas são próximas e com baixos desvios padrões. A espuma 3 foi a que apresentou a maior densidade, o que pode estar relacionada com uma menor expansão da espuma, ou a um menor número de células formadas. A densidade média desta amostra de expandidos foi de 0,21 g/cm<sup>3</sup>, comparando com o EPS, as espumas de amido de mandioca apresentaram uma menor expansão.

### **3.4 Agente de expansão**

Esse agente é utilizado para auxiliar na expansão do material polimérico, e produzir a estrutura celular das espumas. O agente expensor é um fator que influencia na densidade, estrutura celular e morfologia da espuma, e conseqüentemente no tipo de aplicação e desempenho. Em espumas de isolamento, por exemplo, as células são fechadas e desta forma o agente expensor fica retido dentro das células da espuma, contudo, em espumas utilizadas em embalagens ou amortecimento, as células são, muitas vezes, abertas, e desta forma o agente de expansão difundi das células logo após a produção da espuma (HOWICK, 2004).

Na escolha do agente expensor é necessário que a substância satisfaça alguns critérios. O primeiro critério é a temperatura de decomposição do agente expensor, ela deve ser compatível com a temperatura de processamento do polímero, além de ter uma faixa estreita de variação. O agente expensor não deve se decompor espontaneamente, ele deve liberar gás em uma taxa rápida e controlada, e os produtos da sua decomposição não podem ser explosivos. O agente expensor deve ter uma boa incorporação e dispersão no polímero, além de ter um alto rendimento de gás, para que possa ser adicionado em pequenas quantidades. O agente expensor e seus produtos não podem apresentar riscos à saúde humana, afetar a estabilidade térmica, e provocar a corrosão do equipamento de mistura e processamento (HOWICK, 2004; RABELLO, 2000).

A incorporação do agente expensor é uma etapa de grande importância, uma vez que a boa incorporação e dispersão do agente influencia nas propriedades finais da espuma (HOWICK, 2004; RABELLO, 2000). O agente expensor pode ser dividido em agente físico e químico, e sua forma de agir no processo de produção é diferente (HOWICK, 2004).

#### **3.4.1 Agente químico de expansão**

O agente químico de expansão pode ser uma substância tanto orgânica quanto inorgânica. O processo de expansão do material polimérico fundido ocorre devido a decomposição do agente expensor. Essa decomposição do agente expensor é responsável pela formação de um

produto gasoso, que na maioria das vezes é  $N_2$  ou  $CO_2$ . O ideal é que o processo de decomposição ocorra em uma faixa estreita de temperatura. Esses agentes de expansão são utilizados para produzir espumas poliméricas de média e alta densidade (HOWICK, 2004; RABELLO, 2000).

Os agentes químicos de expansão podem ser divididos em duas categorias, que estão relacionados a liberação ou absorção de calor durante a reação, eles podem ser exotérmicos ou endotérmicos. Os agentes químicos de expansão endotérmicos absorvem calor do meio durante o processo de decomposição e liberação dos gases. Já os agentes químicos de expansão exotérmicos liberam calor para o meio durante a reação de decomposição (HOWICK, 2004).

Um agente de expansão químico endotérmico formado por sais de sódio de ácidos carbônicos e policarboxílico foi utilizado na produção de espuma de amido TPS. A mistura de amido de milho e outros componentes foram processados em uma extrusora de parafuso único juntamente com o agente expensor. O agente expensor adicionado teve suas proporções variando em 3, 5 e 7 %. As espumas do compósito TPS/PBAT não apresentaram uma variação significativa da densidade média com o aumento do agente expensor, contudo, o aumento do agente expensor fez com que a estrutura celular fosse aberta (STAGNER; NARAYAN, 2011).

### **3.4.2 Agente físico de expansão**

Os agentes físicos de expansão são gases ou líquidos de baixo ponto de ebulição, e a expansão do polímero ocorre por meio de uma mudança de estado físico. Os agentes físicos de expansão devem ser solúveis no polímero fundido sob pressão. A expansão irá ocorrer durante a despressurização do sistema, quando o agente se volatiliza e forma a estrutura celular. A eficiência deste tipo de agente expensor vai depender de alguns parâmetros, como solubilidade do agente no polímero fundido, a temperatura e a pressão. O tamanho de células da estrutura expandida obtida com esse agente depende da dispersão do agente expensor no polímero, da pressão do gás expensor, da temperatura do polímero fundido e se existe a presença de nucleante na mistura. Os agentes físicos de expansão mais usados são os gases como  $CO_2$  e  $N_2$ , além dos hidrocarbonetos alifáticos como o pentano. Os agentes físicos de expansão são utilizados em todos os tipos de polímeros expandidos, sendo os únicos utilizados para espumas de baixa densidade (HOWICK, 2004; RABELLO, 2000).

O dióxido de carbono ( $CO_2$ ) supercrítico foi utilizado como agente de expansão físico em espumas de amido termoplástico. O composto de amido foi gelatinizado utilizando o dióxido de carbono em um agitador magnético por 30 minutos. A expansão da espuma ocorreu devido



a despressurização e resfriamento em uma autoclave, isso com fluxo contínuo de CO<sub>2</sub>. A incorporação do dióxido de carbono na composição fez com que a densidade da espuma diminuísse. A pressão de CO<sub>2</sub> utilizada influenciou na densidade das espumas, uma vez que a pressão aumenta de 7 MPa para 11 MPa, a densidade reduziu de 0,78 g/cm<sup>3</sup> para 0,4 g/cm<sup>3</sup>. Em relação a morfologia, os compostos apresentaram uma estrutura de células interconectadas com certa homogeneidade. O aumento da pressão de CO<sub>2</sub> aumentou a densidade celular e diminuiu o tamanho das células formadas na expansão (PENG et al., 2018).

A água, que é considerada um líquido de baixo ponto de ebulição, também pode ser utilizada como agente físico de expansão. Quando se trata de espumas de amido, a água pode ser utilizada tanto como agente expensor quanto como plastificante para realizar a gelatinização do amido. Em uma extrusora dupla rosca foram preparados pellets de amido com diferentes teores de umidade, esses pellets foram extrudados posteriormente em uma extrusora mono rosca, formando as espumas. A partir da análise dos resultados constatou-se que com menores teores de água a espuma formada possuía estrutura celular aberta. As células fechadas, obtidas com um maior teor de água, formaram espumas nas quais o vapor de água ficou retido nas células, e isso fez com que a espuma reduzisse de espessura durante o resfriamento, isso não ocorreu na estrutura celular aberta, uma vez que o vapor de água evaporou durante o processo de formação da espuma (MENG et al., 2019).

Outra possibilidade é a utilização de uma combinação de mais de um agente expensor, podendo ser uma combinação de agentes físicos e químicos. A influência da incorporação de um segundo agente expensor em uma espuma de amido acetilado foi investigada. Além da água e do etanol, foi analisado a utilização de três diferentes agentes expansores secundários, são eles: pentano, acetato de etila e bicarbonato de sódio. O uso dos agentes de expansão secundários reduziram o tamanho médio das células e o encolhimento, aumentaram a densidade celular, e a geração de vapor, além de aumentar a solvência (ZHOU; HANNA, 2004).

### **3.5 Plastificantes**

Os plastificantes são materiais sólidos ou líquidos de alto ponto de ebulição e baixa massa molar que melhoram a processabilidade de polímeros. O plastificante age neutralizando ou reduzindo as forças intermoleculares do polímero, desta forma diminuindo a energia necessária para dar mobilidade às cadeias, então a mobilidade das macromoléculas aumenta e a viscosidade do material é alterada. Os plastificantes reduzem as temperaturas de transição vítrea e de fusão do polímero, sem alterar a natureza química das macromoléculas. Esse aditivo é

normalmente utilizado em polímeros que são frágeis a temperatura ambiente (BRASKEM, 2002; CALLISTER, 2000; CANEVAROLO JR, S, 2006; RABELLO, 2000).

O plastificante precisa ser compatível e miscível com o polímero, isso para permitir que o aditivo permaneça no sistema, além disso, a massa molar do plastificante deve ser tal que impeça a sua vaporização durante o processamento. Na escolha do plastificante é importante avaliar a pureza do plastificante, seu comportamento durante o processamento, sua permanência no sistema, a toxicidade e propriedades que o aditivo possa conferir ao polímero (ALMEIDA; SOUZA, 2014; BRASKEM, 2002; RABELLO, 2000).

Quando um plastificante é adicionado, ele penetra na fase polimérica, se alojando entre as cadeias poliméricas, e desta forma modifica o arranjo conformacional do polímero (CALLISTER, 2000; CANEVAROLO JR, S, 2006). Existem duas teorias a respeito do mecanismo de plastificação, uma delas é a teoria da lubrificidade, que diz que a resistência à deformação é devido a fricção molecular, neste caso o plastificante atuaria como um lubrificante interno, e desta forma age facilitando o movimento das moléculas. A outra é a teoria do gel que é utilizada para polímeros amorfos, neste caso a resistência à deformação é o resultado de uma estrutura interna tridimensional, que é formada pelo contato entre as cadeias emaranhadas. Os grupos polares do plastificante interagem com os grupos polares dos polímeros, e os grupos apolares agem como espaçadores das cadeias, resultando em flexibilidade. No caso de polímeros semicristalinos, o plastificante irá agir primeiro na porção amorfa da estrutura, e quanto maior a cristalinidade do polímero menor será a aceitação do plastificante. Normalmente o aumento do teor de plastificante resulta em uma diminuição nas temperaturas de fusão e gelatinização, contudo, as vezes esse resultado pode ser o oposto, nestes casos o glicerol agiu como um anti-plastificante. Esse fenômeno ocorre porque o plastificante age como lubrificante e favorece a orientação das cadeias, aumentando a resistência mecânica (ALMEIDA; SOUZA, 2014; BRASKEM, 2002; JANSSEN; MOSCICKI, 2009; RABELLO, 2000).

Existem alguns métodos que são os mais utilizados para realizar a incorporação do plastificante no sistema. O primeiro é a mistura a seco, ela é realizada em um misturador de alta rotação, o aquecimento abaixo da temperatura de fusão do polímero faz com que o plastificante seja absorvido pelas partículas do polímero, dando origem a um pó de fluxo fácil que pode ser utilizado em extrusoras e injetoras. Esse método deve ser utilizado quando a concentração necessária de plastificante no polímero foi baixa. O segundo é a composição a quente, está é utilizada para baixos teores de plastificante e visa a dispersão efetiva antes do processamento

do polímero. Esse processo é realizado em um misturador interno ou em um aberto. Outro método de incorporação é por meio de dispersão. Esse método é utilizado na preparação de suspensões de um polímero dividido em um plastificante (plastisóis), utiliza-se misturadores planetários ou tanques de dissolução, e é importante o controle de temperatura para que não ocorra a gelificação do polímero durante a mistura. O último é o método de solução, neste método para a preparação de adesivos e revestimentos, o plastificante é adicionado juntamente com os solventes e o sistema é agitado lentamente sem aquecimento externo. A incorporação de plastificantes sólidos não precisa ser anterior a outros aditivos, tornando esse processo mais simples (ALMEIDA; SOUZA, 2014; RABELLO, 2000).

### **3.5.1 Plastificantes em Amido**

Quando se trata da plastificação de amidos e féculas, a água é um plastificante bastante usado, sendo o teor mínimo necessário de 33 % de umidade para que ocorra a plastificação. Além da água, o glicerol é bastante empregado, e também uma combinação de amido / água / glicerol. Misturas com teores mais altos de água e glicerol apresentaram temperaturas de fusão e de gelatinização mais baixas, além das temperaturas, com aumento do conteúdo de plastificante, a tensão de cisalhamento diminuiu, e isso representa menores valores de torque. Assim como outras características do amido, a influência do agente plastificante, tanto a água quanto o glicerol, variam de acordo com a fonte de origem do amido ou fécula (JANSSEN; MOSCICKI, 2009).

As espumas podem utilizar apenas a água como agente plastificante durante a mistura, e a quantidade de água e sua temperatura podem influenciar nas propriedades das espumas. Quando analisamos a influência de diferentes teores de água na temperatura de fusão, estrutura celular e propriedades mecânicas de espumas a base de amido de milho, foi possível observar que para maiores teores de água, menor foi a temperatura de fusão do amido, e com isso as espumas de amido de milho apresentaram uma maior resistência à fusão e estrutura celular fechada. Já as espumas com menores teores de água apresentaram uma temperatura de fusão mais alta e células abertas. A resistência à compressão das espumas foi melhor para espumas com menor teor de água (MENG et al., 2019). A gelatinização do amido ocorre na presença de um plastificante e temperatura. Em um processo de mistura manual, a temperatura da água é um fator importante. O amido gelatinizado com água a 100°C deu origem a uma pasta com características maleáveis e uma certa consistência, isso pode ser devido a temperatura da água

se aproximar a temperatura de gelatinização do amido (FIGUEIRÓ; FAGUNDES; CALCAGNO, 2019).

Outro plastificante bastante empregado em misturas de amido ou fécula é o glicerol ou derivados. A influência do glicerol na gelatinização do amido foi analisada, e os resultados mostraram que o aumento da concentração de glicerol aumentou a temperatura necessária para a gelatinização completa da mistura de amido, sendo temperaturas superiores à da mistura de amido e água. (CHEN et al., 2017; XU et al., 2020). O teor de glicerol também influencia nas características reológicas da mistura de amido. Espumas foram produzidas com diferentes teores de glicerol, e os resultados mostraram que o aumento de glicerol diminuiu a viscosidade das pastas de amido. Isso fez com que a resistência a expansão fosse menor, e desta forma as espumas tenderam a ser mais porosas e irregulares (BERGEL; SANTANA; DA LUZ, 2016b).

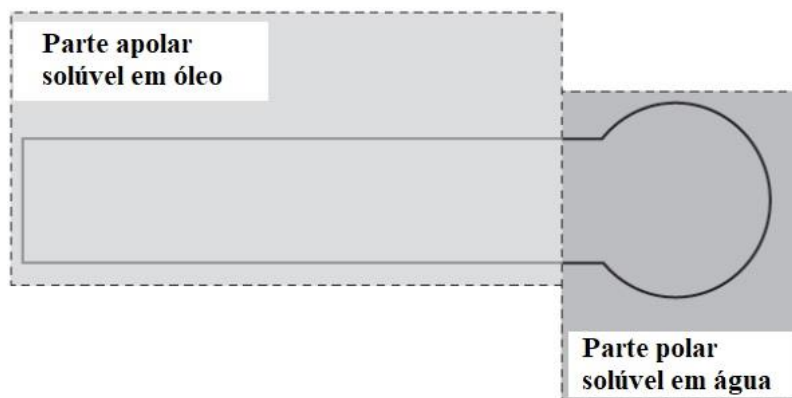
Existe ainda a possibilidade da combinação de mais de um plastificante, no caso de amido e fécula, é comum o emprego da água e do glicerol juntos, como co-plastificantes. O teor de cada plastificante na mistura de amido pode influenciar algumas características, como gelatinização e retrogradação. Como por exemplo em uma mistura de amido e montimorilonita (MMT), os resultados mostraram que a influência da adição do MMT ao amido é bastante dependente da relação glicerol/água, uma vez que as moléculas de MMT interagem fortemente com o glicerol. Em uma relação de glicerol/água de 0,5, ocorreu uma boa interação entre o amido e o MMT, o que reforçou a matriz de amido e dificultou a retrogradação. Já em proporções mais altas de glicerol/água, a adição de MMT aumentou a temperatura necessária para que ocorresse a gelatinização do amido (LARA; SALCEDO, 2016). Essa relação de água e glicerol, como co-plastificante, também pode influenciar a transição de fase do amido. Os resultados mostraram que a concentração de glicerol/água também influencia nas transições multifásicas. O ensaio de DSC mostrou que para maiores proporções de glicerol/água, a transição de fase migrou para temperaturas mais altas e até mesclou as transições térmicas (LIU et al., 2011).

### **3.6 Agente tensoativo**

O agente tensoativo é um aditivo capaz de reduzir a tensão superficial, por meio de ligações intermoleculares, desta forma modificando as propriedades da superfície. Um agente tensoativo é formado por moléculas que são constituídas por uma parte com características apolares e outra com características polares. A parte apolar é solúvel em hidrocarbonetos, gorduras e óleos; já a região polar da molécula é solúvel em água. (DALTIM, 2011; NUNES,

2015; OETTERER, 2015). A molécula de um agente tensoativo é esquematicamente representada pela Figura 6.

**Figura 6:** Desenho esquemático de uma molécula de agente tensoativo (DALTIM, 2011).



A parte apolar é representada por um retângulo e a polar por um círculo. A parte apolar é formada por uma cadeia carbônica que não forma um polo concentrador de carga eletrostática, ao contrário, a região polar ocorre devido a presença de átomos carregados que formam uma região com concentração de carga positiva ou negativa. Os tensoativos podem ser utilizados para compatibilizar fases imiscíveis e para estabilizar emulsões (DALTIM, 2011; EDUCAÇÃO, [s.d.]; OETTERER, 2015).

Algumas características e propriedades são importantes em um tensoativo. Um tensoativo eficiente deve agir e proporcionar uma boa diminuição da tensão superficial, ele também deve possuir uma boa característica de umectância, que é a capacidade de molhar superfícies. A adição de um tensoativo favorece a formação de células e também melhora a durabilidade de bolhas formadas durante o processo de produção de espumas. Na produção de espumas de poliuretano (PU), o silicone foi incorporado como um agente tensoativo. Os resultados mostraram que a presença do silicone favoreceu a formação de células durante o processamento da espuma (DALTIM, 2011; LIM; KIM; KIM, 2008; OETTERER, 2015). Os tensoativos também apresentam características como solubilização, na qual ele possui a capacidade de realizar a dissolução de uma substância insolúvel, e também apresenta a capacidade de manter partículas sólidas em suspensão em um meio líquido (DALTIM, 2011; OETTERER, 2015).

### 3.7 Carga

O agente nucleante em polímeros semicristalinos funciona como um sítio para a formação e crescimento de grão. Quando se trata de espumas poliméricas, o agente de nucleação age formando sítios que facilitam a nucleação das células, e influenciando nas propriedades morfológicas da espuma (LEE et al., 2009; RABELLO, 2000).

A nucleação pode ser homogênea ou heterogênea. A homogênea é chamada de espontânea, nela ocorre uma agregação e orientação espontânea. A nucleação homogênea é quando uma segunda fase, como as bolhas de gás que se formam no polímero fundido, formando sítios de nucleação. A energia necessária para que ocorra a nucleação é fornecida apenas pelo super-resfriamento, isso faz com que essa forma de nucleação seja termodinamicamente desfavorável. Na nucleação heterogênea as impurezas desenvolvem o papel de nucleante, isso reduz a energia livre necessária para a consolidação do núcleo e acelera o processo de cristalização, diminuindo o super-resfriamento. Essas impurezas adicionadas intencionalmente para atuarem como núcleos heterogêneos na cristalização do polímero são os agentes nucleantes. O agente nucleante fornece uma parcela da energia de ativação necessária, e como consequência ocorre um maior número de núcleos, maior velocidade e temperatura de cristalização (CANEVAROLO JR, S, 2006; RABELLO, 2000; RAMESH, 2004; ROSSI, 2019).

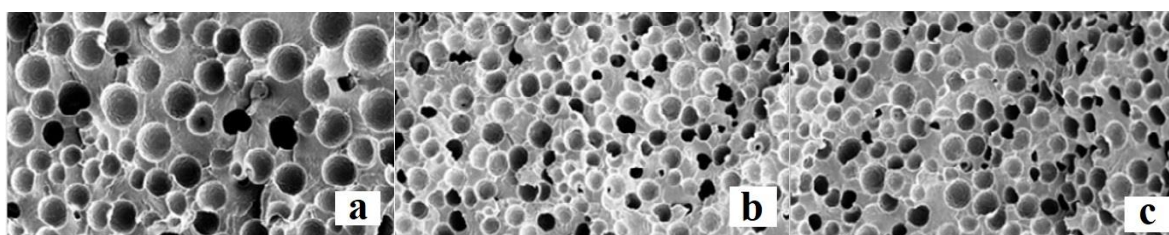
Existem alguns requisitos para poder utilizar um material como agente nucleante, são eles: o agente de nucleação deve ser molhado ou absorvido pelo polímero, essa afinidade aumenta a velocidade de nucleação; o agente deve ser insolúvel no polímero; deve ter um ponto de fusão maior que o do polímero; deve ser bem disperso no polímero e em partículas pequenas (LEUNG, 2009; RABELLO, 2000; ROSSI, 2019).

Alguns materiais são comumente empregados como carga, entre eles os materiais do grupo dos silicatos. O silicato é o maior grupo dos minerais, e é composto por, por exemplo, quartzo, topázio, talco, entre outros. Esses minerais são basicamente compostos por silício (Si) e oxigênio (O). Como o silício e o oxigênio possuem uma boa afinidade, os silicatos são compostos abundantes na natureza (PASTORE, 2018; USP, [s.d.]). A sílica ( $\text{SiO}_2$ ) pode ser natural, encontrada na natureza, ou sintética, e pode apresentar uma estrutura amorfa ou cristalina. Dentre os minerais, existe ainda a zeólita, que é formada por alumínio (Al), silício (Si) e oxigênio (O) (GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018; PASTORE, 2018).

A sílica é utilizada como aditivo em espumas poliméricas, e a incorporação deste aditivo influencia as propriedades dos expandidos. Espumas de polímeros com alta porosidade foram

produzidas, e a influência da adição de particulados de sílica nas propriedades foi investigada. Com a adição de 1 % em peso de sílica, a densidade aumentou 11 % se comparada a espuma sem o aditivo (HAIBACH et al., 2006). Sílica na forma de aero-gel foi incorporada em espumas de poliuretano (PU). A incorporação de 1 % em peso de sílica aumentou a densidade celular e diminuiu o tamanho médio das células, melhorando a homogeneidade da estrutura celular da espuma de PU. A sílica também aumentou a resistência mecânica da espuma (ALASTI; MOGHADDAS; REZAEI, 2019). Espumas de polietileno de baixa densidade foram produzidas com a incorporação de sílica, e a influência na morfologia foi analisada. A sílica agiu como um agente nucleante eficaz, uma vez que a adição do particulado de sílica diminuiu o tamanho médio das células e aumentou a densidade celular, como pode ser visto na Figura 7 (LAGUNA-GUTIERREZ et al., 2016).

**Figura 7:** Estrutura celular das espumas de polietileno sem e com sílica: (a) sem sílica (b) 1 % sílica (c) 3 % sílica (LAGUNA-GUTIERREZ et al., 2016).



Também pode ser encontrado na literatura pesquisas que investigam a influência da adição de cargas inorgânicas nas propriedades de espumas à base de amido. Um primeiro exemplo, é a aplicação do talco como aditivo em espumas de amido. O talco possui a fórmula química  $Mg_3 Si_4 O_{10}(OH)_2$ , e é composto por 63,5 % de  $SiO_2$  (SANTOS, 1975). Espumas de fécula de mandioca foram produzidas com a incorporação de talco (0,5 – 30 %), e o acréscimo no percentual do talco diminuiu a resistência mecânica da espuma (CARR, 2007). O caulim, que é aluminossilicato, e apresenta a fórmula química  $Al_2 Si_2 O_5(OH)_4$ , sendo composto por 46,5 % de  $SiO_2$ , também é utilizado como aditivo em produções com amido (POLAT et al., 2013; SANTOS, 1975). Espuma de fécula de mandioca foi produzida com a incorporação de diferentes teores de caulim (0 – 15 %), e esse aditivo influenciou as propriedades da espuma. A incorporação do caulim na espuma reduziu a absorção de água, uma vez que a espuma com 3 % de caulim absorveu 60,7 % menos água que a amostra controle (0 % caulim). O aditivo

também aumentou a densidade e a resistência mecânica da espuma (KAEWTATIP; TANRATTANAKUL; PHETRAT, 2013).

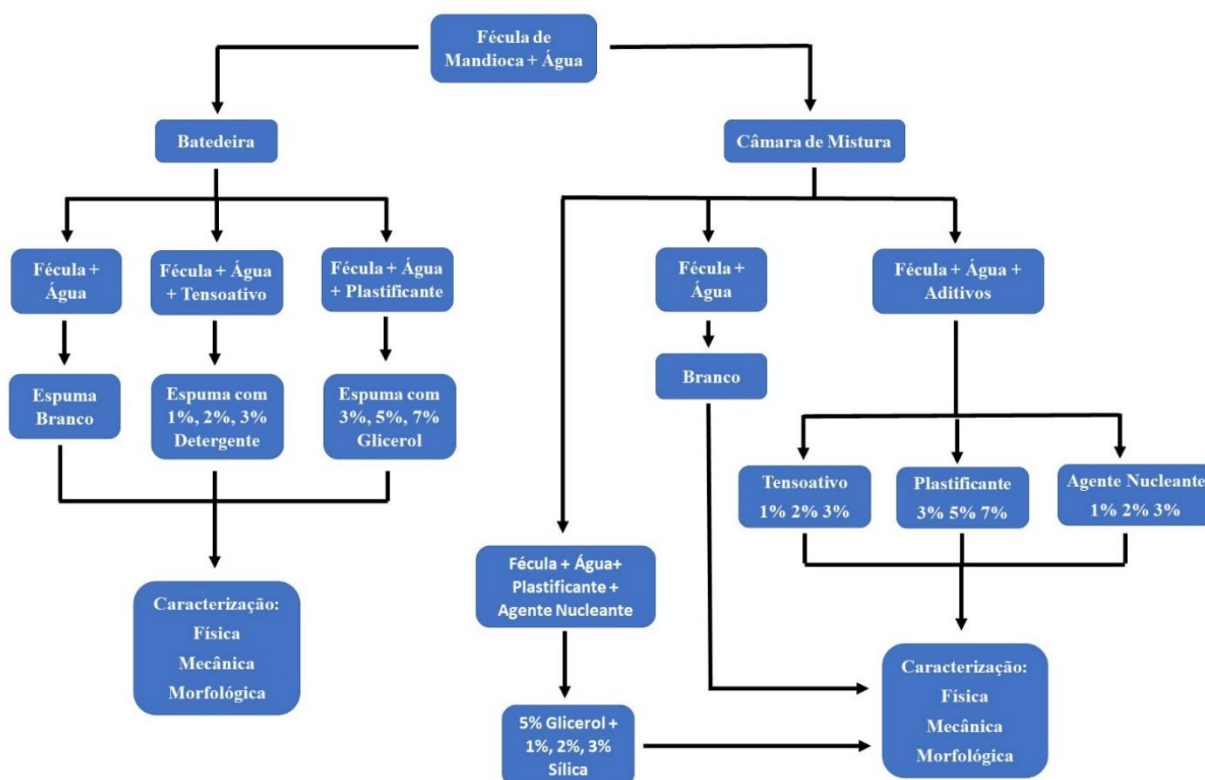
Também é investigado a utilização de um resíduo como aditivo, um exemplo é o pó da casca de ovo, que é basicamente carbonato de cálcio. Espumas de fécula de mandioca foram produzidas com a incorporação de diferentes proporções de pó de casca de ovo (0 – 20 % em peso). A incorporação de pó de casca de ovo reduziu o tamanho das células e proporcionou uma melhor distribuição, a espuma com 5 % de pó apresentou uma densidade aproximadamente 12,5 % menor. A resistência ao impacto também aumentou com a incorporação do pó de casca de ovo, a espuma com 5 % do resíduo apresentou uma resistência ao impacto de 150,20 J/m<sup>2</sup> (KAEWTATIP; CHIARATHANAKRIT; RIYAJAN, 2018).



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e a metodologia utilizada para produção da pasta de amido gelatinizado por dois métodos mecanizados de mistura (batedeira e câmara interna de mistura), assim como a incorporação de aditivos e métodos de expansão da espuma. Também serão descritos os ensaios de caracterização das amostras obtidas. Na Figura 8 está apresentado um fluxograma das etapas realizadas neste estudo.

**Figura 8:** Fluxograma das etapas realizadas neste estudo.



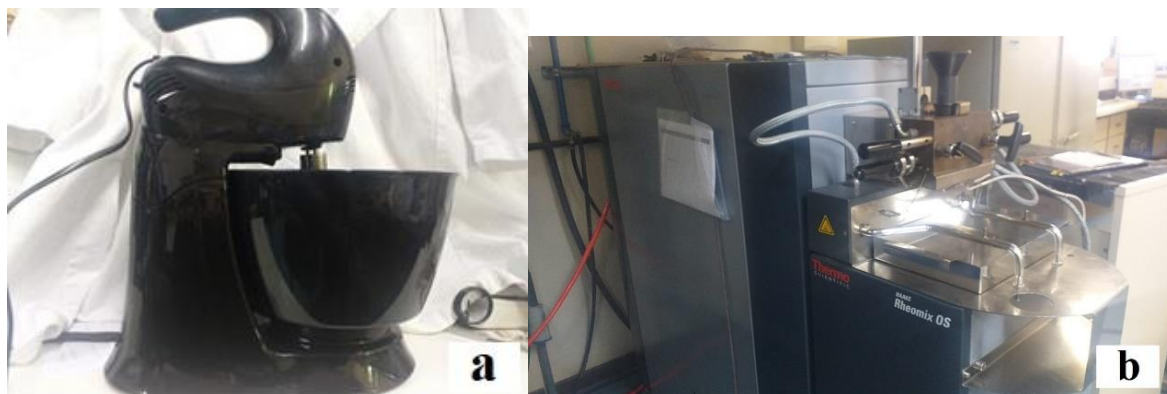
### 4.1 Materiais

Neste estudo foram utilizados fécula de mandioca modificada na forma de polvilho azedo, adquirido no mercado local. Como agente expansor foi utilizado água potável, detergente neutro (Limpol) como agente tensoativo, adquirido no mercado local. E como agente nucleante foi utilizado o zeosil®, sílica de alta pureza adquirida da Rhodia Solvay Group (Brasil), com uma área de superfície específica de aproximadamente 173 m<sup>2</sup>/g, e que ao longo do estudo será chamada de sílica. E glicerol foi utilizado como co-plastificante.

## 4.2 Produção da Pasta

Nesta etapa de produção da pasta foram utilizados dois métodos de misturas. Um dos métodos utilizou uma batedeira mecânica, e o outro utilizou uma câmara de mistura interna como mostrada na Figura 9.

**Figura 9:** Misturadores usados para preparação da pasta de fécula de mandioca: (a) batedeira mecânica, e (b) Câmara interna de mistura.



No primeiro método foi utilizado uma batedeira Britania Bellagio 4 velocidades com 350 W de potência. A mistura foi realizada com 62 gramas de fécula de mandioca e 60 gramas de água a 100°C, e para as composições com agente tensoativo, foi utilizado detergente nas proporções mássicas de 1 % (1,22 g), 2 % (2,44 g) e 3 % (3,66 g). Já nas composições com glicerol foram utilizados 3, 5 e 7 % de plastificante. Na mistura foi utilizado a velocidade mínima de rotação durante 8 minutos, e após - com o auxílio de uma espátula - a massa terminou de ser misturada até alcançar uma aparência homogênea e a consistência que permite o manuseio da pasta (em média de 1 minuto). Cada lote de mistura produziu uma pasta de aproximadamente 106 g, que foi dividida em duas partes para a expansão da espuma. Essa composição permitiu a expansão de espumas com aproximadamente 15 cm de diâmetro. Na Tabela 5 estão apresentados os materiais utilizados e a quantidade.

**Tabela 5:** Composição das amostras misturadas na bateadeira.

Amostras	Componentes			
	Fécula de Mandioca (g)	Água (g)	Detergente (g)	Glicerol (g)
<b>A</b>	62,0	60,0	0	0
<b>B</b>	62,0	60,0	1,2	0
<b>C</b>	62,0	60,0	2,4	0
<b>D</b>	62,0	60,0	3,7	0
<b>E</b>	62,0	56,3	0	3,7
<b>F</b>	62,0	53,9	0	6,1
<b>G</b>	62,0	51,4	0	8,5

Como está exposto na Tabela 5, a composição A é o material de controle, no qual foram misturados apenas fécula e água. As composições B, C e D são as misturas que utilizaram 1 %, 2 % e 3 % de detergente, respectivamente. E as composições E, F e G foram as misturas nas quais foi incorporado 3 %, 5 % e 7 % de glicerol, respectivamente.

No segundo método de mistura para a preparação e gelatinização da fécula foi utilizada uma câmara de mistura interna do tipo haake da marca *Thermo Fisher Scientific* (Figura 9(b)), com dois rotores tipo rolo com rotação em sentidos opostos. Os parâmetros a serem controlados neste método são temperatura de processo, velocidade dos rotores e tempo de mistura, na Tabela 6 são apresentados os parâmetros da câmara de mistura utilizados nesta etapa.

**Tabela 6:** Parâmetros utilizados na câmara de mistura para a produção da pasta.

Parâmetros de processo	Valor
<b>Temperatura (°C)</b>	90
<b>Velocidade (rpm)</b>	0 - 60
<b>Tempo (min)</b>	10

A temperatura de 90°C foi usada baseada em resultados de ensaios prévios e também dados da literatura (SILVA et al., 2004). De acordo com a curva de torque de ensaios prévios, o tempo de processamento de 10 min foi selecionado.

Na produção de pastas pela mistura na câmara interna foram utilizados como materiais a fécula de mandioca, água, glicerol (3, 5 e 7 %), detergente (1, 2 e 3 %) e a sílica (1, 2 e 3 %), como agente nucleante, as proporções de cada componente variou de acordo com cada

composição, totalizando uma massa de 50 gramas. Na Tabela 7 estão apresentadas as quantidades de cada material para cada composição realizada.

**Tabela 7:** Composição das amostras misturadas na câmara de mistura interna.

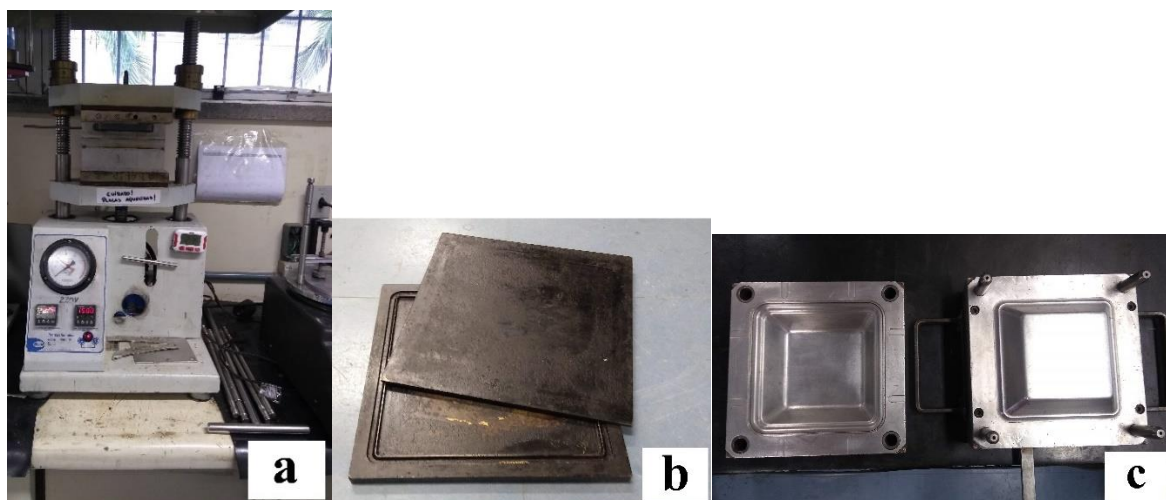
Amostras	Componentes				
	Fécula de Mandioca (g)	Água (g)	Detergente (g)	Glicerol (g)	Sílica (g)
<b>H</b>	30,0	20,0	0,0	0	0
<b>I</b>	29,5	20,0	0,5	0	0
<b>J</b>	29,0	20,0	1,0	0	0
<b>L</b>	28,5	20,0	1,5	0	0
<b>M</b>	30,0	18,5	0	1,5	0
<b>N</b>	30,0	17,5	0	2,5	0
<b>O</b>	30,0	16,5	0	3,5	0
<b>P</b>	29,5	20,0	0	0	0,5
<b>Q</b>	29,0	20,0	0	0	1,0
<b>R</b>	28,5	20,0	0	0	1,5
<b>S</b>	29,5	17,5	0	2,5	0,5
<b>T</b>	29,0	17,5	0	2,5	1,0
<b>U</b>	28,5	17,5	0	2,5	1,5

A composição da amostra H é a mistura de controle, na qual foram misturados apenas fécula e água. As composições I, J e L são as misturas que foram incorporadas 1, 2 e 3 % de detergente, respectivamente. Já as composições M, N e O foram às misturas que utilizaram 3, 5 e 7 % de glicerol, respectivamente. As composições P, Q e R foram às misturas que incorporaram 1, 2 e 3 % de sílica, respectivamente. E as composições S, T e U foram às misturas que utilizaram 5 % de glicerol juntamente com 1, 2 e 3 % de sílica, respectivamente. Os materiais foram misturados previamente em um Becker (aproximadamente 40 seg), e posteriormente alimentados na câmara de mistura interna. Como a capacidade total da câmara de mistura utilizada foi de 50 g, as quantidades mássicas de cada componente da mistura ficaram diferentes das utilizadas na bateadeira.

### 4.3 Expansão da Espuma

No processo de expansão foram utilizados dois tipos de moldes e uma prensa hidráulica com aquecimento. Na Figura 10 são mostrados a prensa e os moldes utilizados.

**Figura 10:** Equipamentos utilizados para expandir as espumas: (a) Prensa hidráulica (b) Molde de chapas finas (c) Molde de bandeja.



Em um primeiro momento foi utilizado como molde duas placas quadradas, nas dimensões de 18 cm x 17,5 cm e sem nenhum formato específico, como mostrado na Figura 10(b). A prensa, juntamente com o molde, foi aquecida até 150°C, a pasta foi alimentada no molde e aplicou-se baixa pressão apenas para espalhar a pasta. Quando o material começou a expandir lateralmente, devido ao aumento de pressão interna, liberou-se a pressão para permitir a expansão. Após a expansão, o material permaneceu por 30 minutos a 150°C para a evaporação da água presente na espuma. Depois deste tempo, a espuma foi desmoldada e o resfriamento foi realizado fora do molde a temperatura ambiente.

O outro método de expansão utilizou o molde com o formato de uma bandeja, como mostrado na Figura 10(c). Como esse molde é maior, a prensa e o molde foram pré-aquecidos até 180°C, a pasta obtida na mistura foi alimentada e o molde retornou para a prensa. Assim que o vapor de água começa a evaporar, ele produz um som, a prensa foi liberada para permitir a expansão e total saída do vapor. Após essa liberação, a prensa foi fechada mantendo uma distância de aproximadamente 3mm entre o macho e a fêmea do molde, permanecendo a 180°C por 30 minutos. Após esse tempo, a bandeja foi desmoldada e o resfriamento foi realizado fora do molde a temperatura ambiente. Na Tabela 8 são apresentados os parâmetros de processo entre os dois moldes diferentes.

**Tabela 8:** Parâmetros da expansão da espuma nos dois moldes diferentes.

<b>Parâmetros de Processo</b>	<b>Molde de Chapas</b>	<b>Molde de Bandeja</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	150	180
<b>Tempo após a expansão (min)</b>	30	30

Como pode ser visto na Tabela 8 a única diferença nos parâmetros de expansão é a temperatura de aquecimento. Como o molde da bandeja possui maiores dimensões, testes preliminares evidenciaram a necessidade de usar uma temperatura maior na prensa para que ocorresse uma expansão efetiva.

#### **4.4 Ensaios Físicos**

##### **4.4.1 Teor de Amilose**

Em um primeiro momento a fécula de mandioca foi analisada segundo o conteúdo de amilose. O teor de amilose presente nas féculas foi determinado com o auxílio do equipamento T80 + UV/VIS Spectrometer PG Instruments Ltd. Para realizar o ensaio foram preparadas soluções de iodo (2 g de iodo e 20 g de iodeto de potássio por litro de solução), de fécula gelatinizada (100 mg de amido, 1 ml de etanol, 9 ml de NaOH 1M e temperatura de 100°C) e uma solução padrão (2 ml de solução de iodine e 1 ml de HCl 1M). As soluções de iodo, fécula gelatinizada e HCl 1M foram misturadas para a realização da leitura. O ensaio foi realizado com leitura do equipamento na faixa de 620 nm pois a solução de iodo ao reagir com a fécula muda de coloração tendendo ao azul de acordo com o teor de amilose (BIOQUÍMICA, 2017). O valor fornecido pelo equipamento é aplicado na Equação 1 que fornecerá a resposta em porcentagem de amilose. Na Equação 1 está descrita a fórmula aplicada onde x representa o valor de absorbância fornecido pelo equipamento.

$$\text{Teor de amilose (\%)} = (5,83539 + 1,47157 \times \ln(x))^2 \quad (\text{Eq. 1})$$

Neste trabalho foram avaliados o teor de amilose e de amilopectina de duas féculas de mandiocas modificada de marcas diferentes utilizadas. Neste ensaio foram realizadas três medições para cada amostra sendo os teores de amilose calculados pela média desses valores (AVARO et al., 2011; SOWBHAGYA; BHATTACHARYA, 1979).

Outro teste também foi realizado para comparar os aspectos visuais de pastas produzidas com féculas de origem, e, portanto, teor de amilose, diferentes. Neste teste 20 g de água foram misturados com 30 g de amido, essa mistura ocorreu de forma manual utilizando um Becker e uma espátula. As características visuais das pastas após a mistura foram avaliadas qualitativamente.

#### **4.4.2 Densidade aparente**

O ensaio de densidade foi baseado na norma ASTM D 3575 (2001), para realizar o ensaio foram utilizados 5 corpos de prova de cada composição com as dimensões de 2 cm x 2 cm, e com a espessura variando entre as amostras. Todos os corpos de prova foram pesados em uma balança analítica, e a partir da massa e do volume foram calculadas as densidades aparentes individuais de cada corpo de prova. A densidade de cada espuma foi a média aritmética das 5 medições. Na Figura 11 está apresentado o corpo de prova que foi utilizado para realizar o ensaio de densidade. A densidade aparente de uma espuma de EPS foi calculada utilizando o mesmo método.

**Figura 11:** Corpo de prova utilizado para o ensaio de densidade das espumas.

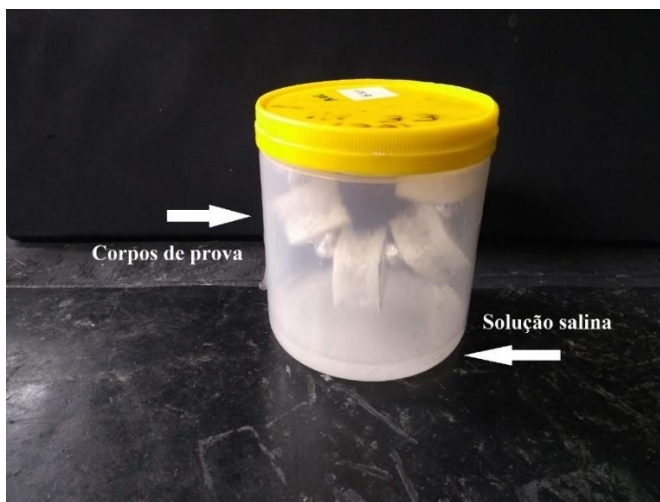


#### **4.4.3 Absorção de Umidade**

O ensaio de absorção de umidade foi realizado em um ambiente com umidade relativa de 75 %. Na realização do ensaio foram utilizados recipientes com tampa onde foram colocados sal (NaCl) e água destilada segundo norma ASTM E 104 (2014). Os corpos de prova, com as dimensões aproximadas de 2cm x 2cm, e com a espessura variada (mesmo corpo de prova utilizado para densidade), foram secos em uma estufa a 60°C por 24 h. Após foram pesados e colocados no recipiente para o ensaio onde foram utilizados 5 corpos de prova de cada mistura, baseado na norma ASTM D5229 (2010). Os corpos foram suspensos por um fio de nylon, com o objetivo de não entrar em contato com a solução, e foram separados por espaçadores para não terem contato uns com os outros. O ensaio foi realizado em uma estufa a 30°C durante 24 horas,

sendo que foram realizadas 4 medições com intervalo de 2 horas, e depois para finalizar a medição de 24 horas. A absorção de umidade de cada corpo de prova foi analisada de acordo com a variação de massa de uma medição para outra. Na Figura 12 está apresentado o sistema utilizado para realizar o ensaio de umidade.

**Figura 12:** Sistema elaborado para realizar o ensaio de absorção de umidade.



Os dados do ensaio de absorção de umidade também foram tratados utilizando o método Peleg. Neste método são calculadas duas constantes K1 e K2, as quais representam a velocidade de absorção de umidade e a capacidade máxima de absorção, respectivamente. De acordo com a variação média de massa por hora de ensaio, foi calculado valores para plotar um gráfico em função do tempo, seguindo a Equação 2.

$$Z = \text{tempo de ensaio} / \text{diferença média de massa} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde Z são os valores a serem plotados no eixo y do gráfico. A partir do gráfico, uma equação da reta fornece os valores das constantes K1 e K2, conforme a Equação 3 (PELEG, 1988).

$$y = K2x + K1 \quad (\text{Eq. 3})$$

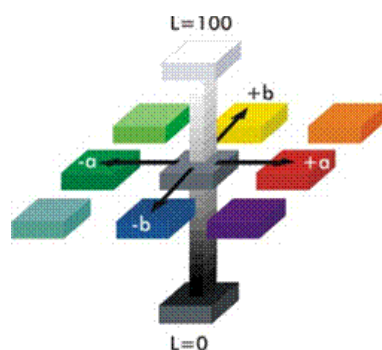
#### 4.4.4 Colorimetria

O ensaio de colorimetria foi realizado baseado na norma ASTM D 2244 (2005), e com a utilização de um equipamento (Spectro Guide sphere gloss n6834, da marca BYK- Gardner), o



colorímetro. Na análise foram feitas 3 medições em cada espuma, e foram analisadas 3 espumas de cada mistura, somando um total de 9 medições para cada composição. Os dados coletados no ensaio foram calculados pelo software do equipamento. A partir destes dados foi realizada a média e o desvio padrão dos parâmetros  $a^*$  (verde – vermelho),  $b^*$  (azul – amarelo),  $L^*$  (preto – branco), e Gloss (brilho). Na Figura 13 está apresentada uma representação do diagrama que mostra a variação dos parâmetros e suas respectivas cores.

**Figura 13:** Diagrama que representa a variação de cores dos parâmetros do ensaio de colorimetria.



#### 4.4.5 Ângulo de Contato

O ensaio do ângulo de contato foi baseado na norma ASTM D 7334 (2013). Neste ensaio, uma gota de água é aplicada com o auxílio de uma seringa na superfície do corpo de prova. Na realização do ensaio foram aplicadas 10 gotas em cada amostra e foram capturadas uma imagem da gota assim que ela é aplicada (3 segundos) e outra após 3 minutos. As imagens das gotas foram capturadas utilizando um Microscópio U500X digital. O ângulo de contato de cada gota com a superfície da amostra foi calculado com o auxílio do software SurfTens 4.5, e o ângulo de contato da amostra foi calculado a partir da média das 10 gotas.

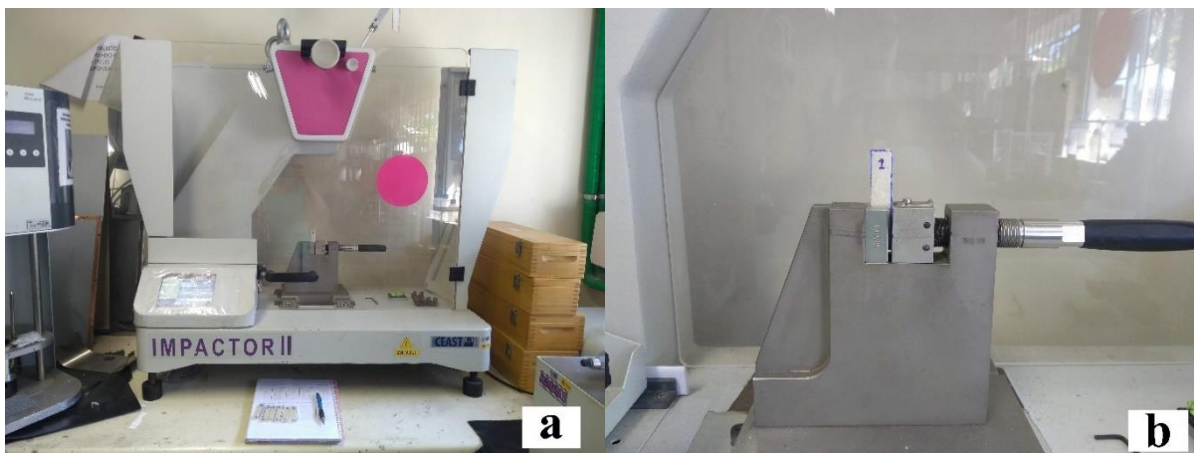
### 4.5 Ensaio Mecânicos

#### 4.5.1 Impacto Izod

O ensaio de impacto Izod foi baseado na norma ASTM D 256 (2004), utilizando um martelo de 0,5 J de energia e o equipamento IMPACTOR II da marca CEAST. Como os corpos de prova dos expandidos são frágeis, o ensaio foi realizado sem a necessidade de fazer entalhe nos corpos de prova. Os corpos de prova foram cortados de forma manual, utilizando um molde

nas dimensões de 63,5 mm x 12,5 mm x 3,3 mm. Contudo, como o corte foi manual, essas dimensões variaram em cada corpo de prova, e por isso foram medidas a largura e a espessura de cada corpo de prova para o cálculo de energia absorvida. Na Figura 14 esta apresentada o equipamento que foi realizado o impacto, juntamente com um corpo de prova.

**Figura 14:** Ensaio de impacto: (a) Equipamento Impactor II (b) Corpo de prova preso no equipamento.



A resistência ao impacto de cada amostra foi representada por uma média da energia absorvida na fratura, juntamente com o desvio padrão.

## 4.6 Morfologia

### 4.6.1 Microscopia Ótica

O ensaio de morfologia foi realizado com o objetivo de analisar o formato das células das espumas. Em um primeiro momento o ensaio foi realizado utilizando o equipamento estéreo microscópio binocular bioptika l60b. As amostras ensaiadas foram cortadas com espessura aproximada de 2 mm. O ensaio foi realizado com luz transmitida e com zoom de 3 vezes. As fotos foram realizadas utilizando o software TCapture.

### 4.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As características da estrutura celular das espumas a base de fécula de mandioca foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6060 (MEV). A voltagem

utilizada no ensaio foi de 5 kV, e uma aproximação de 30 vezes. As amostras foram previamente metalizadas em ouro. O software utilizado para medir o tamanho da célula era ImageJ.

#### **4.7 Análise Estatística**

As análises de variâncias dos resultados obtidos dos ensaios foram realizadas utilizando uma análise ANOVA fator único com 95 % de confiança. Os resultados que não apresentarem diferença significativa, segundo a análise estatística, serão sinalizados na tabela utilizando o mesmo superescrito.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados deste estudo e para maior compreensão foi dividido em 4 etapas, onde serão avaliados a influência de diversos fatores nas propriedades finais das espumas de fécula de mandioca modificada, sendo estes: teor de amilose da fécula, tipo de misturador para preparação da pasta de fécula (batedeira e câmara interna de mistura), incorporação de um tensoativo, um plastificante e uma carga.

### 5.1 Teor de Amilose

Em um primeiro momento verificou-se que féculas de mandiocas modificadas de marcas diferentes formavam pastas com características visuais e táteis diferentes. Segundo SHOGREN et al. (1998), diferentes teores de amilose presente na fécula, produzem pastas com viscosidades diferentes. Por isso as duas marcas de fécula (A e B) foram ensaiadas para avaliar os seus teores de amilose.

Esse ensaio foi realizado com uma amostra de fécula de mandioca e féculas de mandioca modificada de duas marcas diferentes, que vamos chamar de fécula A e B. Os resultados de teor de amilose e amilopectina médios de cada amostra estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9:** Resultado dos teores de amilose e amilopectina de féculas de mandioca diferentes.

<b>Fécula</b>	<b>Teor de Amilose (%)</b>	<b>Teor de Amilopectina (%)</b>
<b>Mandioca</b>	23,42 ± 0,098	76,58 ± 0,098
<b>A</b>	22,45 ± 0,303	77,55 ± 0,303
<b>B</b>	19,16 ± 140	80,84 ± 140

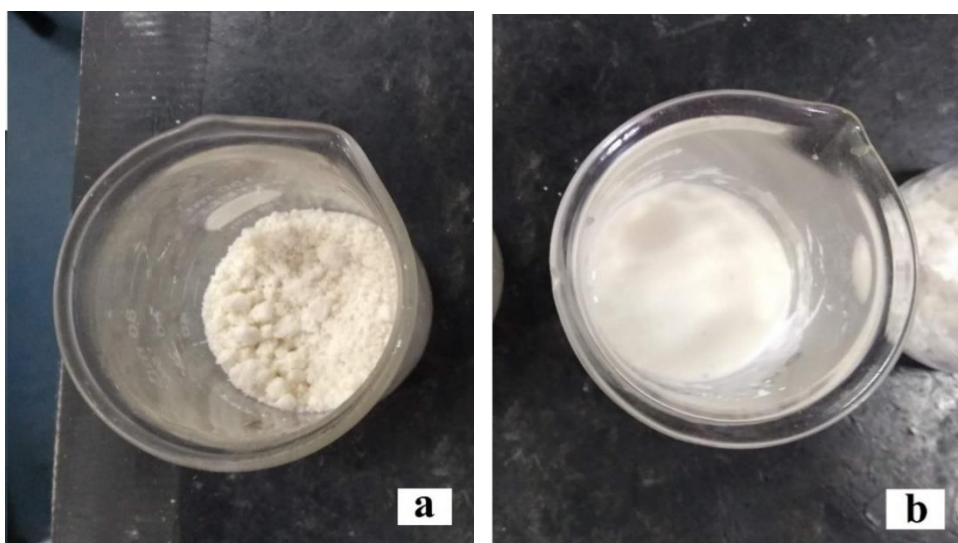
Comparando os dados apresentados na Tabela 9 com os compilados na Tabela 2 (referencial teórico), os resultados apresentam diferença significativa. A fécula de mandioca é mencionada como sendo composta por 17 % de amilose, e neste ensaio foi determinado 23 % de amilose, isso representando aproximadamente 27 % a mais de amilose na composição (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2015; INSUMOS, 2009). Isso mostra que existe uma variação de amilose e amilopectina na composição de amidos ou féculas oriundas de um mesmo tipo de fonte.

Neste trabalho foram utilizadas as féculas de mandiocas modificadas A e B, e o ensaio de teor de amilose mostrou que a porcentagem de amilose presente em cada fécula foi diferente. Isso mostrou que a proporção entre amilose e amilopectina podem variar em %, apesar de

possuírem a mesma origem botânica. DÍAZ et al. (2018) mencionou que o processo de modificação da fécula não influencia no teor de amilose (DÍAZ et al., 2018).

Essa diferença pode influenciar nas propriedades e nas características de processamento do material. As féculas de mandioca apresentaram teores de amilose diferentes, e isso pode ter sido um dos motivos para o comportamento diferente delas durante a pré-mistura e a mistura. Na Figura 15 estão apresentados os materiais obtidos da pré-mistura das duas féculas de mandioca modificadas.

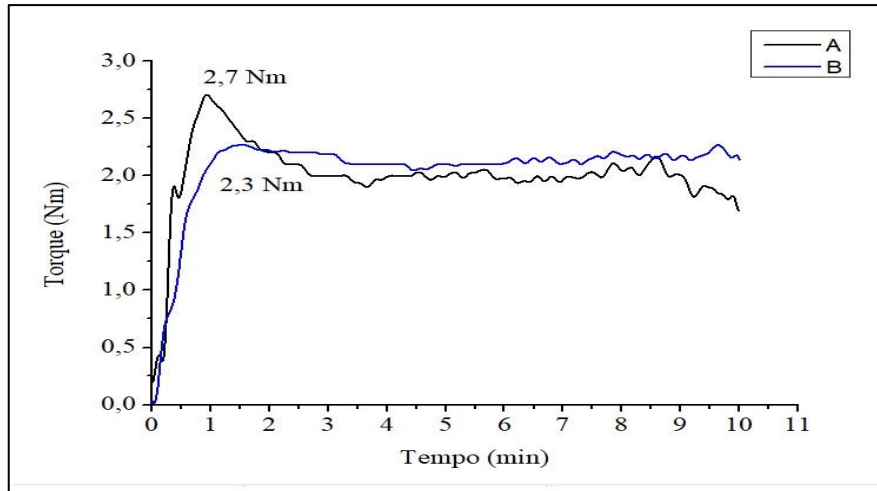
**Figura 15:** Féculas de mandioca modificada: (a) fécula A (b) fécula B.



Como pode ser visto na Figura 15, as féculas de mandioca modificadas apresentaram aspectos visuais diferentes após a pré mistura. A fécula A (Figura 15(a)), com maior teor de amilose (22,45 %), formou uma pasta com grumos, ficou aparentemente mais seca, e foi de fácil alimentação na câmara de mistura. Já a fécula B (Figura 15(b)), com menor teor de amilose (19,16 %), apresentou um comportamento de um fluido não newtoniano, a pasta formada apresentou uma aparência mais úmida, o que proporcionou uma maior dificuldade na etapa de alimentar a câmara de mistura, uma vez que a pasta aderiu mais ao becker.

Esse resultado é corroborado com a curva de torque. O menor torque, no primeiro minuto de mistura, foi observado para a fécula contendo o menor teor de amilose. Na Figura 16 está apresentada a curva de torque por tempo para as misturas com teores de amilose diferentes.

**Figura 16:** Curva de torque x tempo para as duas amostras de féculas avaliadas.



A fécula A apresentou um maior torque (2,7 Nm), o que indica uma maior resistência durante o início da mistura. Com o decorrer da mistura, observa-se um decréscimo do torque, sendo mais intenso na fécula A, e após 2 minutos de mistura a fécula A apresentou um patamar de torque inferior do que a fécula B, indicando maior facilidade de misturar (menor resistência ao escoamento do que a fécula B). Este comportamento reológico mostra que a fécula B apresentou maior resistência a escoar, que está diretamente relacionado a uma maior viscosidade, e que confirmaria o maior teor de amilopectina, e que segundo a literatura apresenta maior massa molar (RIBEIRO; SERAVALLI, 2003). O resultado da curva de torque x tempo também evidencia que 3 minutos de mistura seriam suficientes para gelatinizar as féculas. Já na Figura 17, está apresentado a fécula de mandioca modificada após o processamento na câmara de mistura interna.

**Figura 17:** Fécula de mandioca modificada B após processo em câmara de mistura interna.

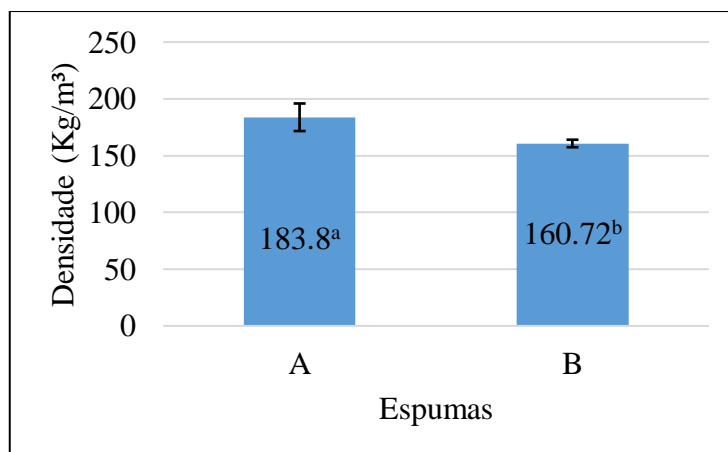


As féculas A e B não apresentaram características visuais distintas após o processamento em câmara de mistura interna. A pasta apresentou um aspecto translúcido, o que indica uma boa

gelatinização, e também apresentou uma característica elástica (RIBEIRO; SERAVALLI, 2003).

Essa diferença no teor de amilose e resistência ao processamento também podem ter influenciado em outras propriedades da espuma expandida (BERGEL; SANTANA; DA LUZ, 2016a; LOWDIN; VALLE; COLONNA, 1995). Na Figura 18 estão apresentados os resultados de densidade para as espumas produzidas a partir das diferentes féculas de mandioca modificada.

**Figura 18:** Densidade de bandejas produzidas com féculas de mandioca modificadas de marcas diferentes.

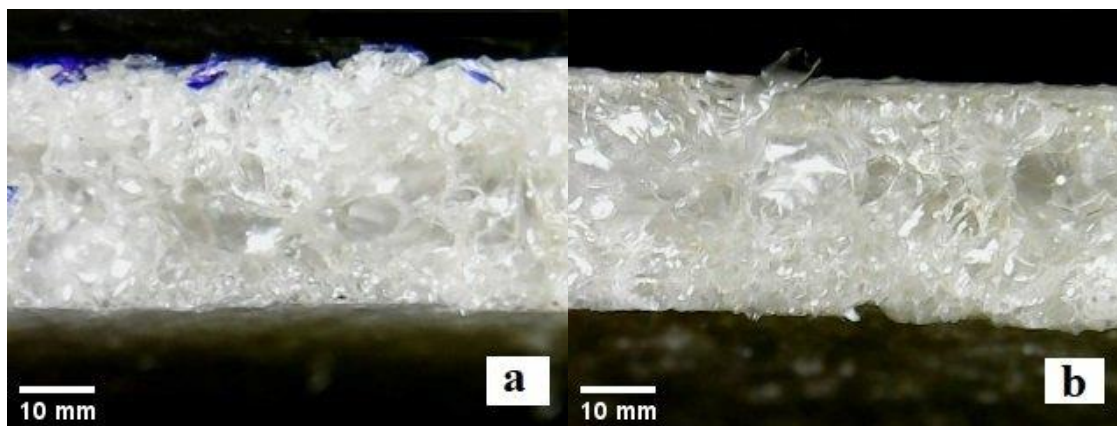


\*Superscritos diferentes representam resultados com diferença significativa (Fator Anova,  $p < 0.05$ ).

Como pode ser observado na Figura 18, as bandejas produzidas com a fécula A, que apresentou 22,45 % de amilose, e característica visual como a pasta da Figura 15(a), apresentou a maior densidade. Féculas com maiores teores de amilose apresentam moléculas menores e mais ordenadas, com uma maior facilidade de cristalizar, e conseqüentemente, uma maior viscosidade, que atuam como uma barreira para expansão, dificultando esse processo. Por isso, bandejas produzidas a partir de féculas com maior teor de amilose são mais densas (LI et al., 2011; RIBEIRO; SERAVALLI, 2003; SHOGREN et al., 1998). A fécula A, que apresentou um teor de amilose 14,6 % maior, formou uma bandeja 12,56 % mais densa. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura, onde bandejas e espumas foram produzidas a partir de amidos de fontes diferentes, e amidos com maior teor de amilose originaram espumas e bandejas com maiores densidades. Uma diferença de 28,5 % no teor de amilose, entre a fécula de babata baroa e oca, ocasionou uma diferença de 17,6 % na densidade das bandejas

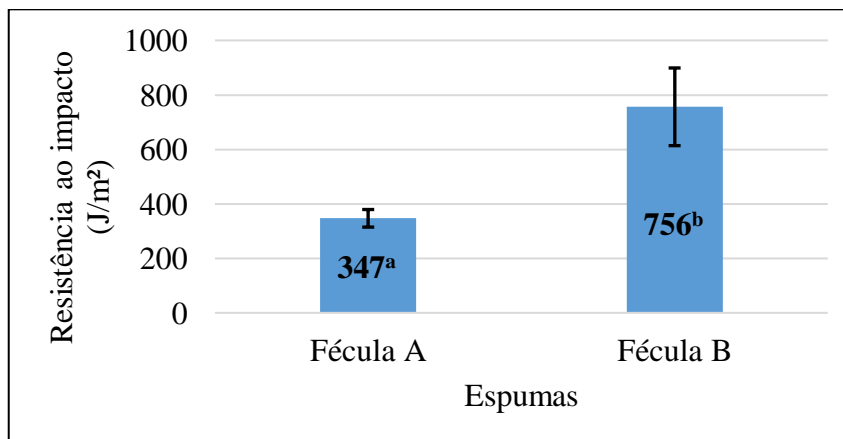
(BERGEL; SANTANA; DA LUZ, 2016a; CRUZ-TIRADO et al., 2019). Na Figura 19 estão apresentadas as estruturas celulares das bandejas produzidas a partir das féculas modificadas A e B.

**Figura 19:** Estrutura expandida das bandejas de féculas de mandioca modificadas de marcas diferentes: (a) fécula A (b) fécula B.



As estruturas celulares das bandejas ficaram semelhantes, ambas apresentaram uma estrutura sanduiche, a qual é formada por uma região com células menores formada na região externa que fica em contato com o molde, e a região central com células maiores. A partir de uma análise visual, a bandeja da fécula A apresentou uma região externa mais espessa, e a região central com menos espaços vazios, o que corrobora com o resultado de maior densidade para a bandeja de fécula A. Na Figura 20 estão apresentados os resultados de resistência ao impacto para as bandejas de féculas de mandioca modificada A e B.

**Figura 20:** Resistência ao impacto para as bandejas de fécula de mandioca modificada A e B.



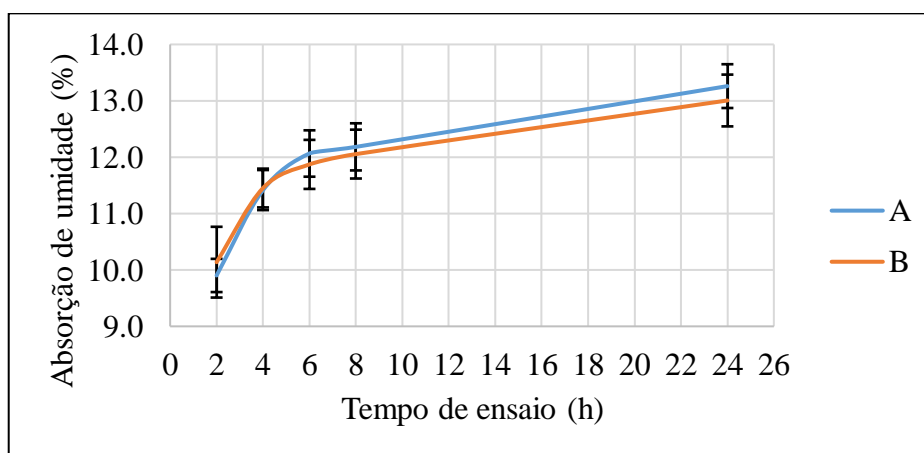
\*Superescritos diferentes representam resultados com diferença significativa (Fator Anova,  $p < 0.05$ ).



As bandejas produzidas com a fécula A, que apresenta o maior teor de amilose (22,45 %), apresentou a menor resistência mecânica ao impacto. Ao realizar a comparação da bandeja A com a B, a bandeja B apresentou uma resistência 54 % maior. Este resultado pode estar relacionado ao fato que a amilopectina apresenta uma maior massa molar, e existe uma relação direta da resistência ao impacto com a massa molar. Por isso, a fécula B, que apresenta um maior teor de amilopectina pode ter apresentado uma maior resistência ao impacto (RIBEIRO; SERAVALLI, 2003). Contudo, resultados diferentes foram encontrados na literatura, nos quais, espumas e bandejas com maior resistência mecânica foram obtidas a partir de amidos ou féculas com menores teores de amilopectina na composição (BERGEL; SANTANA; DA LUZ, 2016a; CRUZ-TIRADO et al., 2019).

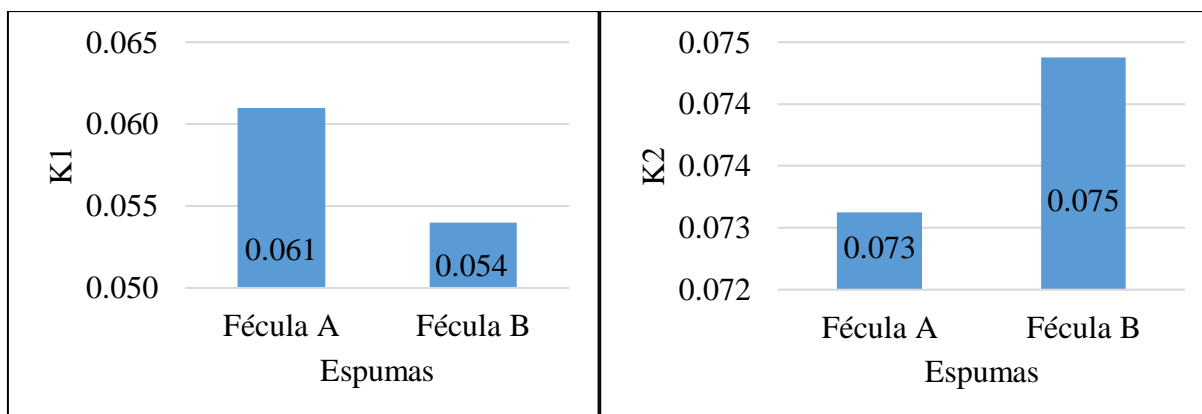
As propriedades relacionadas com a higroscopicidade do amido também são influenciadas pelo teor de amilose presente na fécula. Os resultados do ensaio de umidade para as duas féculas de mandioca modificada estão apresentados na Figura 21.

**Figura 21:** Absorção de umidade para as bandejas produzidas com féculas de mandioca modificadas A e B.



De acordo com os dados do ensaio, a taxa de absorção de umidade foi maior durante as duas primeiras horas de ensaio, e a redução subsequente pode ser devido a saturação dos corpos de prova. Como pode ser analisado na Figura 21 as bandejas produzidas com as féculas de mandioca modificada A e B não apresentaram uma diferença significativa na absorção de umidade. Esse resultado mostra que a diferença de amilose das féculas A e B não influenciou na absorção de umidade das bandejas. Contudo, as constantes de Peleg também foram calculadas, e o resultado está apresentado na Figura 22.

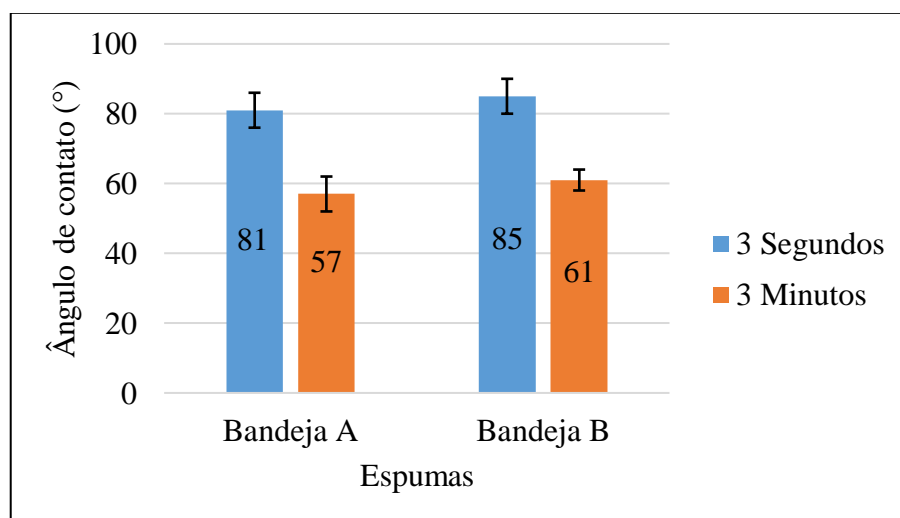
**Figura 22:** Constantes K1 e K2 para as bandejas de fécula de mandioca modificada A e B.



De acordo com a constante K1 de Peleg, é possível constatar que a bandeja produzida a partir da fécula A apresentou uma absorção inicial mais lenta. E segundo a constante K2, a bandeja A apresentou a maior absorção total de umidade. Esse resultado pode estar relacionado ao fato da bandeja A apresentar uma maior densidade, conseqüentemente, menos espaços vazios, e com isso, uma maior superfície de contato para absorver umidade.

Os ângulos de contato das bandejas produzidas com féculas diferentes também foram analisados, e os resultados estão apresentados na Figura 23.

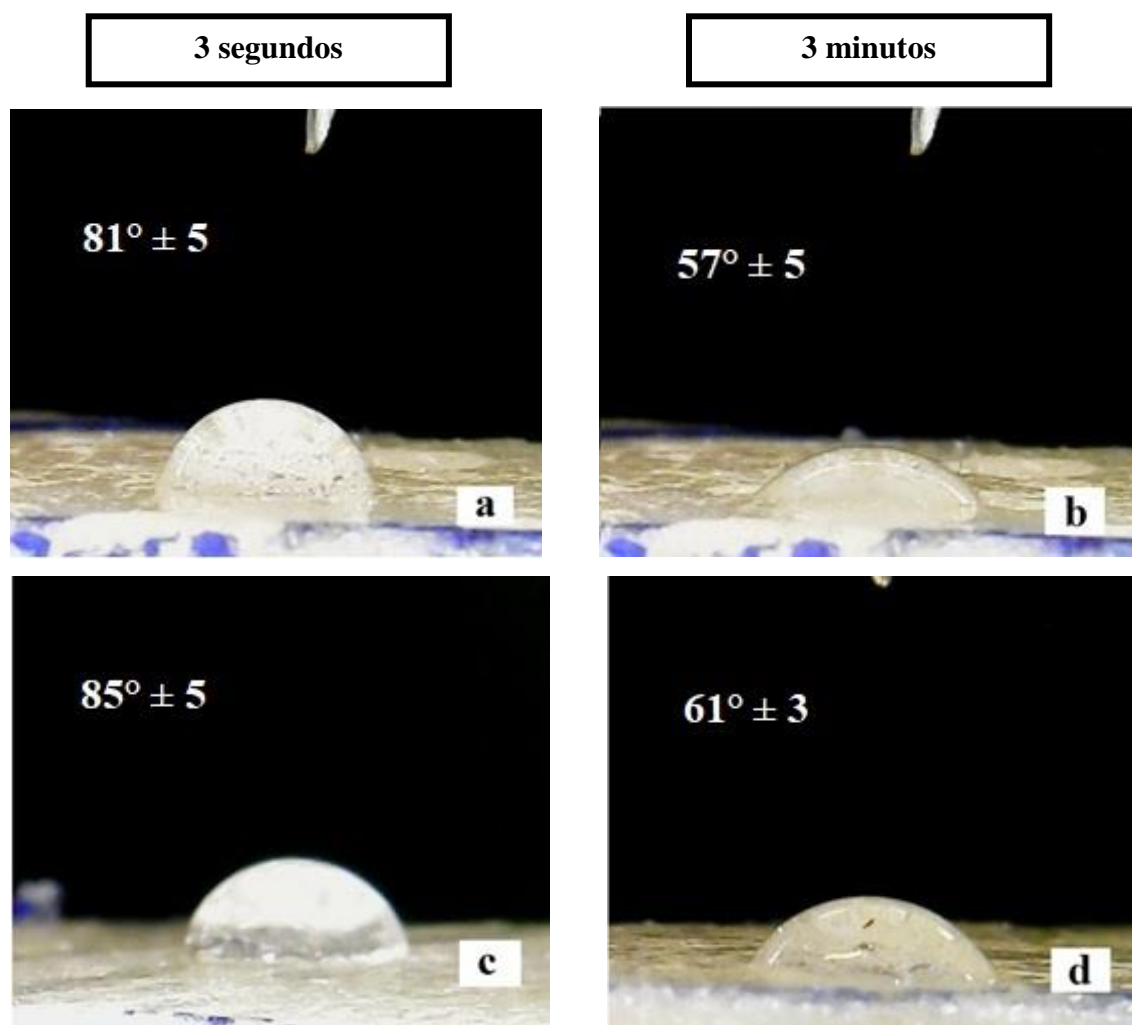
**Figura 23:** Ângulos de contato das amostras com féculas de mandioca modificadas A e B.



De acordo com a Figura 23 e uma análise estatística de anova foi possível constatar que em 3 segundos de ensaio, as bandejas A e B não apresentaram diferença no ângulo de contato. Entretanto, em 3 minutos de ensaios foi observada uma diferença nos resultados. A bandeja A

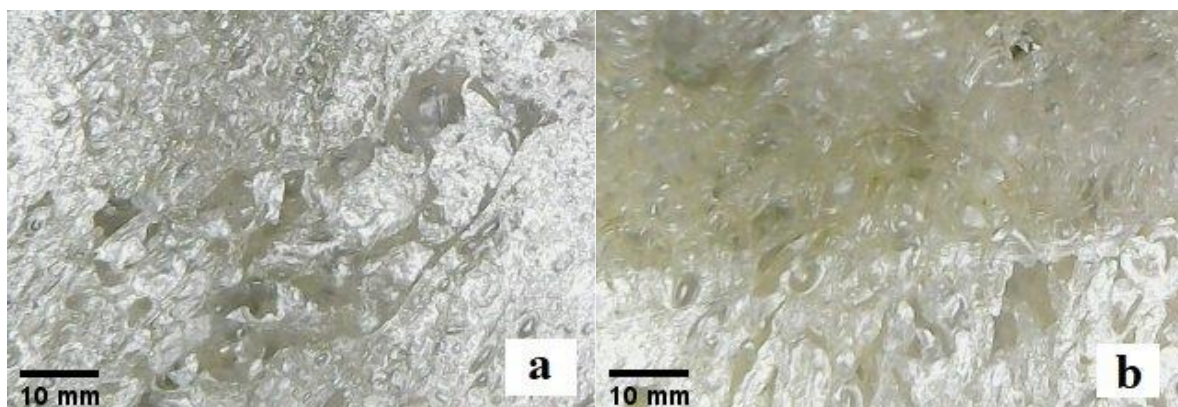
apresentou o menor valor de ângulo de contato, e isso indica que a superfície desta bandeja possui uma maior afinidade com a água. E esse resultado pode ser corroborado pela constante K2 de Peleg, que indica que a bandeja A absorve mais umidade. Na Figura 24 estão apresentadas as imagens das gotas utilizadas para o cálculo de ângulo de contato.

**Figura 24:** Imagens das gotas utilizadas no cálculo de ângulo de contato das amostras com fécula de mandioca modificada: (a) bandeja A em 3 seg (b) bandeja A em 3 min (c) bandeja B em 3 seg (d) bandeja B em 3 min.



O resultado de ângulo de contato também está relacionado com a superfície da bandeja, uma vez que, uma superfície mais porosa e irregular absorve mais a gota de água. Na Figura 25 estão apresentadas as superfícies das bandejas A e B.

**Figura 25:** Superfície das bandejas de fécula de mandioca modificada ensaiadas no ângulo de contato: (a) bandeja A (b) bandeja B.



Analisando também a superfície da amostra, outra explicação para os resultados de ângulos de contato é que a superfície da bandeja A é mais irregular, apresentando mais porosidade, com isso a superfície absorve mais a gota de água, e o valor de ângulo de contato é menor. Essa irregularidade da superfície pode estar, em parte, associada ao processo. Agregado a isso, a maior densidade da bandeja A favoreceu a presença de maior concentração de área superficial polar que influenciou na maior hidrofiliabilidade.

De acordo com o ensaio para determinar o teor de amilose presente nas féculas, a fécula de mandioca foi a que apresentou maior teor de amilose, isso fez com que uma mistura de amido e água apresentasse grumos. As marcas diferentes de fécula de mandioca modificada apresentaram diferentes teores de amilose, e isso influenciou no aspecto das pastas após a pré mistura, e também nas propriedades da bandeja. A expansão da fécula com maior teor de amilose resultou em uma bandeja mais densa e maior habilidade para absorver umidade. Por outro lado, o expandido com a fécula com menor teor de amilose apresentou maior resistência ao impacto e, também, o maior ângulo de contato após 3min de ensaio. Com o material caracterizado, buscou-se definir qual processo de mistura seria o mais adequado para produzir as espumas.

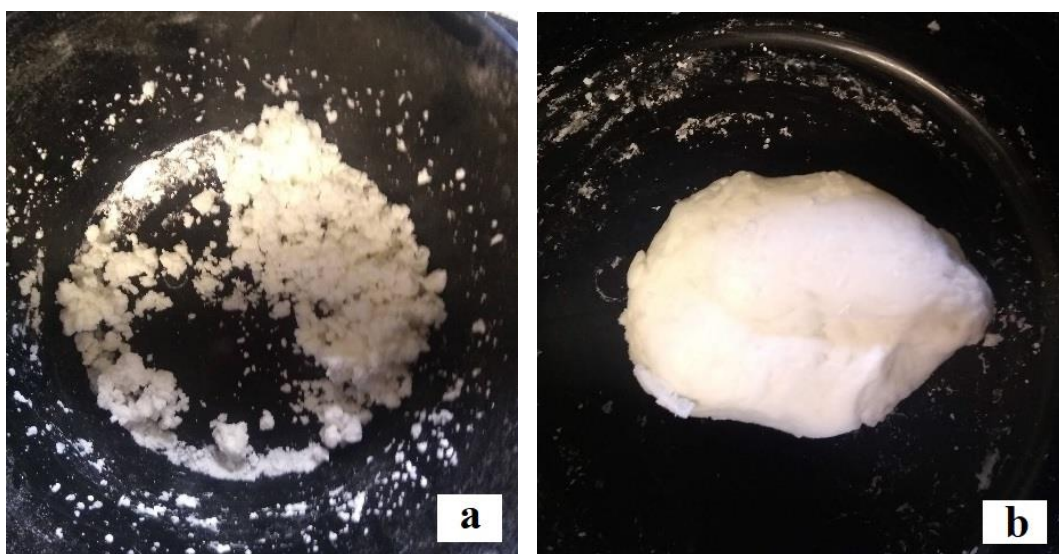
## **5.2 Influência do tipo de misturador na produção de espumas**

Nesta etapa do estudo foi avaliada a influência do tipo de misturador (batedeira e a câmara interna de mistura) nas características das pastas de fécula de mandioca, água e 3 % de detergente quanto a características visuais e táteis, assim como nas propriedades finais das espumas, tais como densidade, absorção de umidade, ângulo de contato e impacto.

### 5.2.1 Consistência e aparência física

A mistura na batedeira produziu uma pasta homogênea, com coloração branca, e com uma maleabilidade, que permitiu o manuseio e alimentação do molde com facilidade. Após os 8 minutos de mistura, a massa apresentou grumos, contudo, com o auxílio de uma espátula foi possível obter a pasta com as características desejadas e mencionadas anteriormente. Na Figura 26 são apresentadas a pasta após os 8 minutos de mistura e após a finalização com a espátula.

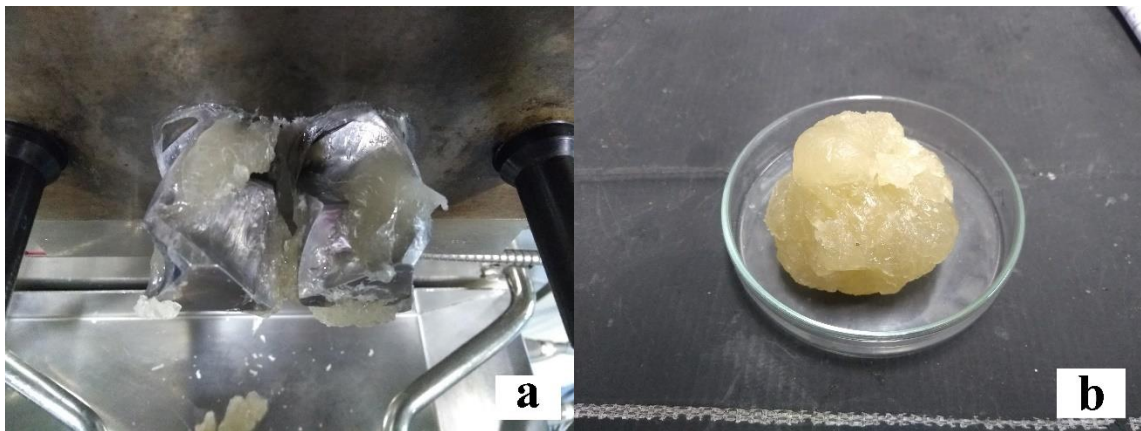
**Figura 26:** Pasta de fécula de mandioca modificada preparada na batedeira: (a) pasta após 8 min de mistura (b) pasta após unificação com espátula.



Analisando a Figura 26(a) é possível observar a presença de grumos e não de uma pasta unificada. Já na Figura 26(b), após a mistura com o auxílio da espátula, a pasta apresentou uma consistência compacta e homogênea. A quantidade produzida na batedeira permite a expansão de duas espumas, e isso é um ponto positivo no que diz respeito a tempo de processo.

Em relação a mistura na câmara interna, a pasta produzida apresentou uma consistência mais gelatinosa, o que indica que ocorreu a gelatinização da fécula de mandioca durante o processo de mistura (Figura 27). Também foi possível verificar que a pasta se mostrou transparente e pegajosa. Cada mistura na câmara interna da origem a uma espuma.

**Figura 27:** Pasta de fécula de mandioca modificada preparada na câmara interna de mistura:  
(a) material ainda na câmara de mistura interna (b) pasta fora da câmara de mistura.



As massas após as misturas apresentaram características visuais e texturas diferentes, a pasta obtida na batedeira apresentou um aspecto mais próximo de uma massa de modelar, enquanto a pasta obtida na câmara de mistura mostrou uma consistência mais elástica. Outra diferença que é possível observar na Figura 26 e na Figura 27 é que as pastas apresentaram coloração diferente, a pasta da câmara de mistura mostrou uma coloração mais amarelada e translúcida, o que indica uma melhor gelatinização do amido durante o processamento na câmara de mistura, devido ao alto cisalhamento, e temperatura (90°C) constante por 10 minutos. O grau de gelatinização influencia nas propriedades da espuma (BEMILLER; WHISTLER, 2009; RIBEIRO; SERAVALLI, 2003).

Na Figura 28 são mostradas as espumas de fécula de mandioca provenientes das pastas preparadas pelos dois métodos de mistura (batedeira e câmara interna).

**Figura 28:** Espumas de fécula de mandioca modificada produzidas a partir da expansão das pastas obtidas pelas misturas diferentes: (a) espuma da mistura na batedeira (b) espuma da mistura na câmara interna.



As espumas obtidas a partir das duas misturas diferentes são bastante semelhantes visualmente. Essas espumas variam um pouco no que diz respeito a coloração e espessura das amostras.

### 5.2.2 Espessura e Densidade

As espumas obtidas a partir dos dois métodos de mistura usados apresentaram diferenças nas espessuras e densidades médias das amostras, cujos resultados estão apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10:** Espessura e densidade das espumas de fécula de mandioca modificada obtidas por métodos de mistura diferentes.

<b>Tipo de misturador</b>	<b>Espessura (cm)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>Batedeira</b>	1,7163 ± 0,0542 <sup>a</sup>	0,0982 ± 0,0095 <sup>a</sup>
<b>Câmara de mistura</b>	1,3871 ± 0,0186 <sup>b</sup>	0,0825 ± 0,0074 <sup>b</sup>

\*Superescritos diferentes representam resultados com diferença significativa (Fator Anova,  $p < 0.05$ ).

Os resultados da Tabela 10 mostram que existe influência do tipo de misturador nas diferenças entre as espessuras e densidade das amostras. Observa-se que as amostras expandidas a partir da pasta produzida na bateadeira apresentaram a maior espessura média, isso pode indicar que a pasta produzida na bateadeira possuía uma viscosidade menor, e devido a isso, apresentou uma menor resistência a expansão. Esse resultado pode estar relacionado a menor gelatinização do amido durante a mistura na bateadeira (RIBEIRO; SERAVALLI, 2003). Resultado semelhante é encontrado na literatura, no qual, pastas com menores viscosidades, apresentam uma maior capacidade de expansão (PORNUSUKSOMBOON et al., 2016).

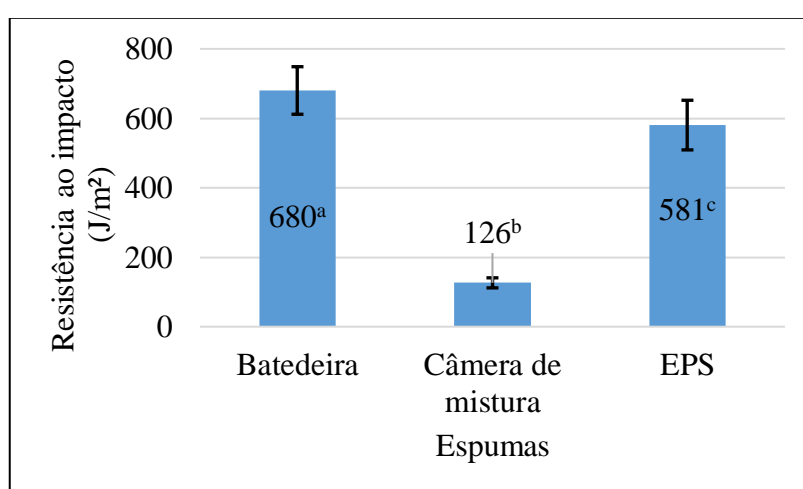
De acordo com a Tabela 10, a espuma produzida na câmara de mistura interna apresentou a menor densidade. Essa amostra possui uma densidade 19 % menor que a da espuma obtida por meio da mistura na bateadeira. O uso de bateadeira para realizar a mistura de amido e aditivos tem sido relatada na literatura e as densidades médias variaram entre 0,14 e 0,21 g/cm<sup>3</sup>, sendo, portanto, maiores do que as observadas nas espumas produzidas nesse estudo (KAEWTATIP; TANRATTANAKUL; PHETRAT, 2013; KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2012). Outros métodos de processamento de amido são relatados na literatura, entre eles, um método de mistura manual, no qual a água e o amido foram misturados em um Becker com o auxílio de um bastão. A densidade média desta espuma manual foi de 0,1336 g/cm<sup>3</sup>, comparando a mistura na bateadeira e na câmara de mistura interna

com a mistura manual, as densidades são 36 % e 61,9 % menores, respectivamente (FIGUEIRÓ; FAGUNDES; CALCAGNO, 2019).

### 5.2.3 Impacto izod

Os resultados do ensaio de impacto para as amostras de espuma obtidas a partir de método diferente de mistura estão apresentadas no gráfico da Figura 29.

**Figura 29:** Resistência ao impacto das espumas de fécula de mandioca modificada obtidas a partir de diferentes misturas e para o EPS.



\*Superescritos diferentes representam resultados com diferença significativa (Fator Anova,  $p < 0.05$ ).

Segundo a Figura 29 a espuma produzida na bateadeira apresentou a maior resistência ao impacto (680,25 J/m<sup>2</sup>). A espuma da bateadeira apresentou uma resistência mecânica ao impacto 81 % e 14,6 % maior que a espuma da câmara de mistura e do EPS comercial, respectivamente. Esse resultado pode sugerir uma aplicação como espuma de proteção para a formulação da bateadeira. Já a espuma obtida a partir da câmara de mistura foi mais frágil que a espuma de EPS comercial, uma vez que a energia absorvida pela amostra da câmara foi 78,2 % menor que a da amostra comercial. Espumas de fontes diferentes de amido foram processados em bateadeira, e o resultado de resistência ao impacto foi amplo, variando de 12,51 J/m<sup>2</sup> para a espuma de batata, até 236 J/m<sup>2</sup> para uma espuma de mandioca (BERGEL; LUZ; SANTANA, 2018; KAEWTATIP et al., 2014). Realizando a comparação entre a espuma de mandioca da literatura com a deste estudo, a espuma deste estudo apresentou uma resistência 65,3% maior.

Essa diferença entre a resistência mecânica das espumas produzidas a partir de misturas diferentes pode estar relacionado a densidade da espuma, espuma mais densa tendem a

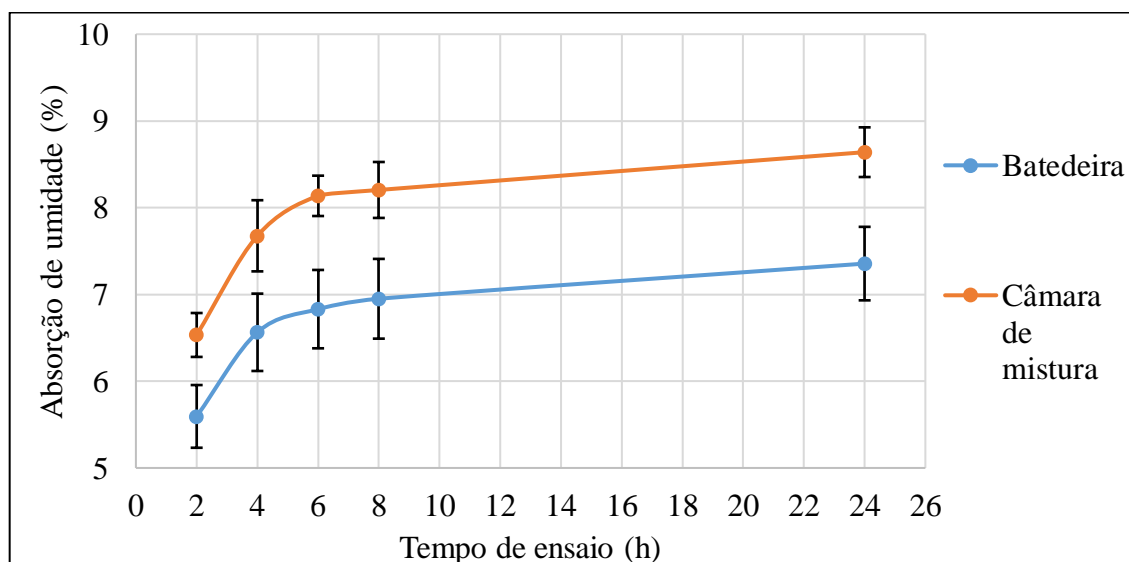


apresentar uma resistência mecânica maior. Um resultado semelhante foi relatado em um trabalho que avaliou a resistência mecânica de espumas de amidos de fontes diferentes. As espumas com maiores densidades também apresentaram maior resistência à tração (CRUZ-TIRADO et al., 2019). Contudo, o aumento da resistência ao impacto devido ao aumento da densidade foi mais significativo neste estudo.

#### 5.2.4 Absorção de umidade

As espumas obtidas a partir dos métodos diferentes de misturas apresentaram absorção de umidade distintas, e os resultados estão apresentados na Figura 30.

**Figura 30:** Absorção de umidade para as espumas de fécula de mandioca modificada obtidas da mistura na bateadeira e na câmara interna.

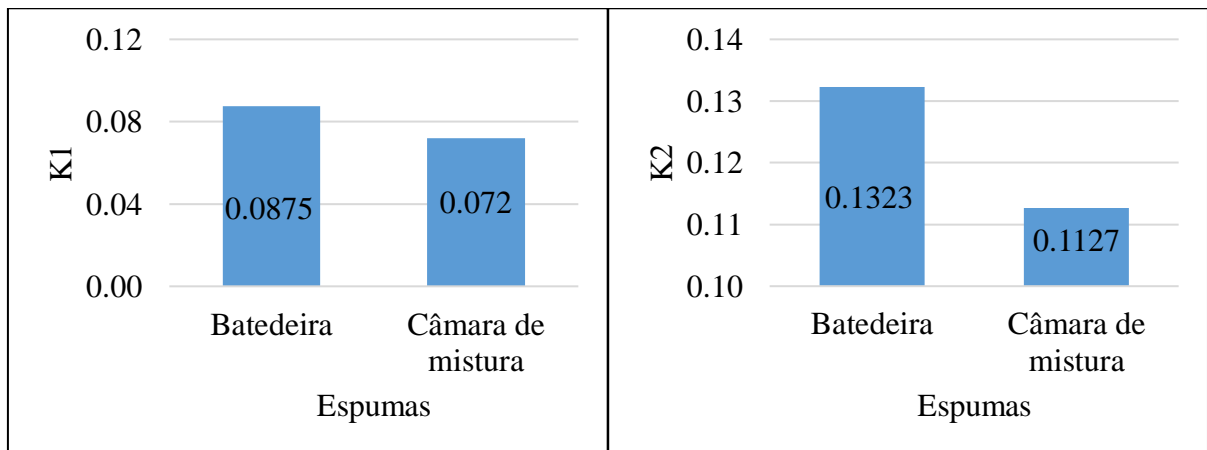


Analisando a Figura 30, é possível observar que a maior taxa de absorção de umidade foi durante as duas primeiras horas de ensaio para as espumas de ambas as misturas. Nas demais horas do ensaio ocorreu uma queda na taxa de absorção de umidade, isso pode ser devido a uma saturação dos corpos de prova, que faz com que absorção de umidade diminua. A espuma obtida pela mistura na câmara apresentou uma maior taxa de absorção de umidade, em 2 horas de ensaio a taxa de absorção foi de 6,54, sendo 14,22 % maior que a taxa de absorção da bateadeira.

Analisando a Figura 30, é possível observar que a espuma da mistura na bateadeira absorveu menos umidade durante o ensaio. Comparando as espumas em 2 horas e 24 horas de ensaio, a espuma da bateadeira absorveu 16,8 % e 17,5 % menos umidade que a espuma da

câmara de mistura, respectivamente. Isso pode estar relacionado ao fato que a espuma da bateadeira apresentou uma densidade maior, o que indica uma estrutura mais compacta, com menos espaços vazios, e isso pode favorecer a uma menor absorção de umidade. Resultado semelhante foi encontrado na literatura, onde bandejas produzidas com amidos de fontes diferentes apresentaram densidades diferentes, e foi possível observar que a bandeja com maior densidade apresentou a menor porcentagem de absorção de água (CRUZ-TIRADO et al., 2019). Na Figura 31 estão apresentados os resultados para as constantes K1 e K2 de Peleg para as espumas obtidas a partir dos métodos diferentes de mistura.

**Figura 31:** Constantes K1 e K2 de Peleg para as espumas obtidas pela mistura na bateadeira e na câmara interna.

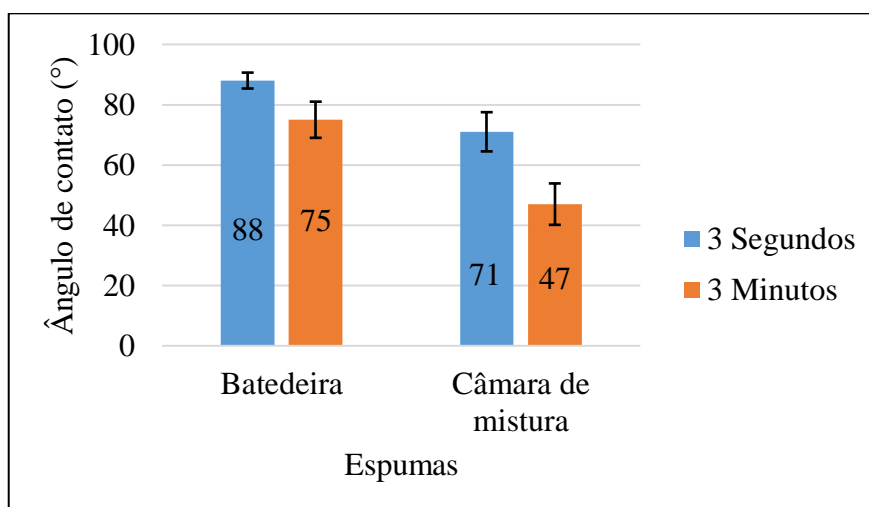


A constante K1 diz respeito a velocidade de absorção de umidade, de acordo com o gráfico de K1 da Figura 31, o maior valor de K1 é para a espuma da bateadeira, o que indica que essa amostra absorve umidade de forma mais lenta. A constante K2 informa qual a absorção de umidade total da espuma, e analisando a constante K2 da Figura 31, é possível observar que o maior valor da constante é para a espuma da bateadeira, o que indica que essa amostra foi a que absorveu menos umidade durante o ensaio. Esse resultado de K2 está de acordo com a curva de absorção de umidade da Figura 30 que mostra a curva da bateadeira em menores valores de absorção de umidade.

### 5.2.5 Ângulo de contato

O ângulo de contato médio das espumas obtidas a partir de métodos de mistura diferente foram medidos em dois momentos, e os resultados estão apresentados na Figura 32.

**Figura 32:** Ângulos de contato para as espumas de fécula de mandioca modificada obtidas a partir das misturas diferentes.

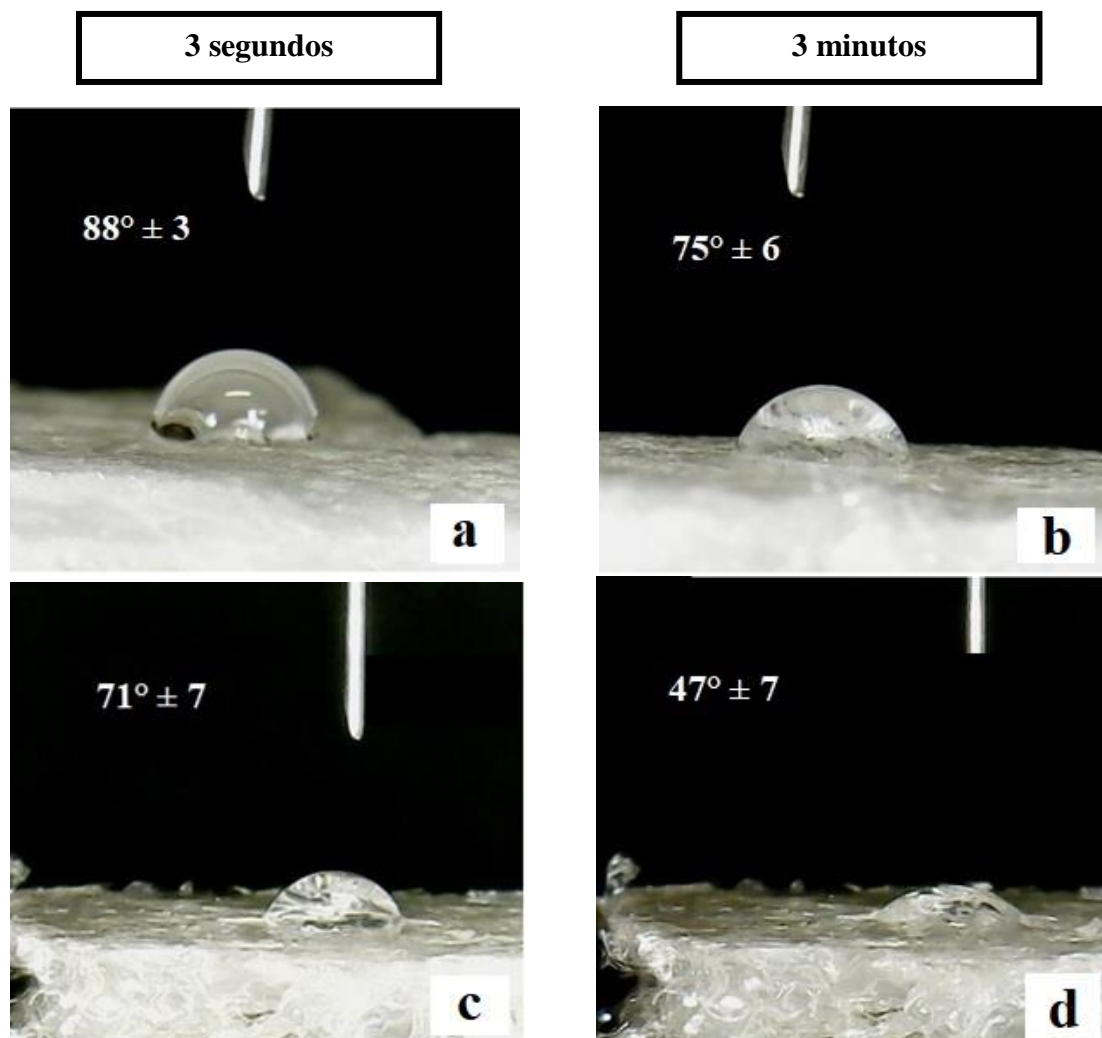


Analisando a Figura 32, é possível observar que os ângulos de contato das espumas obtidas por misturas diferentes diminuem ao longo do ensaio. Esse resultado indica que a superfície das espumas absorve a gota durante o ensaio.

Ao realizar a comparação das espumas no tempo de 3 segundos de ensaio, é possível constatar que a amostra obtida da mistura na bateadeira obteve o maior ângulo de contato, cerca de 19,3 % maior que o ângulo de contato da espuma obtida da câmara de mistura. E ao analisar os ângulos de contato em 3 minutos de ensaio, novamente a espuma da bateadeira foi a que apresentou o maior ângulo de contato, comparando com a amostra da câmara de mistura, a espuma da bateadeira apresentou um ângulo de contato 36,7 % maior. Contudo, segundo a norma, as espumas obtidas por ambos os métodos de mistura podem ser consideradas hidrofílicas, uma vez que seus ângulos de contato foram menores que  $90^\circ$  (ASTM D 7334, 2013).

Analisando os resultados da curva de absorção de umidade da Figura 30 e os ângulos de contato da Figura 32, foi possível constatar que os resultados foram convergentes. Segundo o resultado de absorção de umidade, a espuma que menos absorveu foi a da bateadeira, assim como o maior ângulo de contato também foi para a amostra da bateadeira. O maior ângulo de contato para a espuma da bateadeira indica que a superfície desta amostra ficou mais homogênea, com menos poros para absorver a gota de água. Na Figura 33 estão apresentadas as imagens das gotas utilizadas para o cálculo de ângulo de contato.

**Figura 33:** Imagens das gotas utilizadas para o cálculo de ângulo de contato das espumas de fécula de mandioca modificada da: (a) bateadeira em 3 seg (b) bateadeira em 3 min (c) câmara de mistura em 3 seg (d) câmara de mistura em 3 min.



O processamento na bateadeira foi utilizado inicialmente baseado em estudos prévios (BERGEL et al., 2018; BERGEL; DA LUZ; SANTANA, 2017). Contudo, optou-se por buscar um método de mistura que fosse possível um maior controle das variáveis de processamento, como velocidade de rotação dos misturadores e temperatura constante. A espuma da bateadeira apresentou uma menor absorção de umidade e maior resistência impacto, isso pode estar relacionado a sua maior densidade. Contudo, o processamento na câmara de mistura originou um material melhor gelatinizado, uma vez que sua coloração ficou transparente, e isso favoreceu a sua expansão, formando espumas menos densas (RIBEIRO; SERAVALLI, 2003).

O processamento de mistura na câmara de mistura interna formou espumas mais frágeis. Por isso, optou-se por testar a incorporação de um segundo agente plastificante, neste caso o glicerol.

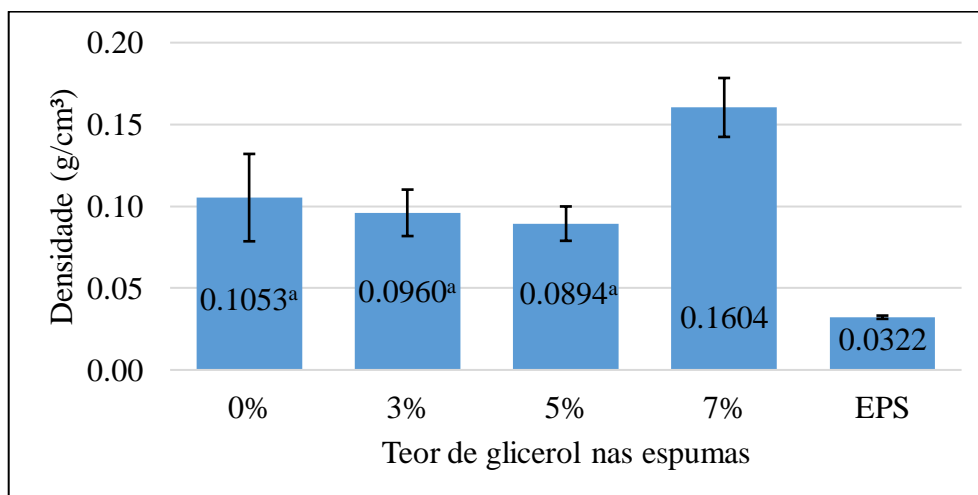
### 5.3 Efeito do Agente Plastificante

Neste estudo, a água foi utilizada tanto como agente expensor como agente plastificante. Contudo, avaliou-se a influência da incorporação de um segundo plastificante na mistura de fécula, e esse plastificante foi o glicerol. O glicerol foi incorporado nas proporções de 3, 5 e 7 %, o processamento foi realizado na câmara de mistura interna. As amostras foram avaliadas segundo as propriedades de densidade, impacto, absorção de umidade e ângulo de contato.

#### 5.3.1 Densidade

Na Figura 34 estão apresentados os resultados do ensaio de densidade realizado nas espumas à base de fécula de mandioca, obtidas com mistura na câmara.

**Figura 34:** Densidades das espumas de fécula de mandioca modificada sem e com teores diferentes de glicerol.



\*Valores contendo o mesmo superescrito não têm diferença significativa (Fator Anova,  $p < 0,05$ ).

As espumas apresentaram uma certa homogeneidade nos resultados de densidade de uma mesma amostra, uma vez que os desvios padrões obtidos são baixos. A adição de até 5% de glicerol não promoveu alteração significativa na densidade das espumas. Já a espuma na qual foi incorporado 7% de glicerol provocou aumento significativo na densidade, resultando uma espuma com  $0,16\text{g/cm}^3$ . A espuma sem a incorporação de glicerol apresentou uma densidade

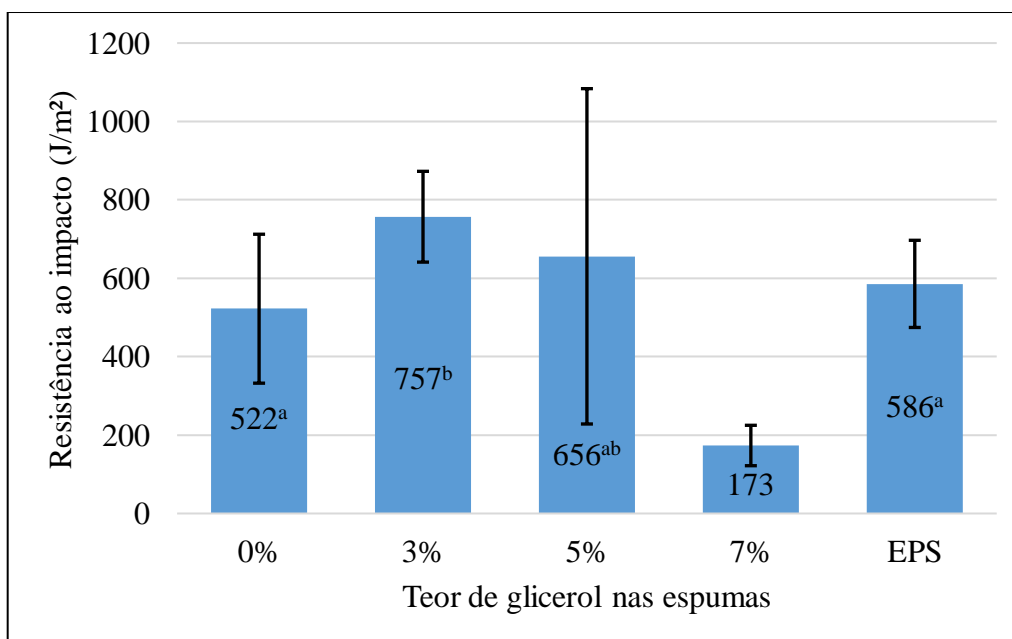
aproximadamente 34 % menor que a espuma com 7 % de glicerol. Uma bandeja de EPS comercial apresenta uma densidade média de 0,0323 g/cm<sup>3</sup>, a densidade da espuma com 5 % e 7 % foram, aproximadamente, 64 % e 80 % mais densas que a espuma de EPS, respectivamente.

Resultado semelhante foi encontrado no trabalho de STOFFEL, 2015, no qual espumas a base de amido foram produzidas com a incorporados 2,5 %, 5 % e 7,5 % de glicerol. As densidades obtidas foram de 0,24 g/cm<sup>3</sup> (amostra controle), 0,23 g/cm<sup>3</sup> (2,5 %), 0,20 g/cm<sup>3</sup> (5 %) e 0,23 g/cm<sup>3</sup> (7,5 %). Os resultados mostraram que a incorporação de 5 % de glicerol foi a espuma que apresentou a menor densidade, sendo as das outras formulações sem diferença significativa. Outras espumas, também de fécula de mandioca, foram produzidas sem e com a adição de 2 % de glicerol. Os resultados mostraram que a incorporação do glicerol na formulação aumentou a densidade da espuma, sendo 8,7 % mais densa que a amostra controle (NAIME, 2010).

### 5.3.2 Impacto Izod

O ensaio de impacto foi realizado e os resultados das energias médias absorvidas na fratura estão apresentados na Figura 35.

**Figura 35:** Resistencia ao impacto das espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de glicerol.



\*Valores contendo o mesmo superescrito não têm diferença significativa (Fator Anova,  $p < 0,05$ ).

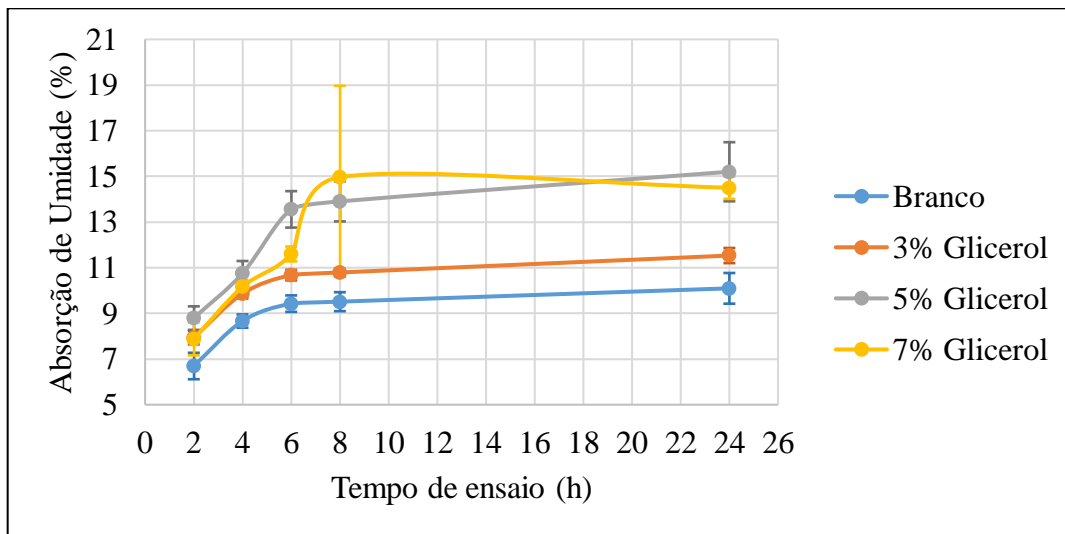
Como pode ser visto na Figura 35 a incorporação do plastificante, até 5 % de glicerol, na mistura da espuma fez com que sua resistência ao impacto aumentasse. Se comparar a energia absorvida da amostra sem e com plastificante, a espuma com 3 % de glicerol apresentou uma resistência ao impacto 31 % maior que a amostra sem plastificante. Contudo, a espuma com o maior teor de glicerol (7 %) apresentou a menor resistência ao impacto das quatro amostras. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato do glicerol ter agido como um anti-plastificante nestas proporções, deixando a espuma mais rígida, e portanto, absorvendo menos energia na ruptura (CHEN et al., 2017; JANSSEN; MOSCICKI, 2009). Realizando-se a comparação entre a espuma com 3 % de glicerol e uma bandeja comercial de EPS, existe diferença na energia absorvida durante o ensaio de impacto, e a espuma com plastificante apresentou uma resistência mecânica aproximadamente 22,6 % maior que a amostra comercial. Espumas à base de fécula de mandioca foram produzidas com o teor de glicerol variando de 0 – 20 % e cujos resultados mostraram que o aumento do teor de glicerol a cima de 5 % diminuiu a elongação na ruptura dos corpos de prova, mostrando que a amostra ficou mais rígida (MACHADO; BENELLI; TESSARO, 2016).

Em um estudo realizado por SHIMAZU; MALI; GROSSMANN (2007), no qual foram produzidos filmes de amido com a adição do glicerol, o plastificante fez com que os filmes apresentassem uma elongação durante o ensaio de tração maior que os filmes não plastificados. Contudo, a resistência máxima a tração dos filmes também foi influenciada pela quantidade de água presente no filme, quando a quantidade de água aumentou, o glicerol fez com que os filmes apresentassem uma menor resistência mecânica. Já no estudo do CORRADINI et al. (2006) foram produzidas blendas de amido de milho e zeína, e as amostras foram analisadas segundo seu comportamento mecânico quando na presença de plastificante. Os resultados mostraram que a presença de glicerol, acima de uma determinada proporção, diminuiu a resistência a tração do composto à base de amido.

### **5.3.3 Absorção de Umidade**

Os resultados de absorção de umidade das amostras com teores diferentes de glicerol estão apresentados na Figura 36.

**Figura 36:** Absorção de umidade das espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de glicerol.

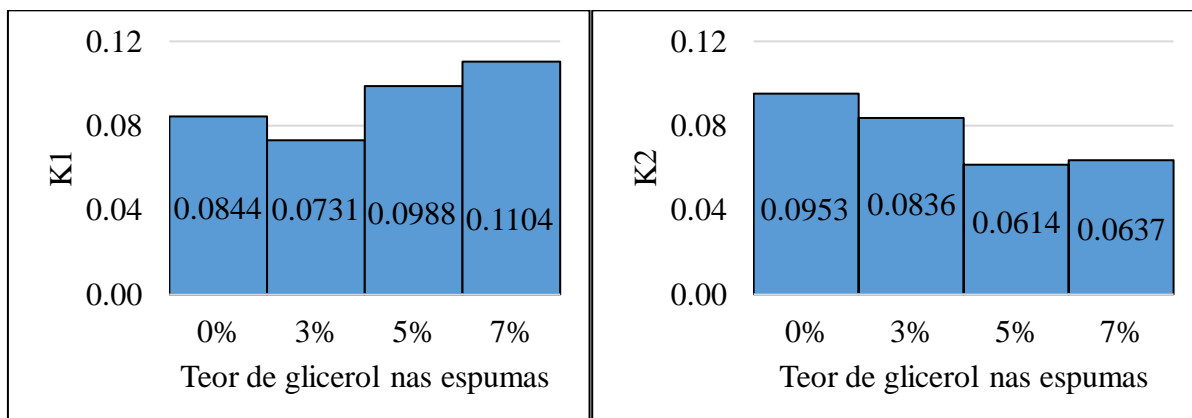


Como pode ser visto na Figura 36, a taxa de absorção de umidade foi maior nas duas primeiras horas de ensaio, apresentando uma diminuição na absorção nas horas seguintes, isso pode ser devido a saturação de umidade dos corpos de prova. O valor negativo em 24 horas de ensaio para as amostras com 7 % glicerol, pode ser devido a perda de massa do corpo de prova, devido a degradação. A incorporação do glicerol fez com que a taxa de absorção de umidade da espuma aumentasse.

Analisando o gráfico dos resultados do ensaio de absorção de umidade, juntamente com uma análise estatística de anova, é possível dizer que existe uma diferença significativa nos resultados entre as amostras com 0 % e 5 % de glicerol. A amostra sem a adição do glicerol como plastificante foi a que menos absorveu umidade, se compararmos com a amostra com 5 % de glicerol, a sem plastificante, em 2 horas de ensaio, absorveu 23,9 % menos umidade. Resultado semelhante foi encontrado no trabalho de MALI et al. (2005), no qual avaliou-se a influência do plastificante na absorção de umidade em filmes de amido. Os resultados mostraram que quanto maior o teor de plastificante, maior foi a absorção de umidade do filme. Esse comportamento para espuma pode ser explicado, além da hidroflicidade do plastificante, pelo fato da menor densidade média apresentada pela amostra com 5 % de glicerol. Menores densidades sugerem uma maior quantidade de espaços vazios na estrutura da espuma, e isso favorece uma maior absorção de umidade pelos corpos de prova. Na Figura 37 estão apresentados os gráficos com os resultados das constantes K1 e K2 de Peleg.



**Figura 37:** Constantes K1 e K2 de Peleg para as espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de glicerol.

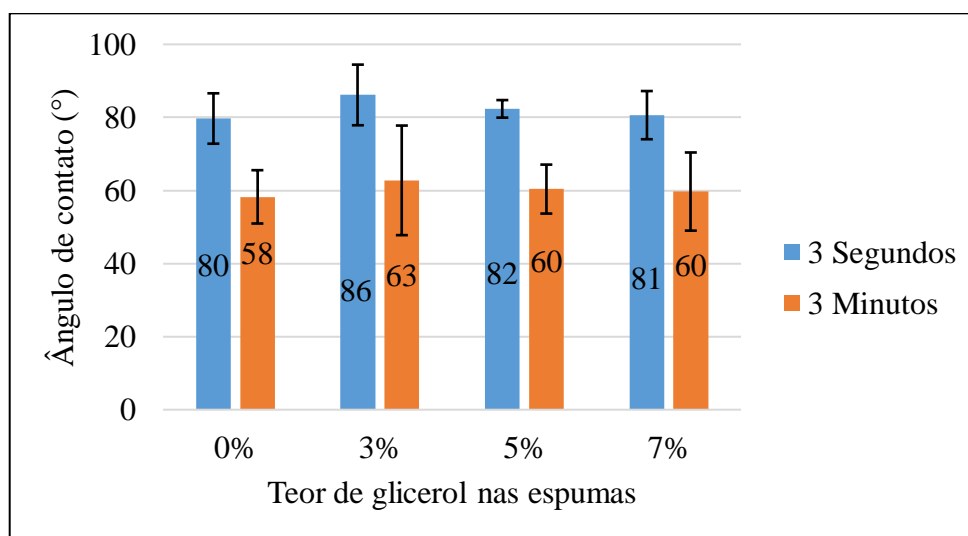


A constante K1 representa a velocidade de absorção de umidade de cada amostra, e como pode ser visto no gráfico de K1 da Figura 37, o maior teor de glicerol (7 %) fez com que a espuma apresentasse a absorção de umidade mais lenta. A espuma com 7 % de glicerol apresenta uma das maiores absorções e realiza esse processo mais lentamente que as demais amostras, isso pode estar relacionado com a hidrofiliabilidade do plastificante (CHEMIE, [s.d.]; MALI et al., 2005). Como pode ser visto na Figura 37, K2 é maior para a espuma sem glicerol, o que está de acordo com o gráfico da Figura 36 que mostra a curva de absorção de umidade da espuma sem glicerol em menores valores de absorção de umidade. Já K2 para as amostras de 5% e 7% de glicerol são próximos e os menores valores, o que significa que essas espumas apresentaram as maiores absorções de umidade entre as quatro amostras.

#### 5.3.4 Ângulo de Contato

O ângulo de contato das espumas com diferentes teores de glicerol foi analisado em dois momentos, assim que a gota é aplicada a superfície (3 segundos) e após 3 minutos. Na Figura 38 estão apresentadas as médias dos ângulos de contato.

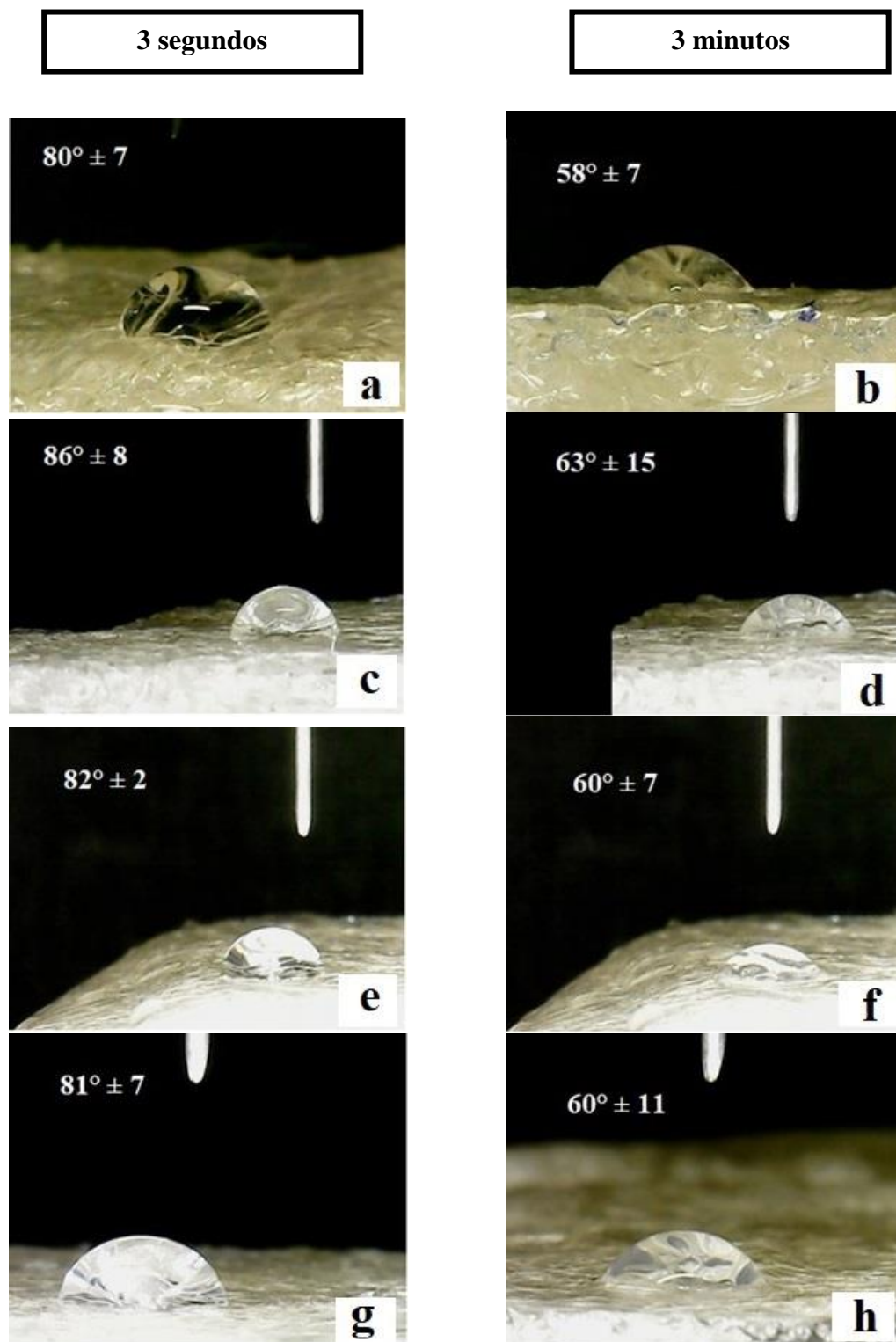
**Figura 38:** Ângulos de contato para as espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de glicerol.



Analisando a Figura 38 com os valores de ângulo de contato médio, fica evidente que existe uma diferença no ângulo de contato de uma amostra no decorrer do tempo de ensaio. Essa redução do ângulo indica que a gota de água é parcialmente absorvida pela superfície da espuma.

Analisando os ângulos de contato da Figura 38, foi possível constatar que os ângulos de contato das diferentes formulações não apresentaram diferença significativa entre si, nem em 3 segundos, nem em 3 minutos de ensaio. ENGEL (2018) preparou espumas de fécula de mandioca, glicerol, engaço de uva e outros aditivos, e os ângulos de contato foram analisados. Os resultados mostraram que o aumento do teor de plastificante também fez com que o ângulo de contato das espumas diminuísse. Um outro estudo avaliou a influência de diferentes plastificantes no ângulo de contato de espumas. O glicerol foi um dos plastificantes adicionados nas espumas de fécula de mandioca no teor de 5 %, e o ângulo de contato foi o segundo maior entre os três plastificantes testados (sorbitol P.A., o poli-álcool vinílico - PVA). O ensaio mostrou que ângulo de contato médio da gota, com 10 minutos de contato com a superfície da espuma, foi de 57,2° (STOFFEL, 2015). Na Figura 39 estão apresentadas as imagens das gotas utilizadas para o cálculo de ângulo de contato para as espumas com diferentes teores de glicerol.

**Figura 39:** Imagem das gotas na superfície das espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de glicerol: (a) 0% em 3 seg. (b) 0% em 3 min. (c) 3% em 3 seg. (d) 3% em 3 min. (e) 5% em 3 seg. (f) 5% em 3 min. (g) 7% em 3 seg. (h) 7% em 3 min.



O glicerol foi adicionado como um segundo agente plastificante com o objetivo de diminuir a fragilidade das espumas. A incorporação de até 5 % de glicerol não apresentou diferença significativa na densidade quando comparado a amostra sem plastificante. A espuma com 7% de glicerol apresentou a maior densidade. A incorporação do glicerol, até 5%, fez com que a resistência ao impacto da espuma aumentasse, a amostra com 5% de glicerol apresentou uma resistência mecânica 20 % maior que a amostra sem o glicerol. O plastificante não influenciou no ângulo de contato das espumas. Contudo, a incorporação do glicerol fez com que a taxa de absorção de umidade aumentasse. De acordo com os resultados, a espuma com 5 % de glicerol foi a que apresentou os melhores resultados combinados.

Até o momento o trabalho analisou a influência do teor de amilose, comparou métodos de mistura, e analisou a influência de um segundo plastificante nas propriedades das espumas. Então, buscou-se verificar se o formato do expandido, espuma ou bandeja, influência nas propriedades do produto.

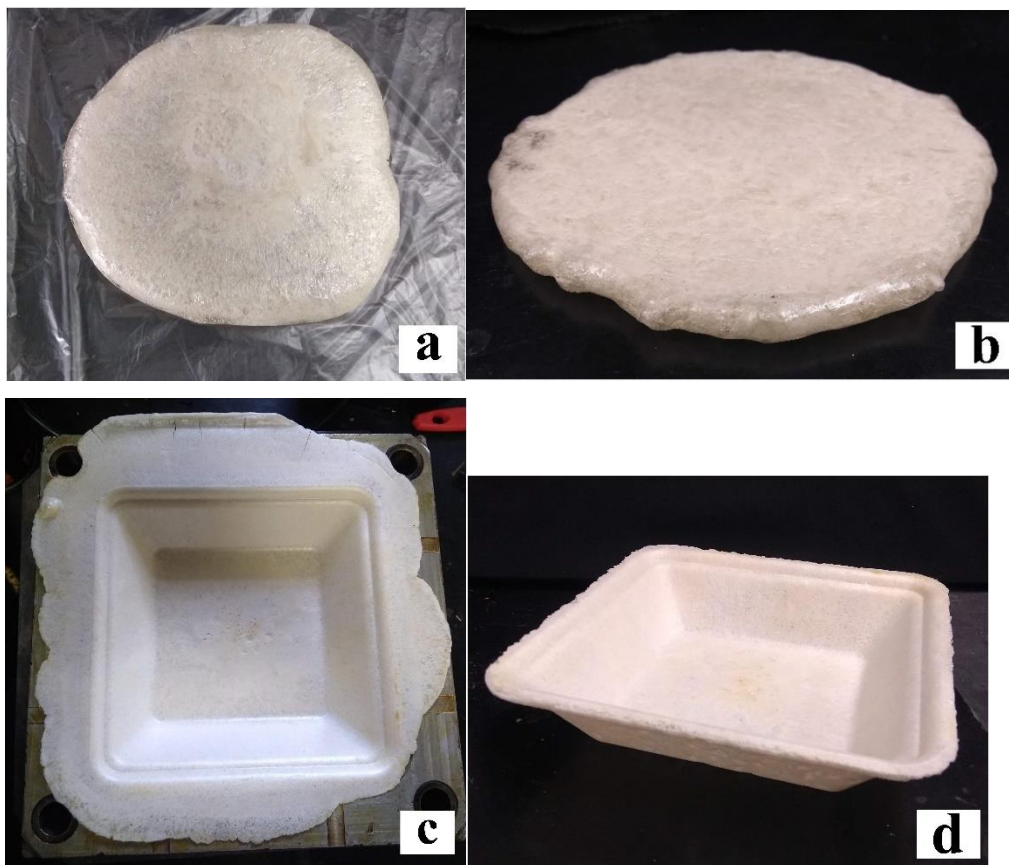
#### **5.4 Moldagem por expansão livre versus restrito**

Neste capítulo será abordado as diferenças nas características, propriedades físicas e mecânicas de espumas moldadas em formato de placa e de bandejas obtidas por expansão livre ou restrito respectivamente. As mostras foram caracterizadas quanto a características visuais, densidade, impacto, absorção de umidade e ângulo de contato. As amostras utilizadas para as análises foram as com fécula de mandioca modificada e 5 % de glicerol, misturados na câmara interna.

##### **5.4.1 Características visuais**

As espumas em formato de placa foram produzidas em um molde de chapas finas, já as bandejas expandidas foram confeccionadas em um molde em formato de bandeja. Na Figura 40 estão apresentados os resultados finais das espumas em formato de placa e bandejas.

**Figura 40:** Espumas de fécula de mandioca modificada após expansão em molde de formato de: (a) e (b) placas (c) e (d) bandejas.



Na Figura 40 é possível observar que as placas apresentaram formato circular, indicando que não preencheu completamente o molde, e as bandejas preencheram completamente o molde, ficando no formato desejável. As bandejas apresentaram uma superfície com uma maior porosidade visível, enquanto a placa apresentou uma superfície mais lisa. Na Tabela 11 estão apresentadas as espessuras médias das amostras, juntamente com os desvios padrões.

**Tabela 11:** Espessura das placas e bandejas de fécula de mandioca modificada.

Formato das espumas	Espessura (cm)
Placa	1,365 ± 0,018 <sup>a</sup>
Bandeja	0,274 ± 0,016 <sup>b</sup>

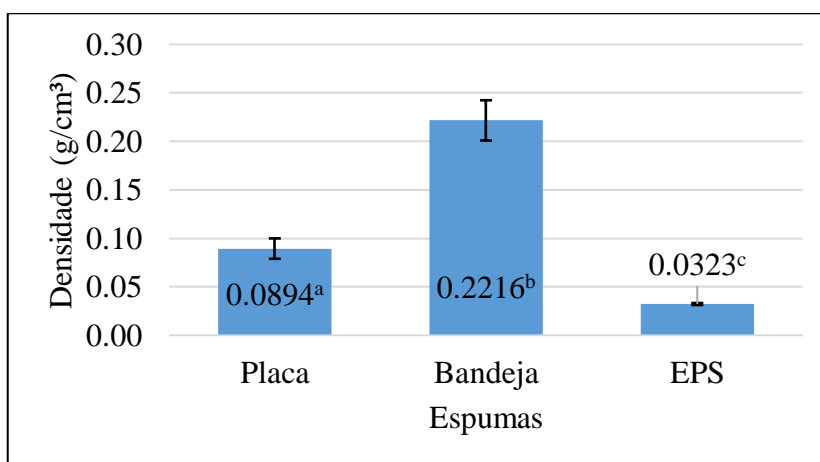
\*Valores contendo sobrescrito diferentes apresentam diferença significativa (Fator Anova,  $p < 0,05$ ).

De acordo com a Figura 40 e com a Tabela 11, é possível observar que as placas apresentaram uma espessura maior que as bandejas, uma vez que as placas foram expandidas pelo método livre e as bandejas de forma confinada no molde. Ambas as amostras apresentaram uma uniformidade em relação a espessura ao longo da amostra, uma vez que os desvios padrão são pequenos.

#### 5.4.2 Densidade

As densidades médias das placas, bandejas e bandejas comercial de EPS foram calculadas e os resultados estão apresentados na Figura 41.

**Figura 41:** Densidade das espumas de fécula de mandioca modificada e do EPS.



\*Valores contendo o mesmo superescrito não têm diferença significativa (Fator Anova,  $p < 0,05$ ).

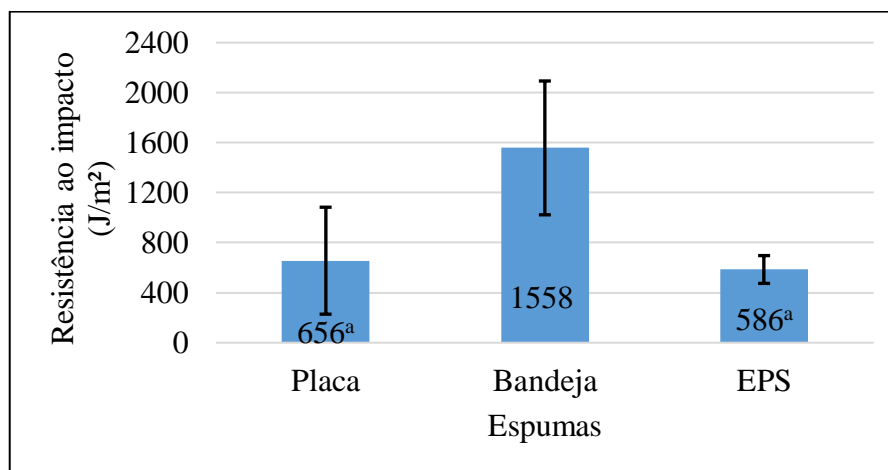
De acordo com a Figura 41, as placas apresentaram uma menor densidade se comparada com as bandejas. Isso pode ser devido ao fato de a placa possuir uma maior espessura média, como pode ser observado na Tabela 11, isso porque a placa é produzida por expansão livre. Já bandeja foi expandida confinada no molde, e isso limita a sua expansão em espessura. Na maioria dos casos, ocorreu a produção de rebarba nas bandejas, o que indica que poderia ser usada uma menor massa da pasta para expansão, isso poderia vir a formar bandejas menos densas. A placa apresentou uma densidade 59,6 % menor que a densidade da bandeja. Em ambas as amostras os desvios padrão foram pequenos, o que sugere uma homogeneidade na densidade ao longo da amostra. Contudo, quando comparamos as amostras com a bandeja comercial de EPS, ambas apresentam uma densidade maior. A placa e a bandeja apresentaram uma densidade média 63,9 % e 85,4 % maiores que a bandeja de EPS, respectivamente.

Quando analisamos os resultados de densidade de espumas a base de amido da literatura, são encontradas espumas com densidades variando de 0,21 g/cm<sup>3</sup> a 0,238 g/cm<sup>3</sup>. Comparando os resultados de densidade com a literatura, a densidade deste estudo é 57,4 % e 62,4 % menor que as espumas mencionadas da literatura, respectivamente. Essa diferença na densidade pode estar relacionado ao fato de que os estudos da literatura utilizaram expansão com pressão, o que limita a expansão em espessura (ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019; KAEWTATIP; CHIARATHANAKRIT; RIYAJAN, 2018). No caso das bandejas à base de amido, estudos mostram bandejas com densidades variando de 0,18 g/cm<sup>3</sup> a 0,21 g/cm<sup>3</sup>. Comparando a bandeja de fécula de mandioca com a literatura, essa amostra apresentou a densidade 18,8 % e 5,2 % maior que as bandejas da literatura, respectivamente (CRUZ-TIRADO et al., 2019; FERREIRA; MOLINA; PELISSARI, 2020).

### 5.4.3 Impacto Izod

O ensaio de impacto foi realizado nas amostras de placa e de bandeja, e os resultados estão apresentados no gráfico da Figura 42.

**Figura 42:** Resistência ao impacto das espumas de fécula de mandioca modificada e do EPS.



\*Valores contendo o mesmo superescrito não têm diferença significativa (Fator Anova,  $p < 0,05$ ).

Como pode ser observado na Figura 42 foi possível constatar que existe diferença na resistência ao impacto quando comparamos a placa ou o EPS com a bandeja. A bandeja apresentou uma resistência maior, comparando, a bandeja apresenta uma resistência ao impacto 57,9 % maior que a placa. Quando comparamos a bandeja de fécula de mandioca com uma bandeja de EPS comercial, a de fécula também apresentou uma maior absorção de energia durante a fratura por

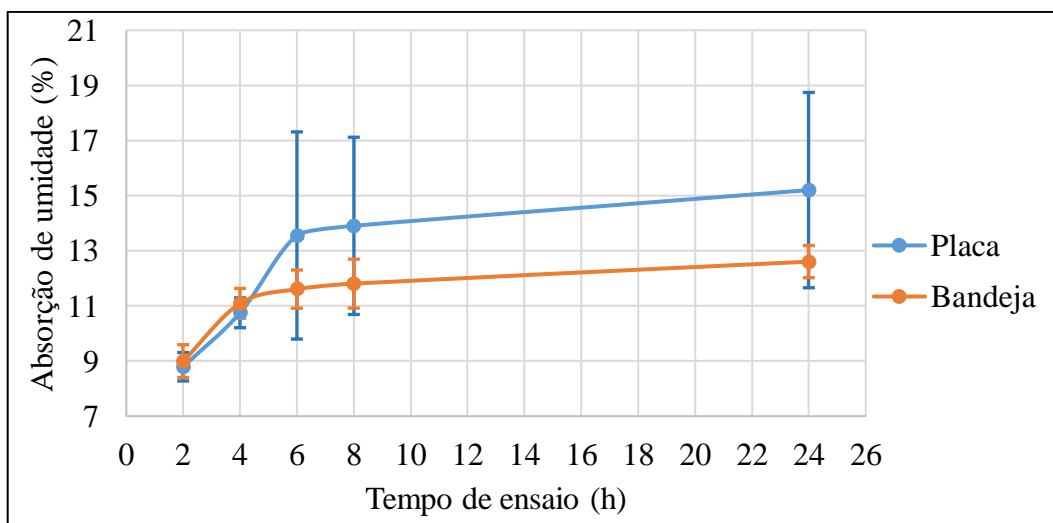
impacto. A bandeja de fécula de mandioca apresentou uma resistência ao impacto 62,4 % maior que a bandeja de EPS. Esses resultados de resistência ao impacto maiores para a bandeja de fécula de mandioca podem ser devido ao fato desta ser a com maior densidade entre as 3 amostras. Um estudo encontrou resultados semelhantes, no qual, espumas mais densas possuíam maior resistência mecânica (CRUZ-TIRADO et al., 2019).

No estudo de KAEWTATIP; CHIARATHANAKRIT; RIYAJAN (2018) foram produzidas espumas de amido com glicerol e casca de ovo como um reforço, e a maior resistência ao impacto obtida foi de 171,18 J/m<sup>2</sup>. Quando comparamos esse resultado com a espuma e a bandeja de fécula de mandioca, ambas as amostras possuem uma resistência mecânica maior, aproximadamente 73,9 % e 89 % maiores, respectivamente. Também foram analisadas a resistência ao impacto de espumas de amido com e sem modificações (nativa). A espuma de mandioca nativa apresentou uma resistência ao impacto de 236 J/m<sup>2</sup>, e o amido modificado por fosfato possui uma resistência de 1100 J/m<sup>2</sup>. Comparando com a placa e bandeja de fécula de mandioca, as amostras deste estudo são mais resistentes que a espuma de mandioca nativa, sendo a resistência ao impacto 64 % e 84,8 % maiores, respectivamente. Já comparando com a espuma de amido modificado, apenas a bandeja apresentou uma resistência mecânica maior, a bandeja foi 29,4 % mais resistente (KAEWTATIP et al., 2014).

#### 5.4.4 Absorção de umidade

O ensaio de absorção de umidade foi realizado com amostras da placa e da bandeja, e os resultados de absorção de umidade estão apresentados na Figura 43.

**Figura 43:** Absorção de umidade para as espumas de fécula de mandioca modificada.





De acordo com a Figura 43, é possível observar que a maior taxa de absorção de umidade, para ambas as amostras, foi durante as 2 primeiras horas de ensaio. Ao longo do ensaio ocorre uma redução da taxa de absorção de umidade, e isso pode ter sido devido a uma saturação dos corpos de prova. A bandeja apresentou uma maior taxa de absorção de umidade nas 4 primeiras horas de ensaio. Comparando com a espuma, em 2 horas, a taxa de absorção a umidade da bandeja foi 2 % maior que a placa.

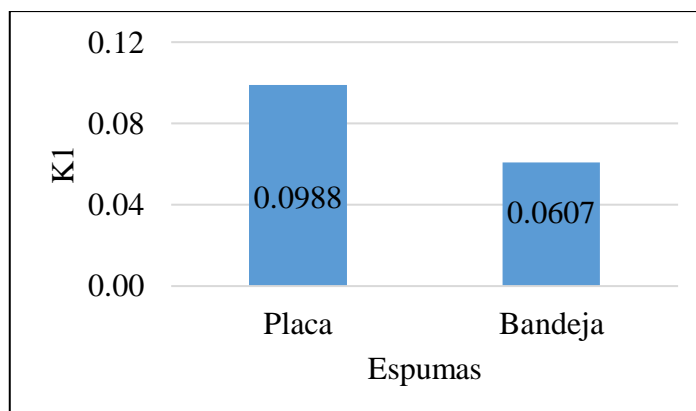
Analisando as curvas de absorção de umidade da Figura 43 foi possível observar que não existe diferença na absorção de umidade entre a espuma e a bandeja. Esse resultado foi devido ao fato de as amostras apresentarem valores de absorção próximos nas 4 primeiras horas de ensaio, e devido ao alto desvio padrão dos corpos de prova da placa durante as demais horas do ensaio. Na Tabela 12 estão apresentados apenas os desvios padrão das amostras.

**Tabela 12:** Desvios padrão dos corpos de prova da espuma e da bandeja por hora de ensaio.

<b>Horas de Ensaio</b>	<b>Espuma</b>	<b>Bandeja</b>
<b>2</b>	0,5160	0,5963
<b>4</b>	0,5419	0,5414
<b>6</b>	3,7576	0,6922
<b>8</b>	3,2149	0,8878
<b>24</b>	3,5431	0,5849

Como pode ser ratificado pela Tabela 12, os valores de desvio padrão dos corpos de prova da espuma a partir de 6 horas de ensaio são altos, isso fez com que não existisse diferença significativa na absorção de umidade. Esse resultado também mostra que os corpos de prova da espuma não obtiveram uma absorção de umidade homogênea, isso pode estar relacionado ao fato de a espuma ter células irregulares e maiores. Na Figura 44 estão apresentados os resultados da constante K1 de Peleg para a placa e a bandeja.

**Figura 44:** Constantes K1 de Peleg para as espumas de fécula de mandioca modificada.

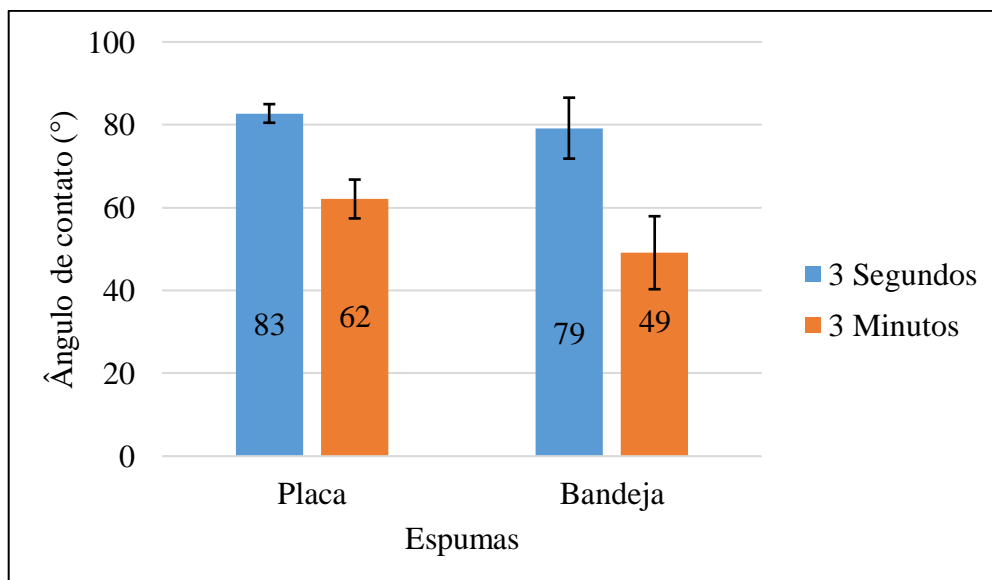


A constante K1 diz respeito a velocidade de absorção de umidade, e analisando o gráfico da Figura 44 é possível constatar que, como K1 da placa foi maior, ela absorve umidade mais lentamente durante o ensaio.

#### 5.4.5 Ângulo de contato

O ângulo de contato médio da placa e da bandeja à base de fécula de mandioca foram medidos em dois instantes, e os resultados estão apresentados na Figura 45.

**Figura 45:** Ângulos de contato das espumas de fécula de mandioca modificada.

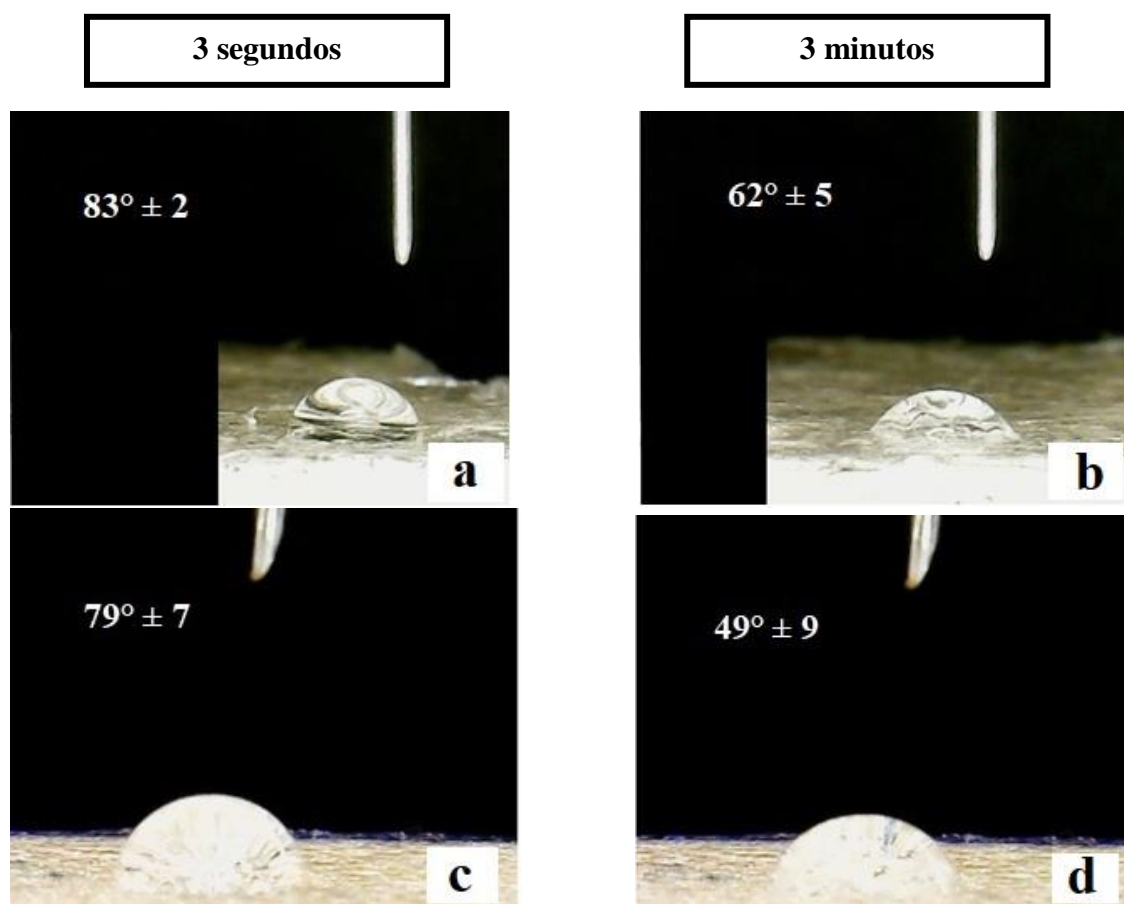


Analisando os ângulos de contato da Figura 45, é possível observar que os ângulos tanto da placa quanto da bandeja diminuem ao longo do tempo de ensaio. Isso indica que a superfície de ambas as amostras absorve a gota de água durante o ensaio de ângulo de contato.

Quando analisamos os ângulos no tempo de 3 segundos, juntamente com uma análise estatística, é possível constatar que não existe diferença significativa entre os ângulos de contato da placa e da bandeja. Contudo, quando analisamos os ângulos em 3 minutos existe diferença, comparando a placa com a bandeja, o ângulo de contato da placa foi 20,9 % maior que o ângulo da bandeja. Esse resultado pode ser explicado pelo fato de a placa apresentar uma superfície mais homogênea, com menos poros, e isso diminui a absorção da gota de água. Esse resultado é corroborado com o resultado da constante K1 da Figura 44, uma vez que a constante indica que a placa absorver umidade de uma forma mais lenta. Entretanto, segundo a norma, tanto a placa quanto a bandeja podem ser consideradas hidrofílicas, uma vez que seus ângulos de contato em 3 minutos foram menores que  $90^\circ$  (ASTM D 7334, 2013).

Na literatura tanto placas quanto bandejas à base de amido foram avaliadas segundo a seu ângulo de contato. No trabalho de MACHADO (2016) foram produzidas Espumas a partir de fécula de mandioca, glicerol e outros aditivos. As espumas apresentaram um ângulo de contato em 0 minutos de  $76^\circ$ , e em 5 minutos de  $71^\circ$ . Quando comparando com a espuma deste estudo, o ângulo no primeiro instante de ensaio, foi maior que a da literatura, aproximadamente 8,1 % maior. Contudo, no tempo final de ensaio a espuma apresentou um ângulo menor quando comparado ao da literatura. Quando analisamos os ângulos de contato em bandejas produzidas à base de amido de batata, o ângulo de contato em 0 segundos foi de  $89,6^\circ$  e após 4 minutos de ensaio foi de  $82,6^\circ$ . Comparando com a bandeja de fécula de mandioca, esta apresentou os ângulos de contato em ambos instantes de ensaio menores, esse fato pode ser devido a bandeja de amido de batata também apresentar cera em sua composição (HASSAN; TUCKER; LE GUEN, 2020). E analisando bandejas à base de fécula de mandioca e glicerol, o ângulo de contato foi medido após 10 minutos de ensaio, e o resultado foi um ângulo de  $57,2^\circ$ , comparando com o ângulo de contato da bandeja deste estudo ( $49,1^\circ$ ), o ângulo da literatura foi maior (STOFFEL et al., 2019). Na Figura 46 estão apresentadas as imagens das gotas utilizadas para o cálculo de ângulo de contato das espumas.

**Figura 46:** Imagens das gotas que representam os ângulos de contato médio das espumas de fécula de mandioca modificada: (a) placa em 3 seg (b) placa em 3 min (c) bandeja em 3 seg (d) bandeja em 3 min.



A forma como o expandido foi conformado influenciou nas características e propriedades do produto. A bandeja apresentou uma superfície com uma maior porosidade aparente, uma menor espessura, uma maior densidade e uma maior resistência ao impacto. Com relação a absorção de umidade, não foi constada uma diferença significativa. A espuma apresentou uma superfície mais lisa, e isso influenciou no ângulo de contato, uma vez que a espuma apresentou o maior ângulo de contato em 3 minutos ( $62,08^\circ$ ).

As células formadas nas espumas apresentaram tamanhos diferentes, por isso, buscou-se um mecanismo para tentar uniformizá-las. Com esse objetivo, um agente tensoativo foi incorporado a mistura.

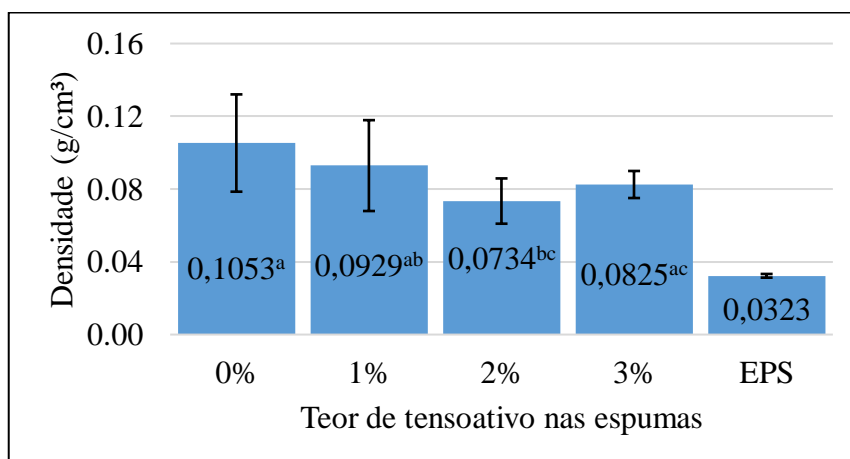
## 5.5 Efeito do Agente Tensoativo

Neste capítulo foi avaliado e discutido a influência do agente tensoativo nas propriedades das espumas à base de fécula. As formulações foram processadas em câmara de mistura interna. As espumas foram analisadas segundo densidade, impacto, colorimetria, absorção de umidade, ângulo de contato e morfologia.

### 5.5.1 Densidade

As densidades obtidas das amostras sem e com diferentes teores de tensoativo (detergente) estão apresentadas na Figura 47.

**Figura 47:** Densidade das espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de tensoativo.



\*Valores contendo o mesmo superescrito não têm diferença significativa (Fator Anova,  $p < 0,05$ ).

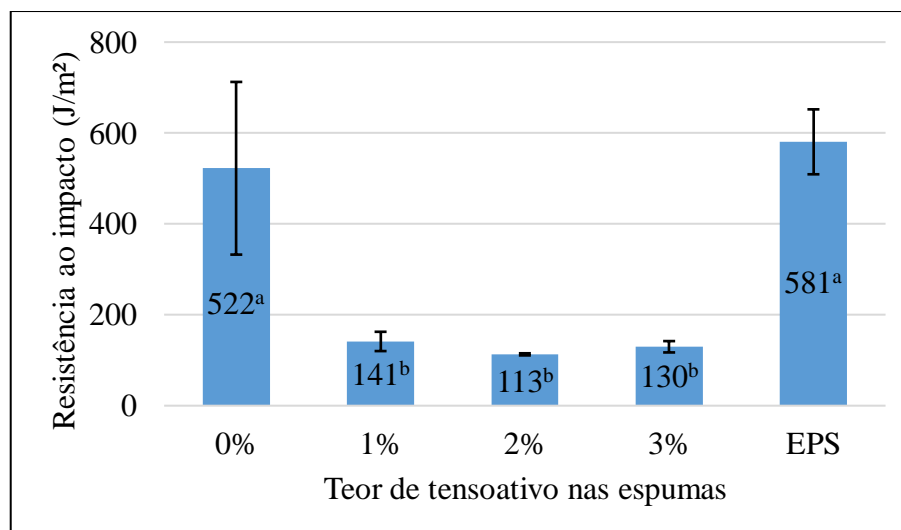
Analisando a Figura 47 é possível observar que os resultados de densidade foram homogêneos entre os diferentes corpos de prova de uma mesma formulação, uma vez que os desvios padrões foram baixos. A espuma na qual foi incorporado 2 % de detergente foi a amostra que apresentou o menor resultado de densidade (0,0734 g/cm<sup>3</sup>), se compararmos esta amostra com a espuma sem detergente, a densidade da espuma com 2 % de detergente foi aproximadamente 30 % menor que a amostra sem tensoativo. Resultado semelhante foi encontrado na literatura para a aplicação de tensoativos em espuma de PU. Em um trabalho no qual silicone foi incorporado em uma espuma de PU, o aumento do teor do tensoativo fez com que a densidade da espuma diminuísse. Isso pode ser devido ao fato do tensoativo ter ajudado na criação de núcleos, desta forma, melhorando a formação de células e a expansão da espuma (LIM; KIM; KIM, 2008).

Como mencionado anteriormente, o EPS comercial possui uma densidade média de 0,0323 g/cm<sup>3</sup>. As espumas de fécula de mandioca sem e com tensoativo apresentaram uma densidade superior ao EPS.

### 5.5.2 Impacto Izod

Os resultados de resistência ao impacto das espumas com diferentes teores de tensoativo e para a espuma comercial de EPS estão apresentados na Figura 48.

**Figura 48:** Resistência ao impacto das espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de tensoativo e do EPS.



\*Valores contendo o mesmo superescrito não têm diferença significativa (Fator Anova,  $p < 0,05$ ).

Analisando a Figura 48, é possível observar que a incorporação de tensoativo influenciou de forma significativa a resistência ao impacto das espumas, tornando as espumas mais frágeis. Se for comparado os resultados de resistência ao impacto das amostras sem, com 1 %, 2 % e 3 % de tensoativo, a amostra sem tensoativo apresenta uma resistência 73 %, 78 % e 75 % maior que as amostras com tensoativo, respectivamente. Isso comprova que a incorporação do tensoativo diminuiu a resistência ao impacto da espuma à base de fécula de mandioca. Esse comportamento pode estar relacionado ao fato de que o tensoativo diminuiu a densidade das espumas, e espumas menos densas tendem a apresentar uma resistência mecânica menor (CRUZ-TIRADO et al., 2019).

A espuma de EPS e a de fécula de mandioca sem tensoativo, apresentam uma resistência mecânica ao impacto sem uma diferença significativa. Contudo, as espumas com tensoativo

foram mais frágeis que a espuma de EPS, a espuma de EPS é 76 %, 80 % e 78 % mais resistente que as espumas com 1 %, 2 % e 3 % de tensoativo, respectivamente.

### 5.5.3 Colorimetria

As características colorimétricas e ópticas das espumas sem e com diversos teores de tensoativos estão apresentadas na Tabela 13.

**Tabela 13:** Resultados do ensaio de colorimetria para as amostras de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de tensoativo e para o EPS.

Amostra	L	a	b	Gloss
<b>0% Tensoativo</b>	76,94 ± 1,44 <sup>a</sup>	-0,12 ± 0,02 <sup>a</sup>	1,89 ± 0,07 <sup>a</sup>	6,44 ± 1,14 <sup>a</sup>
<b>1% Tensoativo</b>	79,48 ± 1,90 <sup>a</sup>	-0,19 ± 0,05 <sup>a</sup>	2,51 ± 0,92 <sup>ab</sup>	6,90 ± 0,87 <sup>a</sup>
<b>2% Tensoativo</b>	77,32 ± 2,30 <sup>a</sup>	-0,14 ± 0,02 <sup>a</sup>	1,69 ± 0,26 <sup>ac</sup>	7,15 ± 2,35 <sup>a</sup>
<b>3% Tensoativo</b>	79,22 ± 0,98 <sup>a</sup>	-0,13 ± 0,02 <sup>a</sup>	1,67 ± 0,11 <sup>bc</sup>	6,06 ± 0,57 <sup>a</sup>
<b>EPS</b>	87,77 ± 0,79	0,05 ± 0,01	-0,64 ± 0,03	6,78 ± 1,13 <sup>a</sup>

\*Valores contendo o mesmo superescrito não têm diferença significativa (Fator Anova,  $p < 0,05$ ).

Analisando a Tabela 13 com os resultados é possível constatar que não existe diferença entre as amostras com diferentes teores de tensoativo no que diz respeito ao parâmetro \*L (branco – preto). Todas as amostras tendem para o branco, contudo, visualmente as espumas apresentam uma coloração amarelada. O valor de \*L do EPS é maior, portanto, a coloração do EPS está mais próxima do espectro branco que as amostras das espumas de amido.

Quando analisando o parâmetro \*a, que varia do espectro verde ao vermelho, também não existe diferença entre as espumas com diferentes teores de tensoativo, todas elas se aproximando mais do verde, uma vez que todas ficaram negativas. Entretanto, a espuma de EPS apresentou um resultado diferente das demais, com \*a de 0,05, o que indica que o EPS tende mais para a cor vermelha.

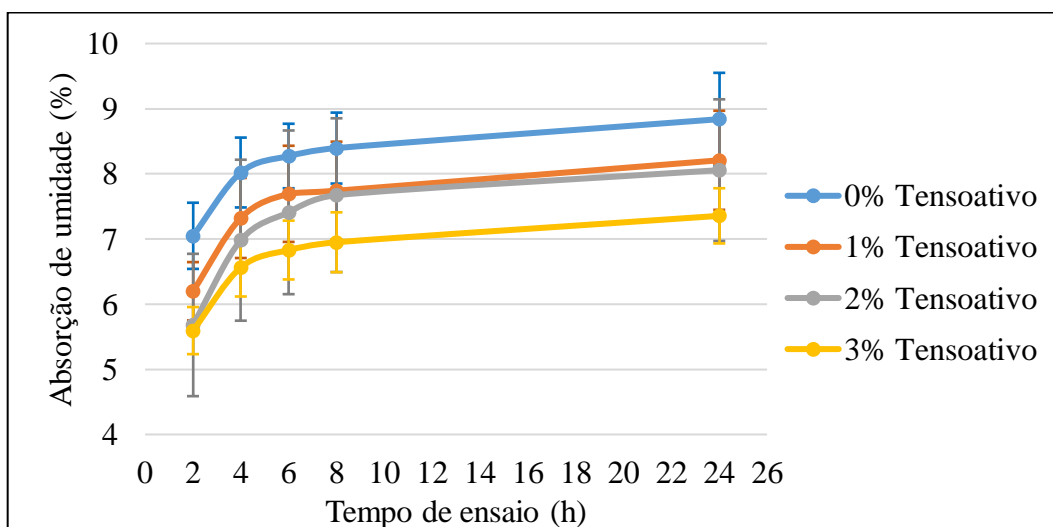
Analisando o parâmetro \*b, que varia do espectro azul para o amarelo, comparando as espumas com diferentes teores de tensoativo, existe diferença entre a amostra sem e com 3 % de agente tensoativo. Contudo, todas as espumas de fécula de mandioca modificada tendem para a coloração amarela, resultado oposto ao encontrado para a espuma de EPS, uma vez que o \*b da espuma comercial tende para o espectro azul, por apresentar valor negativo.

Já quando o parâmetro brilho é analisado, uma análise estatística mostra que não existe diferença entre as amostras de espumas com diferentes teores de tensoativo. Comparando as espumas de amido com diferentes teores de agente tensoativo com uma espuma de EPS, também não existiu diferença no parâmetro brilho, o que mostra que as espumas e o EPS apresentaram brilho semelhantes.

#### 5.5.4 Absorção de Umidade

Os resultados de absorção de umidade das espumas com diferentes teores de tensoativo estão apresentados na Figura 49.

**Figura 49:** Absorção de umidade das amostras de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de tensoativo.



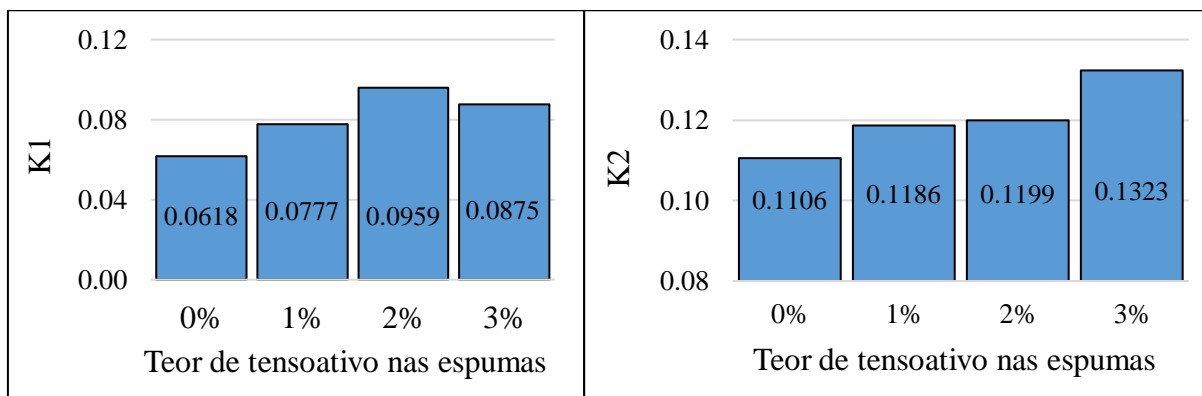
Como pode ser observada na Figura 49, a maior taxa de absorção de umidade foi durante as duas primeiras horas de ensaio, ocorrendo uma diminuição na taxa de absorção nas horas seguintes. Essa diminuição pode ser devido a uma saturação dos corpos de prova, que faz com que a velocidade de absorção seja mais lenta. A menor taxa de absorção de umidade durante as duas primeiras horas de ensaio foi para a amostra com 3 % de agente tensoativo.

Analisando o gráfico dos resultados do ensaio de absorção de umidade é possível constatar que existe diferença nos resultados de absorção de umidade entre as amostras sem e com 3 % de tensoativo. A amostra com 3 % de tensoativo absorveu menos umidade que a amostra sem tensoativo, comparando as duas amostras em 2 h de ensaio, a espuma com 3 % de tensoativo absorveu 20,6 % menos umidade. Essa menor absorção da amostra com 3 % de



tensoativo pode estar relacionada com a interação da fração apolar do agente tensoativo com a umidade (DALTIM, 2011). Filmes foram produzidos a partir de fécula de mandioca, e a influência da adição de um tensoativo foi investigada. Os resultados mostraram que a incorporação do tensoativo diminuiu a hidroflicidade e a permeabilidade ao vapor de água dos filmes (MANIGLIA et al., 2019). Esse comportamento foi semelhante ao observado neste estudo, no qual, a incorporação do tensoativo fez com que a absorção de umidade das espumas diminuísse. Na Figura 50 estão apresentados os gráficos com as constantes de Peleg K1 e K2 para os diferentes teores de tensoativo.

**Figura 50:** Constantes K1 e K2 de Peleg para as espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de tensoativo.

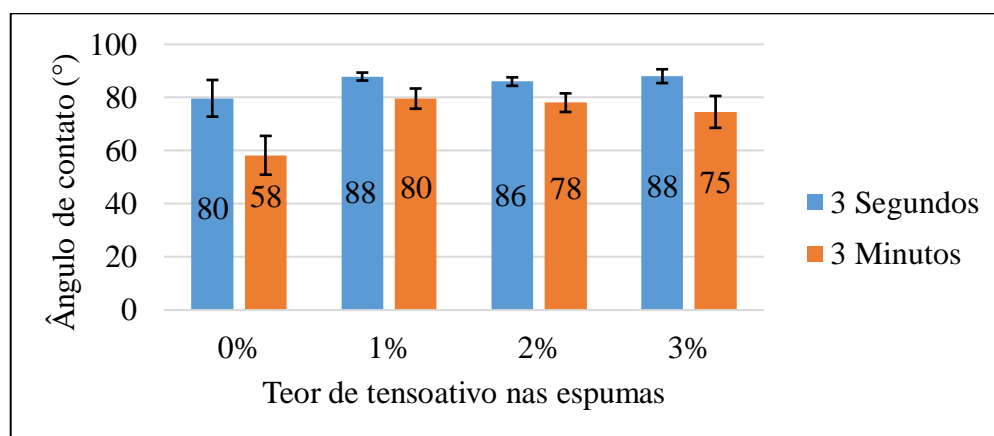


A constante K1 está relacionada com a velocidade com que a espuma absorve umidade, e segundo o gráfico de K1 da Figura 50, a amostra com maior K1 é a espuma com 2 % de tensoativo, isso indica que essa espuma foi a que absorveu umidade mais lentamente. Analisando o gráfico de K2 na Figura 50, é possível observar que K2 é maior para a espuma com 3 % de tensoativo, o que corrobora os resultados apresentados no gráfico da Figura 49, no qual a curva de menor absorção de umidade é para amostra com 3 % de agente tensoativo. E a amostra sem tensoativo é a que apresentou o menor K2, e isso informa que essa espuma é a que mais absorveu umidade durante o ensaio.

### 5.5.5 Ângulo de Contato

Os ângulos de contato das amostras foram medidos em dois tempos distintos, e os resultados para as amostras com diferentes teores de tensoativo estão apresentados na Figura 51.

**Figura 51:** Ângulos de contato para as espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de tensoativo.

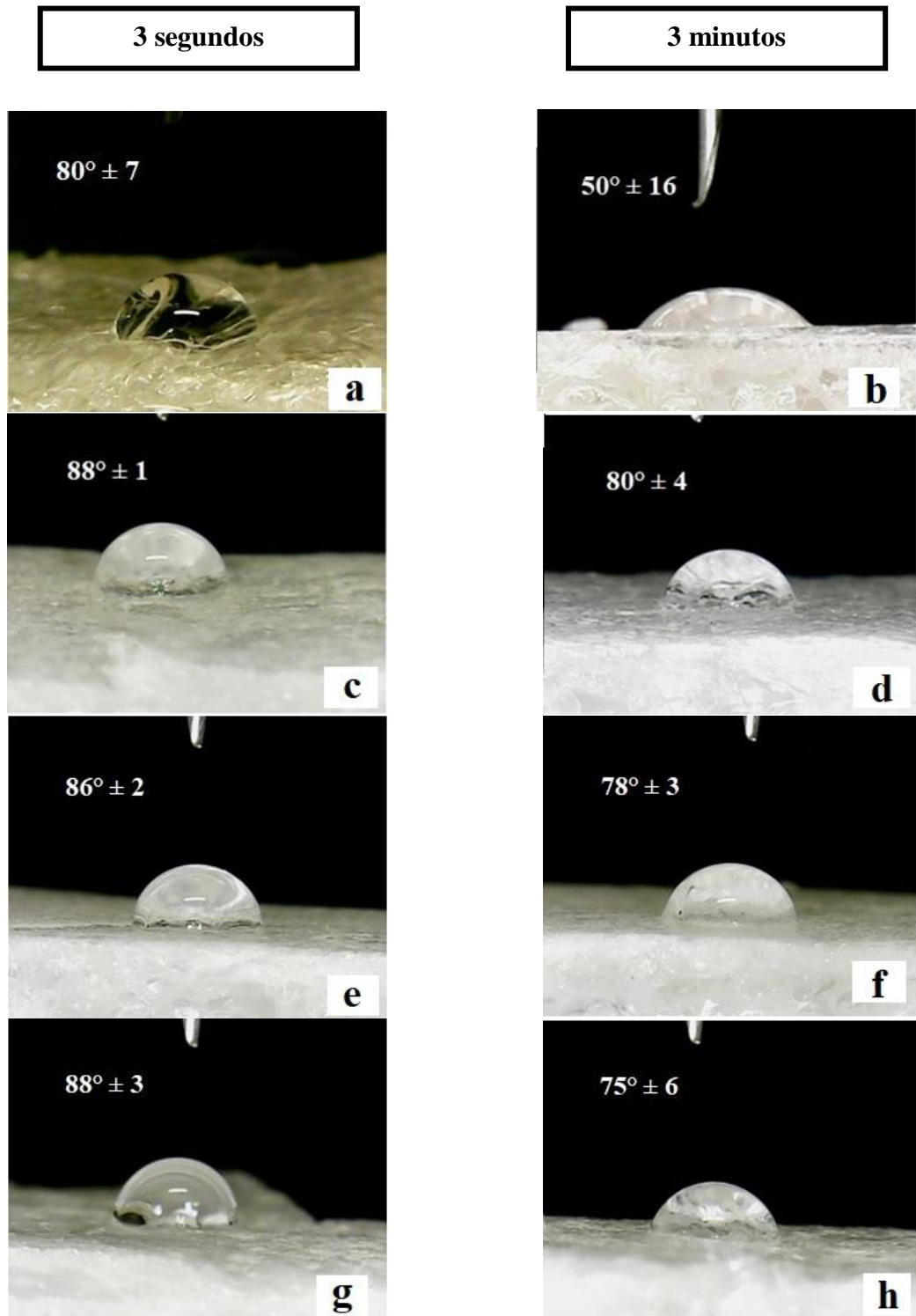


Analisando os resultados de ângulo de contato médio da Figura 51, é possível constatar que existe uma diminuição do ângulo no decorrer do tempo de ensaio. Essa mudança do ângulo de contato indica que a superfície da espuma absorve a gota de água durante o ensaio, e por isso ocorre uma diminuição do ângulo de contato.

Analisando a Figura 51 os resultados dos ângulos de contato assim que a gota é aplicada a superfície (3 segundos), é possível observar que o ângulo da espuma sem tensoativo apresenta uma diferença significativa dos ângulos das amostras com tensoativo. À medida que o conteúdo de tensoativo foi aumentando, o ângulo de contato também aumentou. Quando comparamos a espuma sem tensoativo com a que foi incorporado 3 % de tensoativo, a amostra com tensoativo apresentou um ângulo de contato 10,4 % maior.

Analisando os ângulos de contato das espumas em 3 minutos, é possível observar que adicionar o tensoativo aumentou o ângulo. Contudo, não existe diferença entre os ângulos das espumas com tensoativo, entretanto, eles são maiores que a espuma sem tensoativo. Se comparar a amostra sem e com tensoativo, a espuma com 3 % de tensoativo apresentou um ângulo de contato 28 % maior. Contudo, todas as espumas podem ser consideradas hidrofílicas, uma vez que os ângulos de contato foram menores que 90° (ASTM D 7334, 2013). Resultado semelhante foi encontrado na literatura, no qual um trabalho que desenvolveu filmes de fécula de mandioca, utilizou a análise de ângulo de contato para medir a hidrofiliabilidade do filme. No estudo, os resultados mostraram que a presença de um tensoativo sintético aumentou o ângulo de contato do filme (MANIGLIA et al., 2019). Na Figura 52 estão apresentadas as imagens das gotas utilizadas para realizar o cálculo de ângulo de contato das espumas com diferentes teores de tensoativo.

**Figura 52:** Imagens das gotas sobre as superfícies das espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de tensoativo: (a) 0% em 3 segundos (b) 0% em 3 minutos (c) 1% em 3 segundos (d) 1% em 3 minutos (e) 2% em 3 segundos (f) 2% em 3 minutos (g) 3% em 3 segundos (h) 3% em 3 minutos.

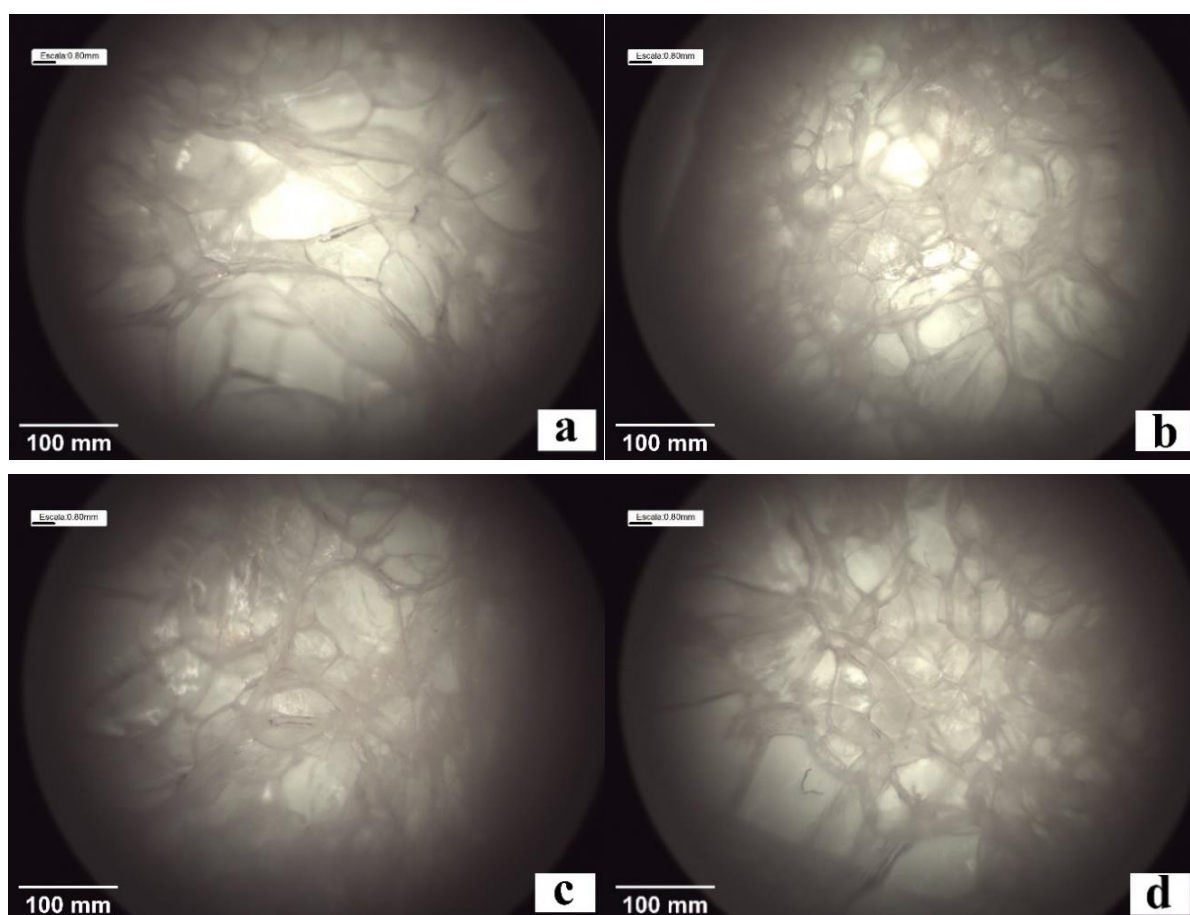


O gráfico de absorção de umidade e os dados dos ângulos de contato das espumas com diferentes teores de tensoativo mostraram resultados congruentes sobre a hidroflicidade das espumas à base de fécula de mandioca. Nos dois ensaios as amostras com a presença de tensoativo apresentaram uma diminuição da hidroflicidade, já que os ângulos foram superiores do que branco.

### 5.5.6 Morfologia

Nesta análise da morfologia da espuma à base de fécula de mandioca foi utilizado um microscópio ótico com luz transmitida. Os resultados para as amostras com diferentes teores de tensoativo estão apresentados na Figura 53.

**Figura 53:** Microscopia ótica das espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de tensoativo de: (a) 0% (b) 1% (c) 2% (d) 3%.



Como pode ser observado nas imagens do microscópio da Figura 53, as espumas possuem uma estrutura celular com células de tamanhos não uniformes, e formatos diferentes, variando de

células com formato mais próximo de uma circunferência e outras mais alongadas. Todas as espumas apresentam células abertas na sua estrutura, e isso tende a aumentar a capacidade de absorção de umidade da espuma, mas também, essa estrutura é aplicada em embalagens e amortecimento mecânico (HOWICK, 2004; RABELLO, 2000).

As espumas apresentaram na sua estrutura células menores entre células maiores. É possível observar que o aumento do teor de tensoativo fez com que a quantidade de células menores aumentasse. Esse fato pode ser devido ao tensoativo diminuir a tensão superficial, e favorecer a formação de bolhas, agindo para aumentar a durabilidade das células (DALVIN, 2011).

Pesquisas de incorporação de tensoativos em espumas, como o do silicone como tensoativo, em espumas rígidas de poliuretano (PU) foi investigada e mostraram que quando o teor de silicone da espuma foi aumentado, a quantidade de células menores na estrutura também aumentou (LIM; KIM; KIM, 2008). O mesmo comportamento foi observado em outro estudo, no qual também foi investigado o efeito de um tensoativo na morfologia de espumas de PU, demonstrando que o aumento do tensoativo aumentou a estabilidade das células, aumentou a quantidade de células menores e uniformes na estrutura da espuma de PU (SANTIAGO-CALVO et al., 2019).

Analisando os resultados deste capítulo foi possível observar que a incorporação do tensoativo na mistura fez com que a densidade da espuma diminuísse, sendo o melhor resultado para a espuma com 2% de detergente ( $0,0734 \text{ g/cm}^3$ ). No ensaio de resistência ao impacto, a incorporação do tensoativo diminuiu a resistência mecânica da espuma. Em relação ao ensaio de colorimetria todas as amostras tenderam para uma tonalidade amarelada clara, e apresentaram brilho semelhante. A amostra com 3% de tensoativo apresentou a menor absorção de umidade, e todas as amostras com tensoativo apresentaram maiores ângulos de contato quando comparadas com a amostra sem. No que diz respeito a morfologia, as espumas apresentaram uma estrutura celular aberta com células com tamanhos e formatos diferentes. Contudo, o aumento do teor de tensoativo fez com que a quantidade de células menores aumentasse.

O tensoativo aumentou a quantidade de células menores, contudo, a espuma ainda apresentou células com tamanhos variados. Com o objetivo de melhorar a uniformidade das células e aumentar a nucleação de células menores, a incorporação da sílica como um possível agente nucleante foi estudada.

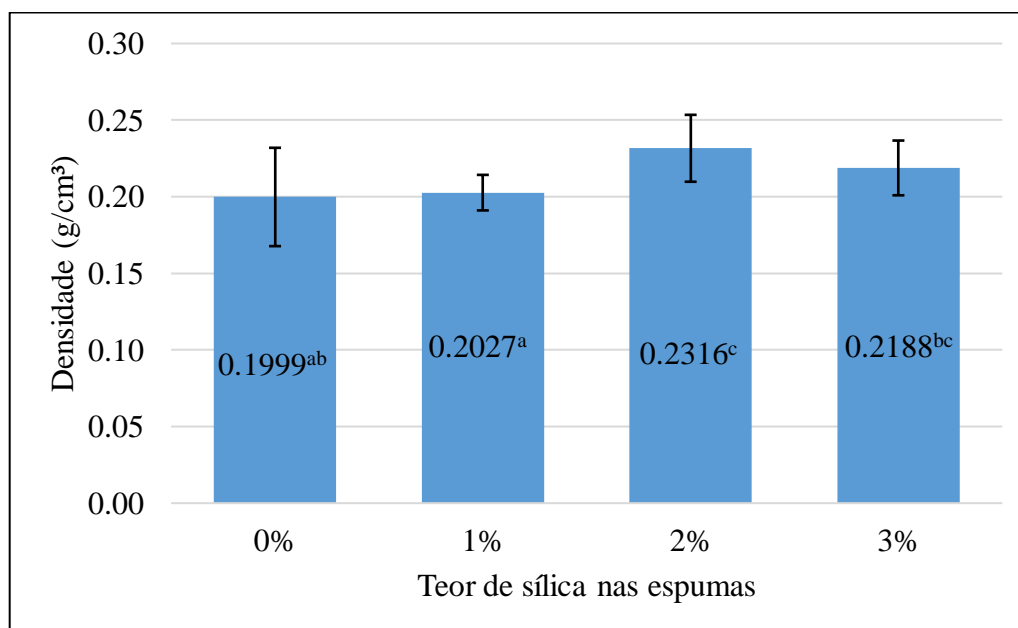
## 5.6 Efeito da incorporação de sílica

A sílica (1 %, 2 % e 3 %) foi adicionada com o objetivo de aumentar os sítios disponíveis para o surgimento de células. As espumas foram avaliadas segundo densidade, morfologia, impacto, absorção de umidade e ângulo de contato. Nesta etapa do estudo, todas as espumas foram produzidas com 5 % de glicerol e mais teores diferentes de sílica.

### 5.6.1 Densidade

Os resultados de densidade das espumas com diferentes teores de sílica estão apresentados na Figura 54.

**Figura 54:** Densidade das espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de sílica.



\*Valores contendo o mesmo superescrito não têm diferença significativa (Fator Anova,  $p < 0,05$ ).

Os resultados mostram que a incorporação da sílica em até 2 % aumentou a densidade da espuma, apresentando uma pequena diminuição da densidade com a adição de 3 % de sílica. A espuma com 2 % apresentou uma densidade 15,8 % maior que a espuma sem o aditivo. Contudo, quando foi adicionado 3 % de sílica, a densidade tornou a diminuir.

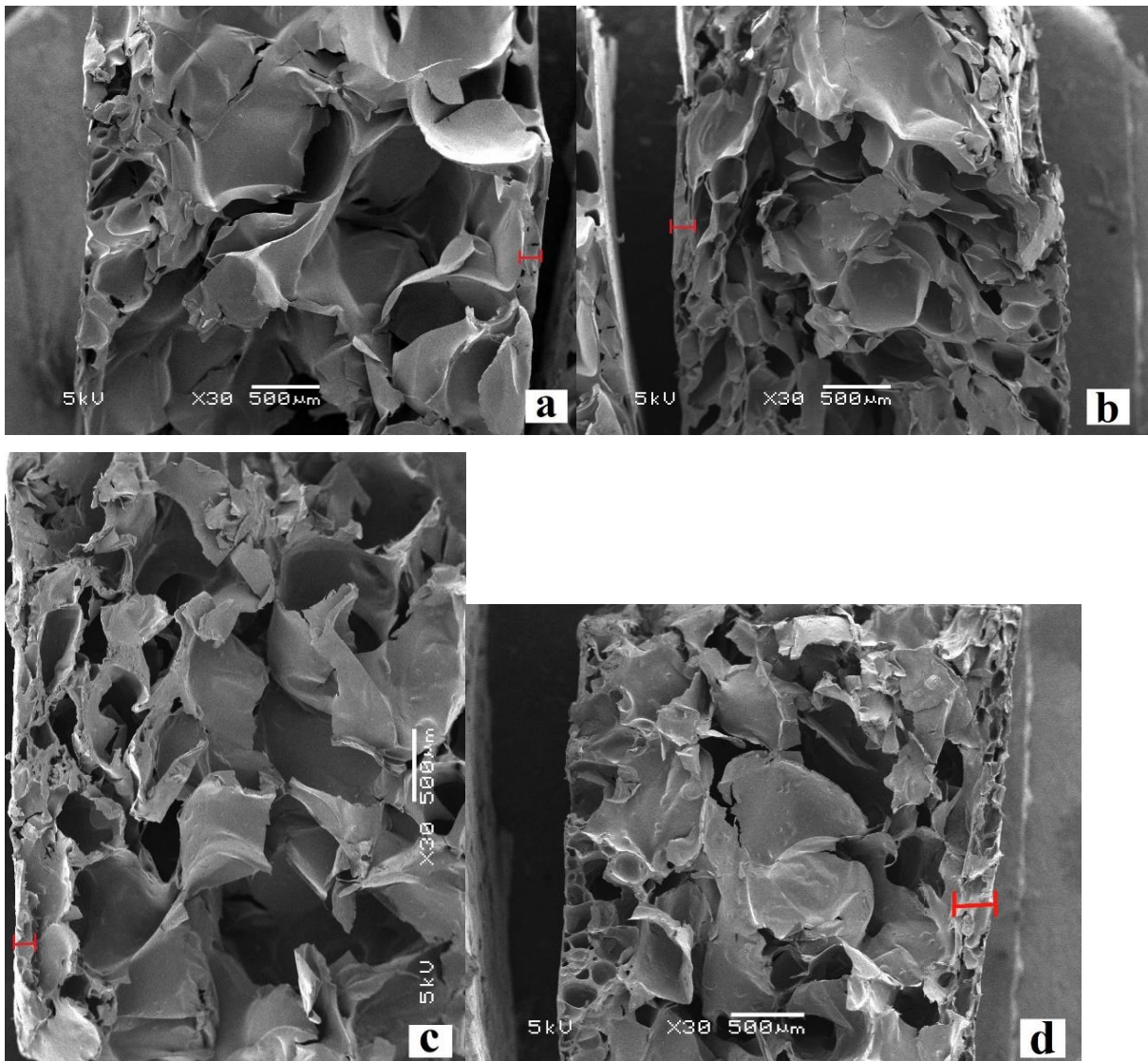
A incorporação de aditivos nas formulações, frequentemente, influencia no processo de expansão e, por consequência, na densidade do expandido. A incorporação de cargas em espumas é muito pesquisada, como o estudo da adição do pó de casca de ovo (rico em carbonato

de cálcio) em espumas a base de amido, onde o teor de 10%, resultou em espumas com densidade  $0,2056 \text{ g/cm}^3$ , sendo o menor valor entre as formulações testadas, o que foi relacionado aos crescimentos das bolhas e a uma maior resistência ao colapso durante o processamento. Essas espumas apresentaram densidades em uma faixa semelhante a encontrada neste trabalho, contudo, no estudo realizado por Kaewtatip et al. (2018), a incorporação do aditivo provocou um resultado inverso nas espumas. Enquanto a incorporação de 10 % de casca de ovo reduziu a densidade da espuma em aproximadamente 14,33 %, a incorporação de 2 % de sílica aumentou a densidade em 13,8 % (KAEWTATIP; CHIARATHANAKRIT; RIYAJAN, 2018). Resultados diferentes foram encontrados com a utilização do talco ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) em espumas produzidas a base de fécula de mandioca. Os resultados mostraram que o aumento do teor de talco fez com que a densidade da espuma também aumentasse, resultado que está de acordo com as espumas com sílica. Entretanto, para pequenas quantidades de aditivo, esse aumento na densidade também foi pequeno. Em uma espuma com 1% de talco, a densidade foi de  $0,24 \text{ g/cm}^3$ , esse resultado foi 15 % mais denso que a espuma com 1 % de sílica ( $0,20 \text{ g/cm}^3$ ) (CARR, 2007). Resultado semelhante foi obtido em um trabalho que produziu espumas poliméricas reforçadas com sílica, no qual, a incorporação do aditivo aumentou a densidade em aproximadamente 11 % (HAIBACH et al., 2006).

### **5.6.2 Morfologia**

Na análise da morfologia das espumas à base de fécula de mandioca com diferentes teores de sílica foi utilizado microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados dos MEV do corte transversais das amostras estão apresentados na Figura 55.

**Figura 55:** MEV das espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de sílica: (a) sem sílica (b) 1% sílica (c) 2% sílica (d) 3% sílica.



É possível observar que a estrutura da espuma é formada por duas regiões, uma camada externa (evidenciada em vermelho), formada de células menores e mais densas, e a região central, com células maiores, esse tipo de estrutura é chamada de sanduiche. Esse formato de morfologia é comumente encontrada em espumas de amido, mesmo com formulações diferentes (BERGEL; LUZ; SANTANA, 2018; CINELLI et al., 2006). O aumento do teor de sílica resultou no aumento da espessura da camada externa da espuma, sendo que a espuma com 3% de sílica apresentou uma camada externa porosa de aproximadamente 0,22 mm, enquanto na espuma sem sílica a espessura da camada foi de 0,14 mm. A sílica pode agir como um agente de nucleação, esse tipo de aditivo cria sítios que facilitam a formação de células (RABELLO,



2000). Além de atuar como agente nucleante, a quantidade de sílica usada pode ter atingido percentuais nos quais também teria habilidade para migrar para a superfície (semelhante ao comportamento de agentes antibloqueio) e, por consequência, promoveria um aumento na espessura da camada externa (RABELLO, 2000). A sílica tem sido utilizada como aditivo antibloqueio em filmes comerciais de polietileno, na proporção de 0,44% (4400 ppm) (MORAES, 2007; SANCHES, 2015). Esse percentual é menor do que os teores testados nesse estudo (1 – 3 %), sendo razoável a hipótese de migração da sílica para a superfície. A maior densidade apresentada pela espuma com 2 % de sílica (0,232 g/cm<sup>3</sup>) pode estar relacionada ao fato de a camada externa da espuma ser menos porosa.

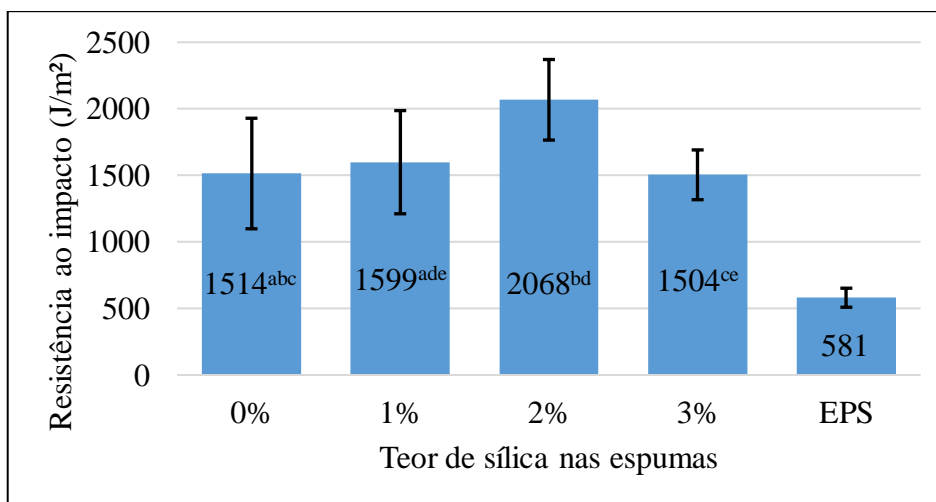
Como pode ser observado na Figura 55, todas as composições das espumas apresentaram uma estrutura com células de tamanho e formatos distintos, além de possuírem células abertas, o que facilitaria a absorção de umidade (RABELLO, 2000). A amostra sem sílica foi a que apresentou as maiores células, com os diâmetros variando de 0,11 mm até 1,18 mm. A sílica atuou como um agente nucleante, aumentando a quantidade de células menores presentes na estrutura. A espuma com 1 % de sílica foi a que apresentou uma maior quantidade de células, e também de células menores. Os diâmetros variaram de 0,16 mm até 0,58 mm, sendo o diâmetro médio de 0,32 mm. As espumas com 2 e 3 % de sílica apresentaram uma diminuição na quantidade de células menores, se comparadas com a espuma com 1 %. Essa morfologia corrobora os resultados de densidade, uma vez que a espuma com 1 % de sílica foi a que apresentou a menor densidade entre as espumas com o aditivo, sendo de 0,2027 g/cm<sup>3</sup>.

Aditivos atuando como agente de nucleação, reduzindo o tamanho das células em espumas de amido, também pode ser encontrado na literatura para outros agentes. A adição de macroalgas proporcionou a formação de uma morfologia da espuma constituída por células menores, na qual originou uma alta densidade celular e uma camada externa mais espessa (CHIARATHANAKRIT et al., 2018). Resultado semelhante foi encontrado com a incorporação do pó de casca de ovo em composição com amido. Os resultados mostraram que o aditivo contribuiu para uma boa expansão da espuma, formando uma estrutura com parede celular fina, e distribuição uniforme de tamanho de células (KAEWTATIP; CHIARATHANAKRIT; RIYAJAN, 2018). Estudos mostraram que a incorporação de sílica em espumas poliméricas aumentou a densidade celular e reduziu o diâmetro médio das células (ALASTI; MOGHADDAS; REZAEI, 2019; LAGUNA-GUTIERREZ et al., 2016).

### 5.6.3 Impacto Izod

Os resultados de resistência ao impacto das espumas com diferentes teores de sílica e da de EPS comercial estão apresentados no gráfico da Figura 56.

**Figura 56:** Resistência ao impacto das espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de sílica e do ESP.



\*Valores contendo o mesmo sobrescrito não têm diferença significativa (Fator Anova,  $p < 0,05$ ).

Comparando as amostras com sílica, a espuma com 2 % apresentou a maior absorção de energia, e a resistência ao impacto desta amostra foi 27,2 % maior do que a espuma com 3 %. Esse resultado pode estar relacionado ao fato de a espuma com 2 % apresentar a maior densidade ( $0,232 \text{ g/cm}^3$ ), isso indica que a amostra é mais compacta, e apresenta menos espaços vazios, possuindo desta forma uma maior resistência mecânica (CRUZ-TIRADO et al., 2019; KAEWTATIP; TANRATTANAKUL; PHETRAT, 2013). Outro aspecto que poderia estar contribuindo é o fato de a sílica ter migrado para a região externa da estrutura, aumentando o tamanho desta região. A camada externa na espuma com 2 % de sílica é menos porosa, e isso pode ter contribuído para o maior resultado de resistência mecânica. Todas as amostras de espumas à base de fécula de mandioca apresentaram uma resistência ao impacto maior que a espuma comercial de EPS. Comparando a resistência mecânica ao impacto da espuma de EPS com as espumas de amido sem e com 2 % de sílica, as espumas de amido são 61,6 % e 71,9 % mais resistentes ao impacto, respectivamente.

Alguns estudos da literatura apresentam resultados sobre a influência de cargas na resistência mecânica de espumas mostram efeitos diferentes e opostos. O pó de casca de ovo atuou como reforço no estudo divulgado por Kaewtatip, Chiarathanakrit e Riyajan (2018) e

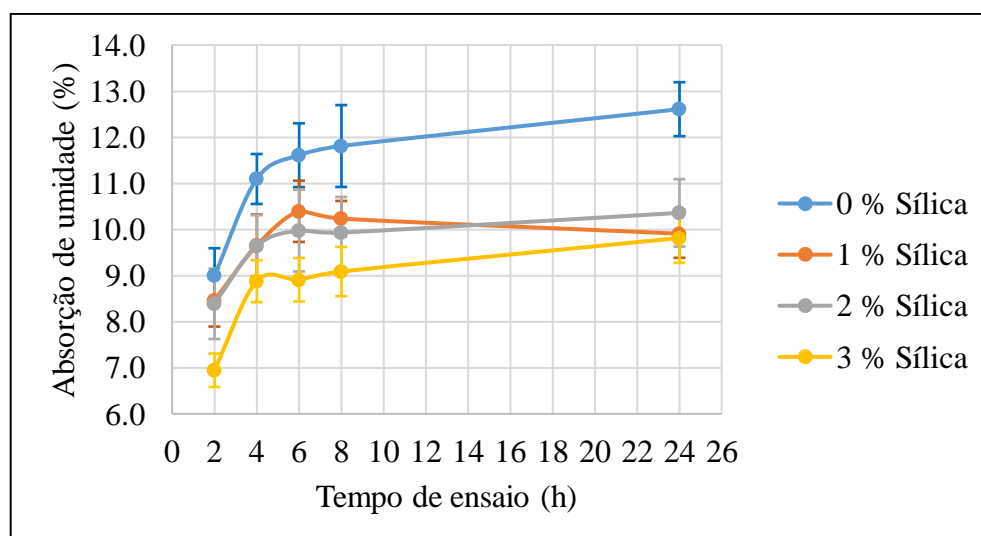
aumentou a resistência ao impacto da espuma, apresentando uma resistência de 171,18 J/m<sup>2</sup> com a adição de 15 % de pó de casca de ovo (KAEWTATIP; CHIARATHANAKRIT; RIYAJAN, 2018). Comparando esse resultado com o das composições avaliadas neste estudo, a espuma com 2% de sílica, apresentou uma resistência ao impacto 91,7 % maior. Também foi avaliada a influência da macroalga verde calcificada e do CaCO<sub>3</sub> como cargas em espumas de fécula de mandioca. Ambos os aditivos aumentaram a resistência ao impacto se comparados as espumas sem eles, sendo que a macroalga calcificada formou as espumas com maior resistência ao impacto. A espuma com 2 % de sílica apresentou uma resistência ao impacto 98,1 % e 97,8 % maior que as espumas com 20 % de CaCO<sub>3</sub> e 15 % de macroalga, respectivamente (CHIARATHANAKRIT et al., 2018). Resultado semelhante foi observado em composições de espumas poliméricas. A incorporação de sílica na polimerização de poliuretano (PU) aumentou a resistência mecânica da espuma de PU (ALASTI; MOGHADDAS; REZAEI, 2019).

Entretanto, em outros estudos, tanto a adição do pó da casca de ovo quanto o talco agiram de forma diferente nas composições de espuma de amido. Os resultados mostraram que a incorporação dos aditivos diminuíram a resistência a compressão e, também, a flexibilidade das espumas (CARR, 2007; XU; HANNA, 2007).

#### 5.6.4 Absorção de Umidade

Os resultados de absorção de umidade para as amostras de espumas com diferentes teores de sílica estão apresentados na Figura 57.

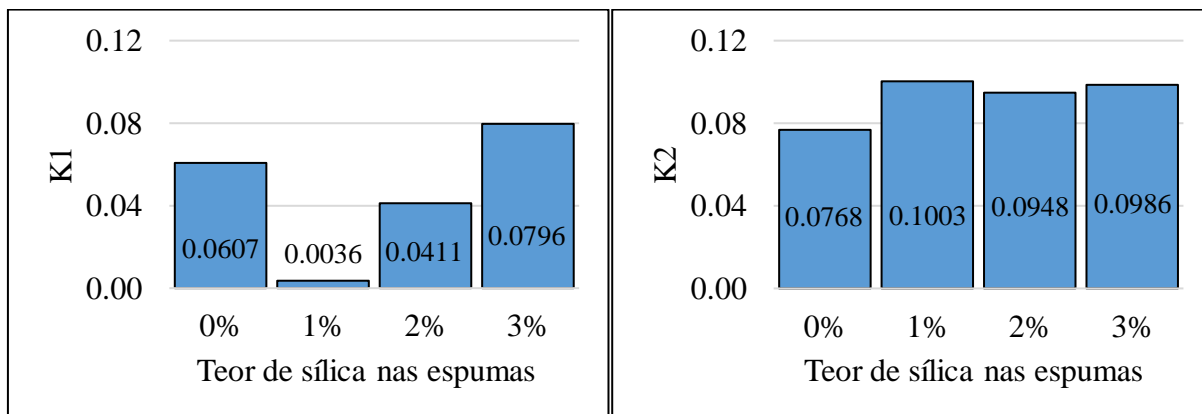
**Figura 57:** Absorção de umidade das espumas de fécula de mandioca sem e com diferentes teores de sílica.



Como pode ser observado na Figura 57, a maior taxa de absorção de umidade foi durante as 2 primeiras horas de ensaio. Nas demais horas do ensaio ocorreu uma queda na taxa de absorção de umidade, isso pode ser devido a uma saturação dos corpos de prova, que faz com que absorção de umidade diminua. Os valores negativos podem ser devido a uma perda de massa devido a decomposição do corpo de prova.

De acordo com a Figura 57 e uma análise estatística, é possível observar que existe diferença nos resultados de absorção de umidade das amostras de espuma sem sílica e com 3 % sílica. O aumento da sílica na composição da espuma de fécula de mandioca fez com que a amostra absorvesse menos umidade. Em 2h de ensaio, a espuma com 3 % absorveu 29,6 % menos umidade que a espuma sem sílica. Resultado semelhante ao encontrado na literatura, onde a adição de caulim (minério composto por silicatos) diminuiu a absorção de água das espumas (KAEWTATIP; TANRATTANAKUL; PHETRAT, 2013; POLAT et al., 2013). Na Figura 58 estão apresentados os gráficos das constantes K1 e K2 de Peleg para as espumas com diferentes teores de sílica.

**Figura 58:** Constantes K1 e K2 de Peleg para as espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de sílica.



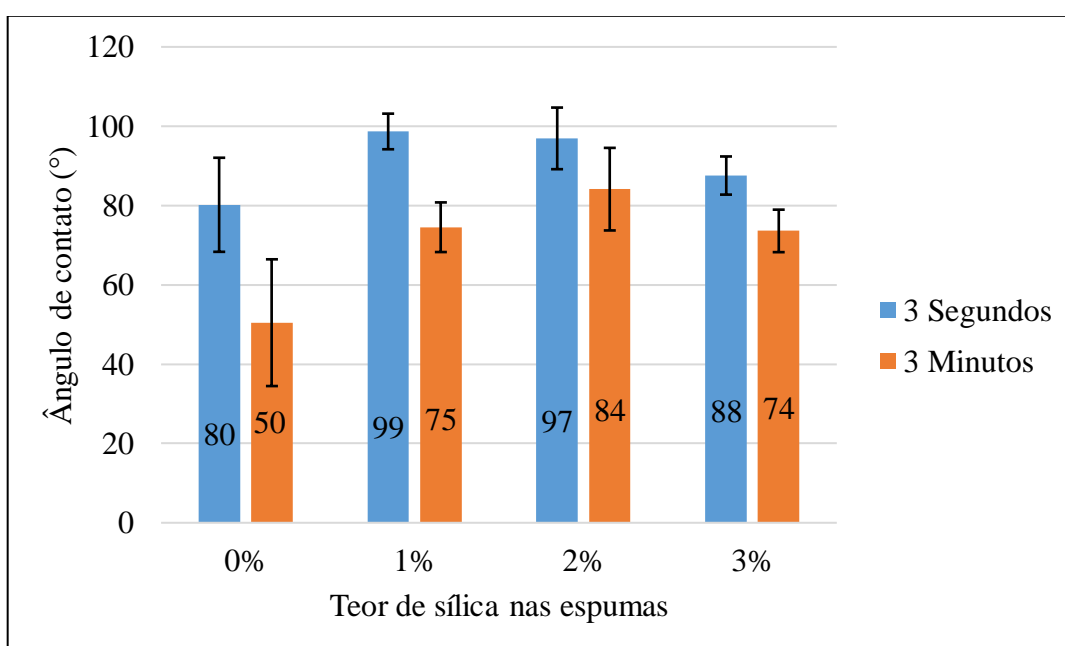
A constante K1 de Peleg se refere a velocidade de absorção de umidade, e segundo o gráfico, a espuma com 3 % de sílica foi a que apresentou o maior valor para K1, isso indica que essa amostra foi a que apresentou a absorção mais lenta. Analisando o gráfico da constante K2 na Figura 58, é possível observar que os maiores valores da constante foram para as espumas com 1 e 3 % de sílica, o que indica que essas amostras foram as que menos absorveram umidade durante o ensaio. Esse resultado de K2 está de acordo com a curva de absorção de umidade da

Figura 57, na qual a curva de menor absorção foi para a espuma com 3 % de sílica, e em 24h de ensaio a absorção de umidade foi a mesma para a espuma 1 e 3 % de sílica.

### 5.6.5 Ângulo de contato

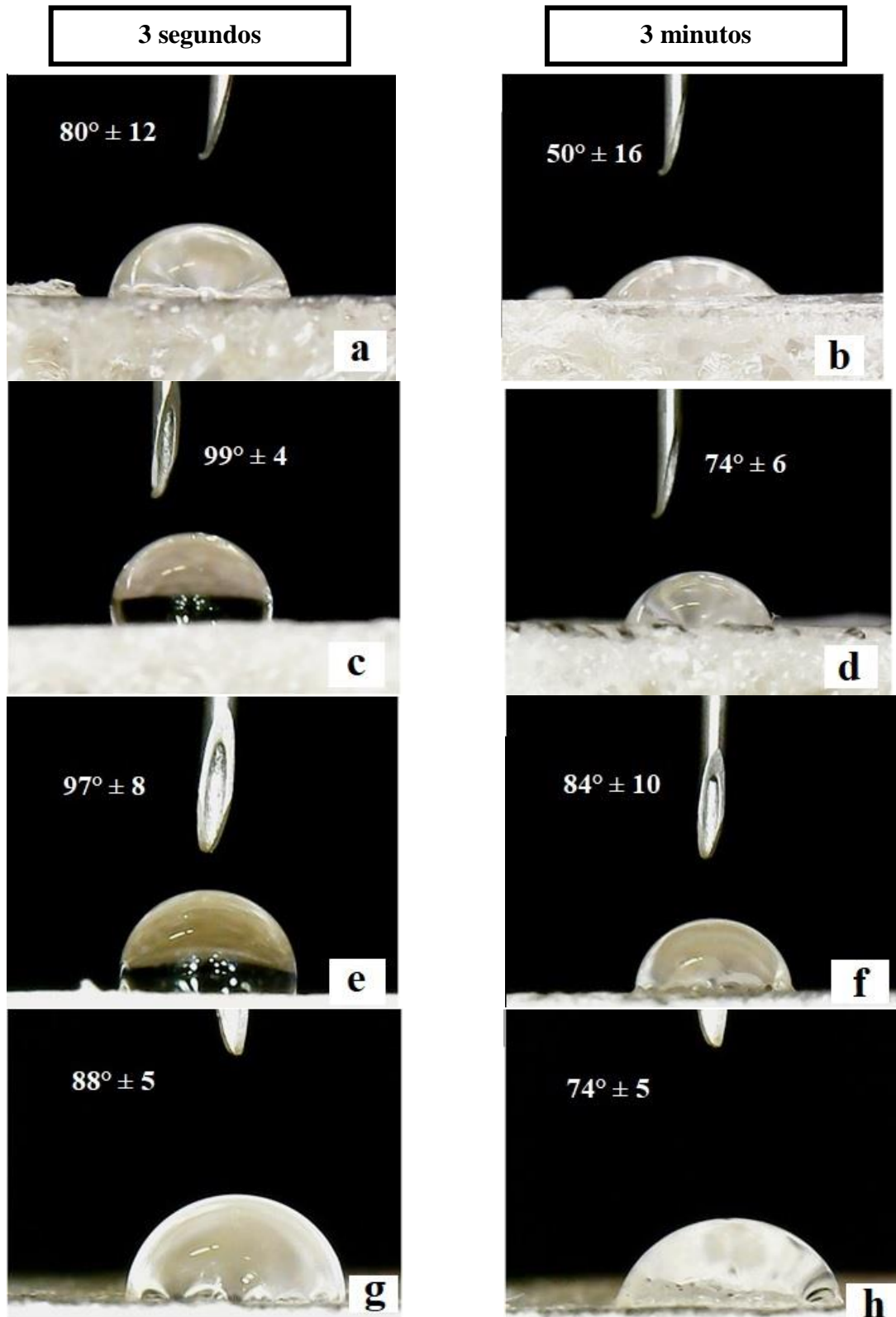
Os ângulos de contato das espumas com diferentes teores de sílica foram medidos em dois tempos, e os resultados estão apresentados na Figura 59.

**Figura 59:** Ângulos de contato das espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de sílica.



E como pode ser observado na Figura 59, ocorre uma redução do ângulo de contato para um tempo maior de ensaio. Isso significa que a superfície da espuma absorve a gota de água no ensaio, e isso diminui o ângulo, resultado esperado, já que a fécula por ser compostas por macromoléculas de natureza polar, são hidrofílicas (AVEROUS; HALLEY, 2014; BEMILLER; WHISTLER, 2009; INSUMOS, 2009). Na Figura 60 estão apresentadas as imagens das gotas utilizadas para o cálculo de ângulo de contato para as espumas com diferentes teores de sílica.

**Figura 60:** Imagens das gotas utilizadas para os cálculos dos ângulos de contato das espumas de fécula de mandioca modificada sem e com diferentes teores de sílica: (a) 0 % em 3 seg (b) 0 % em 3 min (c) 1% em 3 seg (d) 1% em 3 min (e) 2% em 3 seg (f) 2% em 3 min (g) 3% em 3 seg (h) 3% em 3 min.



Analisando os resultados dos ângulos de contato das espumas no momento que a gota é aplicada (3 segundos), é possível observar que a incorporação da sílica na formulação da espuma promoveu o aumento do ângulo de contato. As espumas com 1 % e 2 % de sílica apresentaram um ângulo de contato 18,7 % maior que o da espuma sem aditivo. Analisando os resultados de ângulo de contato das espumas após 3 minutos de ensaio, é possível constatar que as amostras com sílica apresentaram ângulos maiores. A espuma com 2 % de sílica apresentou um ângulo de contato 40 % maior que o da espuma com 0 %, cujo valor é próximo ao ângulo mínimo para ser considerado material hidrofóbico, e também foi a formulação que obteve o maior ângulo de contato após 3 minutos de ensaio (ASTM D 7334, 2013). Observa-se os maiores ângulos nas espumas com sílica quando comprado ao branco, e verifica-se também que a espuma com 2% de sílica apresentou o menor espalhamento da gota após 3 minutos.

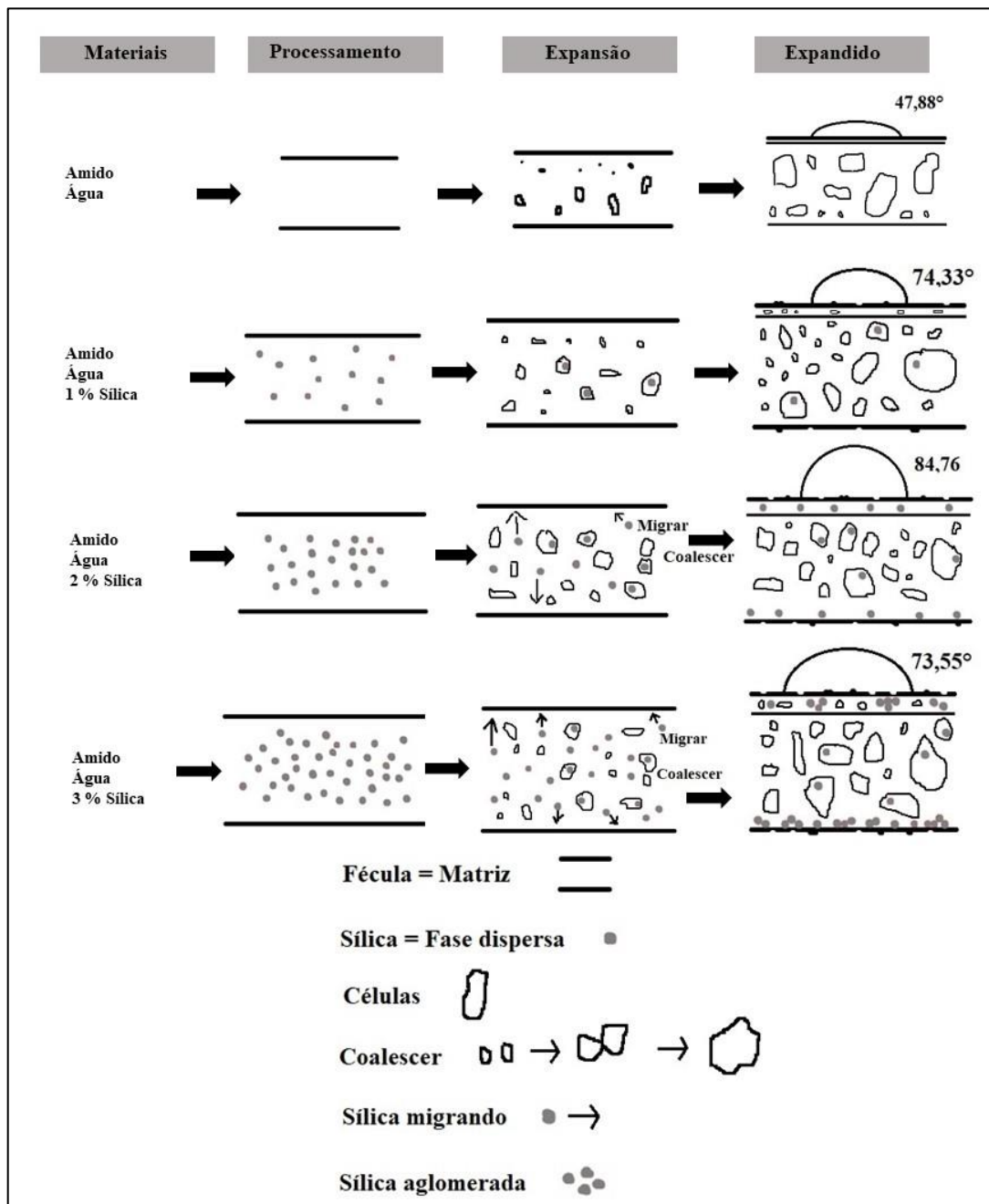
O gráfico de absorção de umidade (Figura 57) e os ângulos de contato (Figura 59) mostram resultados semelhantes sobre a hidrofobicidade das espumas. Efetivamente, as amostras contendo sílica absorvem menos umidade e, apesar da análise das curvas de absorção de umidade não identificar diferença entre as composições com teores variados de sílica, os resultados dos ângulos de contato evidenciam a menor absorção de água pela espuma com 2 % de sílica.

Esse efeito também foi encontrado na obtenção de filmes constituídos por amido e quitosana, onde o aumento do teor de quitosana resultou em aumento do ângulo de contato (NOORBAKHS-SOLTANI; ZERAFAT; SABBAGHI, 2018). Nesse trabalho da literatura, a adição de 5% de quitosana resultou em um material com um ângulo de contato igual a 77,8°, menor do que o observado para a espuma com 2 % de sílica, que foi de 84,13°.

### **5.6.6 Proposta de mecanismo de atuação da sílica**

Na Figura 61 está apresentado um diagrama que representa uma proposta de mecanismo de atuação da sílica na espuma à base de fécula de mandioca.

**Figura 61:** Proposta de um mecanismo de atuação da sílica nas espumas de fécula de mandioca modificada.



Os resultados encontrados nesse estudo possibilitam propor que a atuação da sílica em composições com a fécula de mandioca é influenciada pelo teor incorporado a mistura inicial. Sem a presença de sílica (fécula e água, representado na primeira linha), o crescimento celular ocorre de forma desordenada durante a expansão, resultando um expandido com uma menor quantidade de células e de maior tamanho. Com a incorporação de sílica à composição



(representado pelas imagens nas linhas subsequentes), observa-se a formação de uma maior quantidade de células de tamanho menor, evidenciando um efeito nucleante. Esse efeito foi mais pronunciado quando um menor teor de sílica foi utilizado (1%). Quando teores maiores foram incorporados à composição, observou-se a formação de células com tamanho mais irregular. No entanto, ainda contendo mais células menores do que o observado na composição sem sílica. Nossa suposição é de que com o aumento do teor de sílica há um favorecimento no processo de migração da sílica para as camadas externas, originando uma diferenciação de concentração entre as camadas. Com menor concentração na camada interna, devido a migração, a sílica ainda teria um efeito nucleante, promovendo a formação de células menores, mas com menor eficiência do que na composição contendo 1% de sílica.

Simultaneamente à atuação como agente nucleante, a incorporação da sílica promoveu a redução da afinidade com a água, o que é evidenciado pelo aumento do ângulo de contato em relação a composição constituída somente por fécula e água. A menor afinidade com a água foi observada para a composição contendo 2% de sílica. Nossa suposição é de que a sílica migrou para a superfície externa da espuma e tenha atuado para diminuir a afinidade da superfície com a água, desta forma, tornando-a uma superfície menos hidrofílica, apresentando um maior ângulo de contato. Porém o excesso de sílica pode formar aglomerados na superfície, criando rugosidade que facilitaria o ancoramento da gota de água, mostrando um decréscimo no ângulo de contato.

A incorporação da sílica como agente nucleante na espuma à base de fécula de mandioca influenciou as propriedades. O aumento do teor de sílica fez com que a densidade e a resistência ao impacto da espuma também aumentassem, sendo a maior densidade e resistência para a espuma com 2% de sílica. Em relação a absorção de umidade, o aumento do teor de sílica fez com que a taxa de absorção de umidade diminuísse, e a espuma com 3% de agente nucleante foi a amostra que menos absorveu umidade. Analisando o ângulo de contato, o melhor ângulo em 3 minutos de ensaio foi da espuma com 2% de sílica ( $84^\circ$ ). As espumas apresentaram uma estrutura sanduiche, com células abertas e diferentes tamanhos de células, contudo, a espuma com 1% de sílica foi a que apresentou a maior densidade de células menores na sua estrutura.

## 6 CONCLUSÃO

Este trabalho produziu espumas e bandejas de fécula de mandioca modificada e outros aditivos, como glicerol como plastificante, detergente como agente tensoativo e sílica como agente nucleante. O estudo investigou o efeito de teor de amilose, do conteúdo de glicerol, tensoativo e sílica nas propriedades físicas, mecânicas e morfológicas das espumas e bandejas. Além de investigar a influência do tipo de mistura. As principais conclusões deste trabalho encontram-se a seguir.

1. Primeiramente foi investigado o teor de amilose nas féculas de mandioca, e o ensaio mostrou que a fécula de mandioca modificada foi a que apresentou o menor teor de amilose. Isso indica que existe variação no teor de amilose entre féculas de uma mesma origem botânica. O teor de amilose influencia nas propriedades da pasta, quanto menor o teor de amilose menos viscosa é a pasta. Realizou-se a comparação entre duas marcas de fécula de mandioca modificada. A fécula A, que apresentou o maior teor de amilose, quando processado na batedeira, apresentou uma maior maleabilidade, e a espuma obtida desta pasta apresentou a maior densidade e resistência mecânica. A fécula A, após a pré mistura, formou uma pasta de fácil alimentação na câmara de mistura, além do seu torque mostrar uma maior facilidade de processamento.
2. O tipo de processo de mistura e sua influência nas propriedades da espuma também foi investigado. A mistura na batedeira originou uma pasta homogênea, de coloração branca, e com aspectos táteis semelhantes a uma massa de modelar. Já a mistura em uma câmara interna originou uma pasta mais gelatinosa, com certa transparência e elasticidade, o que indica boa gelatinização da fécula de mandioca. As espumas obtidas pelas misturas diferentes apresentam características visuais muito semelhantes, variando levemente na coloração e espessura. A espuma da batedeira apresentou a maior espessura média, contudo, a espuma da câmara de mistura possuiu a menor densidade, sendo de  $0,0825 \text{ g/cm}^3$ . No ensaio de absorção de umidade a maior taxa para a espuma da câmara de mistura. A espuma da batedeira absorveu menos umidade, em 2 horas de ensaio, foi de aproximadamente 16,8 % menos que a espuma da câmara de mistura. O ângulo de contato em 3 minutos de ensaio foi maior para a espuma da batedeira, sendo de  $74,58^\circ$ . Contudo, espumas de ambas os processos de mistura podem ser consideradas hidrofílicas. A espuma da batedeira apresentou uma maior resistência ao impacto, sendo de  $680,25 \text{ J/m}^2$ . Contudo, a pasta obtida a partir do processamento na câmara de mistura apresenta uma melhor gelatinização, e por isso, foi a escolhida como melhor.

3. Analisou-se a influência do conteúdo de um segundo plastificante nas propriedades da espuma de fécula de mandioca. A densidade das amostras sem e com 3 % e 5 % de glicerol não apresentaram diferença significativa. Já a espuma com 7 % de glicerol apresentou a maior densidade, de 0,16 g/cm<sup>3</sup>. A resistência mecânica foi medida por meio de um ensaio de impacto, e foi observado que a incorporação de até 5 % de glicerol fez com que a resistência ao impacto da espuma aumentasse. Contudo, quando foi adicionado 7 % de glicerol, o aditivo agiu como um anti-plastificante, desta forma, a resistência ao impacto foi a menor entre as 4 amostras. No ensaio de absorção de umidade, a incorporação do glicerol fez com que aumentasse tanto a taxa quanto a absorção de umidade. A espuma sem glicerol absorver 23,9 % menos umidade que a espuma com 5 % de glicerol. O resultado de ângulo de contato em 3 minutos de ensaio foi maior para a espuma com 3 % de glicerol, contudo, as espumas podem ser consideradas hidrofílicas. De acordo com os resultados, o teor de 5 % de glicerol foi considerado o teor ótimo.
4. Também foi avaliada a diferença nas propriedades entre placas e bandejas de fécula de mandioca. As placas ficaram em formato circular e a pasta preencheu todo o molde de bandeja. A bandeja apresentou uma superfície com uma maior porosidade visível. As bandejas apresentaram a menor espessura e a maior densidade, sendo a densidade de 0,2216 g/cm<sup>3</sup> para a bandeja e de 0,0894 g/cm<sup>3</sup> para a espuma. A bandeja apresentou a maior taxa de absorção de umidade durante as 4 primeiras horas de ensaio. Não existe diferença significativa na absorção de umidade da placa e da bandeja. O ângulo de contato em 3 minutos de ensaio foi maior para a placa, sendo de 62,08°, contudo, tanto a placa quanto a bandeja podem ser consideradas hidrofílicas. As bandejas ficaram mais resistentes ao impacto do que as espumas, comparando, a resistência ao impacto da bandeja foi 57,9 % maior. A bandeja também foi mais resistente que a bandeja de EPS comercial. A espuma no formato de bandeja apresentou uma maior resistência ao impacto, e pode ser considerada mais satisfatória que a placa.
5. Foi incorporado na espuma detergente como agente tensoativo, e analisada a influência nas propriedades. Os resultados mostraram que existe diferença entre as espumas sem e com 2 % tensoativo. A espuma com 2 % de tensoativo foi a amostra com menor densidade, de 0,0734 g/cm<sup>3</sup>. A incorporação do tensoativo tornou as espumas menos resistentes a impacto, a amostra sem tensoativo foi aproximadamente 80 % mais resistente que a espuma com 3 % de tensoativo. Analisando os resultados de

colorimetria das espumas, as amostras com diferentes teores de tensoativo se aproximam de branco, o parâmetro  $a^*$  para todas as amostras tendem para o espectro verde, todas as formulações com fécula de mandioca tendem para o amarelo, e em relação ao brilho, as espumas com diferentes teores de tensoativo não apresentaram diferenças. A incorporação do tensoativo diminuiu a taxa de absorção. A amostra com 3 % de tensoativo absorveu, aproximadamente, 20,6 % menos umidade que a espuma sem tensoativo. A incorporação do tensoativo também aumentou os ângulos de contato, a espuma com 3 % de tensoativo apresentou um ângulo de contato de  $74,8^\circ$  em 3 minutos. Contudo, as espumas de todas as formulações podem ser consideradas hidrofílicas. A estrutura das espumas possui células abertas, com tamanhos não uniformes, e formatos diferentes. O aumento do teor de tensoativo fez com que aumentasse a quantidade de células menores na estrutura. De acordo com os ensaios de hidrofiliabilidade e morfologia, pode ser concluído que 3 % de tensoativo é o teor ótimo.

6. A sílica foi incorporada nas espumas como agente nucleante, com a incorporação de até 2 % de sílica a densidade da espuma aumentou, contudo, a espuma com 3 % de agente nucleante apresentou uma densidade menor que as com 1 % e 2 %. A espuma com 2 % de sílica foi a que apresentou a maior resistência ao impacto, contudo, 3 % de sílica fragilizou a amostra. Todas as formulações de espumas de fécula de mandiocas foram mais resistentes que a espuma de EPS comercial. O aumento de sílica na composição diminuiu a taxa de absorção. A espuma com 3 % de sílica foi a que menos absorveu umidade, sendo sua absorção 29,6 % menor que a espuma sem agente nucleante. A sílica aumentou os ângulos de contato das espumas em 3 minutos de ensaio, sendo o maior ângulo para a espuma com 2 % de sílica ( $84,13^\circ$ ), sendo esse valor bem próximo ao ângulo de contato da literatura para a amostra ser considerada hidrofóbica ( $90^\circ$ ). A estrutura celular de todas as composições apresenta células abertas, com tamanhos e formatos de células distintos. O aumento do teor de sílica aumentou a espessura camada externa, a espuma com 3 % de sílica apresentou uma camada externa de 0,22 mm. A espuma com 1% de sílica foi a que apresentou a maior densidade de células menores, com o diâmetro as células variando de 0,16 – 0,58 mm. De acordo com os resultados, 2 % de sílica é o teor ótimo para essas formulações com fécula de mandioca modificada.

Finalmente, concluiu-se que foi possível produzir espumas a partir de fécula de mandioca modificada, e que cada aditivo influenciou alguma propriedade da espuma. O glicerol aumentou

a resistência ao impacto, o tensoativo melhorou a uniformidade da estrutura celular, e a sílica aumentou a resistência ao impacto, diminuiu a absorção de umidade e aumentou a densidade celular. O fator limitante para a aplicação da espuma de fécula como uma substituta biodegradável para a espuma de EPS é a higroscopicidade do amido. Contudo, os resultados de incorporação de sílica foram positivos no sentido de resolver esse problema.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIQUIM. **O que é EPS.** [s.d.]. Disponível em: <<http://www.epsbrasil.eco.br/eps/index.html>>. Acesso em: 15 jan. 2020.
- ABRELPE. **Panorama 2018/2019.**
- AFINKO. **6 plásticos (polímeros) mais consumidos no Brasil em 2017.** 2018. Disponível em: <<https://afinkopolimeros.com.br/6-plasticos-mais-consumidos-em-2017/>>. Acesso em: 14 jan. 2020.
- AL-TAYYAR, Nasser A.; YOUSSEF, Ahmed M.; AL-HINDI, Rashad. Antimicrobial food packaging based on sustainable Bio-based materials for reducing foodborne Pathogens: A review. **Food Chemistry**, v. 310, n. December 2019, p. 125915, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125915>>
- ALASTI, Soheil; MOGHADDAS, Jafarsadegh; REZAEI, Mostafa. In-situ synthesis of silica aerogel / polyurethane inorganic-organic hybrid nanocomposite foams : Characterization , cell microstructure and mechanical properties. **Polymer**, v. 172, n. February, p. 27–40, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.03.050>>
- ALMA’ADEED, Mariam Al-Ali; KRUPA, Igor. **Polyolefin Compounds and Materials - Fundamentals and Industrial Applications.** Springer, 2016. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-25982-6>>
- ALMEIDA, Gustavo Spina Gaudêncio De; SOUZA, Wander Burielo De. **Engenharia dos Polímeros - Tipos de aditivos, propriedades e aplicações.**
- ALPASLAN, Duygu et al. Synthesis and preparation of responsive poly(Dimethyl acrylamide/gelatin and pomegranate extract) as a novel food packaging material. **Materials Science and Engineering C**, v. 108, n. October 2019, 2020.
- APLEVICZ, Krischina Singer; DEMIATE, Ivo Mottin. Caracterização de amidos de mandioca nativos e modificados e utilização em produtos panificados. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 3, p. 478–484, 2007.
- ASTM D 2244. ASTM D 2244 Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates 1. In: ASTM D 2244 - 05 2005, **Anais**
- 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 3575. D3575 Standard Test Methods for Flexible Cellular Materials Made From Olefin Polymers. In: ASTM D 3575 2001, **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**. Disponível em: <[https://www.techstreet.com/standards/astm-d7334-08-2013?product\\_id=1860440](https://www.techstreet.com/standards/astm-d7334-08-2013?product_id=1860440)>

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**

ASTUTI, Rizki Maryam et al. Effect of physical modification on granule morphology, pasting behavior, and functional properties of arrowroot (*Marantha arundinacea* L) starch. **Food Hydrocolloids**, v. 81, p. 23–30, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.02.029>>

AVARO, Michael Ronoubigouwa Ambouroué et al. Two Alternative Methods to Predict Amylose Content of Rice Grain by Using Tristimulus CIE Lab Values and Developing a Specific Color Board Of Starch-Iodine Complex Solution. **Plant Production Science**, v. 14, n. 2, p. 164–168, 2011.

AVEROUS, Luc R.; HALLEY, Peter J. **From Genetic Engineering to Green Applications**. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978044453730000021X>>

BARZEGARI, M. Reza; RODRIGUE, Denis. The Effect of Injection Molding Conditions on the Morphology of Polymer Structural Foams. **POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE**, 2009.

BEMILLER, James; WHISTLER, Roy. **STARCH: CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**. 3° ed. Food Science and Technology - International Series, 2009.

BERGEL, Bruno Felipe et al. Effects of hydrophobized starches on thermoplastic starch foams made from potato starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 200, n. June, p. 106–114, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.047>>

BERGEL, Bruno Felipe; DA LUZ, Luana Machado; SANTANA, Ruth Marlene Campomanes. Comparative study of the influence of chitosan as coating of thermoplastic starch foam from potato, cassava and corn starch. **Progress in Organic Coatings**, v. 106, p. 27–32, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.02.010>>

BERGEL, Bruno Felipe; LUZ, Luana Machado Da; SANTANA, Ruth Marlene Campomanes. Effect of poly ( lactic acid ) coating on mechanical and physical properties of thermoplastic

starch foams from potato starch. **Progress in Organic Coatings**, v. 118, n. January, p. 91–96, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.01.029>>

BERGEL, Bruno Felipe; SANTANA, Ruth Marlene Campomanes; DA LUZ, Luana Machado. Estudo comparativo das propriedades físicas e mecânicas de embalagens expandidas biodegradáveis de amido de: batata, mandioca e milho. **22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 06 a 10 de Novembro de 2016, Natal, RN, Brasil**, p. 9040–9046, 2016. a.

BERGEL, Bruno Felipe; SANTANA, Ruth Marlene Campomanes; DA LUZ, Luana Machado. Influência do teor de glicerol e do tipo de amido no comportamento reológico das pastas utilizadas na produção de espumas de termoplástico de amido (TPS). In: **22º CBECIMAT - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS 06 A 10 DE NOVEMBRO DE 2016, NATAL, RN, BRASIL 2016b, Anais**

BIDUSKI, Bárbara et al. Starch hydrogels: The influence of the amylose content and gelatinization method. **Biological Macromolecules**, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.144>>

BIOQUÍMICA, Mundo Da. **Amido**. Disponível em: <<http://mundodabioquimica.blogspot.com/2017/11/o-amido-tambem-conhecido-como-amilo-e.html>>. Acesso em: 13 jun. 2019.

BIOQUÍMICA, Laboratório didático De. **Teste de Iodo**. 2017. Disponível em: <<http://plone.ufpb.br/ldb/contents/paginas/teste-do-iodo>>. Acesso em: 23 fev. 2021.

BRASKEM. **Efeito Dos Plastificantes Na Dureza Dos Compostos De Pvc**.

CALLISTER, William. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução**. 5º ed. Disponível em: <<https://drive.google.com/file/d/0B19mNt02CqJYbWtXdkJpZzhqYmM/view>>

CANEVAROLO JR, S, V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. v. 1

CARR, Laura Gonçalves. **Desenvolvimento de embalagem biodegradável tipo espuma a partir de fécula de mandioca**, 2007.

CHEMIE, Multi. **Glicerina - Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico**.

CHEN, Xu et al. Investigation of glycerol concentration on corn starch morphologies and gelatinization behaviours during heat treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 176, p. 56–64, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.062>>

CHIARATHANAKRIT, Chaliga et al. Comparison of the effects of calcified green macroalga (*Halimeda macroloba* Decaisne) and commercial CaCO<sub>3</sub> on the properties of composite starch



foam trays. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.09.191>>

CINELLI, P. et al. Foamed articles based on potato starch , corn fibers and poly ( vinyl alcohol). **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 1147–1155, 2006.

CORRADINI, Elisangela et al. Mechanical and morphological characterization of starch/zein blends plasticized with glycerol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 6, p. 4133–4139, 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. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.111>>

DAI, Limin; ZHANG, Jun; CHENG, Fang. Effects of starches from different botanical sources and modification methods on physicochemical properties of starch-based edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 897–905, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.197>>

DALTIN, Decio. **Tensoativos**. Edgard Blücher Ltda., 2011.

DE SOUZA SILVA, Rosiane et al. Analysis of Hybrid Sorubim Protein Films Incorporated with Glycerol and Clove Essential Oil for Packaging Applications. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, n. 2, p. 421–432, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10924-019-01608-7>>

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

EDUCAÇÃO, Portal. **Tensoativos**. Disponível em: <<https://siteantigo.portaleducacao.com.br/conteudo/artigos/farmacia/tensoativos/32011>>.

Acesso em: 16 abr. 2020.

EMBRAPA. **Fisiográfica Em 2017**.

ENGEL, Juliana B.; AMBROSI, Alan; TESSARO, Isabel C. Development of biodegradable starch-based foams incorporated with grape stalks for food packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 225, n. May, p. 115234, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115234>>

ENGEL, Juliana Both. **Propriedades de espumas à base de amido de mandioca com incorporação de engaço de uva**, 2018.

FERREIRA, Danielle C. M.; MOLINA, Gustavo; PELISSARI, Franciele M. Biodegradable

trays based on cassava starch blended with agroindustrial residues. **Composites Part B: Engineering**, v. 183, n. December 2019, p. 107682, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107682>>

FIGUEIRÓ, Camila da Silva; FAGUNDES, Enio C. M.; CALCAGNO, Carmen I. W. Bandejas expandidas são produzidas com polímeros de amido de mandioca. **Plástico Industrial**, p. 58–64, 2019. Disponível em: <<http://www.arandanet.com.br/assets/revistas/pi/2019/marco/index.php>>

FOOD INGREDIENTS BRASIL. **Amidos**. Disponível em: <[www.revista-fi.com.br](http://www.revista-fi.com.br)>

GAVIN, Chanelle; VERBEEK, Casparus J. R.; LAY, Mark C. Morphology and compressive behaviour of foams produced from thermoplastic protein. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 22, p. 15703–15716, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10853-018-2714-5>>

GEORGES, Abinader; LACOSTE, Catherine; DAMIEN, Erre. Industrial Crops & Products Effect of formulation and process on the extrudability of starch-based foam cushions. **Industrial Crops & Products**, v. 115, n. August 2017, p. 306–314, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.02.001>>

GOMES, L. S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. Silica and its peculiarities. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 4, p. 1018–1038, 2018.

HAIBACH, Kristina et al. Tailoring mechanical properties of highly porous polymer foams: Silica particle reinforced polymer foams via emulsion templating. **Polymer**, v. 47, p. 4513–4519, 2006.

HAMILTON, Adam; SCHEER, Rafaella; STAKES, Thomas. **POR SOLUCIONAR A POLUIÇÃO PLÁSTICA: TRANSPARÊNCIA E RESPONSABILIZAÇÃO.**

HASSAN, M. M.; TUCKER, N.; LE GUEN, M. J. Thermal, mechanical and viscoelastic properties of citric acid-crosslinked starch/cellulose composite foams. **Carbohydrate Polymers**, v. 230, n. August 2019, p. 115675, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115675>>

HE, Huizi et al. Effects of hydrocolloids on corn starch retrogradation. **Starch**, p. 348–354, 2015.

HENRIQUES, I. R. et al. *Mechanics of Materials*, 2020.

HOWICK, Christopher J. **Handbook Polymer of foams.**

IBERIA, BASF Poliuretanos. **Poliuretano projectado Célula Fechada ou Célula Aberta.**

INGREDIENTES, Aditivos. O Polvilho Azedo. **Editora Insumos**, p. 44–50, 2010. Disponível em: <<https://aditivosingredientes.com.br/edicoes/72/agosto-2010>>

INSUMOS, Editora. Amidos: Fontes, Estruturas e Propriedades Funcionais. **Aditivos e Ingredientes**, v. 63, p. 26–37, 2009. Disponível em: <[http://www.insumos.com.br/aditivos\\_e\\_ingredientes/materias/124.pdf](http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/124.pdf)>

ISOESTE. **Ficha Técnica de Produto**.

JANSSEN, Leon P. B. M.; MOSCICKI, Leszek. **Thermoplastic Starch - A Green Material for Various Industries**.

JEBALIA, I. et al. Morphology and mechanical behaviour of pea-based starch-protein composites obtained by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 223, n. April, p. 115086, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115086>>

JUNIOR, Wilmo E. Francisco. Carboídratos: Estrutura, Propriedades e Funções, 2008.

KAEWTATIP, Kaewta et al. Effects of starch types on the properties of baked starch foams. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 1, p. 833–840, 2014.

KAEWTATIP, Kaewta; CHIARATHANAKRIT, Chaliga; RIYAJAN, Sa-ad. The effects of egg shell and shrimp shell on the properties of baked starch foam. **Powder Technology**, v. 335, p. 354–359, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.05.030>>

KAEWTATIP, Kaewta; TANRATTANAKUL, Varaporn; PHETRAT, Wilaiwan. Preparation and characterization of kaolin/starch foam. **Applied Clay Science**, v. 80–81, p. 413–416, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.07.011>>

KAEWUNRUEN, Sakdirat et al. Wet/dry influence on behaviors of closed-cell polymeric cross-linked foams under static, dynamic and impact loads. **Construction and Building Materials**, v. 187, p. 1092–1102, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.052>>

KAISANGSRI, Nattapon et al. Cellulose fiber enhances the physical characteristics of extruded biodegradable cassava starch foams. **Industrial Crops & Products**, v. 142, n. October 2018, p. 111810, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111810>>

KAISANGSRI, Nattapon; KERDCHOECHUEN, Orapin; LAOHAKUNJIT, Natta. Biodegradable foam tray from cassava starch blended with natural fiber and chitosan. **Industrial Crops & Products**, v. 37, n. 1, p. 542–546, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.07.034>>

KNAUFE. **Como é feito o EPS Isopor?** 2019. Disponível em: <<https://www.mundoisopor.com.br/curiosidades/como-e-feito-o-eps-isopor>>.

LAGUNA-GUTIERREZ, Ester et al. Low density polyethylene/silica nanocomposite foams. Relationship between chemical composition, particle dispersion, cellular structure and physical

properties. **European Polymer Journal**, v. 81, p. 173–185, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.06.001>>

LARA, Sandra Camila; SALCEDO, Felipe. Gelatinization and retrogradation phenomena in starch/montmorillonite nanocomposites plasticized with different glycerol/water ratios. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 206–212, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.065>>

LAURETH, Jessica Cristina Urbanski. **Amido ou fécula?** 2017. Disponível em: <<http://alimentosesuascuriosidades.blogspot.com/2017/04/amido-ou-fecula.html>>. Acesso em: 2 abr. 2020.

LEE, S. T.; RAMESH, N. S. **Polymeric Foams: Mechanisms and Materials**. CRC Press LLC, 2004.

LEE, Siew Yoong et al. Evaluation of ingredient effects on extruded starch-based foams using a supersaturated split-plot design. **Industrial Crops and Products**, v. 29, n. 2–3, p. 427–436, 2009.

LEUNG, Siu Ning Sunny. **Mechanism of Cell Nucleation, Growth and Coarsening in Plastic Foaming: Theory, Simulation and Experiments**, 2009.

LI, Chunyan et al. Structure and physicochemical properties of two waxy wheat starches. **Food Chemistry**, v. 318, n. September 2019, p. 126492, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126492>>

LI, Ming et al. Extrusion processing and characterization of edible starch films with different amylose contents. **Journal of Food Engineering**, v. 106, n. 1, p. 95–101, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.04.021>>

LIM, H.; KIM, S. H.; KIM, B. K. Effects of silicon surfactant in rigid polyurethane foams. **eXPRESS Polymer Letters**, v. 2, n. 3, p. 194–200, 2008.

LIU, Peisheng; CHEN, Guo-Feng. **Porous Materials - Processing and Applications**. 1° ed. Butterworth-Heinemann, 2014.

LIU, Peng et al. Phase transitions of maize starches with different amylose contents in glycerol-water systems. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 1, p. 180–187, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.02.006>>

LOPEZ-SILVA, Madai et al. Effect of amylose content in morphological, functional and emulsification properties of OSA modified corn starch. **Food Hydrocolloids**, v. 97, n. June, 2019.

LOWDIN, Denis; VALLE, Guy Della; COLONNA, Paul. Influence of amylose content on starch films and foams. **Carbohydrate Polymers**, v. 8617, n. 95, p. 261–270, 1995.

MA, Yunhao et al. A top-down approach to improve collagen film's performance: The comparisons of macro, micro and nano sized fibers. **Food Chemistry**, v. 309, n. October 2019, p. 125624, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125624>>

MACHADO, Antônio Vitor; ARAÚJO, Francisca Marta Machado Casado De; PEREIRA, Joelma. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E TECNOLÓGICA DO POLVILHO AZEDO. **REVISTA VERDE DE AGROECOLOGIA E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL**, n. ISSN 1981-8203, p. 1–6, 2010.

MACHADO, C. M.; BENELLI, P.; TESSARO, I. C. EFEITO DO TEOR DE GLICEROL NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E NA HIDROFILICIDADE DE ESPUMAS À BASE DE AMIDO DE MANDIOCA. In: XXV CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS 2016, **Anais**

MACHADO, Caroline Martins. **Desenvolvimento de espumas à base de amido de mandioca incorporadas com resíduo do processamento de gergelim para utilização como embalagens**, 2016.

MACHADO, Caroline Martins; BENELLI, Patrícia; TESSARO, Isabel Cristina. Sesame cake incorporation on cassava starch foams for packaging use. **Industrial Crops and Products**, v. 102, p. 115–121, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.03.007>>

MACHADO, Caroline Martins; BENELLI, Patrícia; TESSARO, Isabel Cristina. Study of interactions between cassava starch and peanut skin on biodegradable foams. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 147, p. 1343–1353, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.098>>

MALI, S. et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 3, p. 283–289, 2005.

MANIGLIA, Bianca Chiericato et al. Production of active cassava starch films; effect of adding a biosurfactant or synthetic surfactant. **Reactive and Functional Polymers**, v. 144, n. September, 2019.

MENG, Linghan et al. How water acting as both blowing agent and plasticizer affect on starch-based foam. **Industrial Crops and Products**, v. 134, n. March, p. 43–49, 2019.

MORAES, Rose De. **Aditivos - Expositores apostam em novos aditivos fornecidos em grânulos para melhorar propriedades de polímeros**. 2007. Disponível em: <<https://www.plastico.com.br/aditivos-expositores-apostam-em-novos-aditivos-fornecidos-em-granulos-para-melhorar-propriedades-de-polimeros/4/>>.

MORALES, Giovanni; SARMIENTO, Adriana M.; GUZMA, Helver L. Expanded Polystyrene

(EPS) and Waste Cooking Oil (WCO): From Urban Wastes to Potential Material of Construction. p. 1245–1254, 2016.

NAIME, Natália. **Embalagens ativas de fonte renovável**, 2010.

NOORBAKSH-SOLTANI, S. M.; ZERAFAT, M. M.; SABBAGHI, S. A comparative study of gelatin and starch-based nano-composite films modified by nano-cellulose and chitosan for food packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 189, n. September 2017, p. 48–55, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.012>>

NUNES, Gisele Fátima Morais. **Aula 5: Tensoativos**.

OBI, Bernard E. **Polymeric Foams Structure-Property-Performance: A Design Guide**. 1<sup>o</sup> ed. William Andrew, 2017.

OETTERER, Enilce Maurano. **ABC Cosméticos: Surfactantes na Indústria Cosméticas**. 2015. Disponível em: <<https://www.quimica.com.br/30305/>>. Acesso em: 16 abr. 2020.

OLIVEIRA, Mônica et al. Biodegradable trays of thermoplastic starch / poly ( lactic acid ) coated with beeswax. **Industrial Crops & Products**, v. 112, n. December 2017, p. 481–487, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.12.045>>

OLIVEIRA, Victor Rafael Leal et al. Evaluation of biopolimeric films of cassava starch with incorporation of clay modified by ionic exchange and its application as a coating in a fruit. **Materials Research**, v. 20, p. 758–766, 2017.

PASTORE, Heloíse O. A estrutura dos silicatos. **Revista Chemkeys**, n. 10, p. 1–20, 2018.

PELEG, M. An Empirical Model for the Description of Moisture Sorption Curves. **Journal of Food Science**, v. 53, n. 4, p. 1216–1217, 1988.

PENG, Jia li et al. Thermoplastic starch and glutaraldehyde modified thermoplastic starch foams prepared using supercritical carbon dioxide fluid as a blowing agent. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 29, n. 10, p. 2643–2654, 2018.

POLAT, Süleyman et al. The effects of the addition of corn husk fibre , kaolin and beeswax on cross-linked corn starch foam. **Journal of Food Engineering**, v. 116, p. 267–276, 2013.

PORNSUKSOMBOON, Kanlaya et al. Properties of baked foams from citric acid modified cassava starch and native cassava starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 107–112, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.019>>

RABELLO, Marcelo. **Aditivção de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2000.

RAMESH, N. S. **POLYMERIC**.

RANDAL L. SHOGREN, John W. Lawton. **Enhanced water resistance of starch-based materials**, 5,756,194, 1996.

REN, Lili et al. Dual modification of starch nanocrystals via crosslinking and esterification for enhancing their hydrophobicity. **Food Research International**, v. 87, p. 180–188, 2016.

RIBEIRO, Eliana Paula; SERAVALLI, Elisena A. G. **Química de Alimentos**. 2° ed.

ROSSI, Carol Ho. **Agentes Clarificantes e Nucleantes**. 2019. Disponível em: <<https://prezi.com/p/v8eweybwyqv3/agentes-clarificantes-e-nucleantes/>>. Acesso em: 15 abr. 2020.

SAMENI, Javad et al. Continuous foam extrusion of polyvinylidene fluoride (PVDF): Chemical microfoam formation. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, n. 1, p. 36–45, 2020.

SANCHES, Kayruza Passos. **ESTUDO DE CASOS DE PROBLEMAS DE SOLDA EM FILMES DE POLIETILENO**. 2015. Disponível em: <<http://weekly.cnbnews.com/news/article.html?no=124000>>

SANTIAGO-CALVO, Mercedes et al. Improvement of thermal and mechanical properties by control of formulations in rigid polyurethane foams from polyols functionalized with graphene oxide. **Applied Polymer Science**, v. 47474, p. 1–10, 2019.

SANTOS, Pêrsio de SOuza. **Ciência e tecnologia de argilas: Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras**. Volume 2 ed. São Paulo: Editora Bulchler, 1975.

SAUCEAU, Martial et al. Effect of supercritical carbon dioxide on polystyrene extrusion To cite this version : HAL Id : hal-01829541 Effect of supercritical carbon dioxide on polystyrene extrusion, 2018.

SCIENTIFIC, Thermo. **Powerful process engineering for efficient material and process development Measuring Mixer and Extruder System**.

SHIMAZU, Angélica Aimoto; MALI, Suzana; GROSSMANN, Maria Victória Eiras. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 28, n. 1, p. 79, 2007.

SHOGREN, R. L. et al. Structure and morphology of baked starch foams. **Polymer**, v. 39, n. 25, p. 6649–6655, 1998.

SIFUENTES-NIEVES, Israel; HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, Ernesto; NEIRA-VELÁZQUEZ, Guadalupe. Hexamethyldisiloxane cold plasma treatment and amylose content determine the structural, barrier and mechanical properties of starch- based films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 651–658, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.211>>

SILVA, Marcia C. et al. Processamento de amido de milho em câmara de mistura. **Ciência e**

**Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 2, p. 303–310, 2004.

SJÖQVIST, Mia; GATENHOLM, Paul. The effect of starch composition on structure of foams prepared by microwave treatment. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 13, n. 1, p. 29–37, 2005.

SOWBHAGYA, C. M.; BHATTACHARYA, K. R. Simplified Determination of Amylose in Milled Rice. **Starch - Stärke**, v. 31, n. 5, p. 159–163, 1979.

STAGNER, Jacqueline; NARAYAN, Ramani. Preparation and Properties of Biodegradable Foams. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, n. 3, p. 598–606, 2011.

STOFFEL, Fernanda. **Desenvolvimento De Espumas a Base De Amido De Mandioca**, 2015.

STOFFEL, Fernanda et al. Influence of Plasticizers in Enzymatic Degradation and Water Resistance of Starch Foam Trays Obtained by Thermal Expansion. **Journal of Polymers and the Environment**, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10924-019-01387-1>>

SUKHIJA, Sakshi; SINGH, Sukhcharn; RIAR, Charanjit S. Isolation of starches from different tubers and study of their physicochemical, thermal, rheological and morphological characteristics. **Starch/Stärke**, v. 68, n. 1–2, p. 160–168, 2016.

SUN, Xiaofei; KHARBAS, Hrishikesh; TURNG, Lih-Sheng. Fabrication of Highly Expanded Thermoplastic Polyurethane Foams Using Microcellular Injection Molding and Gas-Laden Pellets. **POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE**, 2015.

USP. **Geociência**. Disponível em: <<https://didatico.igc.usp.br/minerais/silicatos/>>. Acesso em: 17 mar. 2021.

VARGAS, Fundação Getulio. **Amido de Mandioca**.

VILAR, Walter. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. 3º ed. Vilar consultoria, 2004. Disponível em: <<https://www.poliuretanos.com.br/>>

WANG, Xiaoxuan; REDDY, Chagam Koteswara; XU, Baojun. A systematic comparative study on morphological, crystallinity, pasting, thermal and functional characteristics of starches resources utilized in China. **Food Chemistry**, v. 259, n. March, p. 81–88, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.03.121>>

WU, H. et al. Effect of citric acid induced crosslinking on the structure and properties of potato starch/chitosan composite films. **Food Hydrocolloids**, v. 97, n. July, p. 105208, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105208>>

XU, By Yixiang; HANNA, Milford. Effect of Eggshell Powder as Nucleating Agent on the Structure , Morphology and Functional Properties of Normal Corn Starch Foams. **PACKAGING TECHNOLOGY AND SCIENCE**, n. 15221, p. 165–172, 2007.



XU, Yang et al. Investigation on morphological structure and crystal transition of maize starch gelatinized in pure glycerol. **Journal of Cereal Science**, v. 92, n. January, p. 102924, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcs.2020.102924>>

YANG, Xiaojuan et al. Understanding the structural and digestion changes of starch in heat-moisture treated polished rice grains with varying amylose content. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 139, p. 785–792, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.051>>

YU, Zhen et al. The gelatinization and retrogradation properties of wheat starch with the addition of stearic acid and sodium alginate. **Food Hydrocolloids**, v. 81, p. 77–86, 2018.

ZHANG, Chen; LIM, Seung-taik; CHUNG, Hyun-jung. Physical modification of potato starch using mild heating and freezing with minor addition of gums. **Food Hydrocolloids**, v. 94, n. November 2018, p. 294–303, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.03.027>>

ZHANG, Haihua et al. Inhibition of wheat starch retrogradation by tea derivatives. **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 413–417, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.018>>

ZHOU, Jiahua; HANNA, Milford A. Extrusion of starch acetate with mixed blowing agents. **Starch/Staerke**, v. 56, n. 10, p. 484–494, 2004.

ZHOU, Wenzhi et al. Impact of amylose content on starch physicochemical properties in transgenic sweet potato. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 417–427, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.11.003>>

ZHU, Fan; CUI, Rongbin. Comparison of physicochemical properties of oca (*Oxalis tuberosa*), potato, and maize starches. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 148, p. 601–607, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.028>>