

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS – CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

Paula Dias Lopes Santiago

**DESENVOLVIMENTO DE FORMULAÇÕES DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS A
PARTIR DA MODIFICAÇÃO DE DERIVADOS DO MILHO VIA EXTRUSÃO
REATIVA.**

**Sorocaba
2023**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS – CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

Paula Dias Lopes Santiago

**DESENVOLVIMENTO DE FORMULAÇÕES DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS A
PARTIR DA MODIFICAÇÃO DE DERIVADOS DO MILHO VIA EXTRUSÃO
REATIVA.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça
Coorientadora: Profa. Dra. Tamires de Souza Nossa
Financiamento: CAPES

Sorocaba

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Paula Dias Lopes Santiago, realizada em 10/03/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça (IFSP)

Prof. Dr. Alessandra Luzia da Róz (IFSP)

Profa. Dra. Jane Maria Faulstich de Paiva (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

Santiago, Paula

Desenvolvimento de formulações de polímeros biodegradáveis a partir da modificação de derivados do milho via extrusão reativa / Paula Santiago -- 2023. 60f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Vagner Romito de Mendonça

Banca Examinadora: Alessandra Luzia da Róz, Jane Maria Faulstich de Paiva

Bibliografia

1. Polímeros biodegradáveis. I. Santiago, Paula. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano - CRB/8 6979

A sabedoria é a coisa principal; adquira, pois, a sabedoria; sim, com tudo o que possui, adquira o conhecimento.

Provérbios 4:7.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Prof. Dr Vagner Romito e Profa. Dra. Tamires de Souza Nossa por todo suporte durante esse trabalho contribuindo para o meu desenvolvimento acadêmico.

Aos alunos do laboratório LabBioPol do IFSP- Campus Itapetininga, por toda troca e ajuda durante as análises realizadas nesse trabalho.

À empresa Mina Mercantil pela doação da matéria prima utilizada durante esse trabalho.

A Profa. Dra. Eliana Duek que gentilmente permitiu realizar as análises térmica e química no Laboratório de Biomateriais da PUC-SP.

À Janaina, Márcia e Sérgio por suas palavras de incentivo e apoio.

Em especial, ao Lucas meu marido por todo apoio psicológico e físico prestado nesses dois anos de mestrado sendo fundamental para a conclusão de mais uma etapa em minha formação.

À Deus, pela saúde e oportunidade de concluir esse trabalho.

RESUMO

O consumo humano de plástico e a consequente geração de resíduos vem crescendo de forma exponencial no último século, causando diversos impactos ambientais. Uma das alternativas para mitigar esse efeito é a utilização de polímeros biodegradáveis em substituição aos comumente utilizados polímeros sintéticos. O amido é um dos materiais mais promissores para este fim, tendo em vista seu baixo custo, fácil obtenção na natureza e capacidade de ser modificado quimicamente, biologicamente e fisicamente. Uma das fontes do amido é o milho e no Brasil sua utilização é extremamente atrativa devido à alta produção desse alimento. Entretanto, o amido apresenta propriedades limitadas no que tange resistência mecânica e hidrofobicidade. Assim, estudos vêm sendo realizados para melhorar as propriedades desse material, tornando seu processamento e aplicação mais satisfatórios. Destacam-se a inclusão de glicerol, resíduo da indústria de biodiesel, como agente plastificante, e o óleo de coco para aumento da resistência mecânica e da resistência a absorção de água. Dessa forma, este trabalho investigou os efeitos da modificação do produto derivado do milho, o amido pré-gelatinizado, para o processamento de polímeros utilizando diferentes concentrações de glicerol e óleo de coco por meio do processo de extrusão reativa com a finalidade de se obter novas formulações de produtos biodegradáveis e de fonte renovável. Foram realizadas análises térmica, química e mecânica, que demonstraram uma melhora nas propriedades mecânicas em relação ao amido termoplástico (TPS), com um aumento de até 37,5 % no limite de resistência à tração e 32,1% no alongamento na ruptura, para a concentração de 20,0% de óleo de coco. Testes de absorção de água mostraram que os materiais modificados apresentaram maior resistência à absorção de água decorrente da incorporação do óleo de coco. A biodegradação total em solo simulado foi de até 37 dias, o que é um resultado atrativo pois gera menos impacto ambiental, considerando que os polímeros sintéticos demoram centenas de anos para se degradarem no meio ambiente.

Palavras-chave: Polímeros biodegradáveis, amido de milho, glicerol, óleo de coco.

ABSTRACT

The human consumption of plastic and the consequent generation of waste has been growing exponentially in the last century, causing several environmental impacts. One of the alternatives to mitigate this effect is the use of biodegradable polymers to replace the commonly used synthetic polymers. Starch is one of the most promising materials for this purpose, considering its low cost, easy obtainment in nature and ability to be chemically, biologically and physically modified. One of the sources of starch is corn and in Brazil its use is extremely attractive due to the high production of this food. However, starch has limited properties in terms of mechanical strength and hydrophilicity. Thus, studies have been carried out to improve the properties of this material, making its processing and application more satisfactory. The inclusion of glycerol, waste from the biodiesel industry, as a plasticizing agent, and coconut oil to increase mechanical strength and resistance to water absorption are noteworthy. Thus, this work investigated the effects of modifying the product derived from corn, pre-gelatinized starch, for the processing of polymers using different concentrations of glycerol and coconut oil through the reactive extrusion process in order to obtain new formulations of biodegradable and renewable source products. Thermal, chemical and mechanical analyzes were carried out, which demonstrated an improvement in the mechanical properties in relation to thermoplastic starch (TPS), with an increase of up to 37.5% in the tensile strength limit and 32.1% in elongation at break, for the concentration of 20.0% coconut oil. Water absorption tests showed that the modified materials showed greater resistance to water absorption due to the incorporation of coconut oil. Total biodegradation in simulated soil was up to 37 days, which is an attractive result as it generates less environmental impact, considering that synthetic polymers take hundreds of years to degrade in the environment.

Keywords: Biodegradable polymers, starch corn, glycerol, coconut oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1 Classificação de polímeros biodegradáveis.....	16
Figura 3-2 Ciclo de vida polímeros biodegradáveis.	17
Figura 3-3 Potencial de substituição de alguns polímeros provenientes de fontes fósseis por biopolímeros.	18
Figura 3-4 Representação da Estrutura Química de Amilose.	19
Figura 3-5 Representação da Estrutura Química de Amilopectina.....	19
Figura 3-6 Estrutura do grânulo da Amilopectina.	20
Figura 3-7 (a) Estrutura lamelar do Amido e (b). Padrões característicos da cruz de malta do amido de milho visto por meio de um microscópio óptico de luz polarizada.....	21
Figura 3-8 Estrutura do milho.	21
Figura 3-9 Representação das mudanças físicas em uma mistura água amido durante o processo de aquecimento, resfriamento e armazenamento. (I) Grânulos de amido; (II) Gelatinização e inchamento dos grânulos (a), e ruptura parcial dos grânulos (b) e formação da pasta; (III) Retrogradação da amilose (a) e retrogradação da amilopectina.	23
Figura 3-10 Estrutura química do ácido láurico.	27
Figura 3-11 Representação esquemática da formação da hélice do tipo simples devido a interação do complexo amido lipídico.	28
Figura 4-1 (a) Extursora monorroscas utilizada no processamento das amostras (b) Perfil de rosca com secção de cisalhamento do tipo Maddock.	32
Figura 4-2 Máquina Universal de Ensaio com adaptador acoplado e amostra a ser ensaiada.	34
Figura 5-1 Imagens das amostras de TPS e Pré-gel produzidas por extrusão reativa.	37
Figura 5-2 Curvas de TG e Termogravimétrica derivada (DTG) (a) TPS 70:30 (b) Pré-gel 80:20 (c) Pré-gel 70:30 (d) Pré-gel 80:20- CO (e) Pré-gel 80:20 – 5% CO (f) Pré-gel 80:20 – 10%	38
Figura 5-3 Curvas de DSC primeiro aquecimento da temperatura ambiente até 200°C	41
Figura 5-4 Curvas de DSC segundo aquecimento de -60°C a 200°C com taxa de 20°C/min.	41
Figura 5-5 Curvas de DSC a curva de resfriamento de 200 °C a -60 °C com taxa de 10°C/min.	42
Figura 5-6 Espectros de Infravermelho (a) e (b) espectros de infravermelho das amostras de TPS, pré-gel com glicerol e pré-gel com óleo de coco.	43
Figura 5-7 Gráfico Tensão x Alongamento – Amostras de TPS, Pré-gel 80:20 e 70:30.....	44

Figura 5-8 Gráfico Tensão (MPa) x Alongamento – TPS, Pré-gel 80:20, Pré-gel 70:30, Pré-gel 80:20 CO, Pré-gel 80:20 - 5 %CO e Pré-gel 80:20 – 10%CO.....	45
Figura 5-9 Gráfico concentração do óleo de coco – LRT X E.....	46
Figura 5-10 Absorção de umidade (%) em função do tempo (min) com umidade relativa de 33%.	47
Figura 5-11 Absorção de umidade (%) em função do tempo (min) com umidade relativa de 53%.	48
Figura 5-12 Absorção de umidade (%) em função do tempo (min) com umidade relativa de 75%.	48
Figura 5-13 Variação de massa (%) em função do tempo (dia).	50
Figura 5-14 (a) TPS 70:30 (b) Pré-gel 80:20 (c) Pré-gel 70:30 (d) Pré-gel 80:20- CO (e) Pré-gel 80:20 – 5% CO (f) Pré-gel 80:20 – 10%	52
Figura 5-15 (a) TPS 70:30 (b) Pré-gel 80:20 (c) Pré-gel 70:30 (d) Pré-gel 80:20- CO (e) Pré-gel 80:20 – 5% CO (f) Pré-gel 80:20 – 10%	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 4-1 Formulações das amostras	31
Tabela 4-2 Parâmetros extrusão reativa	33
Tabela 5-1 Temperaturas obtidas pela análise TG	40
Tabela 5-2 Propriedades mecânicas	47
Tabela 5-3 Porcentagens de absorção de água.	49
Tabela 5-4 Tempo de exposição para biodegradação completa.	51
Tabela 5-5 Valores médios de pH.....	54

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

% m/m – porcentagem em massa

A – Alongamento na Ruptura

AA – Absorção de Umidade

ANP – Agência Nacional de Petróleo

ATR – Refletância Total Atenuada

CO – Óleo de Coco

DA - Diels-Alder

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

E – Módulo de Young

FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

L/D – Relação de Comprimento por diâmetro de uma rosca

LRT – Limite de Resistência à Tração

MPa – Mega Pascal

NPs – Nanopartículas

PA – Poli (amida)

PBSA - Poli(butileno succinato-co-adipato)

PC – Poli(carbonato)

PCL - Poli(ϵ -caprolactona)

PE – Poli(etileno)

PEAD – Poli(eteno de Alta Densidade)

PEBD – Poli(eteno de Baixa Densidade)

PET – Poli(tereftalato de etileno)

PGA - Poli(glicolídeo)

PLGA - Poli(lactídeo-co-glicolídeo)

pH - Potencial hidrogeniônico

PLA – Poli(lactídeo)

PMMA – Poli(metacrilato de metila)

PP – Poli(propileno)

PS – Poli(estireno)

PVC - Poli(cloreto de vinila)

RH – Umidade Relativa

RPM – Rotações por minuto

TG – Termogravimetria

TPS – Amido termoplástico

UV-Vis - Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível

WWF - World Wide Fund for Nature

ΔH – Variação de Entalpia molar

C_{Tot} - Carbono Orgânico

D_t - Quantidade de Biodegradação

M_0 – Massa Inicial

M_{Tot} – Massa das Amostras dos Polímeros Secos

M_t – Massa das Amostras no Tempo

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_{gel} – Temperatura de gelatinização

T_m - Temperatura de fusão cristalina

T_d – Temperatura de degradação

T_{offset} – Temperatura de término de degradação

T_{onset} – Temperatura de início de degradação

ΔH_C – Variação de Entalpia de cristalização

ΔH_m - Variação de Entalpia de fusão

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABELAS.....	9
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	10
1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS.....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	16
3.2 AMIDO	18
3.3 PLASTIFICANTES	24
3.4 GLICEROL	24
3.5 ÓLEO DE COCO.....	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 MATERIAIS	31
4.2 MÉTODOS	31
4.2.1 Preparação das Amostras	31
4.2.2 Ensaios Mecânicos	33
4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho	34
4.2.4 Análises Térmicas.....	34
4.2.5 Análise da absorção de umidade.....	35
4.2.6 Biodegradação	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1 – CARACTERIZAÇÃO.....	37
5.2 – ENSAIOS MECÂNICOS	44
5.4 – ABSORÇÃO DE UMIDADE.....	47
5.5 – BIODEGRADAÇÃO.....	50
6. CONCLUSÕES	55
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	56
REFERÊNCIAS.....	57

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros sintéticos são materiais constituídos de hidrocarbonetos oriundos do petróleo, que é uma fonte não renovável a curto prazo, estando inseridos no cotidiano da sociedade em diversas aplicações. Esses materiais tiveram o início de sua comercialização em meados de 1950 e, desde então, obtiveram um crescimento exponencial sendo a produção do século atual superior aos 50 anos anteriores. Os polímeros sintéticos mais utilizados são o polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(tereftalato de etileno) PET e poli(cloreto de vinila) PVC (Atlas do Plástico 2020; Franchetti e Marconato 2006).

Segundo projeções do Fundo Mundial para a Natureza (WWF), a produção global de plásticos pode chegar a 550 milhões de toneladas em 2030 (*World Wide Fund for Nature, 2020*). Este fato gera um grande receio para comunidade científica, tendo em vista que os plásticos possuem resistência à degradação natural, levando centenas de anos para se decomporem na natureza. Além disso, atualmente, cerca de 40% de toda a produção de plástico é destinada para aplicações de vida útil efêmera sendo descartados logo após o uso, como, por exemplo, em embalagens, copos descartáveis entre outras aplicações (Atlas do Plástico, 2020).

Também de acordo com o WWF, em 2019 o Brasil foi o 4º maior produtor de plástico do mundo, com 11,3 milhões de toneladas dentre as quais apenas 1,28% foram reciclados, o que significa que cada brasileiro produziu em média 1 quilo de lixo plástico por semana. O percentual baixo de reutilização é justificado, em grande parte, pelo descarte incorreto do resíduo e por parte da população morar em locais que não oferecem recursos à habitação apropriados como, terrenos sem sistema de coleta e separação de lixos (*World Wide Fund for Nature, 2020*).

Outro fator alarmante em relação ao uso de polímeros sintéticos são os microplásticos. Os microplásticos são fragmentos com menos de cinco milímetros que podem ser gerados na degradação de lixos plásticos, na lavagem de roupas sintéticas e podem ser encontrados em cosméticos, alimentos e bebidas. Esses resíduos possuem alto impacto no ambiente marinho devido a ingestão indevida pelos animais, por confundirem esse poluente com comida, comprometendo a fauna local e atividades de pesca. Do mesmo modo, muito pesquisadores consideram o microplástico como onipresente, podendo afetar também a saúde humana devido ao risco iminente das pessoas consumirem alimentos com a presença desses contaminantes

afetando principalmente o sistema reprodutivo e endócrino (Atlas do Plástico, 2020; Waldman e Rillig 2020).

Sem dúvida, o ambiente marinho é um dos mais afetados pelo descarte dos plásticos, já que a maioria dos lixos encontrados nos mares e oceanos vem de fontes terrestres, formando os giros, que são aglomerações de detritos que flutuam nos mares, sendo o maior deles o giro do Pacífico (Atlas do Plástico, 2020). Além de todo o dano ambiental há também o financeiro, estima-se que há um prejuízo à economia global de US\$ 8 bilhões por ano devido a poluição por plástico, sendo os setores mais afetados o da pesca, turismo e comércio marítimo (*World Wide Fund for Nature*, 2020).

Nesse contexto, estudos vêm sendo realizados para a substituição de polímeros sintéticos por polímeros biodegradáveis em que a deterioração ocorre devido a ação de microrganismos, tais como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural, gerando CO₂, CH₄, e outros produtos (ASTM D833: Methods of Identification and Quantitative Analysis of Synthetic Elastomers" s.d.; Kalia, Raizada, e Sonakya 2000).

Dentre os polímeros biodegradáveis obtidos a partir de matéria-prima natural de fontes renováveis pode-se destacar o amido pois apresenta um custo baixo e pode ser modificado quimicamente, fisicamente e biologicamente. Entretanto, sua aplicação possui limitações, como por exemplo a sua alta hidrofiliabilidade, baixa resistência mecânica e elevada viscosidade do material após fundido (Santos 2015; Carvalho Neto et al. 2020).

Diante desse cenário, o desafio de aumentar a aplicação do amido para substituição de polímeros sintéticos é extremamente atrativa para sociedade científica e tecnológica. No presente trabalho, foi estudado o desenvolvimento de um material com base em um produto derivado do milho, o amido pré-gelatinizado, adicionando agentes modificantes naturais, como o glicerol e óleo de coco, a fim de desenvolver novas formulações com propriedades melhoradas quando comparadas ao amido termoplástico (TPS).

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo investigar a utilização do produto derivado do milho no processamento de polímeros via extrusão reativa, empregando o glicerol como agente plastificante e o óleo de coco como agente modificante com o intuito de se obter materiais com propriedades mecânicas, térmicas e hidrofóbicas aprimoradas com relação ao amido termoplástico utilizando como base o amido pré-gelatinizado. Para se atingir tal objetivo, teve-se como objetivos específicos:

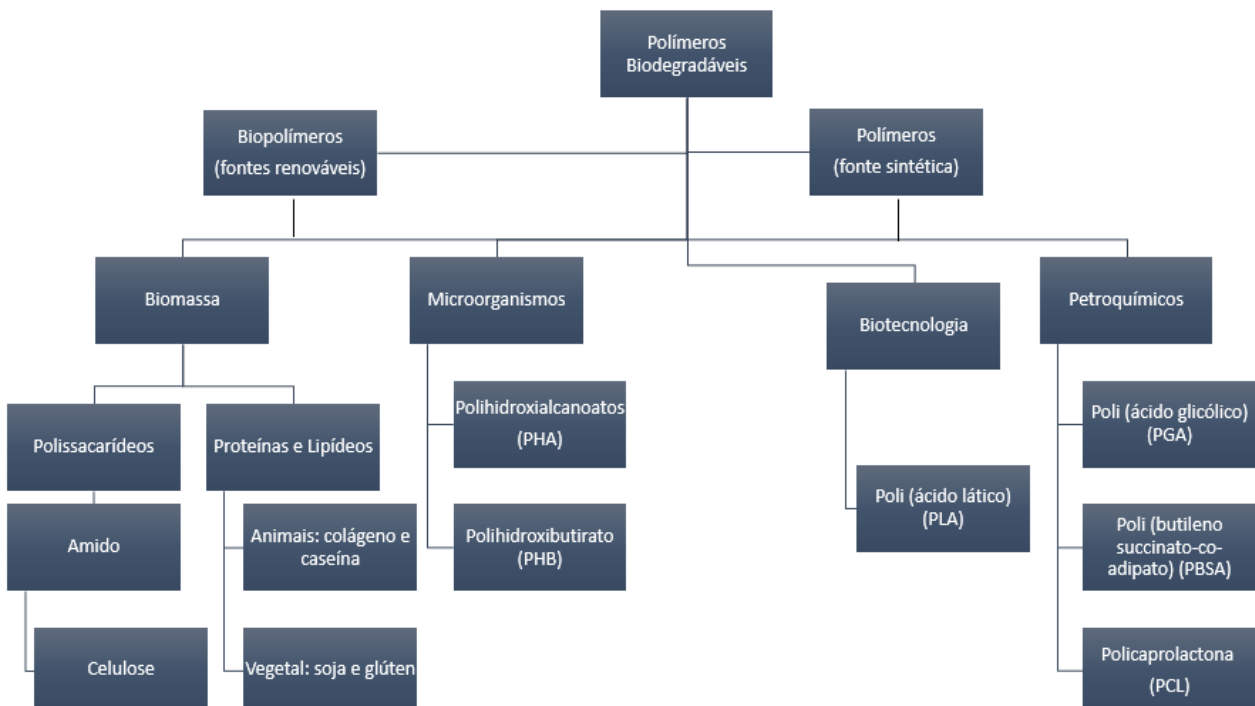
- Selecionar o percentual de participação dos agentes modificantes, glicerol para avaliação das propriedades mecânicas e o óleo de coco para verificação da hidrofobicidade na base de amido pré-gelatinizado;
- Estudar os parâmetros de processamento da extrusão reativa com diferentes formulações utilizando a base de amido pré-gelatinizado e os agentes modificantes escolhidos;
- Desenvolver as amostras, realizando as caracterizações químicas e térmicas com o estudo das propriedades mecânicas, absorção de umidade e biodegradabilidade.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Os polímeros biodegradáveis são macromoléculas que podem ser utilizadas para substituir os polímeros sintéticos diminuindo a dependência do petróleo e o impacto ambiental que esses materiais geram devido a seu alto tempo de degradação no meio ambiente (Zhong et al. 2019). Os polímeros biodegradáveis podem ser de fonte renovável ou sintética. De fonte renovável, são divididos em: biomassa, como os polissacarídeos presentes no amido e celulose, e microrganismos, como a celulose bacteriana, os polihidroxialcanoatos e os polihidroxibutirato. Já os polímeros biodegradáveis de fonte sintética são classificados em dois grupos: biotecnologia, obtidos da síntese convencional a partir de bio-monômeros como poli (ácido lático) (PLA) e em petroquímicos, como poli (ácido glicólico) (PGA), poli(butileno succinato-co-adipato) (PBSA) e Policaprolactona (PCL). A classificação desse material pode ser observada na Figura 3-1 (Zhong et al. 2019).

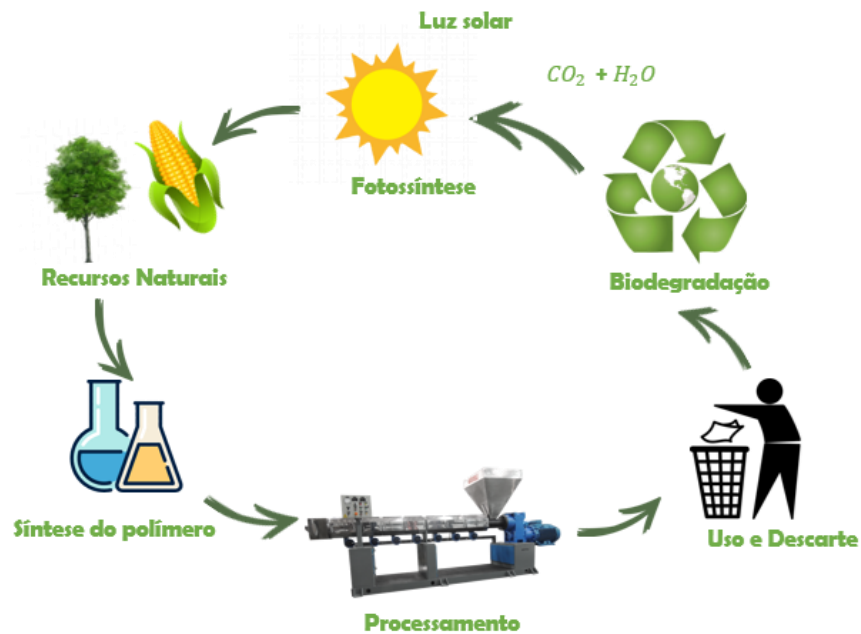
Figura 3-1 Classificação de polímeros biodegradáveis.



Fonte: Adaptado de Zhong et al. 2019.

Os polímeros biodegradáveis são materiais que se decompõem de forma natural por meio da ação de organismos vivos, gerando dióxido de carbono, metano e outros subprodutos que são utilizados na natureza e a biodegradação envolve o processo hidrolítico ou enzimático de quebra de ligações no polímero (Zhong et al. 2019). Sendo de fonte natural, esses materiais apresentam ciclo de vida fechado, formando dióxido de carbono após a sua decomposição, composto este que é reutilizado na fotossíntese dos vegetais, o que minimiza os impactos ambientais durante seu processo produtivo (Brito et al. 2011). A Figura 3-2 apresenta o ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis.

Figura 3-2 Ciclo de vida polímeros biodegradáveis.



Fonte: Adaptado de Brito et al. 2011.

Os polímeros biodegradáveis quando são de fonte natural, são denominados biopolímeros e apresentam a possibilidade de serem substituintes de forma completa ou parcial de diversos polímeros sintéticos em escala industrial, como o PVC, PEAD, PEBD, PP, PMMA, PA, PET e PC, conforme apresenta a Figura 3-3. Pode-se observar que os polímeros provenientes do amido podem substituir de forma parcial polímeros utilizados amplamente no cotidiano como PEAD, PEBD, PP e PS tendo em vista, que esses materiais apresentam algumas limitações em seu processamento e aplicações que requerem estudos destinados a melhorar sua performance, aumentando a gama de utilização.

Figura 3-3 Potencial de substituição de alguns polímeros provenientes de fontes fósseis por biopolímeros.

Polímero	PVC	PEAD	PEBD	PP	PS	PMMA	PA	PET	PC
<i>Amido</i>	-	+	+	+	+	-	-	-	-
<i>PLA</i>	-	+	-	+	+	-	+	+	-
<i>PHB</i>	-	+	-	++	+	-	-	-	-
<i>PHBHx</i>	+	++	++	++	+	-	-	+	-

Fonte: Adaptado de Brito et al. 2011.

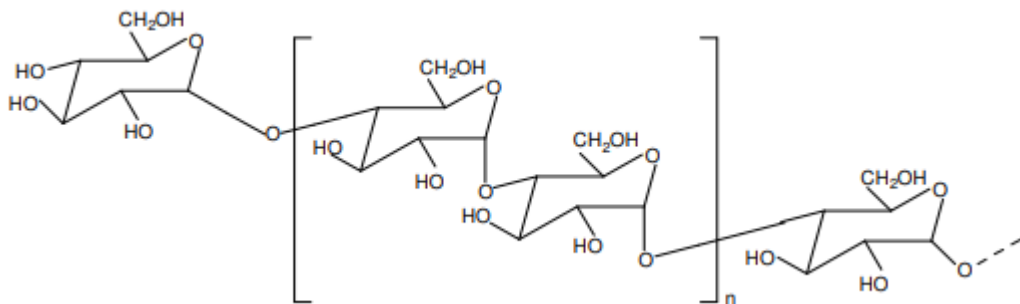
3.2 AMIDO

Dentre os polímeros biodegradáveis obtidos a partir da biomassa pode-se destacar o amido. A aplicação desse material no Brasil é bastante promissora, visto que o país é o quinto maior produtor mundial de mandioca e terceiro maior produtor mundial de milho (Conab 2019). Vale destacar que uma das fontes de amido mais utilizadas no desenvolvimento de novos materiais é a proveniente do milho, pois sua produção excede o consumo para fins alimentícios (Conab,2019). Outro ponto a ser mencionando é que em 2019 o Brasil quebrou seu recorde de exportação de milho – 44,9 milhões o que corresponde um aumento de sua exportação de 88% em relação ao ano anterior se tornando o maior exportador do mundo (Conab, 2020).

Além disso, segundo a Companhia Nacional de Abastecimento, o milho tem apresentado crescimento considerável aos longos dos anos e possui grandes áreas cultiváveis em diversas regiões do país (Conab, 2020). Por conta do exposto, há também grande geração de resíduo sólidos e líquidos durante o processamento do amido, como por exemplo a casca e o bagaço, o que torna seu uso na forma bruta mais desejável (Silva et al., 2019).

O amido é um homopolissacarídeo composto por duas principais cadeias constituintes, a amilose e a amilopectina. A amilose é uma macromolécula hidrossolúvel formada por uma estrutura linear de unidade de glicose unidas por ligações glicosídicas α -1,4 e se apresenta em forma de hélice, sendo os grupos hidroxila localizados na parte externa da hélice e a parte interna composta por grupos de metileno e oxigênios glicosídicos, sendo hidrofóbica (Corradini et al. 2005, Maia 2016), conforme retrata a Figura 3-4.

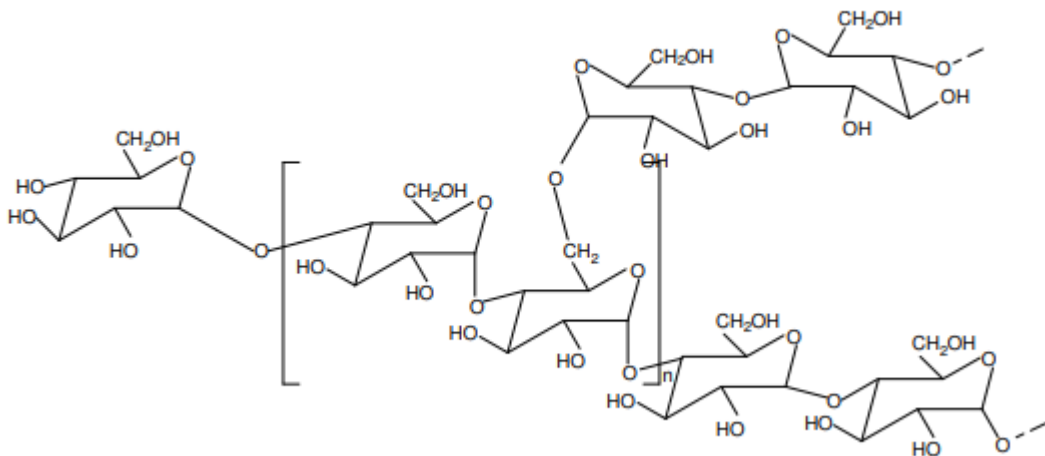
Figura 3-4 Representação da Estrutura Química de Amilose.



Fonte: Adaptado Da Roz,2004.

A amilopectina é estrutura altamente ramificada de α -1,4, composta por curtas cadeias ligadas por ligações α -1,6 que são ligações cruzadas entre o carbono 6 da glicose e o grupo de hidroxila da cadeia adjacente. A amilopectina influencia a cristalinidade do amido afetando diretamente as propriedades físicas e biológicas. Embora amilose seja a parte linear, sua estrutura apresenta uma conformação em forma de hélice, o que dificulta sua associação regular com outras cadeias, dessa forma, a amilopectina é considerada a principal responsável pela cristalinidade dos grânulos do amido. O amido de milho comum, nativo ou regular, apresenta aproximadamente 73% de amilopectina e 27% de amilose (Corradini et al. 2005, Maia 2016). A representação química dessa estrutura é apresentada na Figura 3-5

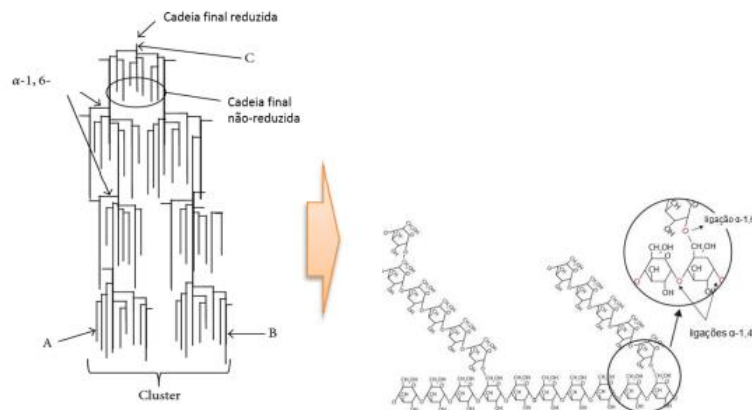
Figura 3-5 Representação da Estrutura Química de Amilopectina.



Fonte: Adaptado Da Róz, 2004.

A amilopectina possui seu arranjo tridimensional em formato de cluster sendo dividido em três partes: cadeias do tipo A – cadeias não redutoras de glicose, sem ramificações contendo aproximadamente 15 unidades de glicose - tipo B - estão ligadas às cadeias do tipo A, contendo cerca de 40 unidades de glicose que estão ligadas em α -1,4 e α -1,6, e cadeias do tipo C - contendo ligações do tipo α -1,4 e α -1,6 com terminal redutor conforme pode ser verificado na Figura 3-6 (Denardin e Silva, 2009; Nossa 2014).

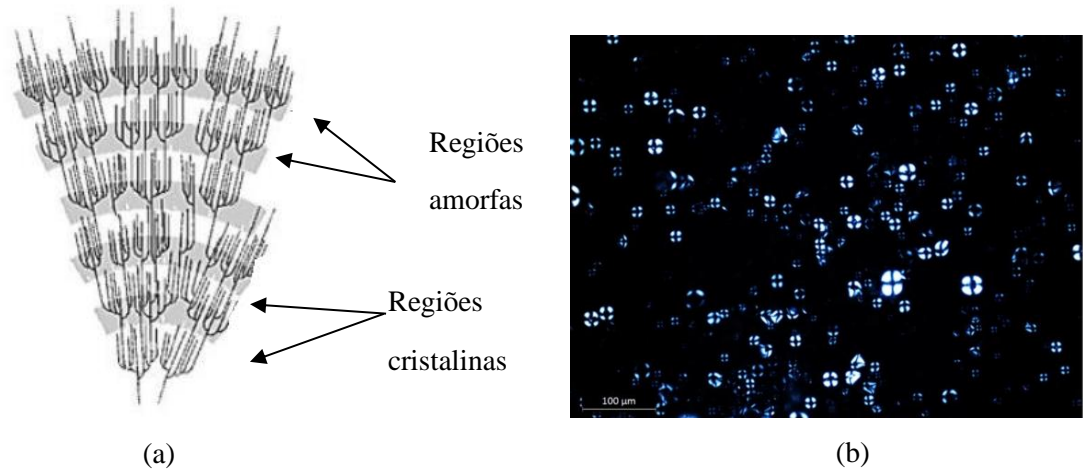
Figura 3-6 Estrutura do grânulo da Amilopectina.



Fonte: Corradini et al. 2005.

De acordo com Bertolini 2010, a estrutura do amido é semicristalina do tipo lamelar, composta de lamelas cristalinas em forma de dupla hélices e lamelas amorfas compostas pelas ramificações da amilopectina e das cadeias da amilose. Por meio da microscopia óptica, observa-se a refração das regiões cristalinas no formato de cruz de malta, sendo seu centro considerado o ponto de crescimento do grânulo (Denardin e Silva, 2009). A Figura 3-7 apresenta de forma esquemática a estrutura lamelar do amido e microscopia óptica.

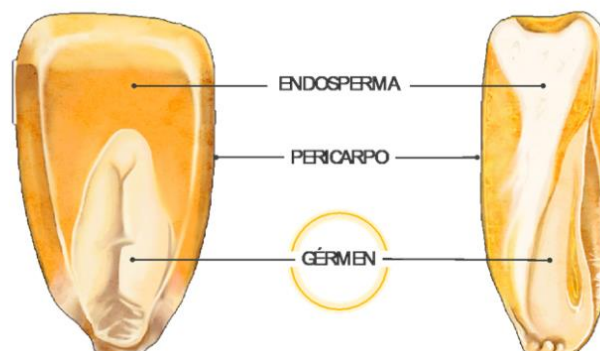
Figura 3-7 (a) Estrutura lamelar do Amido e (b). Padrões característicos da cruz de malta do amido de milho visto por meio de um microscópio óptico de luz polarizada



Fonte: (a) Adaptado Parker e Ring, 2001 e (b) Tromp, 2012.

Conforme mencionado, uma das fontes mais promissoras de amido para ser utilizada no campo acadêmico é o amido proveniente do milho. O grão de milho possui três partes principais, a saber, o pericarpo, o endosperma e o gérmen, como apresentado na Figura 3.8. Dentre as partes constituintes, destaca-se o pericarpo, que pode ser utilizado como fibra natural, pois as camadas de células que compõem essa fração são constituídas de polissacarídeos do tipo hemicelulose e celulose, na proporção de 67% e 23%, respectivamente (Silva et al., 2019).

Figura 3-8 Estrutura do milho.



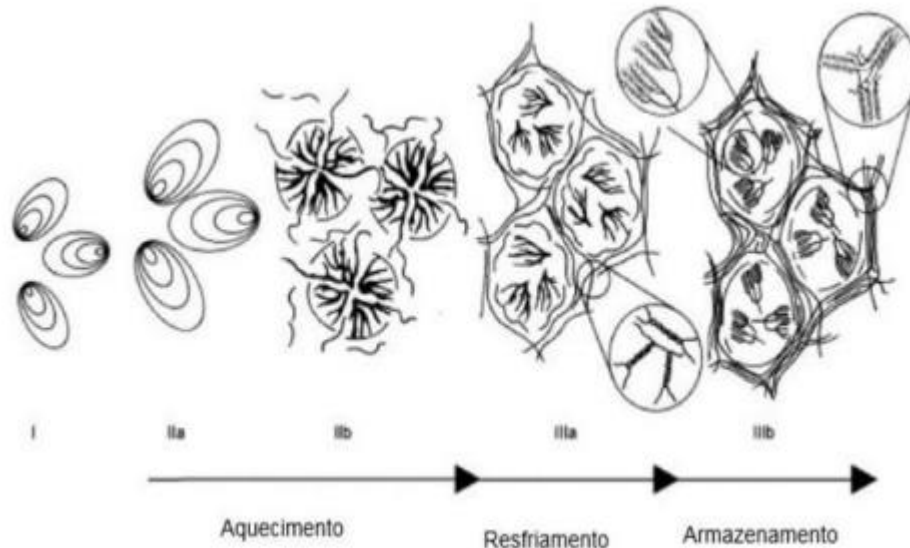
Fonte: Silva et al., 2019.

O amido é extraído do milho por moagem via úmida, que possui uma etapa de maceração durante o processamento cuja finalidade é aumentar a eficiência da separação dos grânulos de amido e proteínas por meio da incorporação de água ao grão, resultando em maior número de produtos. Como por exemplo, óleo, farinha e a semolina ou sêmola, que é uma farinha constituída de grão grossos caracterizada pela moagem incompleta dos grãos. Posteriormente, os grãos passam por um processo de moagem, degerminação - para retirada do gérmen e realizar o processo de extração de óleo – segundo moagem, centrifugação, secagem e armazenamento (Paes,2006). Logo, o processo de obtenção de amido é relativamente complexo e tem um rendimento aproximado de 68% de amido de milho em relação à matéria-prima (Paes, 2006; Silva et al., 2019).

Outro derivado do milho é chamado amido gelatinizado. O processo de gelatinização do amido é considerado como irreversível, pois trata-se da ruptura da ordem molecular no grão. O amido extraído do milho não é solúvel na água fria devido a, sua cristalinidade e as fortes ligações de hidrogênio que mantém a cadeia polimérica unida, podendo em temperatura ambiente absorver até 30% de sua massa (Corradini et al., 2006). Todavia, com o aumento da temperatura, é possível absorção da água pelo grão. Conforme, aumenta-se a temperatura a água é difundida para as regiões amorfas do amido, pois são as que possuem menos ligações de hidrogênio, essas áreas propagam essa difusão para a região cristalina ocasionando o inchamento do grão. O grão incha ao ponto de ocorrer seu rompimento destruindo sua ordem molecular devido a ruptura das ligações entre as micelas cristalinas, formando um fluido viscoelástico de amilose e amilopectina, denominado amido gelatinizado. A temperatura que o ocorre o processo descrito é a temperatura de gelatinização T_{gel} (Zobel, Young & Rocca 1988).

Com o resfriamento do amido gelatinizado, ocorre o fenômeno de retrogradação, que é a reorganização das cadeias poliméricas com a formação de novas hélices simples e de novos cristais de cadeia do tipo B, resultando em regiões cristalinas. O processo de retrogradação forma novamente as áreas cristalinas do amido, e possuem o índice de refração mais baixo, tornando o material mais opaco (Eliasson, 2006). O processo de gelatinização e retrogradação do amido pode ser visto na Figura 3-9:

Figura 3-9 Representação das mudanças físicas em uma mistura água-amido durante o processo de aquecimento, resfriamento e armazenamento. (I) Grânulos de amido; (II) Gelatinização e inchamento dos grânulos (a), e ruptura parcial dos grânulos (b) e formação da pasta; (III) Retrogradação da amilose (a) e retrogradação da amilopectina (b).



Fonte: Adaptado Goesaert et al., 2005.

O amido em sua forma bruta apresenta elevada hidrofiliabilidade, baixa resistência mecânica e elevada viscosidade, não sendo considerado como um material termoplástico, pois a sua temperatura de fusão é maior do que sua temperatura de degradação, ou seja, antes de fundir o material já está degradado (Corradini et al., 2006).

Logo, diversas linhas de pesquisa vêm sendo desenvolvidas para melhorar as propriedades do amido e tornar sua aplicação mais vantajosa. Dentre elas destaca-se a produção de blendas poliméricas, que é a mistura de amido com outros polímeros. Sua principal utilização é como amido termoplástico (TPS), e sua formação ocorre devido a adição de um plastificante que penetra na estrutura cristalina do grânulo e quebra as ligações de hidrogênio das cadeias poliméricas. Esse processo ocorre em temperatura entre 90 e 180°C sob taxa de cisalhamento. Porém, o TPS possui a desvantagem de necessitar do processo de extração de amido, não aproveitando os produtos com menor beneficiamento oriundos da agroindústria, além de apresentar permeabilidade ao vapor de água, dificultando seu uso em diversas aplicações (Avérous 2004; Miranda e Carvalho 2011).

Um dos processos utilizados para a obtenção do TPS é a extrusão reativa. O processo de extrusão consiste em forçar o material polimérico a passar, de modo contínuo, por uma matriz que irá conferir o formato do filme desejado. O material é depositado em um funil de

alimentação e posteriormente é passado por uma rosca que tem a função de transportá-lo, plastificá-lo, pressurizá-lo, homogeneizá-lo e bombeá-lo para passar pela matriz. A extrusora possui zonas de temperatura que são parametrizadas de acordo com cada tipo de material que se deseja processar com rotação constante. A extrusão é o processo industrial mais utilizado no processamento de polímeros sintéticos devido a sua alta produtividade e é um processo atrativo para ser utilizado com polímeros a base de amido, pois pode levar a uma melhor gelatinização com o desaparecimento da cristalinidade e a degradação da amilose e amilopectina com teor baixo de umidade. Além disso, é possível obter filmes estáveis e com menores espessuras (Alexy et al., 2002 e Dean et al., 2007).

3.3 PLASTIFICANTES

Os plastificantes são utilizados para aumentar a mobilidade das cadeias poliméricas conferindo flexibilidade ao material e ajudando a sua processabilidade. Esses aditivos possuem baixa massa molar e penetram na cadeia polimérica aumentando o espaçamento intermolecular e melhorando a plasticidade do material. Os plastificantes modificam as propriedades físicas do amido diminuindo a temperatura de transição vítrea T_g , a temperatura de fusão T_m e afetam as propriedades mecânicas (Rabello e de Paoli, 2013).

3.4 GLICEROL

Um dos plastificantes que apresenta maior potencial de aplicação na produção do amido termoplástico é o glicerol. O glicerol, ou glicerina, é um resíduo da indústria do biodiesel e de acordo com a ANP – Agência Nacional de Petróleo - sua produção em 2018 chegou a aproximadamente 440.628 m³, um aumento de 17,65% quando comparado à produção de 2017. Portanto, a utilização desse resíduo no processamento de materiais é extremamente vantajosa (ANP, Anuário Estatístico 2019).

O glicerol é um álcool com 3 carbonos ligados a grupos hidroxilas, é incolor e viscoso. Gao et al. 2021, estudaram filmes à base de amido com diferentes proporções de glicerol e água utilizando o processo de extrusão por sopro para processá-los e investigaram as propriedades físico-químico dos materiais. Os pesquisadores constataram que não houve diferença nas aparências dos produtos à base de amido quando o teor de água variou entre 0 e 15,0%. Entretanto, acima de 20% em massa de água foi verificado o surgimento de bolhas que podem influenciar na aplicação em embalagens. A adição de 15,0% em massa de glicerol e 15,0% de água promoveram o aumento da resistência mecânica, alcançando 5,3 MPa o que

correspondente aproximadamente o dobro quando compara-se o valor alcançado pela amostra com 30,0% de glicerol.

Miranda e Carvalho 2011, estudaram a compatibilização do amido com o polietileno de baixa densidade - PEBD - realizando o processamento em dois estágios. Primeiramente foi modificado o amido, processando o mesmo via extrusão reativa com a adição de ácido cítrico e glicerol e no segundo estágio a formação da blenda com o PEBD. Foi feita a caracterização do material e conclui-se que adição de ácido cítrico permitiu maior compatibilização da blenda e diminuição da viscosidade do amido modificado devido a redução da massa molar. Por fim, foi possível notar por meio do ensaio de absorção de umidade que as blendas apresentaram valor da ordem de 3,0%, valor similar a absorção de umidade das poliamidas.

Também Santos et al. 2015, estabeleceram uma forma de produzir blendas de polietileno à base de amido termoplástico com capacidade de permeabilização. Foi utilizado o TPS aditivado com glicerol e misturado com o polietileno, que posteriormente foi extrudado. Foram comparadas as características qualitativas como homogeneidade, flexibilidade e aparência entre o polietileno modificado com o polietileno comercial e foram consideradas como satisfatórias.

Foi investigado por Mendes et al. 2016, a influência da adição de quitosana na morfologia e nas propriedades mecânicas e térmicas do TPS, para uma aplicação em larga escala industrial de fabricação de embalagens. A quitosana, um dos materiais mais abundantes encontrados na natureza, principalmente no exoesqueleto de crustáceos e insetos, é um polissacarídeo obtido por desacetilação parcial ou total da quitina que possui propriedades físico-químicas particulares, como curto tempo de biodegradabilidade, biocompatibilidade, ausência de toxicidade e alta capacidade de barreira de vapor de água. Foi concluído que é possível produzir uma mistura homogênea e estável termicamente de amido e quitosana. Além disso, a adição de quitosana aumentou o alongamento do material, agindo como um plastificante, e diminuiu a resistência a tração e o módulo de elasticidade (Cruz-Romero et al. 2013; Limchoowong et al. 2016; Tang et al. 2015).

Outra técnica utilizada no processamento do TPS é a reticulação. A reticulação permite alterações nas propriedades mecânicas do material diminuindo a hidrofobicidade e melhorando a compatibilidade com outros polímeros. Nossa et al. 2015, aplicaram de forma inovadora a reação termorreversível de Diels-Alder (DA) para realizar a reticulação do TPS, tendo em vista que a reação DA ocorre em torno de 65°C, abaixo da temperatura de transição vítrea do TPS, e é reversível em aproximadamente 120°C, temperatura que está dentro da faixa processamento do TPS. Foi possível obter amidos termoplásticos termorreversíveis pela adição de grupos

furânios que foram extrudados com bismaleimida e reticulados depois do resfriamento em temperatura ambiente. Também foi possível obter o TPS modificado em solução. Foi constatado que o material desenvolvido obteve propriedades superiores ao TPS, alcançando maior estabilidade térmica e menor hidrofiliabilidade.

Rodríguez-Castellanos et al. 2015, estudou as propriedades mecânicas de uma matriz polimérica utilizando de amido gelatinizado com glicerol e 5% de reforço de celulose, fabricando as amostras via extrusão por sopro. Concluiu-se que a adição de celulose melhorou as propriedades térmicas e mecânicas do material tendo o Módulo de Young aumentado 12% e a tensão na ruptura em 43,0%.

Um estudo mais recente, de Din et al. 2020, utilizou a aplicação das sêmolas na fabricação de um filme biodegradável utilizando semolina do trigo como matriz polimérica com o plastificante glicerol reforçada com nanopartículas de óxido de zinco - ZnO NPs - biogenicamente sintetizadas. O filme biodegradável foi preparado usando a técnica *casting* e posteriormente foi caracterizado utilizando as técnicas de FTIR e UV-VIS. A técnica de *casting* consiste na solubilização do amido com um plastificante e um solvente sob agitação e aquecimento. Também foram analisadas a perda de umidade e performance de sua biodegradabilidade. A mistura incluía 5% de ZnO NPs que foi adicionada em água deionizada e colocada no misturador ultrassônico. Após, foi adicionado a farinha de semolina, glicerol e vinagre. Depois a mistura foi aquecida até 80°C e colocada no dessecador por 18 horas. Concluiu-se que, com a adição de ZnO NPs, foi possível diminuir a perda da umidade em 50,0% e, de acordo com o teste de performance biodegradável, a adição do 5,0% de ZnO NPs foi considerada como altamente biodegradável devido a tendência decrescente de mineralização. Sendo assim, o compósito foi considerado promissor para ser utilizado na aplicação de embalagens.

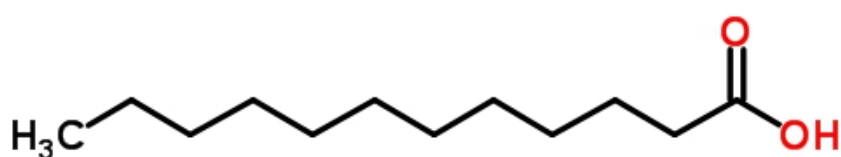
Tarique et al. 2021, estudaram a influência do glicerol como plastificante nas propriedades físicas, térmicas e de absorção de água utilizando como fonte de amido a araruta. As formulações foram processadas também por meio do método de *casting*, com 15%, 30% e 45% em massa de glicerol. Os autores constataram que quanto maior foi a concentração de glicerol, 45%, menor foi a absorção de água quando comparado as outras amostras, uma diferença de cerca de 250% comparando a amostra com 15% em massa de glicerol. Esse fenômeno foi explicado devido ao glicerol ter formando uma ligação de hidrogênio mais forte com o amido proveniente da araruta. Além disso, com o aumento da concentração do glicerol foi verificado a diminuição na tensão da ruptura e o aumento do alongamento, o que é atribuído ao enfraquecimento das ligações intermoleculares entre a amilose e amilopectina da matriz do

amido devido ao aumento das ligações de hidrogênio entre o glicerol e o amido. Na análise de TG, os autores concluíram que a concentração de glicerol aumenta a taxa de degradação do polímero tendo em vista que a o residual de massa em 600°C foi de 8,08% para formulação de com 45,0% em massa de glicerol enquanto para formulação com 15,0% em massa de glicerol foi de 11,03%, o que também foi atribuído pelos autores ao enfraquecimento das ligações intermoleculares entre as moléculas de amido, o que além de diminuir a tensão de ruptura também diminui a resistência térmica.

3.5 ÓLEO DE COCO

O óleo de coco é outro plastificante de origem vegetal utilizado na fabricação de polímeros à base de amido. O óleo de coco apresenta as vantagens de ser hidrofóbico, o que contribui para melhorar a propriedade de permeação de vapor de água, renovável, biodegradável e não tóxico, podendo ser aplicados em indústria alimentícia. Sendo um lipídio, possui sua estrutura química constituída principalmente de ácidos graxos do tipo láurico – Figura 3-10, que são ácidos carboxílicos apenas com um grupo carboxilato apresentando 12 átomos de carbono em sua estrutura. O óleo de coco também apresenta em sua estrutura a presença de outros ácidos graxos saturados como palmítico, esteárico e mirístico (Ployetchara e Gohtani 2020).

Figura 3-10 Estrutura química do ácido láurico.



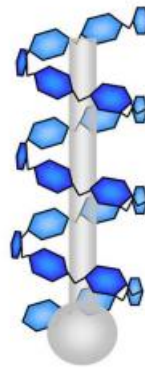
Fonte: Autora.

A incorporação do óleo de coco modifica a estrutura dos polímeros reduzindo a força de atrito entre as cadeias poliméricas, lubrificando o movimento das macromoléculas. Além disso, esse aditivo apresenta-se insolúvel em água e solúvel com a maioria dos solventes não hidroxílicos como éter de petróleo, benzeno e tetracloreto de carbono acima do seu ponto de fusão (Krishna et al. 2010).

A inclusão de um material lipídico em uma matriz de amido forma um complexo de inclusão denominado amido-lipídico, em que a amilose presente na estrutura do amido possui

sua parte interna hidrofóbica que acomoda as moléculas lipofílicas que também são polares e hidrofóbicas, alterando sua forma de duplas hélice para hélice simples sendo estabilizada por ligações de Van der Waals. O grupo carboxila dos ácidos graxos não entram na hélice devido às repulsões eletrostáticas, com isso, a formação do complexo amido-lipídico torna-se hidrofóbica. A amilopectina não forma o complexo amido-lipídico devido as suas cadeias serem curtas, pois são altamente ramificadas. A representação da interação da amilose com os lipídios é retratada na Figura 3-11 (Garcia 2013).

Figura 3-11 Representação esquemática da formação da hélice do tipo simples devido a interação do complexo amido lipídico.



Fonte: Garcia 2013.

Gutiérrez et al. 2014, utilizaram o óleo de coco como plastificante para fabricação dos filmes a base de amido de milho por meio do processo de extrusão com o surfactante de fonte natural *Yucca Schidigera*, que é uma planta que possui seu extrato aquoso contendo compostos fenólicos. Os autores estudaram as propriedades mecânicas, físicas e morfológicas dos filmes produzidos e analisaram a biodegradabilidade. Foi possível concluir que os filmes extrudados com óleo de coco e o *Yucca Schidigera* apresentaram propriedades mecânicas semelhantes aos filmes de amido de milho com glicerol. Acima de 15,0% de adição de óleo de coco acarretou uma redução no limite de resistência a tração, fato este que os pesquisadores atribuíram à exudação do óleo de coco para a superfície do material, o que também influenciou na perda das propriedades reológicas. O uso do *Yucca Schidigera* contribuiu para uma melhor interação entre o amido e óleo do coco, aprimorando as propriedades de limite de resistência à tração e a viscosidade. Além disso, a inclusão do óleo de coco permitiu menor permeação de vapor de água nas amostras.

Fangfang et al. 2019, também investigaram a influência do óleo de coco em uma base de amido nas propriedades mecânicas, morfológicas, óticas, termodinâmicas e antibacterianas. Os filmes foram preparados por meio do método de *casting* sendo adicionado glicerol e água destilada na base do amido. Posteriormente foram adicionados 3,5, 7, 14, 28, 56 e 112 % de óleo de coco em massa na base do amido. Concluiu-se que adição de óleo de coco diminuiu gradualmente a permeabilidade de vapor de água devido a existência de cadeias hidrofóbicas na estrutura do óleo de coco que se correlacionam com amilose, formando as inclusões amido-lipídios. Ademais, a adição de óleo de coco permitiu melhorar a transmissão de luz e obteve-se o melhor resultado de resistência à tração, de 19,9 MPa, para a formulação com 14,0 % de adição de CO. Utilizando a técnica de MEV, foi possível constatar uma superfície mais homogênea conforme aumentou-se a participação de CO na formulação, corroborando para a compatibilidade entre as moléculas do amido e de CO. A análise térmica de DSC apresentou para as formulações contendo CO um pico endotérmico entre 9 e 35°C, que corresponde a absorção do CO no amido. Conforme o teor de CO foi aumentando, observou-se o aumento gradual da faixa de absorção e dos valores de entalpia. Os autores atribuíram que a formação amido-lípido está associada em dois grupos: tipo I - associação menos ordenada que é atribuído com a distribuição aleatória das cadeias helicoidais; e tipo II - associação semicristalina ocorrendo nos intervalos de 42,23 a 200°C. Por fim, a adição de CO inibiu o crescimento de bactérias nos filmes, potencializando esse aditivo para ser aplicado em desenvolvimentos de embalagens para fins alimentícios.

Hong et al. 2009, estudaram óleo de coco como compatibilizante de uma blenda de PCL - Policaprolactona com a proteína isolada da soja com o objetivo de obter um adesivo biodegradável e termofusível. A adição de óleo de coco permitiu maior alongamento na ruptura e a proporção de 20 mL de adição de óleo de coco permitiu o melhor resultado de resistência ao cisalhamento, propriedade essencial para a aplicação de adesivos. Outro ponto concluído pelos autores foi que o óleo de coco não afetou os resultados de biodegradabilidade e atuou como um plastificante e compatibilizante da blenda.

Outro estudo mais recente, de Wahyuningsih, Iriani, e Amalia 2021 investigaram a incorporação do óleo de coco na fabricação de embalagens biodegradáveis de mandioca, por meio do processo de compressão a quente. Objetivo foi incluir biosfílica, utilizado como um material de enchimento a fim de diminuir a participação do amido, diminuindo o custo de produção do material, e o óleo de coco para melhorar as propriedades de permeação de vapor de água e mecânicas. Obteve-se o aumento de 146% de resistência à compressão e 56% na resistência à tração com a adição de CO. Além disso, os autores verificaram o ângulo de contato,

quanto maior foi a adição de óleo de coco, maior foi o ângulo formado na superfície, confirmando que a adição de óleo de coco contribui para a resistência dos materiais na propriedade de permeação de vapor de água.

Portanto, novas linhas de pesquisa vêm surgindo no sentido de tentar se otimizar o processamento do TPS a partir de suas fontes e agentes modificantes. Um produto do milho que ainda não foi investigado na fabricação de filmes poliméricos é o amido pré-gelatinizado, que apresenta grande potencial de inovação, podendo ser incorporado com o óleo de coco a fim de melhorar as propriedades mecânicas e de absorção de água. Conseguir utilizar produtos derivados do milho a um custo mais baixo e em uma forma mais ‘bruta’ seria muito mais atrativo, com maior potencial de mercado e aplicação dentro da realidade atual do país.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Foi utilizado como base o Amido de Milho (KIMINO ®) e amido de milho pré-gelatinizado (Mina Mercantil ®) denominado nesse trabalho como pré-gel, adicionando o glicerol (99,5% Synth) como plastificante e o óleo de coco (SOL COCO ®) para a produção do polímero via extrusão reativa.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Preparação das Amostras

As amostras foram preparadas de acordo com os percentuais em massa retratados na Tabela 4.1. Os componentes foram pesados em uma balança analítica de precisão e depois misturados em um Becker de 500 ml com uso de uma espátula metálica até formarem uma mistura homogênea. Previamente o Amido de Milho (KIMINO ®) e o pré-gel, foram secos em uma estufa a vácuo a 60 °C por 24 horas.

Tabela 4-1 Formulações das Amostras.

Formulação	Amido de Milho (%m/m)	Pré-gel (%m/m)	Glicerol (%m/m)	Óleo de Coco (%m/m)
TPS 70:30	70,0		30,0	
Pré-gel 80:20		80,0	20,0	
Pré-gel 70:30	70,0		30,0	
Pré-gel 80:20 - CO		80,0		20,0
Pré-gel 80:20 – 5%CO		76,3	19,0	4,7
Pré-gel 80:20 – 10%CO		72,7	18,2	9,1

As amostras foram processadas na extrusora monorroscas da Ax Plásticos ® de rosca simples com 16 mm de diâmetro e l/d, razão de comprimento/diâmetro da rosca, 26. A extrusora possui secção de cisalhamento do tipo Maddock, conforme pode ser observado na Figura 4-1, sendo

utilizado uma matriz de 3,0 mm diâmetro. A alimentação da extrusora foi realizada de forma manual e foram utilizadas três zonas de aquecimento

Figura 4-1 (a) Extrusora monorrosca utilizada no processamento das amostras (b) Perfil de rosca com secção de cisalhamento do tipo Maddock.



(a)



(b)

Fonte: (a) Autora; (b) Adaptado Nossa,2014.

Os parâmetros de extrusão para o processamento do TPS, foram retirados de estudos anteriores (Nossa, 2014), para as demais as condições foram estabelecidas após tentativas experimentais até obter filamentos contínuos garantindo a plastificação sem que os filamentos queimassem. Não foi possível, processar amostras com o percentual inferior a 20% de glicerol em massa devido ao material não plastificar. Na Tabela 4-2 é apresentado os parâmetros de extrusão utilizados no processamento das amostras.

Tabela 4-2 Parâmetros extrusão reativa

Formulação	Zona de Aquecimento 1 (°C)	Zona de Aquecimento 2 (°C)	Zona de Aquecimento 3 (°C)	Rotações (rpm)
TPS 70:30	110	120	110	35
Pré-gel 80:20	80	90	105	10
Pré-gel 70:30	80	90	105	20
Pré-gel 80:20 - CO	80	90	105	20
Pré-gel 80:20 – 5%CO	80	90	105	20
Pré-gel 80:20 – 10%CO	80	90	105	20

4.2.2 Ensaio Mecânicos

O ensaio de tração foi realizado conforme a norma ASTM D638-10 para avaliação do Módulo de Young, Alongamento na Ruptura e Limite de Resistência à Tração nas amostras previamente condicionadas em potes herméticos com a solução supersaturada de nitrato de magnésio, com controle de umidade de 53% e temperatura de $20\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$. Sete filamentos foram cortados com 110 mm de comprimento, sendo 50 mm considerado como corpo-de-prova útil para o ensaio de tração, e permaneceram condicionados até que atingissem massa constante.

Foi utilizada a máquina universal de ensaios, modelo DL30000, da marca Emic no Laboratório de Ensaio do Instituto Federal de São Paulo – Campus de Itapetininga. Para o ensaio de tração após o processo de condicionamento foi utilizado a célula de carga de 500 kgf e velocidade de 5 mm/min. Para fixação dos filamentos foi utilizado um adaptador em formato de presilha com fechamento por mola, como pode ser observado na Figura 4-2.

Figura 4-2 Máquina Universal de Ensaio com adaptador acoplado e amostra a ser ensaiada.



Fonte: Autora.

4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho

As análises da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier foram utilizadas para caracterização estrutural e identificação dos grupamentos químicos. O equipamento utilizado foi da Perkin Elmer Spectrum 100, usando a ferramenta de refletância total atenuada (ATR), sendo efetuadas 36 varreduras para cada formulação na faixa 4000 a 600 cm^{-1} . O ensaio foi realizado no Laboratório de Biomateriais da Pontifícia Católica de São Paulo.

4.2.4 Análises Térmicas

Para análise térmica foi utilizada a técnica de Termogravimetria – TG, para analisar a estabilidade térmica do polímero e a variação da sua temperatura de degradação em função dos agentes modificantes. O equipamento utilizado para o ensaio foi da TA Instruments modelo TG 55, com razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ iniciando em temperatura ambiente até 600 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera inerte de nitrogênio. A análise de DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória – foi utilizada para análise principalmente da temperatura de transição vítrea T_g e T_m temperatura de

fusão dos filmes. Foi utilizado o equipamento da TA Instruments, modelo DSC 550 com fluxo de gás de nitrogênio com vazão de 50 mL/min. As amostras foram aquecidas inicialmente partindo de temperatura ambiente até 200 °C com uma razão de aquecimento 10°C/min, depois foi realizado um isoterma durante 10 minutos de 200 °C, posteriormente foi feito o resfriamento com rampa de 20 °C/min até -60 °C por fim, foi realizado um segundo aquecimento -60 °C a 200 °C com rampa de 10 °C/min. Ambos os ensaios foram realizados no Laboratório de Biomateriais da Pontifícia Católica de São Paulo.

4.2.5 Análise da absorção de umidade

Para a análise da absorção de umidade as amostras foram acondicionadas em estufa a vácuo durante 24 horas a 65 °C. Foram preparadas soluções saturadas dos sais Cloreto de Magnésio $MgCl_2$, Nitrato de Magnésio $Mg(NO_3)_2$ e Cloreto de Sódio $NaCl$ possuindo na temperatura de 20 °C a umidade relativa de 33, 53 e 75%, respectivamente. Foram utilizados três potes herméticos, um para cada sal, e inseridas em triplicatas as formulações que foram pesadas em intervalos regulares até atingir a massa constante. O cálculo de absorção de umidade foi realizado conforme a equação 3, de acordo com a norma ASTM E 104 bem como o método de ensaio descrito.

$$AA (\%) = \frac{M_t - M_0}{M_0} * 100 \quad (3)$$

M_t se refere a massa das amostras no tempo e M_0 se refere a massa inicial das amostras após passarem pelo processo de secagem.

4.2.6 Biodegradação

O ensaio de biodegradação foi realizado baseado na norma ASTM G160 que consiste na preparação do solo com misturas de material orgânico, solo fértil e areia mantendo o pH e a umidade controlada. O material utilizado como material orgânico foi o esterco de cavalo seco. O solo foi preparado com medidas iguais de esterco, areia e terra comum, sendo adicionado 30,0 % de água destilada na massa total da mistura. O solo foi armazenado em temperatura ambiente durante um período de 90 dias sendo submetido ao controle de umidade para manter as proporções de água e mistura seca. As amostras foram acondicionadas em estufa a vácuo durante 24 horas a 65 °C e foi triturado uma grama de cada formulação para cada

compartimento utilizado no ensaio sendo empregado 9 gramas por formulação, totalizando 54 compartimentos.

Posteriormente as amostras foram conformadas em uma prensa hidráulica de 10 toneladas, a 180 °C durante 12 minutos com aplicação de 1 tonelada de força. Cada amostra, com aproximadamente 25 mm de diâmetro, foi enterrada entre duas camadas de solo, com cada camada pesando 30 gramas. Os testes foram realizados em triplicada para cada formulação e para cada tempo de exposição, sendo estes para o teste realizado de 7, 14 e 32 dias. Foi utilizada uma câmara com controle de umidade e temperatura durante todo o período de ensaio, com temperatura de 35 °C e umidade do ar de 95 %. Após retiradas da câmara as amostras foram desenterradas, limpas e secadas novamente em uma estufa a vácuo durante 24 horas a 65 °C antes de serem pesadas. O cálculo de variação percentual de massa em função do tempo de exposição foi feito conforme a Equação 4.

$$\text{Variação de massa (\%)} = \frac{M_{t0} - M_{ts}}{M_{t0}} * 100 \quad (4)$$

Em que M_{t0} se refere a massa das amostras no tempo de 0 dias de exposição e M_{ts} se refere a massa final após o período de exposição. A Figura 4-3 apresenta as amostras acomodadas na câmara para 0 dias de exposição.

Figura 4-3 Amostras Acondicionadas na câmara para 0 dias de exposição.



Fonte: Autora.

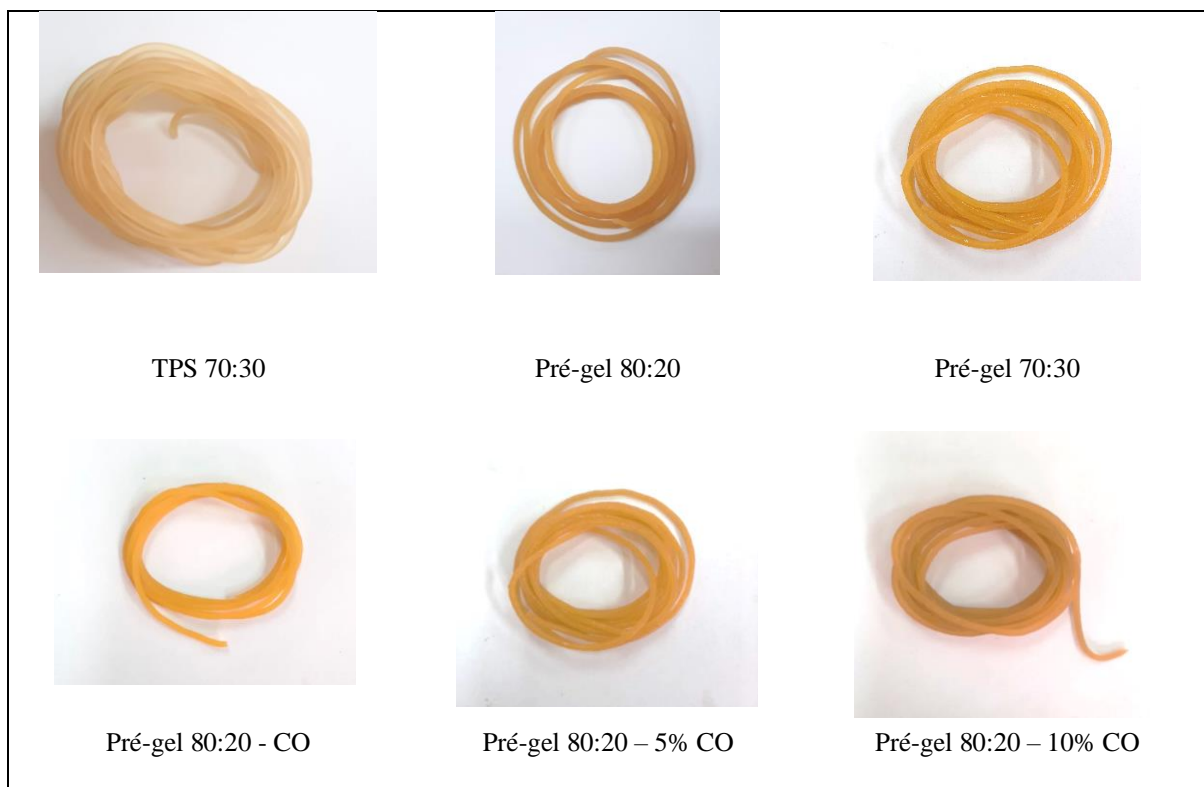
Ao final do teste foi averiguado o pH do solo sendo que para cada formulação, foi preparado uma triplicata com proporção de 20:1, sendo 20 gramas de água para 10 gramas de solo e posteriormente foi utilizando um pHmetro de bancada para verificação do pH.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – CARACTERIZAÇÃO

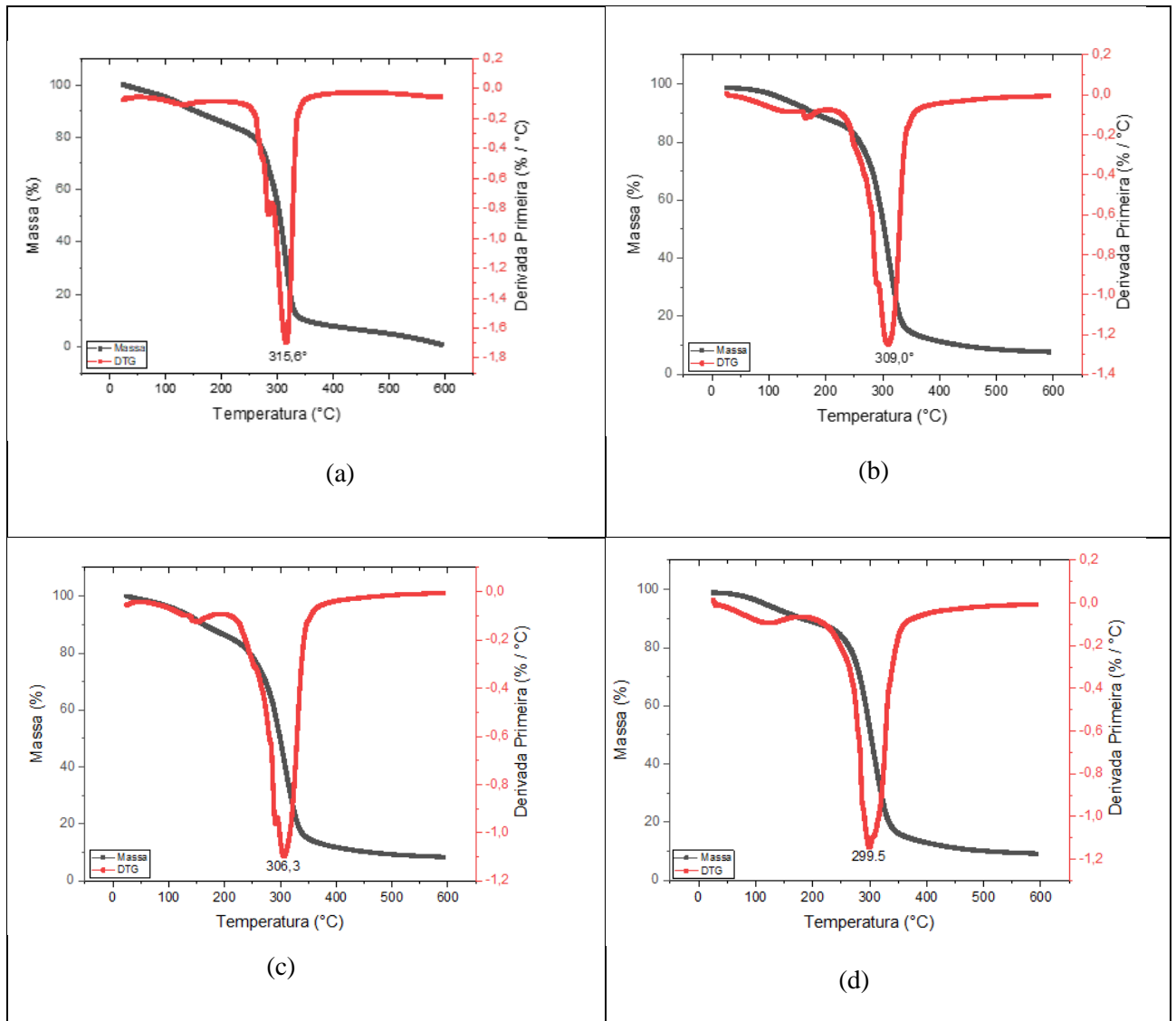
Na Figura 5-1 são apresentadas as imagens das amostras processadas. Foi possível obter filamentos homogêneos, secos, lisos, translúcidos e flexíveis. Observa-se uma leve diferença na coloração das amostras conforme foi aumentado o percentual de participação de óleo de coco devido a degradação dos ácidos graxos presente na estrutura desse componente. Os diâmetros foram medidos em três partes de cada filamento utilizando um paquímetro analógico da marca Mitutoyo e variaram entre 2,8 mm a 3,2 mm. Os filamentos que possuíam em sua formulação a presença de óleo de coco, foram os que obtiveram o maior diâmetro entre 3,0 e 3,2, esse fenômeno pode ser explicado devido a cadeias de amilose ancorar a molécula de lipídio promovendo uma maior rigidez ao filamento (Milfont, 2021). As proporções de pré-gel 70:30 e pré-gel 80:20 com 10% de óleo de coco obtiveram um certo grau de elasticidade, sendo observado que para menor quantidade de plastificante os filamentos ficaram mais secos.

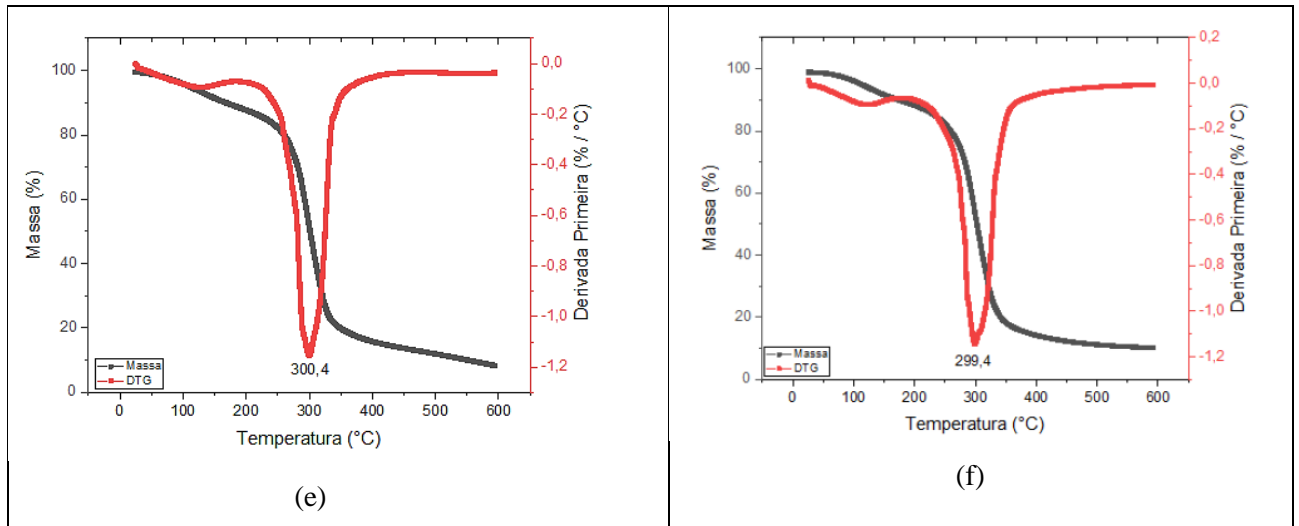
Figura 5-1 Imagens das amostras de TPS e Pré-gel produzidas por extrusão reativa.



A análise por Termogravimetria (TG), foi empregada a fim de verificar a degradação e estabilidade térmica dos filmes extrudados. A Figura 5-2, apresenta as curvas de TG do TPS, do pré-gel com a adição de glicerol e do pré-gel com adição de óleo de coco, oriundos da análise de TG e sua derivada primeira DTG.

Figura 5-2 Curvas de TG e Termogravimétrica derivada (DTG) (a) TPS 70:30 (b) Pré-gel 80:20 (c) Pré-gel 70:30 (d) Pré-gel 80:20- CO (e) Pré-gel 80:20 – 5% CO (f) Pré-gel 80:20 – 10%





Observando as curvas de TG da Figura 5-2 é possível verificar três etapas de degradação. A primeira queda ocorre entre 35 °C a 40 °C o que é atribuído à perda da ligação fraca das moléculas de água e a compostos de baixa massa molecular. Uma segunda queda no percentual de massa em torno de 96 °C a 226 °C, o que é atribuído à perda de compostos de glicerol e evaporação da água e por fim uma terceira queda ocorre em torno de 300 a 330 °C, que corresponde a degradação dos filmes poliméricos, caracterizado pela remoção de grupos funcionais de hidrogênio e deterioração das cadeias de carbono de amido (Fangfang et al. 2019 e Tarique et al. 2021). É possível concluir que o TPS, apresenta uma maior estabilidade térmica quando comparado as outras amostras tendo seu T_{onset} , início da degradação, de 278,9 °C e T_{offset} , final da degradação, de 336 °C gerando 0,7% de resíduo.

Adição do plastificante glicerol aumentou a taxa de degradação térmica tendo em vista que o pré-gel 80:20 apresentou em 309 °C o percentual de perda de massa de 57,5% e o pré-gel 70:30 em 306 °C obteve o percentual de perda de massa de 57,2%, ou seja, adição de glicerol diminuiu a resistência térmica do filme devido a interação do glicerol com o amido que diminuiu as ligações intermoleculares da cadeia do amido (Tarique et al. 2021).

As amostras que tiveram a presença de óleo de coco em suas formulações apresentaram suas temperaturas de degradação em torno do 300 °C, o que corrobora com estudos anteriores (Sajeeb et al. 2019). Conforme aumentou-se o percentual de óleo de coco na formulação das amostras mais evidente é a degradação térmica do material. Esse fenômeno pode ser explicado devido a degradação dos ácidos graxos presente na estrutura do óleo de coco, dentre eles o que apresenta maior participação é o ácido láurico que possui uma cadeia constituída com 12 átomos de carbonos, o que é uma cadeia não tão longa quando comparado

a outros ácidos graxos, como por exemplo o ácido erúxico. Em suma, a estabilidade térmica está relacionada com o comprimento da cadeia de gordura e a presença de insaturação.

As temperaturas de degradação das amostras oriundas da análise de TG são resumidas na Tabela 5-1.

Tabela 5-1 Temperaturas obtidas pela análise TG

Formulação	T_{onset} (°C)	T_d (°C)	T_{offset} (°C)
TPS 70:30	278,9	315,6	336,0
Pré-gel 80:20	253,3	309,0	343,3
Pré-gel 70:30	262,6	306,3	343,5
Pré-gel 80:20 - CO	265,0	299,5	342,96
Pré-gel 80:20 – 5%CO	266,6	300,4	344,1
Pré-gel 80:20 – 10%CO	265,3	299,4	345,3

As amostras também foram analisadas por meio do ensaio de Calorimetria Diferencial Exploratória - DSC. Nas Figura 5-3 a 5-5 são apresentadas as curvas correspondentes ao primeiro aquecimento partindo da temperatura ambiente até 200 °C, o segundo aquecimento de -60 °C a 200 °C e a curva de resfriamento de 200 °C a -60 °C.

Figura 5-3 Curvas de DSC primeiro aquecimento da temperatura ambiente até 200°C

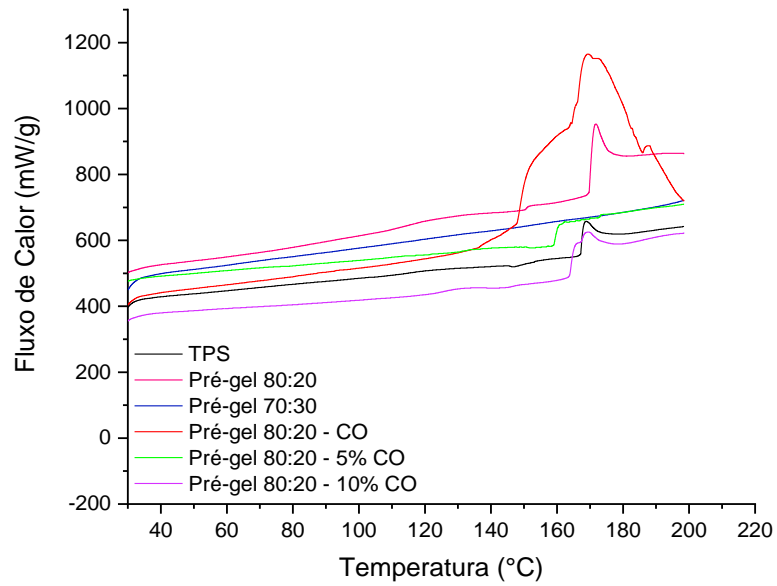


Figura 5-4 Curvas de DSC segundo aquecimento de -60°C a 200°C com taxa de 20°C/min.

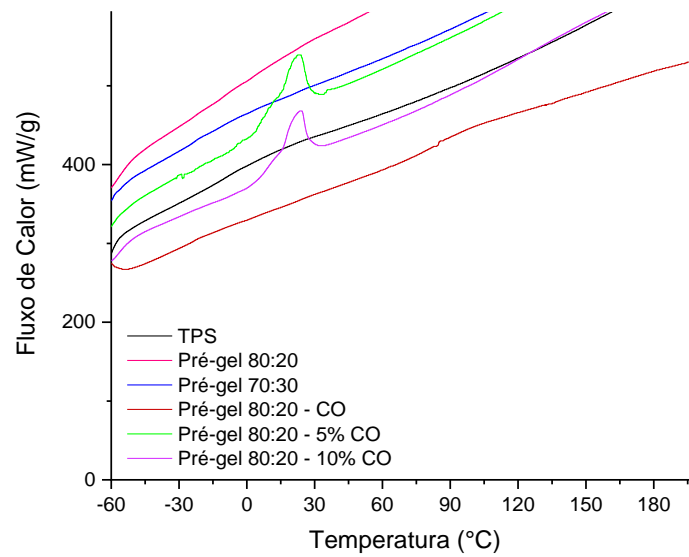
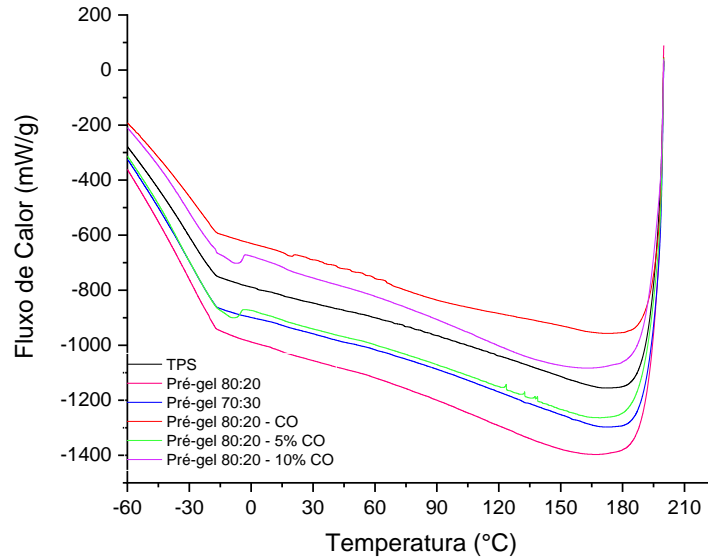


Figura 5-5 Curvas de DSC a curva de resfriamento de 200 °C a -60 °C com taxa de 10°C/min.



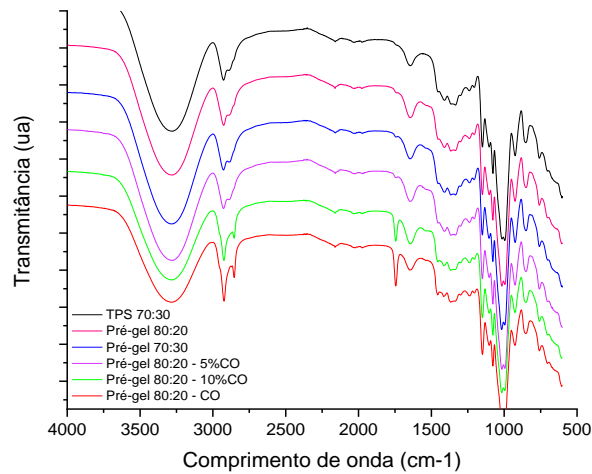
É possível notar na curva referente ao primeiro aquecimento que quanto maior foi a concentração de óleo de coco nas amostras maior foi a área do pico de absorção endotérmica que correspondente a transição de fusão do complexo de inclusão amido-lipídico formando entre a amilose e o ácido graxo presente no óleo de coco corroborando com estudos anteriores (Fangfang et al. 2019; Wang et al.2019).

Observando curvas de DSC referente ao segundo aquecimento é possível verificar um pico endotérmico para amostras com 5% e 10 % de adição de óleo de coco em 22,6 °C com ΔH_m de 2,3 ° J/g e 23,3° C com ΔH_m 3,2 J/g, respectivamente referente a absorção do óleo nas amostras, quanto maior foi adição de óleo de coco maior foi a entalpia de fusão necessária. Segundo Fangfang et al. 2019, existem dois tipos de picos endotérmicos de fusão do complexo amilose-lipídeo, sendo do tipo I com temperatura de fusão abaixo de 90 °C que é relacionando a estruturas com distribuição aleatória das cadeias helicoidais do amido e o tipo II com o ponto de fusão acima de 115 °C que está associado a formação semicristalina. Pode-se associar esses picos endotérmicos de fusão com a formação de cadeias aleatórias do tipo I no complexo amido lipídico e a fusão de ácido graxos não complexados. Não foi possível evidenciar na curva do segundo aquecimento a transição correspondente a T_g e nem no resfriamento, em torno de 50 °C a 80 °C, conforme estudos anteriores, devido aos materiais terem sido previamente gelatinizados.

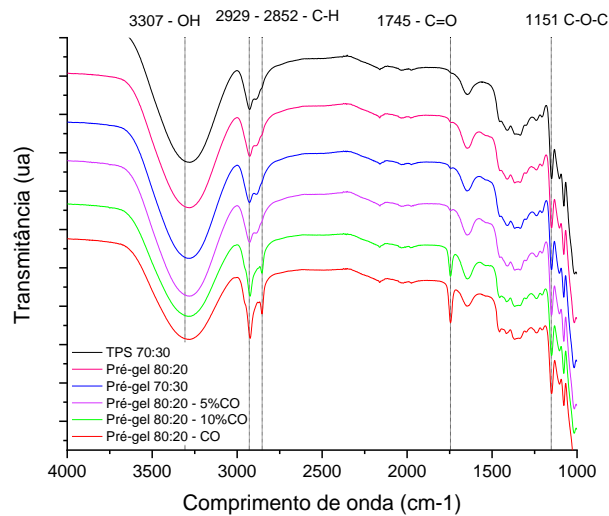
Na curva de resfriamento, Figura 5-5 é possível verificar a temperatura de cristalização para amostras com adição de 5% e 10% de CO em $-9,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ com $\Delta H_c -1,5\text{ J/g}$. e $-6,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ com $\Delta H_c -1,0\text{ J/g}$. Pode-se observar que o pico não é acentuado o que indica que o processo de cristalização ocorreu de forma gradual.

A Figura 5-6, mostra os espectros de infravermelho do TPS e das amostras de pré-gel com a adição de óleo de coco.

Figura 5-6 Espectros de Infravermelho (a) e (b) espectros de infravermelho das amostras de TPS, pré-gel com glicerol e pré-gel com óleo de coco.



(a)



(b)

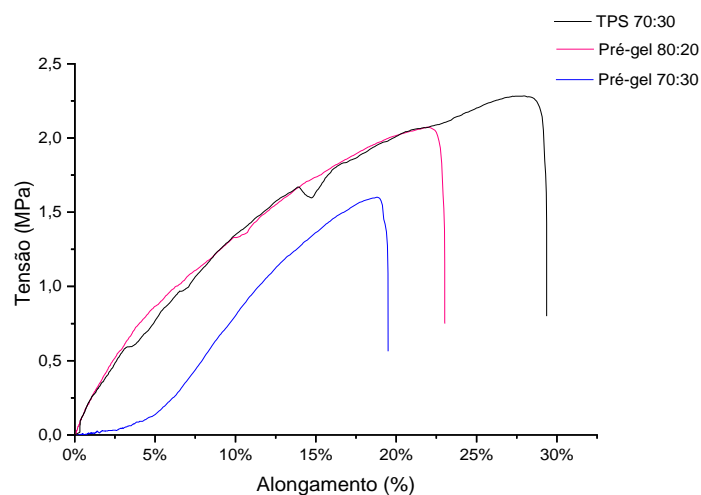
Observando o espectro de FTIR, é possível verificar as bandas típicas de TPS sendo o estiramento do grupo hidroxila e do glicerol evidenciado em 3000 a 3600 cm^{-1} e o pico em torno 3307 cm^{-1} e deformações das ligações C-H em 2929-2852 cm^{-1} . É possível notar em 1700-1603 cm^{-1} um pico significativo que atribuído absorção de água nas bandas amorfas do amido (Kizil et al.,2002). Às ligações glicosídicas α -1,4 C-O-C presentes no amido em 1151 e 926 cm^{-1} , ao anel glicopirranose em 1077 e 858 cm^{-1} e ao estiramento da ligação C-OH em 1017 cm^{-1} (Fangfang et al. 2019).

Tendo em vista, que o óleo de coco é constituído por ligações lipídicas verifica-se que sua adição no amido promoveu o estiramento do grupo carbonila C=O, evidenciado em 1745 cm^{-1} e o aumento da intensidade da banda relativa ao grupo hidroxila OH (Rohman et al., 2010; Man, Rohman, 2013).

5.2 – ENSAIOS MECÂNICOS

Inicialmente foram processadas as amostras por meio do processo de extrusão reativa sem a adição de óleo de coco, a fim de verificar qual percentual do plastificante glicerol atingia propriedades mecânicas mais próximas do TPS 70:30. O gráfico Tensão (MPa) x Alongamento (%) comparando as amostras TPS, pré-gel 80:20 e pré-gel 70:30 é retratado na Figura 5-7.

Figura 5-7 Gráfico Tensão x Alongamento – Amostras de TPS, Pré-gel 80:20 e 70:30.

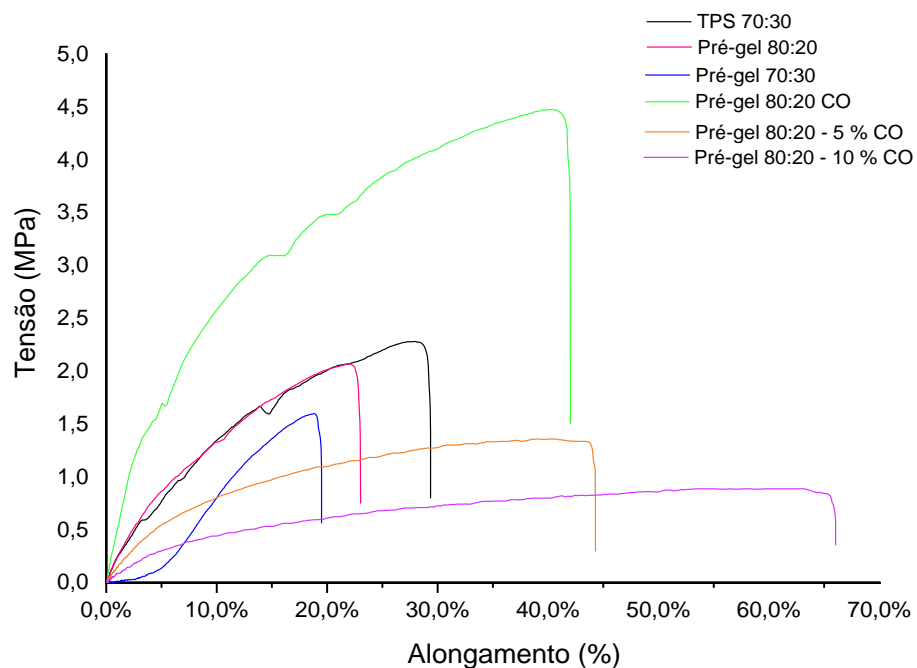


Pode-se observar que adição do plastificante glicerol na base de pré-gel diminui o limite de resistência a tração. O plastificante atua para aumentar a mobilidade das cadeias

moleculares conferindo maior elasticidade ao material, entretanto, diminui a forças coesivas o que contribui para a queda do limite de resistência a tração, conforme pode ser verificado na Figura 5-7. Esperar-se-ia o aumento do alongamento para a formulação com 30% de glicerol, entretanto houve uma redução. Esse comportamento pode ser explicado devido a ocorrência de uma plastificação mais intensa o que diminui a coesão do material em decorrência das forças intermoleculares estarem mais fracas contribuindo para que o material alongue menos (Corradini et al., 2006; Teixeira, 2007).

Como a amostra de pré-gel com 20% de glicerol apresentou resultados mais próximos ao TPS 70:30 nas propriedades mecânicas, foi utilizado essa base para verificar a influência do óleo de coco no material. Foram adicionados primeiramente 5% e 10% em massa na base do pré-gel 80:20 e posteriormente foi investigado o pré-gel com 20% de óleo de coco sem glicerol. Os resultados são retratados no gráfico Tensão (MPa) x Alongamento (%) na Figura 5-8.

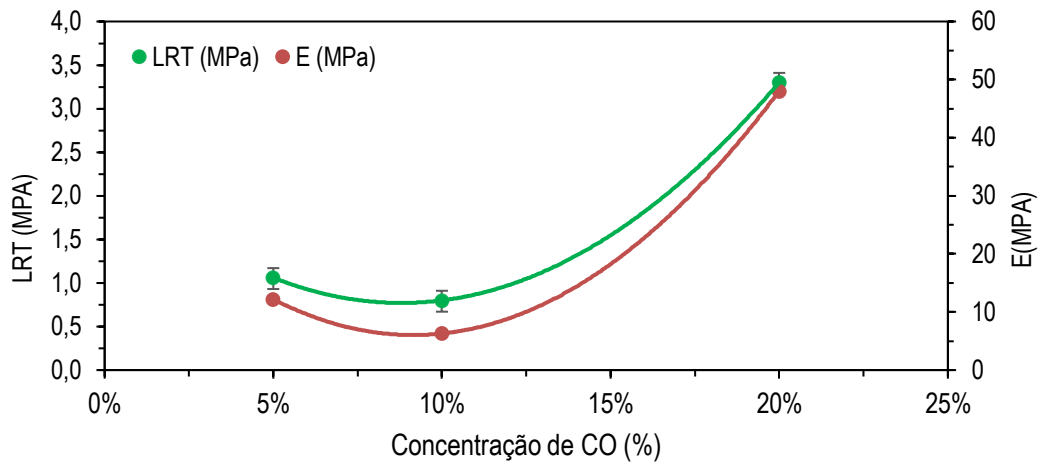
Figura 5-8 Gráfico Tensão (MPa) x Alongamento – TPS, Pré-gel 80:20, Pré-gel 70:30, Pré-gel 80:20 CO, Pré-gel 80:20 - 5 % CO e Pré-gel 80:20 - 10% CO.



Comparando as amostras com 5% e 10% de óleo de coco em sua formulação, observa-se o aumento de cerca de 22,7% no alongamento na ruptura e uma redução de 0,26MPa no limite de resistência a tração. Isso ocorre devido a uma maior mobilidade das cadeias poliméricas que promove o aumento da área de interação entre as moléculas lipídicas e as moléculas do amido reduzindo a coesão e sua resistência mecânica.

Amostra com 20% de óleo de coco em sua composição sem o glicerol, foi a que obteve as melhores propriedades mecânicas cerca de 3,3 MPa de limite de resistência a tração e 39,5% de percentual de alongamento na ruptura. De acordo com Wang et al.2019, o amido com uma concentração adequada óleo de coco pode formar uma estrutura compactada de uma única hélice amido-lipídio o que gerar o aumento do LRT. A Figura 5-9 mostra a influência do percentual do óleo de coco no módulo de Young – E e no limite de resistência a tração, LRT.

Figura 5-9 Gráfico concentração do óleo de coco – LRT X E



Observa-se que com o aumento da concentração de óleo de coco há o aumento o Módulo de Young e no LRT. Esse fenômeno pode ser explicado devido a presença de moléculas de ácidos graxos no óleo de coco que aumentam o volume livre na estrutura polimérica do amido o que resulta em um maior número de interações e contribuem para o aumento do Módulo de Young. A Tabela 5-2 resume todas as propriedades mecânicas obtidas por meio do ensaio de tração para as amostras processadas com seus respectivos erros, sendo utilizadas 10 amostras por formulação para obtenção dos resultados.

Tabela 5-2 Propriedades mecânicas

Formulação	LRT (MPa)	A (%)	E (MPa)
TPS 70:30	2,4 ± 0,1	29,9 ± 2,7	23,4 ± 0,5
Pré-gel 80:20	2,3 ± 0,2	22,8 ± 2,8	20,9 ± 0,7
Pré-gel 70:30	1,5 ± 0,1	23,1 ± 0,8	14,6 ± 0,4
Pré-gel 80:20 - CO	3,3 ± 0,3	39,5 ± 5,4	48,0 ± 0,1
Pré-gel 80:20 - 5%CO	1,1 ± 0,1	44,8 ± 6,8	12,2 ± 0,4
Pré-gel 80:20 - 10%CO	0,8 ± 0,1	67,1 ± 5,7	6,3 ± 0,4

5.4 – ABSORÇÃO DE UMIDADE

As curvas de absorção de umidade em função do tempo são retratadas nas Figuras 5-10 a 5-12. Pode-se verificar que para todos os sais utilizados, Cloreto de Magnésio $MgCl_2$, Nitrato de Magnésio $Mg(NO_3)_2$ e Cloreto de Sódio $NaCl$ possuindo na temperatura de 20 °C a umidade relativa de 33, 53 e 75% respectivamente, houve o equilíbrio em torno de 5000 minutos, em torno do 4º dia do ensaio.

Figura 5-10 Absorção de umidade (%) em função do tempo (min) com umidade relativa de 33%.

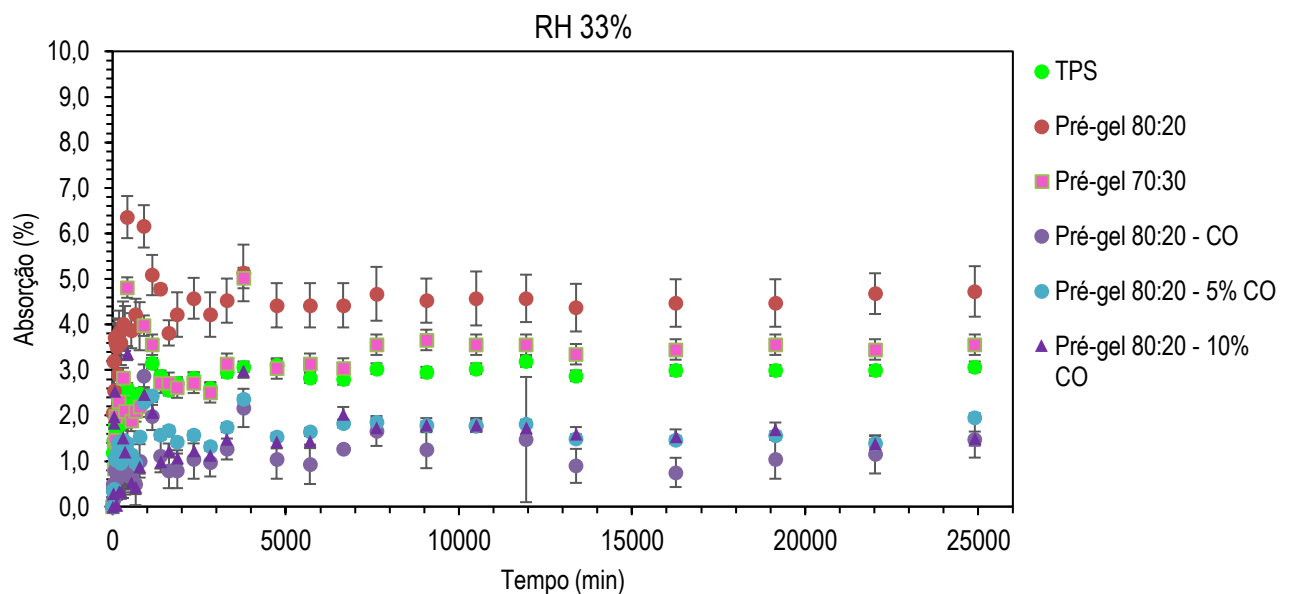


Figura 5-11 Absorção de umidade (%) em função do tempo (min) com umidade relativa de 53%.

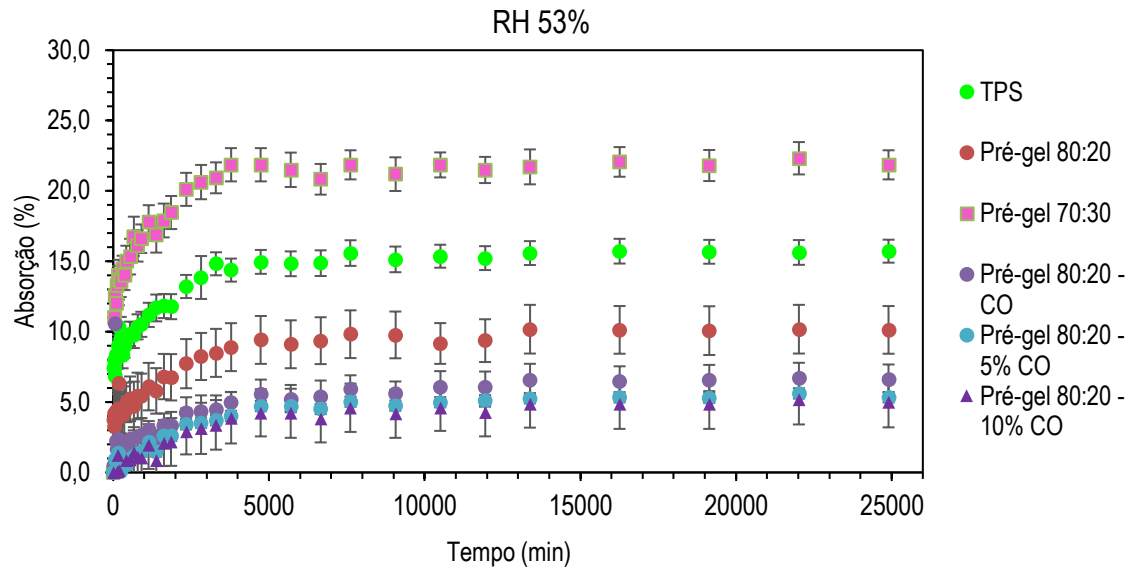
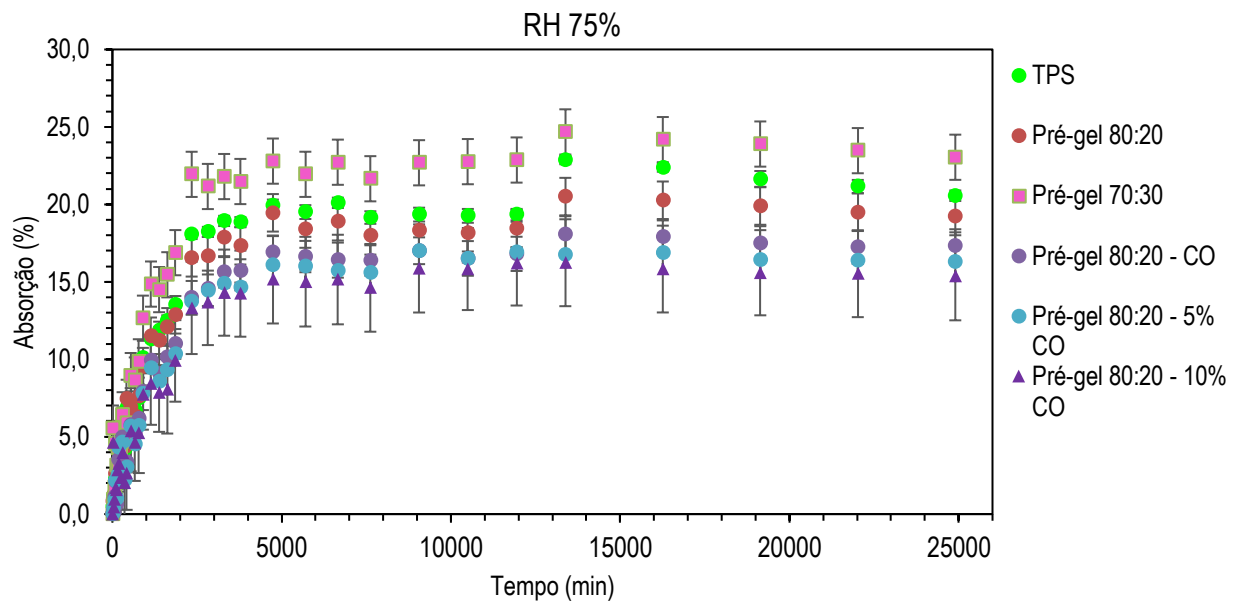


Figura 5-12 Absorção de umidade (%) em função do tempo (min) com umidade relativa de 75%.



A Tabela 5-3 apresenta a porcentagem de absorção de água para as amostras processadas por meio do processo de extrusão reativa com os percentuais de glicerol e óleo de coco para as umidades 33%, 53 % e 75%.

Tabela 5-3 Porcentagens de absorção de água.

Formulação	Concentração (%)		Absorção de água (%)		
	Glicerol	CO	RH 33%	RH 53%	RH 75%
TPS 70:30	30,0		3,1 ± 0,1	15,7 ± 0,8	20,5 ± 0,3
Pré-gel 80:20	20,0		4,7 ± 0,5	10,1 ± 1,7	19,1 ± 0,5
Pré-gel 70:30	30,0		3,5 ± 0,4	21,8 ± 1,0	23,0 ± 2,3
Pré-gel 80:20 - CO		20,0	1,5 ± 0,4	6,6 ± 0,9	17,1 ± 1,1
Pré-gel 80:20 - 5%CO	20,0	5,0	1,9 ± 0,3	5,3 ± 1,8	16,3 ± 0,1
Pré-gel 80:20 - 10%CO	20,0	10,0	1,5 ± 0,1	5,0 ± 1,8	15,3 ± 2,8

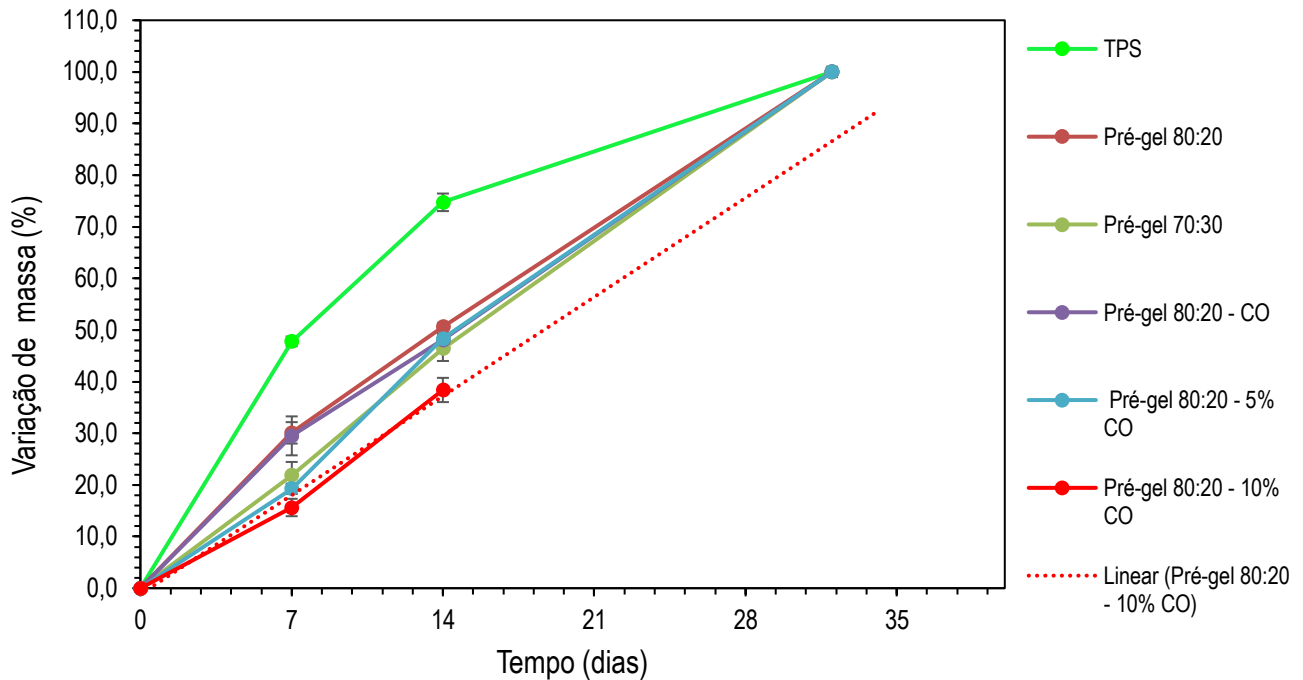
Em todos os testes realizados é possível observar que as amostras que obtiveram maior absorção de água foram o TPS, Pré-gel 80:20 e Pré-gel 70:30. O amido e glicerol apresentam característica hidrofílica, tendo em vista que seus grupos de hidroxilas formam ligações do tipo hidrogênio com a água. A Adição de óleo de coco promoveu redução gradual na absorção de água, sendo possível alcançar quando comparado o Pré-gel 80:20 - CO e o TPS, para uma umidade relativa de 75% uma redução de 16,4% na absorção de água. Esse fenômeno ocorreu devido a característica hidrofóbica do óleo de coco que reduz a possibilidade de ocorrência de ligações de hidrogênio entre o amido e água.

A interação do óleo de coco com a matriz de amido forma complexos de amilose-lipídicos que aumentam a cristalinidade do material dificultando a difusão da água para o interior da molécula (Wang et al.2019).

5.5 – BIODEGRADAÇÃO

A Figura 5-13 apresenta a variação no percentual de massa em função do tempo de biodegradação, para os tempos de exposição de 7, 14 e 32 dias.

Figura 5-13 Variação de massa (%) em função do tempo (dia).



Conforme já exposto anteriormente, a biodegradação ocorre por meio da ação de microorganismos que atacam a estrutura do material o fazendo perder sua integridade estrutural ocorrendo sua ruptura o que, contribui para o aumento de microorganismos, acelerando a velocidade de degradação e elevando a variação de massa (ASTM D833: Methods of Identification and Quantitative Analysis of Synthetic Elastomers). Em todas as amostras estudadas a variação de massa aumentou com o tempo e é possível observar que o TPS 70:30 apresentou maior variação de massa, cerca de 74,7%, no 14º dia de exposição quando comparado as outras amostras. Esse fato ocorreu, devido à baixa cristalinidade e a alta higroscopicidade do amido termoplástico, o tornando mais suscetível a absorção de água e ação de microorganismos influenciando a degradação do material devido à quebra de sua estrutura (Preechawong et al 2004). Tendo em vista, que óleo de coco é biodegradável assim como o glicerol, verifica-se que a amostra Pré-gel 80:20 – CO, apresentou resultados de variação mássica similares a amostra Pré-gel 80:20, ou seja, para ambos os plastificantes utilizados na

preparação das amostras apresentaram velocidades de biodegradação próximas (Ployetchara e Gohtani 2020).

Todas as amostras se degradam ao final do último tempo de exposição, de 32 dias, com exceção da formulação Pré-gel 80:20 – 10% CO, que estava bastante quebradiça e dissolvida no meio do solo, não sendo possível identificá-la. Dessa forma, foi traçado a linha de tendência considerando 14 dias de exposição, para averiguar o tempo de completa degradação como pode ser visto na Tabela 5-4.

O fato da formulação Pré-gel 80:20 – 10% CO ter tido um tempo superior de degradação quando comparado a outras amostras pode ser explicado devido a maior participação de plastificante, conseqüentemente a menor de amido, e a interação do óleo de coco com glicerol. Segundo Milfont, 2021 a introdução do óleo de coco na base do amido, gera uma cristalinidade induzida do tipo V_h que reduz a difusão de água e dificulta a ação de microorganismos retardando a velocidade da biodegradação.

Tabela 5-4 Tempo de exposição para biodegradação completa.

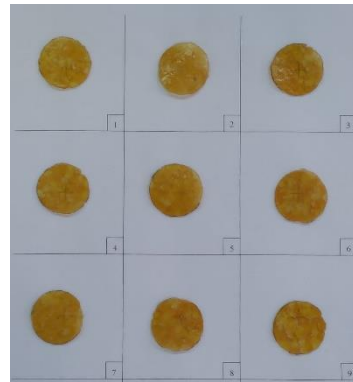
Formulação	Equação	Tempo para biodegradação completa (dias)
TPS 70:30	$y = 5,33x + 3,48$	18
Pré-gel 80:20	$y = 3,31x - 0,45$	30
Pré-gel 70:30	$y = 3,31x - 0,45$	31
Pré-gel 80:20 - CO	$y = 3,44x + 1,82$	29
Pré-gel 80:20 – 5%CO	$y = 3,45x - 1,63$	30
Pré-gel 80:20 – 10%CO	$y = 2,74x - 1,18$	37

A Figura 5-14 apresenta o aspecto visual das amostras antes de entrarem em contato com solo.

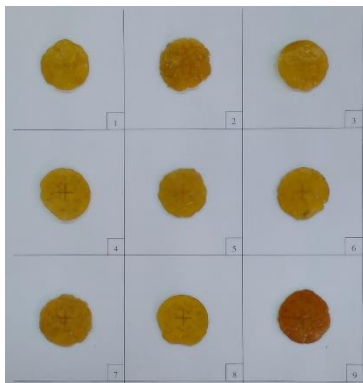
Figura 5-14 (a) TPS 70:30 (b) Pré-gel 80:20 (c) Pré-gel 70:30 (d) Pré-gel 80:20- CO (e) Pré-gel 80:20 – 5% CO (f) Pré-gel 80:20 – 10%



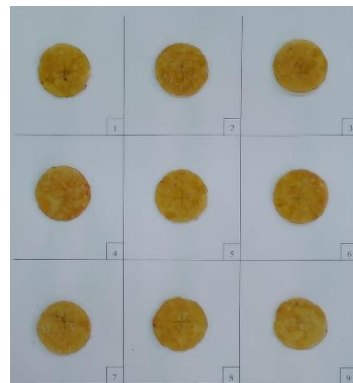
(a)



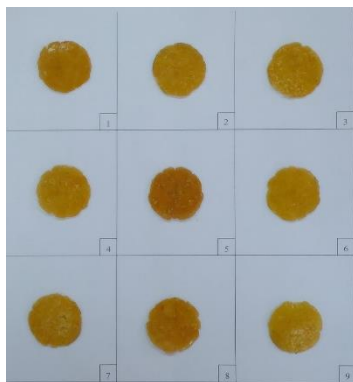
(b)



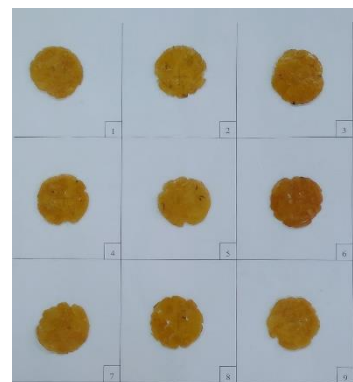
(c)



(d)



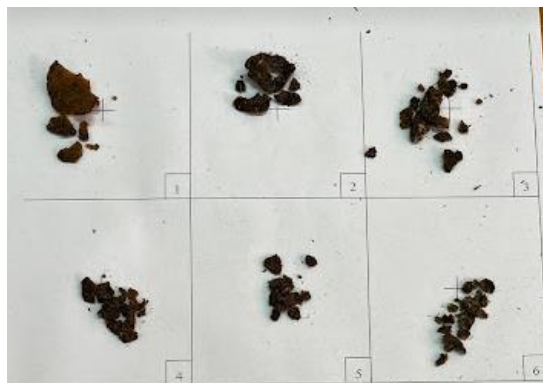
(e)



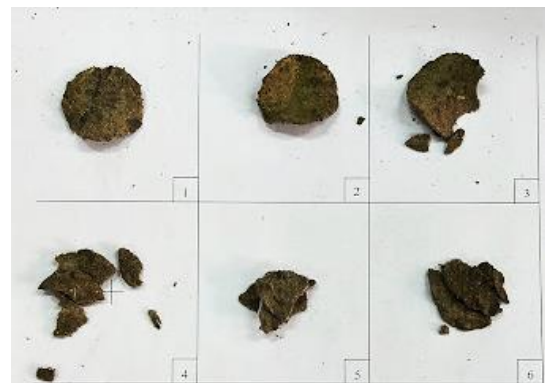
(f)

A Figura 5-15 apresenta o aspecto visual das amostras após 7 e 14 dias exposição, sendo as amostras nos quadrantes de 1 a 3, referente a 7 dias de exposição e as amostras de 4 a 6, referente a 14 dias de exposição.

Figura 5-15 (a) TPS 70:30 (b) Pré-gel 80:20 (c) Pré-gel 70:30 (d) Pré-gel 80:20- CO (e) Pré-gel 80:20 – 5% CO (f) Pré-gel 80:20 – 10%



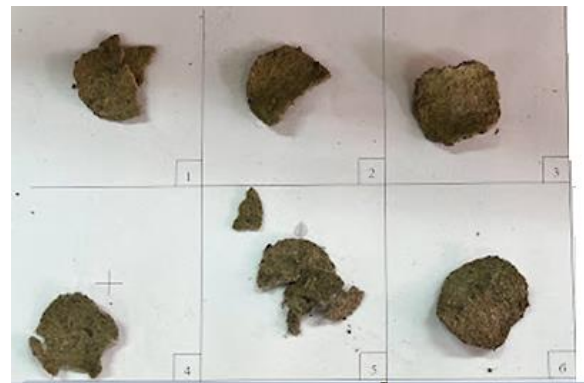
(a)



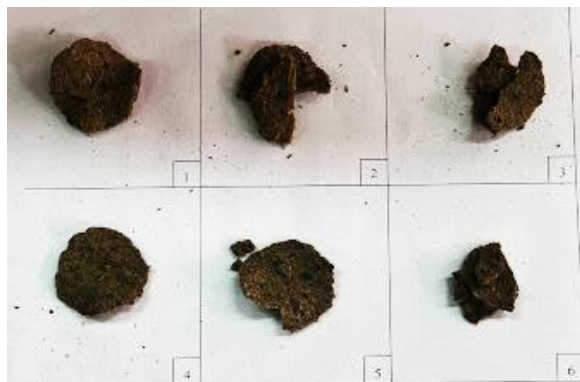
(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

Segundo Nunes et al 2016, a degradação do amido ocorre em três estágios, sendo o primeiro o ataque de microrganismos na cadeia amorfa do amido, causando uma erosão superficial e iniciando o processo de perda de massa como pode ser observado na Figura 5-12. Na segunda etapa, ocorre uma degradação mais intensa devido a atividade microbiana mais profunda e a

terceira etapa é caracterizada por uma diminuição da atividade microbiana devido a redução da massa do amido, como pode ser observado na Figura 5-15.

Além disso, observa-se que em todas as amostras já apresentaram erosão superficial na primeira semana de exposição. Para 14 dias de exposição, as amostras já estavam se desintegrando, apresentando fissuras em sua superfície.

A Tabela 5-5 apresenta os valores médios de 3 amostras do solo para cada formulação do pH, obtidos ao final do teste.

Tabela 5-5 Valores médios de pH

Formulação	pH
TPS 70:30	7,7
Pré-gel 80:20	7,6
Pré-gel 70:30	7,6
Pré-gel 80:20 - CO	7,7
Pré-gel 80:20 – 5%CO	7,6
Pré-gel 80:20 – 10%CO	7,6

Observa-se que os valores obtidos do pH dos solos foram superiores a 6,5, o que perante a norma corrobora com a validade dos teste haja vista que é necessário obter um valor superior ou igual de 6,5 de pH.

6. CONCLUSÕES

A substituição do glicerol pelo óleo de coco na base de amido pré-gelatinizado promoveu a obtenção de um material com melhores características mecânicas comparado ao TPS, tendo sido alcançado para a formulação com adição de 20% em massa de óleo de coco um aumento de cerca de 37,5% no limite de resistência a tração e 32,1% no alongamento na ruptura, além de uma menor absorção de água.

Além disso, foi possível observar a diminuição da absorção de água ao utilizar esse agente modificante, característica primordial para a aplicação desse polímero como material de embalagem tendo sido alcançado uma redução de até de 16,4% na absorção de água quando comparado ao TPS. Com relação as propriedades térmicas a introdução de óleo de coco promoveu uma diminuição na temperatura de degradação térmica quando também comparado ao TPS, cerca de 15°C. Por fim, com o ensaio de solo simulado foi possível constatar que as amostras produzidas são biodegradáveis para um tempo de exposição de até 37 dias.

Diante do exposto acredita-se que a formulação do amido pré-gelatinizado com adição de 20% de óleo de coco apresentou-se, com potencial para aplicação no setor de embalagem e que o trabalho conseguiu atingir o objetivo ao qual se propôs.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Mediante a dissertação apresentada, sugere-se a continuidade dos estudos dos parâmetros do processo de fabricação de laminação para a formulação do amido pré-gelatinizado com adição de 20% de óleo de coco, para fabricar as embalagens.

Como caracterização sugere-se a análise de DRX para analisar e quantificar a estrutura cristalina das amostras produzidas.

Ademais, com o objetivo de melhorar ainda mais as propriedades mecânicas da formulação do amido pré-gelatinizado com adição de 20% de óleo de coco, é proposto avaliar a utilização de fibras naturais como a de bambu na composição, o que não afetaria a biodegradação.

REFERÊNCIAS

- ALEXY, Pavol et al. Poly (vinyl alcohol) stabilisation in thermoplastic processing. *Polymer Degradation and stability*, v. 78, n. 3, p. 413-421, 2002.
- Anuário Estatístico 2019. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/5237-anuario-estatistico-2019>. Acessado em 5 de dezembro de 2020.
- ASTM D 5338 – 98 Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials under Controlled Composting Conditions, 2003.
- ASTM D833: Methods of Identification and Quantitative Analysis of Synthetic Elastomers.
- ASTM E104: Sodium Chloride | Relative Humidit.
- ASTM G160 Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil.
- Atlas do Plástico 2020. Disponível em: <https://br.boell.org/pt-br/2020/11/29/atlas-do-plastico>. Acessado em 12 de maio de 2022.
- AVEROUS, Luc. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, v. 44, n. 3, p. 231-274, 2004.
- BERTOLINI, A. C. Trends in starch applications. *Starches: characterization, properties, and applications*. 2010.
- Brasil é o 4º país do mundo que mais gera lixo plástico. WWF, 04 de Março de 2019. Disponível em: <https://www.wwf.org.br/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundo-que-mais-gera-lixo-plastico>. Acessado em 30 de novembro de 2020.
- Brasil maior exportador do mundo e milho do mundo, vai ter falta do grão em 2020. Canal Rural, 11 de janeiro de 2020. Disponível em: <https://www.canalrural.com.br/noticias/agricultura/milho/brasil-maior-exportador-de-milho-do-mundo-vai-ter-falta-do-grao-em-2020/>. Acessado em 5 de dezembro de 2020.
- BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. *Revista eletrônica de materiais e Processos*, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.
- CALIL, M. R. et al. Comparison of the biodegradation of poly (ϵ -caprolactone), cellulose acetate and their blends by the Sturm test and selected cultured fungi. *Polymer Testing*, v. 25, n. 5, p. 597-604, 2006.
- DE CARVALHO NETO, Vieira et al. Evaluation of the physical, chemical and mechanical properties of starch/PVA/bentonite clay films modified with glycidyl methacrylate. *Materia-rio De Janeiro*, p. 15, 2020.
- CORRADINI, Elisângela et al. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. *Polímeros*, v. 15, p. 268-273, 2005.
- CRUZ-ROMERO, M. C. et al. Antimicrobial activity of chitosan, organic acids and nano-sized solubilisates for potential use in smart antimicrobially-active packaging for potential food applications. *Food Control*, v. 34, n. 2, p. 393-397, 2013.

- DA RÓZ, Alessandra Luzia. Preparação e caracterização de amidos termoplásticos. 2004. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- DEAN, Katherine; YU, Long; WU, Dong Yang. Preparation and characterization of melt-extruded thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 67, n. 3-4, p. 413-421, 2007.
- DENARDIN, Cristiane Casagrande; SILVA, Leila Picolli da. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. *Ciência Rural*, v. 39, p. 945-954, 2009.
- DIN, Muhammad Imran et al. Synthesis of biodegradable semolina starch plastic films reinforced with biogenically synthesized ZnO nanoparticles. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, v. 51, n. 7, p. 985-994, 2021.
- FANGFANG, Zhang et al. Effects of virgin coconut oil on the physicochemical, morphological and antibacterial properties of potato starch-based biodegradable films. *International Journal of Food Science & Technology*, v. 55, n. 1, p. 192-200, 2020.
- FRANCHETTI, Sandra Mara Martins; MARCONATO, José Carlos. Biodegradable polymers-a partial way for decreasing the amount of plastic waste. *Química Nova*, v. 29, p. 811-816, 2006.
- GARCIA, Marina Costa. Caracterização físico-química e estrutural de complexos amido-monoestearato de glicerol em amidos de cereais e a influência da β -ciclodextrina. 2013. 139 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, 2013.
- GOESAERT, Hans et al. Wheat flour constituents: how they impact bread quality, and how to impact their functionality. *Trends in food science & technology*, v. 16, n. 1-3, p. 12-30, 2005.
- GUTIÉRREZ, Miguel Chávez et al. Effects of coconut oil concentration as a plasticizer and *Yucca schidigera* extract as a surfactant in the preparation of extruded corn starch films. *Starch-Stärke*, v. 66, n. 11-12, p. 1079-1088, 2014.
- HONG, Seung In et al. Mechanical properties and biodegradability of poly- ϵ -caprolactone/soy protein isolate blends compatibilized by coconut oil. *Polymer degradation and stability*, v. 94, n. 10, p. 1876-1881, 2009.
- JAFARZADEH, Shima et al. Improving the physical and protective functions of semolina films by embedding a blend nanofillers (ZnO-nr and nano-kaolin). *Food packaging and shelf life*, v. 12, p. 66-75, 2017.
- KALIA, V. C.; RAIZADA, Neena; SONAKYA, V. Bioplastics. 2000.
- KRISHNA, AG Gopala et al. Coconut oil: chemistry, production and its applications-a review. *Indian Coconut Journal*, v. 53, n. 3, p. 15-27, 2010.
- LIMCHOOWONG, Nunticha et al. An iodine supplementation of tomato fruits coated with an edible film of the iodide-doped chitosan. *Food chemistry*, v. 200, p. 223-229, 2016.
- MAIA, Nadya Virginia Lima Peixoto et al. Produção e caracterização de blendas poliméricas com poli (3-hidroxibutirato)(PHB) e amido de milho para produção de plástico biodegradável. 2016.

- MAN, Yaakob B. Che et al. Analysis of canola oil in virgin coconut oil using FTIR spectroscopy and chemometrics. *Journal of Food and Pharmaceutical Sciences*, v. 1, n. 1, 2013.
- MENDES, J. F. et al. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. *Carbohydrate polymers*, v. 137, p. 452-458, 2016.
- Mercado de milho no Brasil: confira as projeções brasileiras do cereal, 29 de outubro de 2021. Disponível em: <https://somosmilhoes.com/mercado-de-milho-no-brasil/>. Acessado em 22 de Agosto de 2022.
- MILFONT, Carlos Henrique Rodrigues. Efeito do óleo de coco e da nanoargila no processamento e nas propriedades de amido termoplástico. 2021. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- MIRANDA, Vinícius R.; CARVALHO, Antonio JF. Compatible blends of thermoplastic starch and low density polyethylene compatibilized with citric acid. *Polímeros*, v. 21, p. 353-360, 2011.
- NOSSA, Tamires de Souza. Novas composições poliméricas obtidas a partir da modificação do amido via extrusão reativa. 2014. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- NOSSA, Tamires S. et al. Thermoreversible crosslinked thermoplastic starch. *Polymer International*, v. 64, n. 10, p. 1366-1372, 2015.
- PAES, Maria Cristina Dias. Aspectos físicos, químicos e tecnológicos do grão de milho. 2006.
- PARKER, Roger; RING, Stephen G. Aspects of the physical chemistry of starch. *Journal of Cereal Science*, v. 34, n. 1, p. 1-17, 2001.
- PLOYPETCHARA, Thongkorn; GOHTANI, Shoichi. Characteristics of rice starch film blended with sugar (trehalose/allose) and oil (canola oil/coconut oil): Part I—Filmogenic solution behavior and mechanical properties. *Journal of Food Science*, v. 85, n. 10, p. 3372-3379, 2020.
- PREECHAWONG, Dujdao et al. Characterization of starch/poly (ϵ -caprolactone) hybrid foams. *Polymer testing*, v. 23, n. 6, p. 651-657, 2004.
- RABELLO, Marcelo; DE PAOLI, M. A. Aditivação de termoplásticos. São Paulo: Artliber, 2013.
- KIZIL, Ramazan; IRUDAYARAJ, Joseph; SEETHARAMAN, Koushik. Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 50, n. 14, p. 3912-3918, 2002.
- RODRÍGUEZ-CASTELLANOS, Wendy et al. Extrusion blow molding of a starch–gelatin polymer matrix reinforced with cellulose. *European Polymer Journal*, v. 73, p. 335-343, 2015.
- ROHMAN, Abdul et al. Application of FTIR spectroscopy for the determination of virgin coconut oil in binary mixtures with olive oil and palm oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 87, p. 601-606, 2010.
- SAJEEB, Ayamannil; RAJENDRAKUMAR, Perikinalil Krishnan. Comparative evaluation of lubricant properties of biodegradable blend of coconut and mustard oil. *Journal of Cleaner Production*, v. 240, p. 118255, 2019.

- SANTOS, Bruna et al. 2015, Produção de Blendas de Polietileno e Amido Termoplástico. IX Encontro Internacional de Produção Científica, 03 a 06 de novembro de 2015 – ISBN 978-85-8084-996-7.
- SILVA, Andressa. 2019. Análise do processo de produção do amido de milho. XII Encontro de Engenharia de Produção Agroindustrial, Campo Mourão, PR, Brasil, 02 a 06 de setembro de 2019 - ISS 2176-3097.
- TANG, Yang et al. Preparation and antibacterial activity of quaternized chitosan with iodine. *Materials Science and Engineering: C*, v. 48, p. 1-4, 2015.
- TARIQUE, J.; SAPUAN, S. M.; KHALINA, A. Effect of glycerol plasticizer loading on the physical, mechanical, thermal, and barrier properties of arrowroot (*Maranta arundinacea*) starch biopolymers. *Scientific reports*, v. 11, n. 1, p. 1-17, 2021.
- TEIXEIRA, Eliangela de Moraes. Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos. 2007. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- TROMP, Monica. Large-scale Analysis of Microfossils Extracted from Human Rapanui Dental Calculus: a Dual-Method Approach Using SEMEDS and Light Microscopy to Address Ancient Dietary Hypotheses. 2012. Tese de Doutorado. Idaho State University.
- GAO, Wei et al. Development and characterization of starch films prepared by extrusion blowing: The synergistic plasticizing effect of water and glycerol. *LWT*, v. 148, p. 111820, 2021.
- WAHYUNINGSIH, K.; IRIANI, E. S.; AMALIA, B. The addition of biosilica and coconut oil to improve the characteristic of starch-based biofoam packaging. In: *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. IOP Publishing, 2021. p. 012013.
- WALDMAN, Walter R.; RILLIG, Matthias C. Microplastic research should embrace the complexity of secondary particles. 2020.
- WANG, Rui et al. Effects of different treatment methods on properties of potato starch-lauric acid complex and potato starch-based films. *International journal of biological macromolecules*, v. 124, p. 34-40, 2019.
- ZHONG, Yajie et al. Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, v. 3, n. 1, p. 27-35, 2020.
- ZOBEL, H. F.; YOUNG, S. N.; ROCCA, L. A. Starch gelatinization: An X-ray diffraction study. *Cereal Chem*, v. 65, n. 6, p. 443-446, 1988.