

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS (UFSCAR)
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA (CCET)
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS (DEMA)

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS
DE BLENDS DE TPS/PVOH REFORÇADOS COM DERIVADOS DE ARROZ**

Emanuelle Braga Delgado

SÃO CARLOS - SP
2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS (UFSCAR)
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA (CCET)
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS (DEMA)

Emanuelle Braga Delgado

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS
DE BLENDS DE TPS/PVOH REFORÇADOS COM DERIVADOS DE ARROZ**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Henrique Backes

Coorientador: Me. Eng. Marcos Vinicius Batista Nicolino

SÃO CARLOS - SP

2025



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Emanuelle Braga Delgado

RA: 790878

TÍTULO: Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis de blendas de TPS/PVOH reforçados com derivados de arroz

ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Eduardo Henrique Backes

CO-ORIENTADOR(A): Me. Marcos Vinicius Batista Nicolino

DATA/HORÁRIO: 04/07/2025, 16h

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Eduardo Henrique Backes	10	10
Prof. Dr. Lucas Henrique Staffa	10	10
Média		

BANCA – ASSINATURAS:

Prof. Dr. Eduardo Henrique Backes

Documento assinado digitalmente
gov.br EDUARDO HENRIQUE BACKES
Data: 04/07/2025 17:43:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Lucas Henrique Staffa

Documento assinado digitalmente
gov.br LUCAS HENRIQUE STAFFA
Data: 04/07/2025 18:02:59-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me guiar e fortalecer ao longo de todo este período, concedendo-me saúde e forças para superar os desafios enfrentados. Agradeço por jamais me abandonar e por Sua presença constante, até nos mínimos detalhes desta caminhada.

Aos meus pais, a quem devo não apenas a vida, mas também a formação da pessoa que me tornei. Sou imensamente grata pelo amor e apoio incondicional ao longo desta jornada, bem como pelo esforço incansável para que eu alcançasse meus objetivos. Agradeço por toda dedicação, pelo investimento na minha educação, por acreditarem em mim, por me apoiarem e por me permitirem sonhar alto.

À minha avó Cidinha, pelo carinho e amor incondicional, pelos valiosos ensinamentos e pelo empenho dedicado para que este sonho se tornasse realidade, sempre guiada pela fé e pelo afeto. Ao meu avô Clovis e à minha avó Edna, que, embora não tenham podido presenciar a concretização deste sonho, permaneceram presentes em cada passo que dei, iluminando meu caminho com seu legado de amor e inspiração.

Aos meus amigos, em especial Anna Júlia, Marcelo, Talitha, Pedro e Nicolly, pela amizade, pelo apoio constante, tanto nos momentos felizes quanto nos difíceis, e pelas alegrias compartilhadas. Esta trajetória foi mais leve e repleta de felicidade graças a vocês.

Ao meu orientador, Eduardo Backes, e ao coorientador, Marcos Nicolino, pela orientação, suporte e confiança depositada em mim. Agradeço pela compreensão demonstrada durante todo o período, pelo aprendizado proporcionado, pelo apoio constante e, acima de tudo, pela amizade e pelas boas conversas. Sou muito grata pela ajuda em minha vida acadêmica e por terem me ensinado o verdadeiro caminho da pesquisa científica.

Aos colegas e técnicos do Laboratório de Polímeros, pela colaboração e pela companhia ao longo desta jornada.

Ao Laboratório de Polímeros, ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), ao Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) e ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), pela disponibilização da infraestrutura necessária para a realização das análises de DSC, TGA, MEV, FTIR e ensaios de tração.

À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e, em especial, ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), pela estrutura e pelo ensino que proporcionaram meu aprendizado sobre o excepcional universo dos materiais.

E, finalmente, a todas as pessoas que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho. Meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Os materiais poliméricos sintéticos, derivados de fontes não renováveis, apresentam significativo impacto ambiental, destacando a necessidade de alternativas sustentáveis. O amido termoplástico (TPS), oriundo de fontes renováveis, surge como uma opção promissora; contudo, suas propriedades mecânicas e de barreira à umidade apresentam limitações. Para superar essas restrições e otimizar as propriedades dos filmes de amido, pode-se adicionar plastificantes e agentes orgânicos de reforço, como os derivados de arroz. Esses materiais são resíduos industriais, ricos em sílica, gerados no processo de beneficiamento do arroz e mostraram grande potencial de melhoria das propriedades dos compósitos. Dessa forma, este trabalho investiga a extrusão e a caracterização de filmes biodegradáveis de blendas de TPS/PVOH reforçado com subprodutos do arroz, como casca de arroz (CA) e casca carbonizada de arroz (CCA). Para isso, produziu-se uma blenda de TPS/PVOH plastificada com glicerol, incorporando diferentes teores mássicos de CA e CCA (5%, 10% e 20%) como agentes de reforço. Os filmes foram obtidos por extrusão e caracterizados por DSC, TGA, MEV, FTIR e ensaio de tração, além de análises de absorção e solubilidade em água. Os compósitos com 10% CA e 10% CCA apresentaram menor absorção de água, indicando maior resistência à umidade, enquanto formulações com 5% CA, 20% CA e 5% CCA demonstraram maior absorção. A degradação em água seguiu tendência semelhante, com destaque para os compósitos com 5% CA e 10% CA. Análises térmicas mostraram que o aumento da carga pouco influenciou a cristalinidade (DSC) e a estabilidade térmica (TGA) dos compósitos. O FTIR apontou interações predominantemente físicas entre matriz e carga. Ensaio mecânicos revelaram maior resistência à tração para compósitos com 5% e 10% CA, resultado corroborado por análises de MEV. A formulação TPS/PVOH/10CA apresentou o melhor desempenho global, com melhores propriedades físicas, térmicas e mecânicas, evidenciando seu potencial como alternativa sustentável para substituição parcial de polímeros convencionais.

Palavras-chaves: Amido termoplástico. Filmes biodegradáveis. Casca de arroz. Extrusão.

ABSTRACT

Synthetic polymeric materials, derived from non-renewable sources, have a significant environmental impact, highlighting the need for sustainable alternatives. Thermoplastic starch (TPS), derived from renewable sources, emerges as a promising option; however, its mechanical and moisture barrier properties present limitations. To overcome these limitations and optimize the properties of starch films, plasticizers and organic reinforcing agents, such as rice-derived materials, can be added. These materials are industrial residues, rich in silica, generated during the rice milling process and have shown great potential for improving the properties of composites. Thus, this study investigates the extrusion and characterization of biodegradable films made from TPS/PVOH blends reinforced with rice by-products, such as rice husk (CA) and carbonized rice husk (CCA). A TPS/PVOH blend plasticized with glycerol was produced, incorporating different mass percentages of CA and CCA (5%, 10%, and 20%) as reinforcing agents. The films were obtained by extrusion and characterized by DSC, TGA, SEM, FTIR, and tensile testing, in addition to water absorption and solubility analyses. Composites with 10% CA and 10% CCA showed the lowest water absorption, indicating greater moisture resistance, while those with 5% CA, 20% CA, and 5% CCA exhibited higher absorption. Water degradation followed a similar trend, with 5% CA and 10% CA composites being more resistant. Thermal analyses revealed no significant difference in crystallinity (DSC) and thermal stability (TGA) with filler content in the composites. FTIR analysis indicated predominantly physical interactions between matrix and filler. Mechanical tests revealed higher tensile strength for composites with 5% and 10% CA, supported by SEM observations. The TPS/PVOH/10CA formulation exhibited the best overall performance, with superior physical, thermal, and mechanical properties, demonstrating its potential as a sustainable alternative for partial replacement of conventional polymers.

Keywords: Thermoplastic starch. Biodegradable films. Rice husk. Extrusion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura do (a) milho ativo, (b) trigo, (c) batata, (d) tapioca, (e) feijão e (f) arroz obtidas por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) [17].....	4
Figura 2: Estrutura química da (A) amilose e (B) amilopectina [12].....	5
Figura 3: Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície do amido granular (à esquerda) e do amido termoplástico (TPS) (à direita) [11].....	6
Figura 4: Resumo gráfico do desenvolvimento de compósitos a partir de amido de milho, glicerol, PVOH, casca de arroz e casca de arroz carbonizada.....	15
Figura 5: Cargas utilizadas na preparação dos compósitos, sendo (A) CA e (B) CCA.....	18
Figura 6: Compósitos de amido termoplástico produzidos com (a) 0% carga, (b) 5% CA, (c) 10% CA, (d) 20% CA, (e) 5% CCA e (f) 10% CCA.....	19
Figura 7: Gráfico da absorção de água sob uma umidade relativa para as seis formulações desenvolvidas, avaliadas em diferentes intervalos de tempo com (a) 53%, (b) 76% e (c) 95% de umidade.....	20
Figura 8: Percentual de solubilidade das formulações estudadas.....	21
Figura 9: Curvas de DSC (a) com 1° aquecimento transladado e (b) com 2° aquecimento transladado.....	22
Figura 10: Curva de TGA dos compósitos de TPS/PVOH com diferentes cargas. No canto superior direito, detalhe (zoom) da região entre 100-400°C, evidenciando o início da degradação térmica.....	24
Figura 11: Espectros de infravermelho dos compósitos de TPS/PVOH sem carga, com 5% CA, 10% CA, 20% CA, 5% CCA e 10% CCA.....	26
Figura 12: Curva tensão-deformação dos compósitos de TPS/PVOH: sem carga, com 5% CA, 10% CA, 20% CA, 5% CCA e 10% CCA.....	27
Figura 13: Micrografias de MEV com aumento de 1000x para os compósitos com (a) 0%, (b) 5% CA, (c) 10% CA, (d) 20% CA, (e) 5% CCA e (f) 10% CCA.....	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Formulações para obtenção dos compósitos.....	14
Tabela 2: Temperaturas de fusão e cristalização das formulações estudadas.....	23
Tabela 3: Parâmetros termogravimétricos para as cargas e os compósitos de TPS/PVOH sem carga, com 5% CA, 10% CA, 20% CA, 5% CCA e 10% CCA.....	25
Tabela 4: Módulo (MPa), tensão máxima (MPa) e deformação na ruptura (%) das formulações estudadas.....	27

LISTA DE ABREVIATURAS

CA	Casca de arroz
CCA	Cinzas da casca de arroz
RHF	Farinha de casca de arroz
PLA	Poli(ácido láctico)
MA	Anidrido maleico
TPS	Amido termoplástico
Ref.	Referência
CA's	Cascas de arroz
L/D	Razão entre comprimento (L) e diâmetro (D) da rosca
DEMa	Departamento de Engenharia de Materiais
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
CPqMAE	Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia
CCDM	Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural
O-H	Grupamento hidroxila
C-H	Grupamento metila

LISTA DE SIGLAS

PLA-g-MA	Poli(ácido láctico) graftizado com anidrido maleico
PVOH	Poli (vinil álcool)
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada (Anvisa)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PVAc	Acetato polivinílico
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
MA	Maranhão
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
ASTM	American Society for Testing and Materials
FEG	Field Emission Gun
SE	Elétrons Secundários
DMTA	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica
TGA	Termogravimetria
DTG	Derivada Termogravimétrica
LDPE	Polietileno de Baixa Densidade

LISTA DE SÍMBOLOS

μm	Micrômetro
%	Porcentagem
α	Alfa
g/mol	Gramas por mol
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
T_{gel}	Temperatura de gelatinização
T_{g}	Temperatura de transição vítrea
T_{m}	Temperatura de fusão cristalina
kcal/kg	Quilocalorias por quilograma
CO_2	Dióxido de carbono
MPa	Megapascal
g	Gramas
mm	Milímetros
RPM	Rotações por minuto
cm	Centímetros
h	Horas
U.R.	Umidade relativa
m_i	Massa seca inicial
ml	Mililitros
m_f	Massa seca final
m_s	Massa de material solubilizado
D	Percentual de degradação
ml/min	Mililitros por minuto
$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	Graus celsius por minuto
cm^{-1}	Centímetro inverso
N	Newton
keV	Quiloelétron-volt
σ	Tensão máxima

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
3.1 AMIDO NATURAL.....	4
3.2 AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS).....	5
3.3 POLI (VINIL ÁLCOOL) (PVOH).....	8
3.4 CASCA DE ARROZ E SEUS SUBPRODUTOS.....	8
3.5 MATERIAIS COMPÓSITOS E BIOCOMPÓSITOS.....	9
3.6 BLENDS POLIMÉRICAS.....	10
3.7 ESTADO DA ARTE DO COMPÓSITO TPS/PVOH COM CARGAS NATURAIS.....	12
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	13
4.1 MATERIAIS.....	13
4.2 METODOLOGIA.....	13
4.2.1 Preparação da casca de arroz e cinzas da casca de arroz.....	13
4.2.2 Preparo das formulações.....	14
4.2.3 Processamento das formulações.....	14
4.2.4 Caracterizações.....	15
4.2.4.1 Absorção de água.....	15
4.2.4.2 Degradação em água.....	16
4.2.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	16
4.2.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	16
4.2.4.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)....	17
4.2.4.6 Comportamento Mecânico.....	17
4.2.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	17
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	18
5.1 PREPARO DAS FORMULAÇÕES E EXTRUSÃO DOS COMPÓSITOS.....	18

5.2 CARACTERIZAÇÕES.....	19
5.2.1 Absorção de Água.....	19
5.2.2 Degradação em Água.....	21
5.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	22
5.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	24
5.2.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	26
5.2.6 Comportamento Mecânico.....	27
5.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	29
6. CONCLUSÕES.....	31
7. REFERÊNCIAS.....	32

1. INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos sintéticos são derivados do petróleo, uma fonte não renovável, e apresentam, geralmente, um tempo prolongado de biodegradação, que gera impactos ambientais adversos. Durante muitos anos, os resíduos plásticos foram descartados de maneira inadequada, contribuindo para os impactos ambientais, o que fez com que houvesse um aumento substancial na conscientização ambiental. Assim, torna-se essencial investir no desenvolvimento de materiais alternativos que sejam biodegradáveis e renováveis, reduzindo assim a dependência de recursos não renováveis e minimizando os impactos negativos ao meio ambiente [1,2].

A utilização do amido, um polissacarídeo encontrado em abundância em diversas fontes vegetais, vem ganhando destaque entre a comunidade científica devido às suas propriedades distintas, como a sua biodegradabilidade; sua capacidade de ser processado como termoplástico de maneira análoga aos polímeros convencionais quando plastificado; e por apresentar um baixo custo assim como os polímeros sintéticos, oferecendo, assim, uma boa opção para o uso em embalagens de plásticos biodegradáveis [1,3,4]. No entanto, os filmes biodegradáveis de amido puro tendem a apresentar limitações em relação à sua resistência mecânica e barreira à umidade, o que pode restringir sua aplicabilidade em diversas áreas [3].

Para superar essas limitações e melhorar as propriedades dos filmes de amido, diferentes abordagens podem ser utilizadas como o uso de plastificantes, responsáveis por melhorar a processabilidade do material; a mistura com outros polímeros, acrescentando as propriedades desses; e a incorporação de agentes de reforço, responsáveis por agregar propriedades, como resistência à água; dentre outros [3]. O uso de plastificantes, como é o caso do PVOH, contribui para a redução da permeabilidade e o aumento da resistência mecânica dos filmes. Apesar de solúvel em água, o PVOH não aumenta significativamente a sensibilidade hídrica do material e ainda pode favorecer sua biodegradação [24]. O uso de resíduos orgânicos como agentes de reforço vêm ganhando destaque devido a ampla disponibilidade, custo reduzido e propriedades mecânicas, de modo que muitos pesquisadores realizaram estudos utilizando resíduos como borra de café [5], fibras de coco [6] e derivados do arroz [3].

O arroz é uma das principais culturas agrícolas no Brasil, estando presente diariamente na alimentação da população e com uma produção significativa, estimada em 11,3 milhões de toneladas para 2025 [7]. No entanto, durante seu processo de beneficiamento são gerados subprodutos como a casca de arroz (CA) e as cinzas da casca de arroz (CCA).

Embora esses resíduos apresentem desafios em termos de valor comercial e descarte adequado, eles possuem potencial para serem utilizados de forma benéfica como aditivos em materiais poliméricos. A composição desses materiais, rica em fibras e sílica, os torna adequados para reforçar compósitos poliméricos, oferecendo uma alternativa sustentável e biodegradável para aplicações em embalagens [1,3]. Rosa et al. [8] estudaram compósitos de polipropileno com farinha de casca de arroz (RHF) e anidrido maleico, preparados por extrusão a quente, e observaram que o aumento da carga leva ao aumento da rigidez do compósito e a inserção do anidrido maleico como agente de acoplamento melhora a resistência à tração, a absorção de água e a morfologia do compósito. Dimzoski, B., et al.[9] estudaram compósitos de poli(ácido láctico) (PLA) com casca de arroz compatibilizada com PLA-g-MA e observaram que a casca de arroz tratada melhorou a resistência e a rigidez dos compósitos, aumentou o módulo e reduziu a taxa de degradação térmica.

Portanto, o presente trabalho propõe-se a investigar a extrusão e caracterização de filmes biodegradáveis de blendas de amido termoplástico (TPS) com PVOH reforçados com casca de arroz e cinzas de casca de arroz para, a partir da análise da incorporação de diferentes tipos de reforço, compreender as influências desse fator na estrutura e nas propriedades dos filmes obtidos, contribuindo para o desenvolvimento de materiais mais sustentáveis e com potencial aplicação em diversas áreas, como embalagens e agricultura. Ressalta-se que o uso de derivados de arroz como cargas reforçantes ainda carece de estudos aprofundados, e devido às suas características singulares, é plausível que resulte em produtos com desempenho diferenciado.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo explorar o processo de extrusão e caracterização de filmes biodegradáveis de amido termoplástico reforçado com derivados de arroz, investigando os efeitos da incorporação de diferentes tipos de reforços na estrutura e nas propriedades dos filmes obtidos.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo principal deste estudo, são delineados os seguintes objetivos específicos:

- Caracterização do amido, visando à comparação e avaliação da influência da carga de reforço no TPS/PVOH sem carga;
- Caracterização das amostras de compósitos quanto à microestrutura (morfologia e cristalinidade), comportamento mecânico e térmico;
- Avaliação da sensibilidade à água das formulações desenvolvidas.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O presente capítulo aborda os conceitos fundamentais dos materiais utilizados nesta pesquisa, o amido termoplástico (TPS), o poli (vinil álcool) (PVOH) e o arroz, que serão empregados na formação do compósito biodegradável TPS/PVOH reforçado com cargas naturais.

3.1 AMIDO NATURAL

O amido, segundo a RDC n° 263 de setembro de 2005 [10], é definido como o produto amiláceo obtido a partir de partes comestíveis de cereais, tubérculos, raízes e rizomas, sendo, em conjunto com a celulose, uma das principais fontes de carboidratos. Suas características, como morfologia, dimensões e composição, estão condicionadas à sua origem botânica e ao código genético de cada planta, uma vez que esses compostos são armazenados intrinsecamente nas estruturas vegetais [11].

O amido é encontrado no formato de grânulos, como é possível observar na Figura 1, caracterizados por dimensões compreendidas entre 0,1 e 200 μm , e predominantemente constituídos pelos polissacarídeos amilose e amilopectina, acompanhados em menor proporção por lipídios, proteínas e fosfatos. A maioria dos amidos naturais, como o de milho, de trigo e de batata, exibe uma proporção de amilose situada entre 20-30% [11].

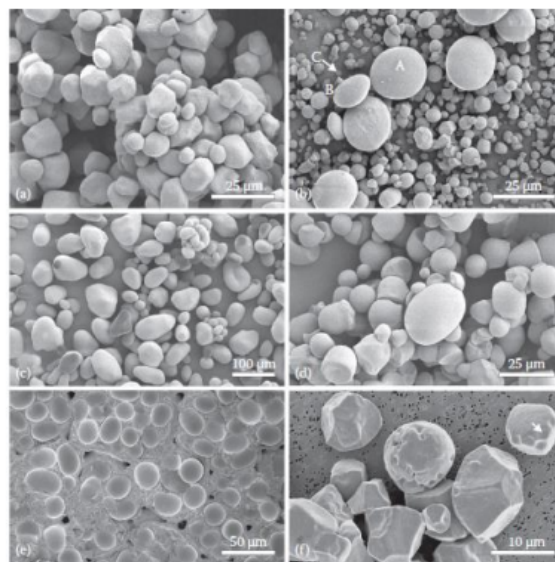


Figura 1: Estrutura do (a) milho ativo, (b) trigo, (c) batata, (d) tapioca, (e) feijão e (f) arroz obtidas por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). **Fonte:** Adaptado de [17].

Os grânulos de amido são naturalmente encontrados como materiais semicristalinos, com grau de cristalinidade variando de 20% a 45%. Tal cristalinidade é atribuída à presença

de amilopectina, cujas ramificações contribuem para esse estado, enquanto a fração amorfa é associada à amilose, cuja configuração helicoidal impede a associação com outras cadeias, resultando em uma estrutura que se assemelha a um esferulito [12,13].

A amilose, conforme ilustrado na Figura 2a, é, essencialmente, uma molécula linear composta por unidades de α -1,4-D-glicopiranoose, caracterizada por uma massa molar da ordem de 10^5 a 10^6 g/mol, com um grau de polimerização estimado entre 324 a 4920 [11,12,13]. As cadeias lineares da amilose promovem uma maior quantidade de ligações de hidrogênio, resultando em grânulos de amido com alta amilose e mais compactos. Esta propriedade demanda um maior consumo de energia durante os processos de transformação do referido tipo de amido, dificultando sua processabilidade. Em contrapartida, esses materiais tendem a exibir maior rigidez e resistência mecânica [14].

A amilopectina, conforme representada na Figura 2b, constitui o componente do amido mais ramificado. Suas cadeias são compostas por ligações α -1,4, com ramificações ocorrendo através das ligações α -1,6, o que a distingue da estrutura linear da amilose. A amilopectina apresenta uma massa molar na ordem de 10^6 a 10^9 g/mol, consideravelmente superior à da amilose. O comprimento médio das cadeias ramificadas situa-se entre 20 e 30 unidades de glicopiranoose, com um grau de polimerização estimado entre $8 \cdot 10^3$ e $13 \cdot 10^3$ [11,12,13].

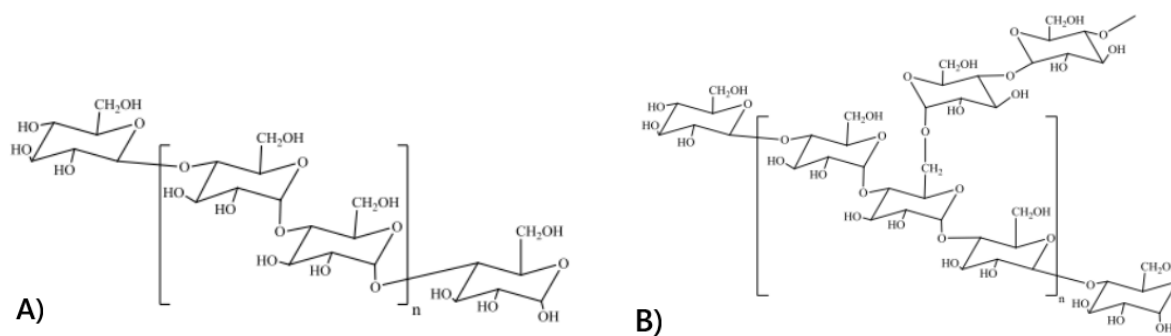


Figura 2: Estrutura química da (A) amilose e (B) amilopectina. **Fonte:** Adaptado de [12].

3.2 AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS)

O amido natural, em sua forma de grânulos, não manifesta comportamento termoplástico. Contudo, mediante processamento sob determinadas condições, incluindo pressão, cisalhamento e temperaturas variando entre 90-180°C, na presença de um plastificante, ocorre a desestruturação do amido, resultando no amido termoplástico (TPS) [1,11].

As principais vantagens do TPS incluem sua origem a partir de um recurso renovável, sua relativa economia em comparação com outros polímeros convencionais e sua capacidade de biodegradação. Esta degradação pode ocorrer em ambientes como sistemas de compostagem industrial e doméstica [15], bem como em solos naturais [16], desde que as condições ambientais sejam favoráveis, como temperaturas entre a ambiente e cerca de 60°C, presença de umidade e disponibilidade de oxigênio, fatores que viabilizam a ação microbiana responsável pelo processo [15,16]. A matéria-prima utilizada na produção do amido está amplamente disponível em várias regiões do mundo, e sua fabricação pode ser conduzida nos mesmos equipamentos utilizados para o processamento de polímeros convencionais. No entanto, o TPS tem como desvantagens baixa resistência mecânica, alta sensibilidade à água e limitada compatibilidade com os polímeros convencionais, tornando-se necessário aprimoramentos para ampliar suas possibilidades de aplicação [12].

Conforme evidenciado na Figura 2, a presença dos grupos hidroxila confere à molécula de amido uma natureza altamente hidrofílica, caracterizada por uma afinidade significativa com a água. Em temperaturas mais baixas (água fria), o grânulo de amido é insolúvel em água devido às ligações de hidrogênio, que, por sua força, mantêm as cadeias de amido unidas [11,13]. No entanto, ao aumentar a temperatura e na presença de água e outros plastificantes, ocorre um processo irreversível denominado gelatinização. Neste processo, o grânulo absorve uma quantidade substancial de água, incorporando-a em sua estrutura e resultando na perda da organização estrutural devido à fusão de seus cristalitos, conforme evidenciado na Figura 3 [13].

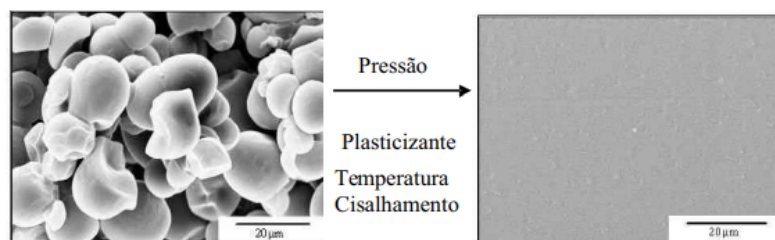


Figura 3: Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície do amido granular (à esquerda) e do amido termoplástico (TPS) (à direita). **Fonte:** Adaptado de [11].

Em outras palavras, os componentes mais solúveis dissociam-se e se difundem para fora do grânulo. Inicialmente, ocorre o intumescimento, onde o volume do grânulo aumenta, podendo chegar a ser até 100 vezes maior que seu volume original. Com o fornecimento de energia por meio do aquecimento, as ligações de hidrogênio entre as cadeias de amilopectina

são quebradas, resultando na desestruturação da região cristalina e no inchamento do grânulo, facilitando a solvatação de sua parte amorfa [13].

O rompimento do grânulo leva à lixiviação da maioria das cadeias de amilose e de amilopectina, tornando-as solúveis em água e resultando no aumento da viscosidade do sistema. Esse processo ocorre na temperatura de gelatinização (T_{gel}), cujo valor varia entre 60°C e 75°C, dependendo da origem botânica do amido. Essa transformação conduz a mudanças irreversíveis em suas propriedades, incluindo o inchamento do grão, fusão cristalina, perda de birrefringência, alteração do padrão de raios-X, aumento da viscosidade - já que as moléculas de amilose lixiviam o grânulo formando uma rede retentora de água - e solubilização do amido [11,12,17,18].

O material resultante desse processo é denominado de amido termoplástico [13] e este pode ser obtido para além de outros plastificantes como água, para isso, é necessário que o plastificante tenha compatibilidade com a matriz polimérica, sendo preferencialmente polar e hidrofílico. Além disso, é imprescindível que seu ponto de ebulição seja suficientemente elevado para evitar a volatilização durante o seu processamento em equipamentos convencionais e durante a secagem do TPS [1]. Ademais, o plastificante atua entre as cadeias do amido, aumentando o volume livre e reduzindo as interações entre elas. Essas alterações são cruciais, uma vez que a degradação térmica do amido natural ocorre antes de sua fusão, sendo que a adição do plastificante reduz a temperatura de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_m) para um nível inferior ao da degradação, viabilizando assim o processamento deste material [2].

Entre os plastificantes mais empregados, destaca-se a água, que não apenas desempenha o papel de agente de processo, mas também promove o intumescimento dos grânulos e sua subsequente desestruturação [1]. Entretanto, à medida que ocorre a redução do teor de umidade, a temperatura de fusão do amido tende a se aproximar da temperatura de degradação do mesmo, sendo necessário a inclusão de outro plastificante não-volátil, como o glicerol, para reduzir a temperatura de fusão (T_m) para valores abaixo da temperatura de degradação (220°C) [19]. Por ser uma molécula hidrofílica relativamente pequena, pode ser inserida entre as cadeias poliméricas adjacentes, resultando na redução da atração intermolecular e, conseqüentemente, no aumento da mobilidade molecular. Sua utilização é de suma importância, pois além de desempenhar o papel de plastificante, é produzido em larga escala como subproduto da fabricação de biodiesel, o que contribui para seu baixo custo [2]. Neste estudo, o equipamento de extrusão empregado não dispõe de um sistema de

degasagem para a liberação de vapor. Portanto, será utilizado exclusivamente o glicerol como plastificante.

3.3 POLI (VINIL ÁLCOOL) (PVOH)

O poli (vinil álcool) (PVOH) corresponde a uma resina sintética produzida por meio da hidrólise do acetato polivinílico (PVAc). O PVOH pode ser classificado em dois tipos: totalmente hidrolisado e parcialmente hidrolisado. O PVOH totalmente hidrolisado é obtido quando todos os grupos acetato são convertidos em grupos álcool, enquanto o PVOH parcialmente hidrolisado resulta da conversão parcial dos grupos acetato em álcool, com parte dos grupos acetato sendo mantida após a síntese [20].

O PVOH possui capacidade de biodegradação, que depende de vários fatores, como o tipo de ambiente em que o material se encontra e a presença de microrganismos capazes de digerir o PVOH [20]. Ambientes que recebem o PVOH tendem a apresentar um aumento no número de microrganismos que digerem o PVOH, o que, com o tempo, aumenta a taxa de biodegradação do material [21,22]. Esses microrganismos secretam enzimas que quebram a estrutura do PVOH, permitindo sua metabolização [23].

Conforme discutido anteriormente, os filmes biodegradáveis de TPS frequentemente enfrentam limitações em relação à sua resistência mecânica e capacidade de barreira à umidade. Portanto, a utilização de misturas com PVOH se mostra apropriada para reduzir a permeabilidade e melhorar a resistência mecânica desses filmes. Isso ocorre devido às propriedades químicas e físicas do PVOH, que incluem uma boa capacidade de formação de filme, excelentes propriedades de barreira ao oxigênio e solubilidade em água. Além disso, embora o PVOH seja solúvel em água, sua adição não aumenta significativamente a sensibilidade à água do TPS, mas possibilita uma melhor desintegração no final da vida útil do produto, o que pode favorecer sua biodegradabilidade [24].

3.4 CASCA DE ARROZ E SEUS SUBPRODUTOS

O arroz (*Oryza sativa*) representa uma das matérias primas fundamentais na dieta brasileira, sendo predominantemente consumido na forma de grãos inteiros, descascados e polidos [1]. Conforme dados da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) de 2022, a produção nacional de arroz alcançou 10,7 milhões de toneladas, situando o Brasil como o responsável por 31,0% da produção das Américas. Globalmente, o país ocupa a 9ª posição em termos de produção, contribuindo com 1,5% do total de arroz produzido no mundo [25].

O processo industrial de beneficiamento do arroz compreende etapas como descascamento, brunimento ou polimento dos grãos, separação entre grãos quebrados e inteiros, e classificação dos grãos quebrados em diferentes tamanhos, como grandes, médios ou quirera. Durante o descascamento, realizado mediante a passagem dos grãos por espaçamentos entre rolos, ocorre a separação da casca do grão [26]. Um subproduto desse processo é a casca ou palha do arroz, caracterizada por seu baixo valor nutritivo, mas alta dureza, fibrosidade e natureza abrasiva [1]. A destinação final dos resíduos gerados no beneficiamento é de responsabilidade das empresas, que podem adotar alternativas ambientalmente adequadas, incluindo armazenamento em tanques, aterramento próprio, compostagem, uso da casca como combustível ou venda dos resíduos para terceiros [3].

A composição da casca de arroz (CA) consiste principalmente em celulose (25 a 35%), lignina (26 a 31%), hemiceluloses (18 a 21%) e sílica (15 a 17%). Todavia, as fibras e a sílica, desprovidas de valor nutricional para consumo humano ou animal, apresentam baixo valor comercial, tornando economicamente inviável seu transporte e comercialização. Assim, a alternativa mais viável e utilizada é a queima da casca para gerar cinzas da casca de arroz (CCA) [3].

O calor produzido pelas CCA é direcionado para processos como parboilização, que melhora a qualidade nutricional do arroz, e secagem dos grãos, devido ao alto poder calorífico das cinzas, estimado em cerca de 4000 kcal/kg. No entanto, o descarte inadequado das CCA continua sendo um desafio significativo, uma vez que sua degradação é lenta, agravando problemas ambientais, e sua queima para fabricação de combustível pode gerar dióxido de carbono (CO_2), um dos principais gases responsáveis pelo efeito estufa [27]. A utilização das CCA é atrativa devido à resistência e estabilidade térmica da sílica presente nesses materiais, aliadas ao baixo custo [1,3,28].

Esses resíduos de CA e CCA, por apresentarem proteínas, gorduras, fibras e sílicas, podem ser empregados na produção de compósitos contribuindo para a redução da absorção de umidade e para um melhor desempenho mecânico. Além disso, as fibras presentes nesses materiais conferem-lhes propriedades de reforço, além de serem biodegradáveis, contribuindo para uma abordagem mais sustentável [1].

3.5 MATERIAIS COMPÓSITOS E BIOCOPÓSITOS

Os materiais compósitos são produzidos por meio da mistura ou combinação racional de dois ou mais materiais macroconstituintes, os quais se distinguem por diferenças em composição química e/ou forma e que sejam essencialmente insolúveis entre si, apresentando

uma interface - região superficial de contorno entre o reforço e a matriz - bem definida. Em geral, os compósitos desempenham um papel crucial ao conferir propriedades específicas que não seriam alcançadas por cada um dos componentes individualmente [29,30].

As propriedades dos compósitos reforçados dependem das características tanto do reforço como da matriz termoplástica, mas sobretudo da interface. A qualidade da interface desempenha um papel decisivo na promoção da interação entre os componentes [29], uma vez que a região interfacial deve demonstrar eficácia suficiente para permitir a transferência de carga da matriz para o reforço, de modo que o compósito exiba um desempenho aprimorado e propriedades superiores em comparação com a matriz sem reforço [30].

Uma das classificações dentre os materiais compósitos são os biocompósitos. Os biocompósitos são caracterizados pela combinação de dois ou mais materiais, dos quais ao menos um é de origem natural, como as fibras vegetais. Esses materiais destacam-se por serem ecologicamente corretos e biodegradáveis, o que os torna um substituto potencial para materiais não renováveis, contribuindo para a redução do impacto ambiental [29].

O biocompósito escolhido para investigação neste estudo é o compósito fabricado a partir da blenda de amido termoplástico (TPS) e poli (vinil álcool) (PVOH), reforçada com palha de arroz natural e palha de arroz carbonizada. Esta escolha foi motivada pela potencialidade desses materiais em oferecer uma alternativa sustentável, abundante e de baixo custo. A combinação do TPS com estes reforços contribui para a redução do impacto ambiental, aproveitando subprodutos agrícolas e minimizando a dependência de recursos não renováveis.

3.6 BLENDA POLIMÉRICAS

Uma blenda polimérica corresponde à mistura física de dois ou mais polímeros, sem a ocorrência de interação química intencional, desde que seja limitada à interface, entre os componentes, com fração mínima mássica de 2%. A interação molecular entre as cadeias poliméricas é predominantemente do tipo secundária (intermolecular). Dessa forma, a separação dos polímeros constituintes da blenda polimérica pode ser realizada por meio de processos físicos, como solubilização e precipitação fracionadas [31].

O uso das blendas poliméricas tem se intensificado recentemente, uma vez que a viabilização comercial de novos polímeros tornou-se progressivamente mais desafiadora. A combinação de polímeros permite uma adequação mais precisa do material às condições específicas de uso, possibilitando a obtenção de uma gama específica de propriedades a partir das características individuais dos componentes. Além da performance, o uso de blendas

pode melhorar aspectos secundários, como a processabilidade dos polímeros, ou até aumentar o potencial de biodegradação no caso de artefatos compostáveis [32].

A obtenção de blendas poliméricas pode ser realizada por meio de mistura em solução ou mistura mecânica. A primeira abordagem consiste na preparação de soluções individuais de cada polímero em um solvente comum, seguida da mistura dessas soluções nas proporções desejadas. Esse método não exige altos custos com solventes e resulta em amostras na forma de filmes. A segunda abordagem envolve a mistura mecânica dos polímeros no estado fundido (ou plastificado), utilizando aquecimento e cisalhamento. Esse método requer equipamentos robustos, sendo amplamente utilizado na indústria e apresentando maiores custos de desenvolvimento. No entanto, o processo termomecânico é contínuo, com custos reduzidos quando considerada a produtividade, além de permitir a fabricação de perfis como filmes, tubos, filamentos e pellets para alimentação de processos secundários [32,33,34].

Este trabalho utilizará a mistura mecânica via extrusão, uma vez que se trata de um processo contínuo que resulta em maior produtividade. Além disso, os equipamentos utilizados permitem um controle preciso das condições de processamento, garantindo uma mistura homogênea e consistente, com materiais que apresentam propriedades físicas e mecânicas uniformes.

Contudo, a extrusão do TPS é um caso à parte, pois é necessária a desestruturação do amido em condições de baixa umidade, pois a extrusora proporciona um ambiente de alto cisalhamento e temperatura elevada. Isso possibilita que a força de cisalhamento rompa fisicamente os grânulos de amido, facilitando uma transferência mais rápida de água para as moléculas interiores. Nesse contexto, a desestruturação, caracterizada pela perda de cristalinidade, não ocorre por meio da absorção de água, mas sim pela quebra das ligações moleculares, devido ao intenso cisalhamento no interior da extrusora [17].

A extrusão pode impactar de maneira mais significativa a amilopectina do que a amilose, sendo a massa molar uma das propriedades mais suscetíveis a essas alterações em ambos os casos [17].

A fragmentação do amido é um fenômeno inevitável e está sujeita ao tipo de amido utilizado e às condições de processamento, especialmente temperatura, velocidade da rosca e teor de umidade. Além disso, a redução na velocidade da rosca, o aumento da temperatura e a diminuição do teor de umidade podem resultar em uma redução no grau de fragmentação da amilopectina. Por outro lado, a adição de glicerol pode contribuir para a redução da degradação do amido à medida que o teor de glicerol aumenta [17].

Ademais, a produção de filmes biodegradáveis por meio do processo de extrusão apresenta uma produtividade superior em comparação com a gelatinização por solvatação em água, tornando esse método uma escolha ideal para a produção desses materiais [35].

3.7 ESTADO DA ARTE DO COMPÓSITO TPS/PVOH COM CARGAS NATURAIS

Como explicitado anteriormente, materiais alternativos biodegradáveis e renováveis vêm ganhando amplo destaque, como é o caso do TPS. No entanto, esses materiais apresentam limitações em relação à barreira à umidade e à resistência mecânica, além de terem dificuldades de processabilidade. Nesse contexto, torna-se necessária a incorporação de cargas naturais e plastificantes e formação de blendas com polímeros, de modo que as desvantagens supracitadas possam ser superadas. Dessa forma, os compósitos TPS/PVOH reforçados com cargas naturais se destacam, pois combinam biodegradabilidade e propriedades mecânicas adequadas para uma série de aplicações, como embalagens [1,2,3].

Diversos estudos com blendas TPS/PVOH apresentam melhorias nas propriedades mecânicas do TPS. Tian et al. [36] observaram que filmes TPS/PVOH com uma mistura com 40 a 50% em massa de amido apresentaram uma absorção de água menor do que o amido puro, em decorrência das ligações de hidrogênio. Além disso, constataram que a resistência à tração de blendas compatibilizadas com até 50% em massa de TPS foi de 9 MPa, valor elevado e dificilmente encontrado em materiais produzidos com TPS [36].

Mao et al. [37] avaliaram a atuação de plastificantes, como glicerol, em misturas TPS/PVOH e observaram que as propriedades de alongamento do amido foram otimizadas pela mistura com o glicerol. Além disso, a mistura de amido e glicerol, juntamente com PVOH resultou em melhorias significativas na resistência à tração: amostras de amido-glicerol sem PVOH possuíram uma resistência à tração de 1,8 MPa e alongamento de 113%, enquanto aqueles com PVOH apresentaram resistência à tração de 4 MPa e alongamento de 150% [37].

Donati [3] estudou a influência das cinzas da casca de arroz nas amostras de amido-glicerol e constatou que a adição das cargas naturais provocaram uma redução de 50% na absorção de água, aumentou a estabilidade térmica dos compósitos e, um limite de 40% de CCA, aumentou a tensão de ruptura, sendo o valor superior máximo que pode ser adicionado sem que haja perdas na resistência mecânica do material [3].

Pontes [1] estudou o efeito da incorporação de palha de arroz ao sistema amido-glicerol na superação das limitações do mesmo, como baixo desempenho mecânico e elevada absorção de umidade, e observou que após determinado tempo, a depender da

umidade relativa, ocorre uma estabilização da absorção de água, em torno de 240h. Também constatou que as cargas naturais promoveram um aumento da tensão máxima, atingindo valor de até 73% em relação ao TPS, e do módulo elástico, com até 218% de aumento em relação ao TPS [1]. Assim, visando o aprofundamento do conhecimento sobre a utilização dos subprodutos do arroz, especificamente a casca de arroz e as cinzas da casca de arroz, como agentes de reforço em filmes biodegradáveis, este trabalho desenvolveu filmes à base de amido termoplástico (TPS) por meio do processo de extrusão, incorporando as cargas supracitadas. A proposta metodológica busca analisar como diferentes tipos de reforço influenciam as propriedades dos materiais obtidos, como propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas, preenchendo as lacunas na literatura quanto ao aproveitamento sustentável desses resíduos agroindustriais.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

A elaboração dos biocompósitos empregou amido de milho comercial (Amidex 3001, Ingredion), apresentado na forma de pó; álcool polivinílico (PVOH) (Ref. 02565, Neon Química), com grau de hidrólise entre 87% e 89% e massa molar média 104.500 g/mol e glicerol (G1005.01.BJ, Synth) que atuará como plastificante dos polímeros anteriores.

Na elaboração dos compósitos, foram empregados casca de arroz (CA, fornecido pela Embrapa Cocais (MA) em parceria com a empresa Camil) e cinza da casca de arroz (CCA) (comercial).

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Preparação da casca de arroz e cinzas da casca de arroz

Para a preparação da casca de arroz (CA), foi necessário realizar uma lavagem com água destilada até que a água resultante estivesse límpida. Em seguida, as CA's úmidas foram encaminhadas para uma estufa com circulação e renovação de ar da marca Tecnal, modelo TE-394/2, a 50°C, onde foram secas por 24 horas. Posteriormente, as CA's foram moídas em um moedor de café da marca Cadence, modelo MDR301, e peneiradas em uma peneira com granulometria de 500 µm. A preparação das cinzas da casca de arroz (CCA) foi realizada de maneira análoga à das cascas de arroz a partir da moagem.

4.2.2 Preparo das formulações

Para a obtenção dos compósitos, foram utilizadas diferentes formulações, conforme descritas na Tabela 1. As formulações foram preparadas contendo 0%, 5%, 10%, 20% e 30% em massa das cargas e pensando-se no maior potencial de incorporação da CA e CCA nas matrizes de biopolímeros.

Tabela 1: Formulações para obtenção dos compósitos.

Percentual de massa presente nas formulações (%)					
	Amido de milho	PVOH	Glicerol	Casca de arroz	Cinza da casca de arroz
Controle	56	14	30	-	-
CA05	53,2	10,6	28,5	05	-
CA10	50,4	10,1	27	10	-
CA20	44,8	11,2	24	20	-
CA30	39,2	9,8	21	30	-
CCA05	53,2	10,6	28,5	-	05
CCA10	50,4	10,1	27	-	10

Para o preparo das formulações, foi necessária a adição do PVOH com glicerol, na proporção desejada, e essa mistura foi homogeneizada e, em seguida, colocada em estufa com circulação e renovação de ar, a 85°C por 2 horas, com o objetivo de promover a difusão do plastificante no PVOH, gerando uma pré-plastificação antes da adição do amido.

Após esse período, o amido foi adicionado manualmente à mistura de PVOH e glicerol em sacos de polietileno até se obter uma mistura homogênea, a qual foi mantida na mesma estufa a 50°C durante a noite anterior ao processamento.

Antes de iniciar a extrusão, essa mistura foi peneirada em uma peneira com granulometria de 2 mm. Por fim, as formulações a serem utilizadas foram preparadas, pesando-se tanto a mistura peneirada quanto as cargas (previamente secas) em uma balança analítica da marca Mettler Toledo, modelo PB8001-S, e misturando-as manualmente em sacos de polietileno até se obter uma mistura homogênea.

4.2.3 Processamento das formulações

Os filmes foram obtidos por meio do processo de extrusão em uma extrusora dupla rosca co-rotacional interpenetrante, com diâmetro da rosca de 19 mm, razão L/D = 25 (B&P

Process Equipment and Systems, modelo MP-2019), do Laboratório de Processamento de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). O cabeçote da extrusora foi equipado com matriz para formação de filmes planos. A velocidade de rosca utilizada no processamento foi de 100 RPM, e o perfil de temperatura da alimentação à matriz foi de 120, 135, 145, 155, 160°C, e 160°C.

As amostras coletadas foram armazenadas em ambiente controlado com temperatura constante de 24 °C e umidade relativa de 50%.

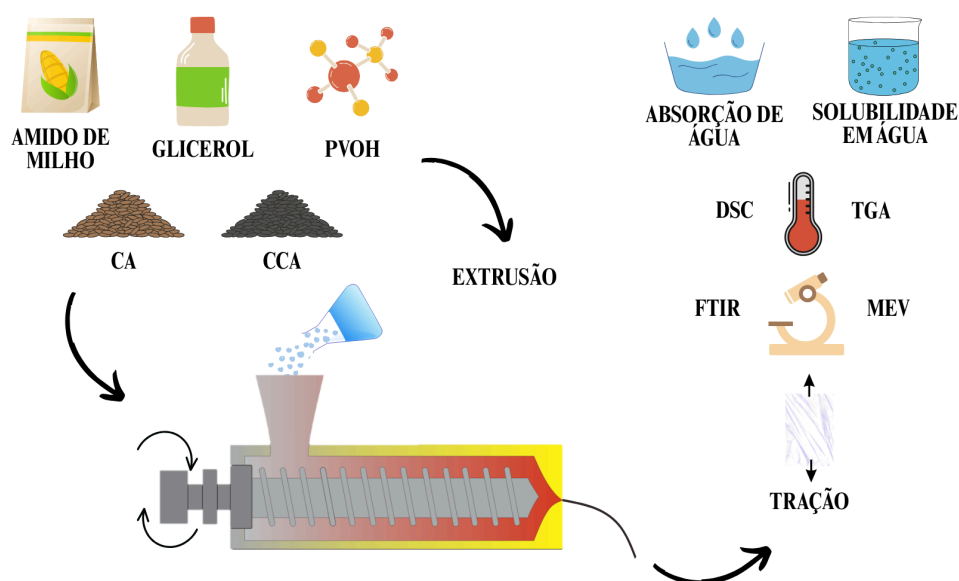


Figura 4: Resumo gráfico do desenvolvimento de compósitos a partir de amido de milho, glicerol, PVOH, casca de arroz e casca de arroz carbonizada.

4.2.4 Caracterizações

Os compósitos desenvolvidos a partir das blendas TPS/PVOH, reforçados com CA e CCA em diferentes concentrações, bem como o TPS/PVOH sem reforço, foram caracterizados em relação às suas propriedades físicas, em termos de perda de massa em solução, estabilidade térmica, estrutura química, morfologia e propriedades mecânicas, conforme demonstra a Figura 4.

4.2.4.1 Absorção de água

As amostras foram cortadas em dimensões de 2x2 cm e, em seguida, secas em uma estufa por 24h a 60°C. No dia anterior ao início do ensaio, foram preparados os dessecadores, que continham soluções supersaturadas de sais específicos, mantendo a umidade relativa constante em níveis correspondentes a cada tipo de sal a 22°C. Os sais utilizados foram:

nitrate de magnésio, que gera uma umidade relativa de 53%; cloreto de sódio, de 76% U.R.; e sulfato de potássio anidro, de 95% U.R. A quantidade de água absorvida foi medida em triplicata, por pesagem das amostras em balança analítica da marca Mettler Toledo, modelo PB8001-S, antes da inserção no dessecador, denominada massa seca, e após 2, 4, 8, 24 e 48h da inserção no dessecador.

4.2.4.2 Degradação em água

As amostras foram cortadas em dimensões de 2x2 cm. Em seguida, a massa seca inicial (m_i) das amostras foi avaliada após 24h em estufa a 70°C. Posteriormente, as amostras foram imersas em 100 ml de água destilada por um período de 24h à temperatura ambiente. Após este período, as amostras foram retiradas da água e secas novamente a 70°C por 24h para determinar a massa seca final (m_f). As amostras foram avaliadas em triplicata. A massa de material solubilizado (m_s) foi definida como a subtração da massa inicial pela final, e a degradação como este valor dividido pela massa inicial. A Equação 1 calcula o percentual de degradação.

$$D = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100\% \quad (1)$$

4.2.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A DSC foi utilizada para examinar os eventos térmicos de fusão e cristalização. As análises foram conduzidas utilizando o equipamento modelo Q2000 da TA Instruments, localizado no Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) na UFSCar. Os ensaios foram realizados com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50 ml/min, de acordo com a seguinte programação experimental: 1) aquecimento a 10°C/min, de 25°C até 180°C; 2) isoterma de 2 min, a 180°C, para eliminação do histórico térmico das amostras; 3) resfriamento a 10°C/min, de 180°C a -50°C; 4) aquecimento a 10°C/min, de -50°C até 190°C.

4.2.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das amostras e o teor de resíduo foram determinadas por meio de análises termogravimétricas (TGA). As análises foram realizadas utilizando um equipamento modelo Q50 da TA Instruments, localizado no CPqMAE. Os ensaios foram

conduzidos a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 800°C, sob atmosfera de nitrogênio, para gerar uma atmosfera inerte.

4.2.4.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A estrutura química das amostras foi analisada por meio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), em modo de transmitância. As análises foram realizadas no espectrofotômetro modelo 4700 da marca Nicolet do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), do DEMa/UFSCar, a partir de 64 escaneamentos em uma faixa de 4000 a 650 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹.

4.2.4.6 Comportamento Mecânico

O comportamento mecânico foi avaliado por meio de ensaios de tração realizados de acordo com a norma ASTM D882, específica para filmes finos. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente utilizando uma máquina universal de ensaios, modelo 5569, da marca Instron, equipada com uma célula de carga de 500 N, instalada no Laboratório de Polímeros do DEMa/UFSCar. As amostras, com dimensões de 10x6 cm, foram previamente acondicionadas em ambiente controlado.

A determinação das propriedades mecânicas foi realizada, no mínimo, em 5 amostras, com os resultados apresentados como média \pm desvio padrão.

4.2.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A estrutura dos compósitos foi avaliada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico FEG, modelo Mira, da marca TESCAN, e modo de detecção de elétrons secundários (SE), localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), do DEMa/UFSCar, com tensão de aceleração de 5 keV. Para as análises, os filmes foram previamente criofaturados e fixadas em *stubs* metálicos com fita de carbono condutiva, e recobertas com uma camada de ouro para garantir a condutividade elétrica necessária às análises por MEV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados os resultados das análises e caracterizações dos compósitos desenvolvidos. O conteúdo está estruturado em duas partes principais: a primeira aborda as discussões relacionadas ao processamento de compósitos à base de amido de milho, CA e CCA, enquanto a segunda trata das análises e interpretações das caracterizações realizadas.

5.1 PREPARO DAS FORMULAÇÕES E EXTRUSÃO DOS COMPÓSITOS

Os compósitos foram desenvolvidos utilizando dois tipos distintos de cargas, incorporadas em diferentes proporções (5%, 10%, 20% e 30%): casca de arroz (CA) e casca de arroz carbonizada (CCA), conforme ilustrado na Figura 5.

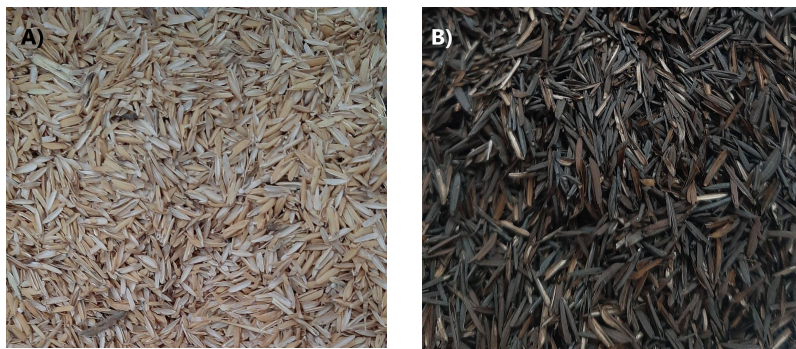


Figura 5: Cargas utilizadas na preparação dos compósitos, sendo (A) CA e (B) CCA.

O processamento dos compósitos de CA e CCA foi realizado por meio de extrusão em dupla rosca corrotacional interpenetrante, e durante o processo, foi observado um aumento significativo no torque conforme se aumentava a concentração de carga incorporada.

Nas formulações contendo 5% CA e CCA, a extrusão apresentou comportamento semelhante às formulações sem cargas, com pequenas variações no torque, evidenciando que as cargas dificultaram parcialmente o processo de homogeneização. Com o aumento da concentração de carga, o torque tornou-se mais instável, apresentando elevações bruscas, especialmente nas formulações contendo 20% CA e 10% CCA. Devido a essa instabilidade no torque e à dificuldade no processamento, não foi possível produzir todas as formulações descritas na Tabela 1. Assim, apenas os filmes com 5% CA, 10% CA, 20% CA, 5% CCA e 10% CCA foram obtidos. A Figura 6 ilustra os filmes de compósitos produzidos.

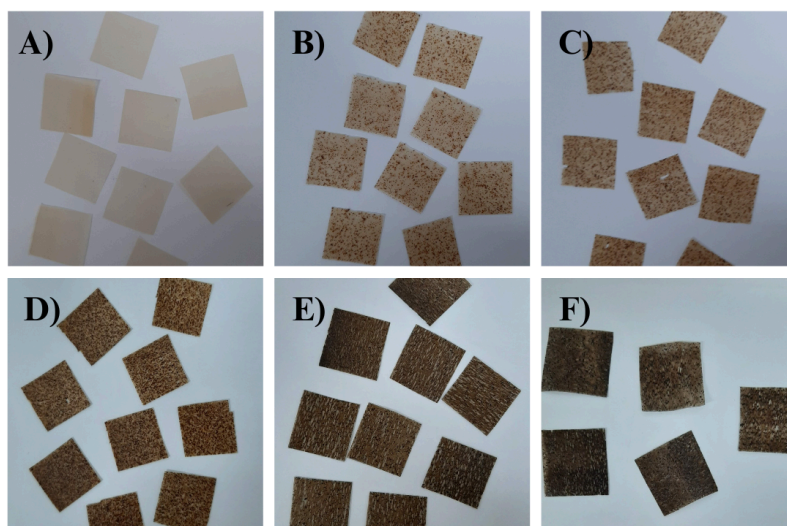


Figura 6: Compósitos de amido termoplástico produzidos com (a) 0% carga, (b) 5% CA, (c) 10% CA, (d) 20% CA, (e) 5% CCA e (f) 10% CCA.

Adicionalmente, observou-se que os filmes com uma maior quantidade de carga, especificamente aqueles contendo 20% CA e 10% CCA, apresentaram possíveis sinais de queima ou degradação. Esse comportamento evidencia dificuldades no processamento, atribuídas ao aumento da viscosidade da formulação. O incremento na viscosidade resultou em um maior cisalhamento no interior da extrusora, ocasionando elevações na temperatura local que ultrapassaram a temperatura de degradação dos polímeros.

5.2 CARACTERIZAÇÕES

5.2.1 Absorção de Água

Devido ao fato de a água atuar como plastificante, conforme já abordado em tópicos anteriores, a umidade presente no TPS influencia de maneira significativa suas propriedades físicas. Assim, torna-se relevante compreender as interações envolvidas, com o objetivo de prever o comportamento do TPS em diferentes condições ambientais.

A partir da análise da Figura 7, com umidade relativa de 53% e 76% respectivamente, observa-se que, em tempos menores, até aproximadamente 10h, ocorre uma rápida absorção de água pelas amostras. Para tempos mais prolongados, a taxa de absorção torna-se mais lenta, indicando que as amostras de TPS/PVOH atingem um estado de equilíbrio na concentração de água. Para a umidade relativa de 95%, observa-se que o estado de equilíbrio é atingido em tempos mais prolongados, por volta de 25h.

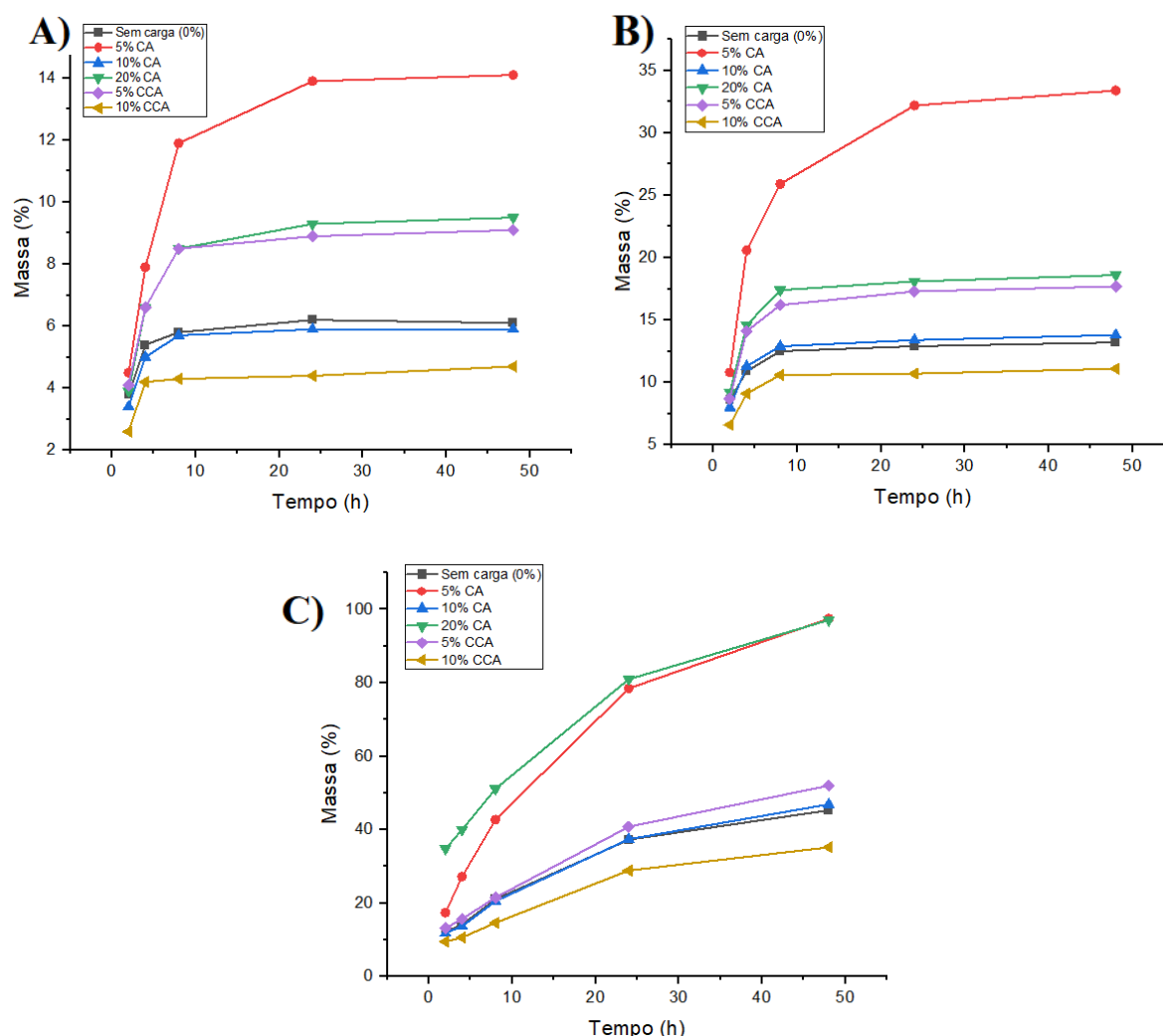


Figura 7: Gráfico da absorção de água sob uma umidade relativa para as seis formulações desenvolvidas, avaliadas em diferentes intervalos de tempo com (a) 53%, (b) 76% e (c) 95% de umidade.

Espera-se que os compósitos preparados com CA e CCA apresentem menor absorção de água, devido aos altos teores de sílica presentes nesses materiais [1]. Contudo, essa tendência não foi observada para todos os compósitos produzidos. A análise da Figura 7 revela que os compósitos com menor absorção de água, em massa, foram os com 10% CA e 10% CCA, apresentando valores inferiores até mesmo ao compósito sem carga. Por outro lado, os compósitos com maior absorção de água foram os de 5% CA, 20% CA e 5% CCA, apresentando valores superiores ao compósito sem carga.

Uma possível justificativa para o desvio dessa tendência é a má dispersão e a baixa compatibilidade do reforço com a matriz, o que pode ter resultado na formação de espaços (poros) capazes de reter água. Essa ausência de adesão pode aumentar o volume livre do material, favorecendo a permeabilidade e fazendo com que os componentes atuem de forma

independente na absorção de água [38,39]. Dessa forma, esses compósitos apresentaram eficiência limitada, com absorção maior que a do compósito sem carga.

Em contraste, os compósitos com 10% CA e 10% CCA demonstraram bom desempenho, apresentando resultados promissores quando se quer minimizar a absorção de água por parte do material. Além de contribuir com o reforço mecânico, as fibras mostraram-se eficazes na redução da absorção de água pelo amido termoplástico [40].

5.2.2 Degradação em Água

A análise de degradação das amostras em água foi conduzida com o objetivo de avaliar a perda de massa das amostras após 24 horas de imersão em água. O percentual de solubilidade está apresentado na Figura 8.

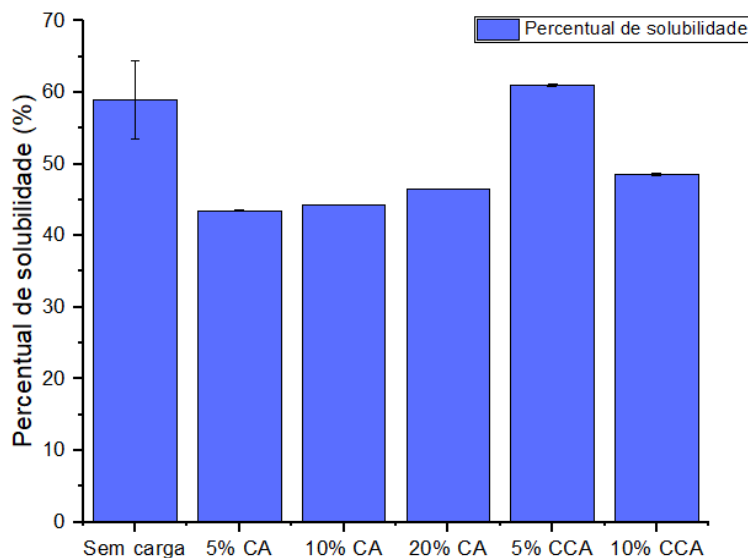


Figura 8: Percentual de solubilidade das formulações estudadas.

A partir da análise da Figura 8, observa-se que a formulação sem carga, ou seja, TPS/PVOH, apresenta uma das maiores degradações em água. Esse comportamento pode ser atribuído à elevada afinidade do amido termoplástico com a água, uma característica de materiais hidrofílicos [11,13]. Já as formulações com menor solubilidade em água, ou seja, menor capacidade de se dissolver em água, foram aquelas contendo 5% CA e 10% CA.

Espera-se que a adição de cargas reduza a degradação em água, dado que essas cargas são hidrofóbicas e não se dissolvem na presença de água [41]. Assim, previa-se uma ordem decrescente de solubilidade em função do teor de carga, sendo maior para 5% de carga, seguida por 10% e, finalmente, 20% de carga como a formulação de menor solubilidade.

Contudo, essa tendência não foi completamente confirmada nos resultados experimentais da casca de arroz.

Além disso, conforme discutido na seção 5.2.1, espera-se que os compósitos preparados a partir da casca de arroz e da casca carbonizada de arroz apresentem não apenas menor absorção de água [1], mas também menor solubilidade e degradação [41]. Embora esse comportamento não tenha sido observado em todas as formulações, a composição com 10% CA destacou-se ao alinhar-se parcialmente a essa expectativa, apresentando tanto baixa absorção quanto baixa solubilidade em água.

Conforme mencionado na seção 5.2.1, possíveis causas para as discrepâncias nos resultados incluem má dispersão e baixa compatibilidade entre o reforço e a matriz, o que pode ter resultado no desacoplamento das cargas da matriz durante a imersão do compósito em água, ocasionando irregularidades nos dados obtidos. Segundo Dias [39], polímeros com alta capacidade de formação de ligações de hidrogênio, como o amido termoplástico, tendem a apresentar maior afinidade com a água, o que se traduz em maior absorção e solubilidade. No entanto, quando há boa adesão entre matriz e carga, os grupos hidroxilas da matriz interagem preferencialmente com a carga, em vez de com as moléculas de água, o que reduz a solubilidade e absorção de água [38,39]. Tal comportamento, entretanto, pode não ter sido alcançado nos filmes obtidos neste estudo.

5.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi empregada para a análise dos eventos térmicos de fusão e cristalização. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 9.

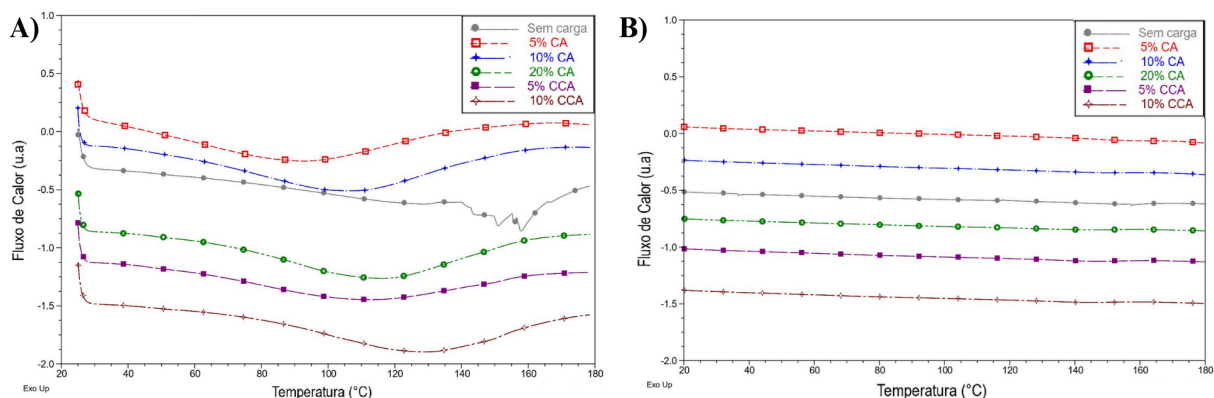


Figura 9: Curvas de DSC (a) com 1º aquecimento transladado e (b) com 2º aquecimento transladado.

A partir da análise da Figura 9, observa-se um evento de fusão nos compósitos durante o primeiro aquecimento. No resfriamento, observa-se também um ombro exotérmico sutil associado à cristalização. Nas baixas temperaturas, entre -50°C e 25°C , conforme apresentado na Figura 9, não foram identificados eventos térmicos, o que inviabilizou a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) por meio da técnica de DSC. Segundo Estrada-Monje et al. [42], a T_g de uma blenda polimérica contendo 70% em massa de amido e 30% em massa de glicerol situa-se na faixa de -57°C e 20°C , sendo que o limite inferior está associado à fase rica em glicerol e o superior à fase rica em amido [42]. Dessa forma, a T_g poderia ser determinada utilizando a Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA), reconhecida pela sua alta sensibilidade na determinação da T_g , que não foi utilizada no presente estudo, devido a limitação de tempo. Contudo, a aplicação dessa técnica em investigações futuras poderia fornecer dados complementares importantes sobre o comportamento térmico e mecânico dos compósitos estudados.

A identificação da fusão para a amostra sem carga foi inviabilizada devido à presença de dois picos endotérmicos próximos, situados em torno de 150°C e 160°C , os quais podem estar relacionados à decomposição do plastificante [1]. Ainda assim, observa-se que o glicerol contribuiu para a redução da temperatura de fusão, mantendo-a abaixo de 220°C , que corresponde à temperatura de degradação do amido termoplástico [2].

A Tabela 2 apresenta as temperaturas de transição identificadas para as demais formulações. Vale destacar que, para as formulações contendo 20% CA, 5% CCA e 10% CCA, não foi possível identificar a temperatura de cristalização, uma vez que os picos correspondentes não foram observados durante o resfriamento. Vale ainda ressaltar, que mesmo que estas amostras tenham apresentado pico de cristalização, as entalpias eram tão pequenas que não formaram quantidade de cristalitos que fosse detectado de forma significativa no segundo aquecimento, isto é, não observava praticamente qualquer variação entálpica durante o segundo aquecimento para todas as amostras.

Tabela 2: Temperaturas de fusão e cristalização das formulações estudadas.

Formulações	Temperatura de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura de cristalização ($^{\circ}\text{C}$)
Sem carga (0%)	-	110
5% CA	90	110
10% CA	110	115
20% CA	115	-
5% CCA	110	-
10% CCA	130	-

5.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A caracterização térmica por termogravimetria (TGA) foi conduzida com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica das amostras. A Figura 10 ilustra as curvas de variação de massa das amostras em função do aumento da temperatura para as cargas reforçantes e os compósitos de amido termoplástico com diferentes concentrações de CA e CCA e a Tabela 3 apresenta a compilação dos resultados obtidos.

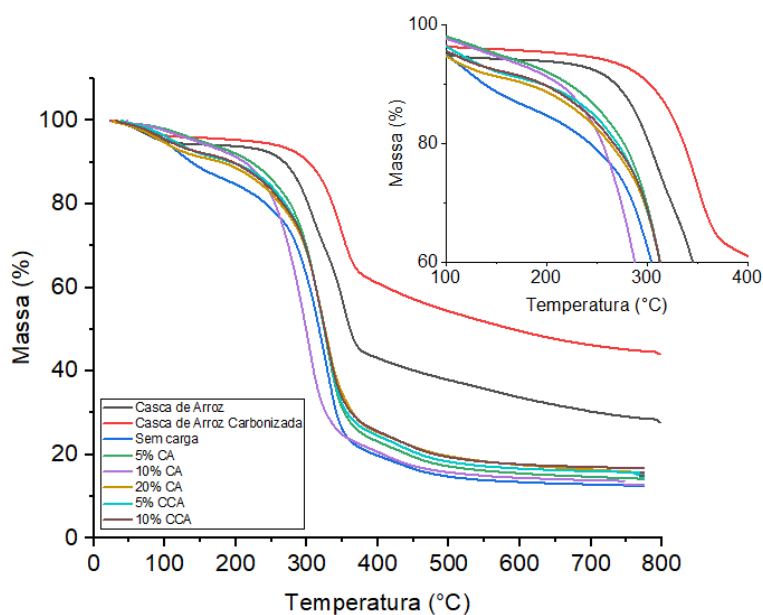


Figura 10: Curva de TGA dos compósitos de TPS/PVOH com diferentes cargas. No canto superior direito, detalhe (zoom) da região entre 100–400°C, evidenciando o início da degradação térmica.

Conforme observado na Figura 10, na faixa de temperatura analisada, de 0°C a 800°C, todos os componentes presentes na formulação apresentaram variação de massa. Esse comportamento é evidenciado pela ocorrência de duas etapas principais de perda de massa: a primeira, em torno de 100°C, corresponde à perda de água, enquanto a segunda, entre 240°C a 360°C, de caráter mais abrupto, está associada à decomposição térmica dos componentes das amostras.

Conforme os dados da Tabela 3, verifica-se que a CCA inicia a decomposição em uma temperatura superior à CA, indicando sua maior estabilidade térmica. Além disso, a CCA também exibe menor perda de massa ao longo do aquecimento, revelando maior resistência à decomposição e menor presença de compostos orgânicos que se decompõe nesta faixa de temperatura. Donati [3] também observou esse comportamento, justificado pelo elevado teor de sílica, em torno de 93%, na composição da CCA.

Tabela 3: Parâmetros termogravimétricos para as cargas e os compósitos de TPS/PVOH sem carga, com 5% CA, 10% CA, 20% CA, 5% CCA e 10% CCA.

Amostras	T_{onset} (°C)	Variação de massa a 200°C (%)	Variação de massa a 400°C (%)	Resíduo a 800°C (%)
Cargas				
CA	271	6,1	56,9	27,8
CCA	308	4,4	38,9	44,2
Compósitos				
Sem carga	271	15,1	80,1	12,8
5% CA	271	7,8	76,8	14,3
10% CA	270	6,5	77,2	13,9
20% CA	271	11,1	74,4	15,9
5% CCA	269	10,2	75,5	15,7
10% CCA	271	10,3	74,5	16,7

Nos compósitos, a T_{onset} permanece praticamente constante com o aumento do teor de carga, indicando que a incorporação da carga não afeta significativamente esse parâmetro. Até 200°C, a perda de massa é mais pronunciada no filme sem carga, sugerindo que a presença de carga contribui para a retenção de massa ao reduzir a liberação de água e voláteis, como os componentes dos plastificantes utilizados. Em faixas de temperatura mais altas, a variação de massa diminui e a quantidade de resíduo aumenta, conforme se eleva a quantidade de carga, pois há proporcionalmente menos polímero passível de decomposição e a carga apresenta maior estabilidade térmica [3,41]. Esse comportamento é corroborado por Donati [3], que atribui à sílica presente nas cargas a melhoria da estabilidade térmica dos compósitos.

Assim, a partir da análise da Figura 10 e da Tabela 3 revela que os compósitos contendo altos teores de carga, especificamente 20% CA e 10% CCA, apresentaram maior estabilidade térmica, com perdas moderadas até 200°C, menores perdas até 400°C e maior resíduo, conforme esperado teoricamente.

5.2.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho obtidos por Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) estão apresentados na Figura 11.

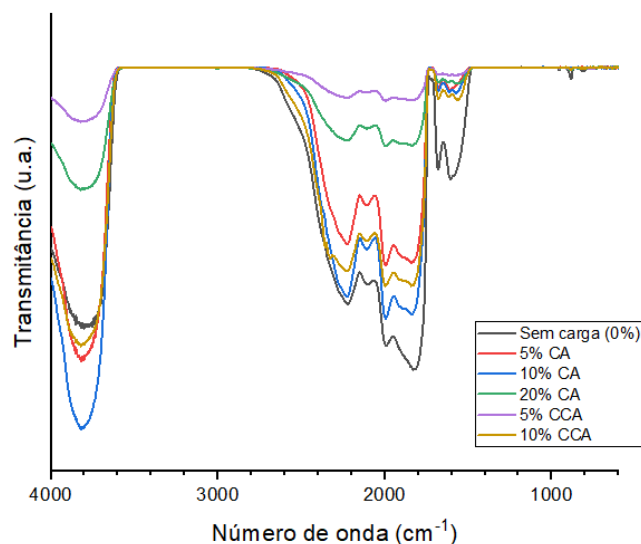


Figura 11: Espectros de infravermelho dos compósitos de TPS/PVOH sem carga, com 5% CA, 10% CA, 20% CA, 5% CCA e 10% CCA.

Analisando a Figura 11, pode-se observar as principais bandas características dos compósitos analisados. Dentre elas, destacam-se a região entre $3500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ (estiramento do grupamento O-H), $1750\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ (estiramento do grupamento C-H) e $1500\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ (estiramento do grupamento C-H) [43]. Observa-se que a intensidade dessas bandas varia entre as formulações, no entanto, a introdução das cargas derivadas do arroz não ocasionou alterações significativas na estrutura química da matriz TPS/PVOH [3].

Destaca-se a banda situada na região de $3500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, uma vez que a presença do grupamento O-H está relacionada aos grupos hidroxila naturalmente presentes no amido, o que contribui para a afinidade do amido termoplástico pela água. Segundo Donati (2022), a intensidade dessa banda está relacionada com a higroscopicidade do material, de modo que uma maior intensidade implica em uma maior capacidade de interação com moléculas de água [3]. No entanto, ao confrontar esses dados com os resultados de absorção de água apresentados na Seção 5.2.1, observa-se que as formulações contendo 10% CA e 10% CCA apresentaram os menores valores de absorção de água, embora tenham exibido as bandas mais intensas na região de O-H.

Segundo Amaral et al. (2016) [44], esse comportamento pode ser justificado pela reorganização das ligações de hidrogênio durante o processamento, influenciada pela

gelatinização e recristalização das cadeias de amilose e/ou amilopectina. Assim, a intensidade das bandas de O-H não depende apenas da quantidade total de água no sistema, mas também da forma como essa água se encontra interagindo com a matriz [44].

5.2.6 Comportamento Mecânico

As curvas obtidas pelo ensaio mecânico de tração para os diversos filmes testados estão apresentadas na Figura 12, enquanto os valores de módulo, tensão na ruptura e deformação na ruptura correspondentes às formulações estudadas estão sumarizados na Tabela 4.

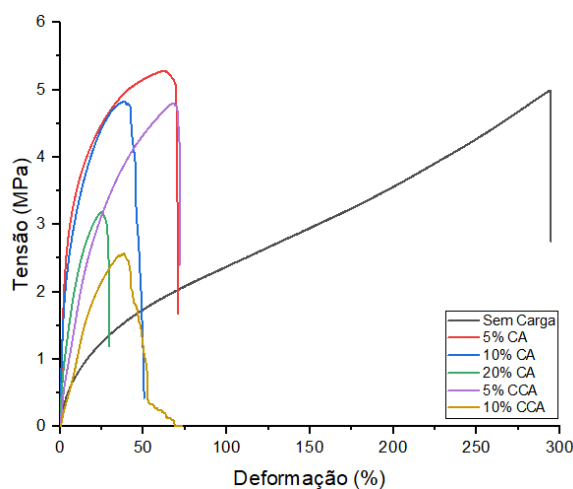


Figura 12: Curva tensão-deformação representativa dos compostos de TPS/PVOH: sem carga, com 5% CA, 10% CA, 20% CA, 5% CCA e 10% CCA.

Tabela 4: Módulo (MPa), tensão na ruptura (MPa) e deformação na ruptura (%) das formulações estudadas.

Composição	Módulo de elasticidade (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
Sem carga	$3,0 \pm 0,3$	$5,2 \pm 0,7$	$286,4 \pm 11,6$
5% CA	$18,8 \pm 7,3$	$5,2 \pm 1,0$	$82,4 \pm 20,7$
10% CA	$32,8 \pm 3,4$	$4,7 \pm 0,2$	$40,6 \pm 5,9$
20% CA	$25,4 \pm 2,3$	$3,0 \pm 0,2$	$27,5 \pm 1,4$
5% CCA	$13,0 \pm 1,9$	$4,3 \pm 0,7$	$73,4 \pm 7,3$
10% CCA	$10,6 \pm 1,6$	$2,6 \pm 0,3$	$44,2 \pm 7,7$

A partir da análise da Figura 12 e da Tabela 4, verifica-se que as formulações que apresentaram os maiores valores de tensão na ruptura foram aquelas contendo 5% CA, 10% CA e 5% CCA, seguidas pelas composições com 20% CA e 10% CCA. Em relação à deformação na ruptura, os maiores valores foram verificados nas formulações com 5% CA, 5% CCA e 10% CCA, seguidas por aquelas contendo 10% CA e 20% CA. Em relação ao módulo de elasticidade, observa-se um aumento significativo com a incorporação das cargas, especialmente nas formulações com 10% CA e 5% CA. A amostra com 10% CA apresentou um módulo aproximadamente dez vezes superior ao da formulação sem carga, enquanto a com 5% CA registrou um incremento de cerca de 10 MPa em relação à mesma. Azevedo et al. [41] observou um aumento de até 25% na resistência à tração com a adição de carga, quando comparado ao polímero puro, em virtude da boa adesão entre os constituintes do compósito, e um incremento de quase 100% no módulo elástico em compósitos contendo 30% de carga.

No entanto, observa-se que não houve aumento expressivo da tensão na ruptura em comparação à formulação sem carga, nem uma tendência clara de redução da deformação à medida que a tensão aumenta. Por exemplo, a formulação com 10% CA apresenta tensão na ruptura de 4,7 MPa e deformação de 40,6%, enquanto a composição com 5% CCA, embora apresente menor tensão (4,3 MPa), registra uma deformação significativamente superior (73,4%). Tal comportamento pode ser atribuído à qualidade da adesão interfacial entre a matriz polimérica e o reforço, que afeta diretamente a eficiência da transferência de esforços no compósito. Conforme discutido em seções anteriores, é possível que exista uma baixa compatibilidade entre a matriz e as cargas reforçantes, o que implica na atuação independente da matriz e do reforço [38,39]. Tal condição pode impedir a adequada transferência de carga da matriz para os reforços, fazendo com que a carga não contribua efetivamente para o aumento da resistência mecânica, reduzindo a tensão máxima que teoricamente o compósito poderia alcançar.

Do ponto de vista teórico, esperava-se que as formulações com maior concentração de carga apresentassem maiores valores de tensão na ruptura, devido ao aumento da rigidez e consequente redução da ductilidade, característica atribuída à natureza rígida das cargas [6]. No entanto, esse comportamento não foi observado experimentalmente, visto que as formulações com 20% CA e 10% CCA apresentaram um dos menores valores de tensão na ruptura entre todas as formulações avaliadas.

5.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) estão apresentadas na Figura 13.

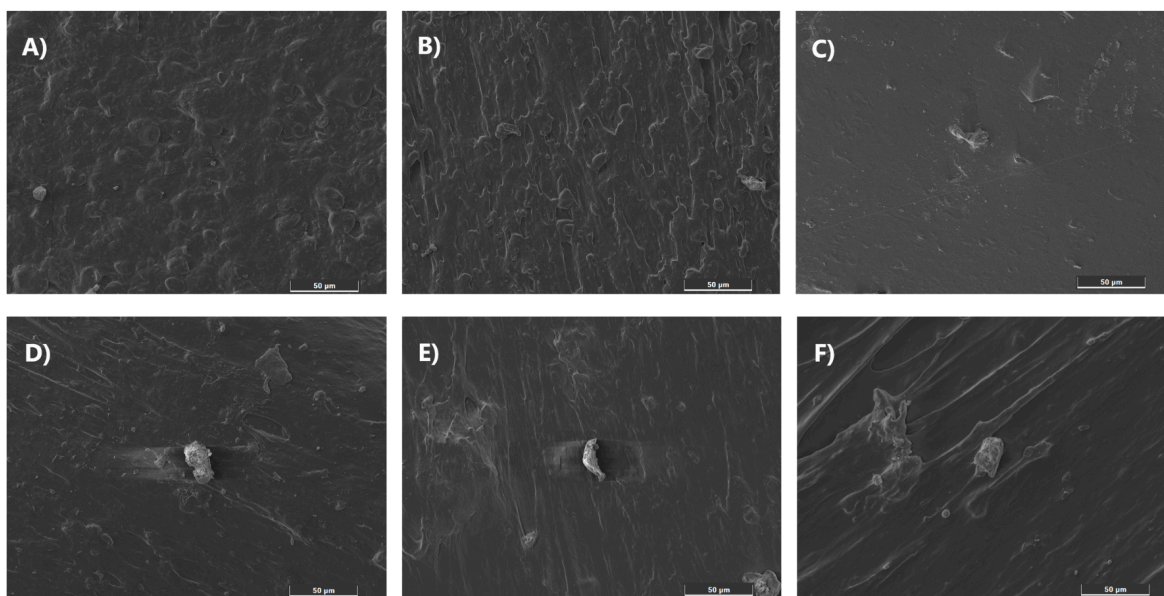


Figura 13: Micrografias de MEV com aumento de 1000x para os compósitos com (a) 0%, (b) 5% CA, (c) 10% CA, (d) 20% CA, (e) 5% CCA e (f) 10% CCA.

Uma boa processabilidade pode ser identificada por meio de superfícies mais homogêneas, enquanto superfícies rugosas, com grânulos ou aglomerados de amido indicam que as condições de processamento previamente definidas não foram adequadas ou que as partículas das cargas não foram bem dispersas em determinadas regiões [1]. Ao analisar a Figura 13a, observa-se a presença de alguns grânulos de amido, o que indica uma desestruturação incompleta desses grânulos, além de uma superfície mais rugosa. Esses fatores podem ser atribuídos à baixa homogeneização durante o processamento. Além disso, os grânulos de amido observados não estão aderidos na matriz, o que sugere uma baixa adesão interfacial.

As Figuras 13b, 13d, 13e e 13f apresentam uma micrografia similar à do TPS/PVOH, ou seja, suas superfícies também são rugosas e apresentam grânulos de amido não aderidos, o que novamente indica uma baixa adesão interfacial. Em contraste, a Figura 13c apresenta uma superfície homogênea, sem grânulos de amido e com poucas áreas rugosas, o que denota uma boa processabilidade, boa homogeneidade durante o processamento e uma boa adesão interfacial.

Esses resultados corroboram as análises realizadas nas caracterizações anteriores. O fato de o TPS/PVOH apresentar uma superfície heterogênea e com grânulos de amido resulta

em uma baixa adesão interfacial, criando espaços (poros) na superfície capazes de reter água, o que aumenta sua absorção. O compósito contendo 10% CA apresentou baixa absorção justamente porque sua micrografia é mais homogênea, atuando de maneira eficaz na redução dessa absorção. O mesmo raciocínio pode ser aplicado à solubilidade em água, sendo que uma das formulações com menor solubilidade foi justamente a de 10% CA. Adicionalmente, os resultados mecânicos reforçam essa interpretação, uma vez que as formulações que apresentaram melhor desempenho, como a de 5% CA, também indicaram melhor interação entre matriz e carga, refletida em maiores valores de tensão máxima. Por outro lado, a queda no desempenho mecânico nas formulações com maiores teores de carga, como 20% CA e 10% CCA, evidencia que a baixa compatibilidade interfacial e a possível aglomeração, que comprometem a integridade estrutural do compósito.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho possibilitou a avaliação da utilização do amido de milho como composto base para preparação de amidos termoplásticos, reforçados com derivados do arroz, como casca de arroz e casca de arroz carbonizada, em diferentes concentrações, fonte ainda pouco explorada.

O processamento por extrusão evidenciou que o aumento do teor de carga impacta diretamente na estabilidade do torque, dificultando a homogeneização e, em concentrações elevadas, resultando em degradação térmica do material.

As análises de absorção de água demonstraram que os compósitos com 10% CA e 10% CCA apresentaram as menores taxas de absorção, indicando uma maior resistência à umidade, enquanto formulações com 5% CA, 20% CA e 5% CCA mostraram maior absorção, possivelmente devido à má dispersão e baixa compatibilidade entre carga e matriz. A degradação em água seguiu tendência semelhante, destacando os compósitos com 5% CA e 10% CA como os mais resistentes à degradação em meio aquoso.

Com base nas análises térmicas, observa-se que, de acordo com os resultados de DSC, o aumento da concentração das cargas promoveu pouca influência na cristalinidade dos compósitos, e nas temperaturas de fusão e cristalização. De modo, similar, a análise de TGA evidenciou que a presença das cargas contribui pouco para a melhora da estabilidade térmica dos compósitos, onde os compósitos com maiores teores de carga (20% CA e 10% CCA) apresentaram maior estabilidade térmica, evidenciada por perdas de massa reduzidas até 400°C e maior resíduo, resultado da maior quantidade de carga termicamente estável, especialmente devido ao alto teor de sílica na CA e CCA.

O FTIR indicou que as interações entre matriz e carga são predominantemente físicas, sem alterações químicas significativas na estrutura polimérica. O ensaio de tração mostrou que os compósitos com 5% CA e 10% CA alcançaram a maior resistência à tração, reforçando a importância da adesão interfacial para a transferência efetiva de carga e o desempenho mecânico dos materiais. Por fim, as análises por MEV corroboram tais resultados, evidenciando melhor homogeneidade e adesão para a formulação com 10% CA.

Dessa forma, conclui-se que, dentre as cargas estudadas, a casca de arroz, especialmente a formulação TPS/PVOH/10CA, promoveu melhorias significativas nas propriedades físicas, térmicas e mecânicas dos compósitos, configurando-se como uma alternativa promissora para o desenvolvimento de materiais sustentáveis com potencial para aplicação em substituição parcial de polímeros convencionais, contribuindo para a redução do impacto ambiental.

7. REFERÊNCIAS

- [1] PONTES, Barbara Regina Bouças. **Preparação e Caracterização de Termoplásticos a partir de Amido de Arroz**. 2012. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- [2] VEDOVE, Thais Maria Aimola Ronca Dale. **Amido termoplástico com potencial indicador de mudança de pH para embalagens de alimentos**. 2019. 147 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.
- [3] DONATI, Nicolay. **Desenvolvimento de compósitos biodegradáveis à base de amido de mandioca e cinza da casca de arroz revestidos com os polímeros biodegradáveis PLA e PBAT**. 2022. 141 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022.
- [4] Rodríguez S., L.J. y Orrego A., C.E. (2016). Aplicaciones de mezclas de biopolímeros y polímeros sintéticos: revisión bibliográfica. *Revista Científica*, 25, 252-264. Doi: 10.14483/udistrital.jour.RC.2016.25.a9
- [5] DIAZ, Carlos A.; SHAH, Rahul Ketan; EVANS, Tyler; TRABOLD, Thomas A.; DRAPER, Kathleen. Thermoformed Containers Based on Starch and Starch/Coffee Waste Biochar Composites. *Energies*, [S.L.], v. 13, n. 22, p. 6034, 19 nov. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/en13226034>.
- [6] ROSA, Morsyleide F.; MEDEIROS, Eliton S.; IMAM, Syed H.; MATTOSO, Luiz Henrique C.. **COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS REFORÇADOS COM FIBRAS DE COCO IMATURO**. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/573998/1/AT09007.pdf#:~:text=melhores%20propriedades,%C2%B1%2011a%20amido%2FEVOH%2Ffibra%20sem%20tratamento>. Acesso em: 01 maio 2025.
- [7] ESTATÍSTICAS ECONÔMICAS. **Soja, milho, arroz e feijão apresentam as maiores estimativas previstas para 2025**. 2024. Elaborada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Disponível em: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/42191-em-novembro-ibge-preve-safra-de-294-3-milhoes-de-toneladas-para-2024-e-de-314-8-milhoes-de-toneladas-para-2025#:~:text=A%20produ%C3%A7%C3%A3o%20do%20arroz%20foi,4%2C1%20milh%C3%B5es%20de%20toneladas..> Acesso em: 01 maio 2025.
- [8] ROSA, Simone Maria Leal *et al.* Studies on the properties of rice-husk-filled-PP composites: effect of maleated pp. *Materials Research*, [S.L.], v. 12, n. 3, p. 333-338, set. 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-14392009000300014>.
- [9] Dimzoski, B., Bogoeva-Gaceval, G., Gentile, G., Avella, M., Errico, M. E., & Srebrenkoska, V. (2008). Preparation and Characterization of Poly (lactic acid)/Rice Hulls based Biodegradable Composites. *Journal of polymer engineering*, 28(6-7), 369-384.
- [10] ANVISA. **RESOLUÇÃO-RDC N° 263, DE 22 DE SETEMBRO DE 2005**. 2005. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2005/rdc0263_22_09_2005.html#:~:text=A. Acesso em: 09 maio 2024.

- [11] CORRADINI, Elisângela; TEIXEIRA, Eliangela de Moraes; AGNELLI, José Augusto Marcondes; MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli. **Amido Termoplástico**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007. 27 p.
- [12] FERREIRA, Adriane de Medeiros. **Estudo de Composições de Amido Termoplástico: extrusão reativa e nanocompósitos com microfibrilas de celulose**. 2011. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2011.
- [13] FARIAS, João Gabriel Guimarães de. **MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE FIBRAS DE COCO POR TRATAMENTO A PLASMA PARA UTILIZAÇÃO COMO FASE DE REFORÇO EM AMIDO TERMOPLÁSTICO**. 2012. 96 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- [14] LI, Ming; LIU, Peng; ZOU, Wei; YU, Long; XIE, Fengwei; PU, Huayin; LIU, Hongshen; CHEN, Ling. Extrusion processing and characterization of edible starch films with different amylose contents. **Journal Of Food Engineering**, [S.L.], v. 106, n. 1, p. 95-101, set. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.04.021>.
- [15] MAYEKAR, Pooja C. *et al.* **Breaking It Down: How Thermoplastic Starch Enhances Poly(lactic acid) Biodegradation in Compost—A Comparative Analysis of Reactive Blends**. 2023. Michigan State University. Disponível em: <https://www.canr.msu.edu/news/breaking-it-down-how-thermoplastic-starch-enhances-poly-lactic-acid-biodegradation-in-compost-a-comparative-analysis-of-reactive-blends#:~:text=met hodology%20to%20fully%20biodegrade%20PLA,n%7D%20reduction%20showed>. Acesso em: 02 maio 2025.
- [16] Wicaksono, J.A., Purwadaria, T., Yulandi, A. *et al.* Bacterial dynamics during the burial of starch-based bioplastic and oxo-low-density-polyethylene in compost soil. *BMC Microbiol* 22, 309 (2022). <https://doi.org/10.1186/s12866-022-02729-1>
- [17] OLIVEIRA, Camila Fernanda de Paula. **Obtenção e caracterização de amido termoplástico e de suas misturas com polipropileno**. 2015. 199 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-16062016-101007/publico/Camila_Fernanda_de_Paula_Oliveira_PPGEMet_Corrigida_2015.pdf. Acesso em: 14 maio 2024.
- [18] RUKKE, Elling-Olav; JOHANSEN, Anne-Grethe; SCHÜLLER, Reidar Barfod. **Rheological Characterization of the Gelatinization Process on Alternative Starch Sources Used in White Sauce**. 2022. Disponível em: <https://nrs.blob.core.windows.net/pdfs/nrspdf-02fdd138-14a8-4be7-b435-fbc56387f7c5.pdf#:~:text=When%20being%20heated%20in%20abundant,water%20and%20increase%20the%20mixture%27s>. Acesso em: 02 maio 2025.
- [19] AVÉROUS, Luc. **Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: a review**. *Journal Of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, [S.L.], v. 44, n. 3, p. 231-274, 30 dez. 2004. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1081/mc-200029326>.
- [20] BYRNE, Dominic *et al.* Biodegradability of Polyvinyl Alcohol Based Film Used for Liquid Detergent Capsules. *Tenside Surfactants Detergents*, v. 58, n. 2, p. 88-96, 2021.

- [21] AMANN, Manfred; MINGE, Oliver. Biodegradability of Poly (vinyl acetate) and Related Polymers. Synthetic biodegradable polymers, p. 137-172, 2011.
- [22] CHIELLINI, Emo et al. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials. Progress in Polymer Science, v. 28, n. 6, p. 963-1014, 2003.
- [23] SOLARO, Roberto; CORTI, Andrea; CHIELLINI, Emo. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) with different molecular weights and degree of hydrolysis. Polymers for Advanced Technologies, v. 11, n. 8-12, p. 873-878, 2000.
- [24] CREPALDI, Ingrid; COLONETTI, Emerson. **Produção e caracterização de filmes plásticos a base de amido de milho e álcool polivinílico, com diferentes plastificantes.** 2018. Trabalho de conclusão de Curso. Disponível em: <http://repositorio.unesc.net/bitstream/1/6779/1/Ingrid%20Crepaldi.pdf>. Acesso em: 23 maio 2024.
- [25] EMBRAPA. **Arroz.** Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/arroz#:~:text=A%20produ%C3%A7%C3%A3o%20total%20de%20arroz,de%206.569%20kg%20ha%2D1>. Acesso em: 14 maio 2024.
- [26] SOUSA, Jade Vieira de. **INDUSTRIALIZAÇÃO E GESTÃO DE RESÍDUOS DE ARROZ NO BRASIL.** 2019. 32 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Uberlândia, Patos de Minas, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/28480/3/Industrializa%C3%A7%C3%A3oGes%C3%A3oRes%C3%ADduos.pdf>. Acesso em: 14 maio 2024.
- [27] DRUZIAN, Maria Eliana Barreto. **AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA DA CASCA DE ARROZ PARA GERAÇÃO DE ELETRICIDADE.** 2021. 53 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal do Pampa, Caçapava do Sul, 2021. Disponível em: <https://dspace.unipampa.edu.br/bitstream/rii/7646/1/Maria%20Eliana%20Barreto%20Druzian%20-%202022.pdf#:~:text=O%20descarte%20inadequado%20da%20casca,2014>. Acesso em: 07 maio 2025.
- [28] BETTI, T.D.; SCHMITT, M.A.. **DESENVOLVIMENTO DE FILME BIODEGRADÁVEL COM FARINHA E CASCA DE ARROZ VIA TÉCNICA TAPE-CASTING.** Disponível em: <https://www.abq.org.br/cbq/2022/trabalhos/12/246-64.html>. Acesso em: 14 maio 2024.
- [29] RIBEIRO, Kilder César de Araújo. **BIOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS: envelhecimento ambiental, integridade estrutural e processo de reciclagem.** 2012. 216 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.
- [30] LOPES, Bruno Leonardy Sousa. **Polímeros reforçados por fibras vegetais: um resumo sobre esses compósitos.** São Paulo: Blucher, 2017. Disponível em: <https://openaccess.blucher.com.br/download-pdf/384/20915>. Acesso em: 08 maio 2024.

- [31] CANEVAROLO JÚNIOR, Sebastião Vicente. *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2013. 280 p.
- [32] SILVA, Divânia Ferreira da; LUNA, Carlos Bruno Barreto; ARAÚJO, Edcleide Maria; SILVA, Adriano Lima da. **BLENDAS POLIMÉRICAS: conceitos, obtenção e aplicações**. *Engenharia e Tecnologia*, Ponta Grossa, v. 1, n. 8, p. 58-77, 21 abr. 2016. Disponível em: <https://revistas.uepg.br/index.php/ret/article/view/11663/209209209639>. Acesso em: 23 maio 2024.
- [33] FAKHOURI, Farayde M. et al. Comparative study of processing methods for starch/gelatin films. *Carbohydrate polymers*, v. 95, n. 2, p. 681-689, 2013.
- [34] OCHOA-YEPES, Oswaldo et al. Influence of process (extrusion/thermoccompression, casting) and lentil protein content on physicochemical properties of starch films. *Carbohydrate polymers*, v. 208, p. 221-231, 2019.
- [35] FAKHOURI, Farayde M.; COSTA, Daryne; YAMASHITA, Fábio; MARTELLI, Silvia M.; JESUS, Rodolfo C.; ALGANER, Katlen; COLLARES-QUEIROZ, Fernanda P.; INNOCENTINI-MEI, Lucia H.. Comparative study of processing methods for starch/gelatin films. *Carbohydrate Polymers*, [S.L.], v. 95, n. 2, p. 681-689, jun. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.027>.
- [36] TIAN, Huafeng; YAN, Jiaan; RAJULU, A. Varada; XIANG, Aimin; LUO, Xiaogang. Fabrication and properties of polyvinyl alcohol/starch blend films: effect of composition and humidity. *International Journal Of Biological Macromolecules*, [S.L.], v. 96, p. 518-523, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.12.067>.
- [37] MAO, Lijun; IMAM, Syed; GORDON, Sherald; CINELLI, Patrizia; CHIELLINI, Emo. Extruded Cornstarch-Glycerol-Polyvinyl Alcohol Blends: Mechanical Properties, Morphology, and Biodegradability. *Journal Of Polymers And The Environment*, [S.L.], v. 8, n. 4, p. 205-211, 2000. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1015201928153>.
- [38] A BLEDZKI,. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress In Polymer Science*, [S.L.], v. 24, n. 2, p. 221-274, maio 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0079-6700\(98\)00018-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0079-6700(98)00018-5).
- [39] DIAS, Bernardo Zandomenico et al. Compósitos termorrígidos vegetais: absorção de água e retenção das propriedades mecânicas após intemperismo. *Ambiente Construído*, v. 24, p. e127325, 2024.
- [40] CARVALHO, Antonio J. F.; CURVELO, Antonio A. S.. **DIFUSÃO E ABSORÇÃO DE ÁGUA EM COMPOSTOS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO PLASTICIZADOS COM GLICEROL E EM SEUS COMPÓSITOS COM POLPA DE EUCALIPTO**. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2003/Document/528.pdf>. Acesso em: 24 dez. 2024.
- [41] AZEVEDO, Joyce Batista; VIANA, Josiane Dantas; CARVALHO, Laura Hecker de; CANEDO, Eduardo Luis. Caracterização de compósitos obtidos a partir de polímero biodegradável e casca de arroz utilizando duas técnicas de processamento. *Matéria (Rio de Janeiro)*, [S.L.], v. 21, n. 2, p. 391-406, jun. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620160002.0037>.

[42] ESTRADA-MONJE, Anayansi; ALONSO-ROMERO, Sergio; ZITZUMBO-GUZMÁN, Roberto; ESTRADA-MORENO, Iván Alziri; ZARAGOZA-CONTRERAS, Erasto Armando. Thermoplastic Starch-Based Blends with Improved Thermal and Thermomechanical Properties. *Polymers*, [S.L.], v. 13, n. 23, p. 4263, 6 dez. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym13234263>.

[43] SILVERSTEIN, Roberto M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, D. J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 5ª edição. Guanabara koogan SA, 1994.

[44] AMARAL, Laricy Janaína Dias do; DIAS, Fernanda Trindade Gonzalez; ZORZI, Janete Eunice; CRUZ, Robinson Carlos Dudley. Obtenção de amidos termoplásticos para a extrusão de pós cerâmicos. *Polímeros*, [S.L.], v. 26, n. , p. 60-67, 19 jan. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2001>.