

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

**ESPUMAS À BASE DE AMIDO MODIFICADO QUIMICAMENTE**

**BRUNO FELIPE BERGEL**

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre, 2021

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

**ESPUMAS À BASE DE AMIDO MODIFICADO QUIMICAMENTE**

**BRUNO FELIPE BERGEL**  
**QUÍMICO INDUSTRIAL**

Tese realizada no Departamento de Engenharia dos Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Ruth Marlene Campomanes Santana

Porto Alegre, 2021

**BRUNO FELIPE BERGEL**

**ESPUMAS À BASE DE AMIDO MODIFICADO QUIMICAMENTE**

---

Prof. Orientadora: Ruth Marlene Campomanes Santana

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

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

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Otávio Bianchi (UFRGS)

---

Prof. Dr. Matheus V. G. Zimmermann (UNESC)

---

Dr.<sup>a</sup> Andrea Bercini Martins (SENAI)

Dedico este trabalho à minha família  
que sempre esteve ao meu lado,  
em especial à minha vó Brunhilda  
que neste ano de 2021 nos deixou.

## AGRADECIMENTOS

À Prof. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana por todos os estes anos de orientação, incentivo, companheirismo e apoio; aos meus pais Bruno e Mariane, minha irmã Laura e minha vó Brunhilda que sempre me apoiaram muito e me dão muita força para seguir em frente. Os fins de semana em Santa Cruz do Sul eram o descanso esperado e necessário para enfrentar os árduos desafios das semanas de trabalho.

À Luana, mulher forte que sempre me apoia e me ergue do chão, sempre me incentivando a buscar o meu melhor, mostrando caminhos e perspectivas para me auxiliar no meu percurso.

Aos colegas da sala 117 e do LAPOL, Ludmila, Andréa Bercini, Andréa Bettanin, Camila, Rachel, Charon, Patricia, Samara, João, Marcos e Giordano, meu mais sincero obrigado por tornar meus dias mais alegres e leves. O ano de 2020 isolado em casa me mostrou o quão importante é a rotina do laboratório e o quanto fazem falta os amigos.

Aos meus amigos de Santa Cruz do Sul, Thiago, Luiz, Panke, Lucas, Alexandre, Ike, Manoel, Emerson, Hilton e Juliano pelo companheirismo, pelas festas, pela alegria e pelas risadas. Mesmo a distância, conversar com vocês sempre torna meu dia um pouco melhor.

À todos os professores, amigos e conhecidos com quem estudei, convivi e conversei. Com certeza ajudaram a me transformar e me tornar no que sou hoje.

À UFRGS e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais – PPGE3M pela oportunidade. Ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida.

“Quem tem uma razão de viver  
é capaz de suportar qualquer coisa”

Friedrich Nietzsche

## TRABALHOS PUBLICADOS EM REVISTA CIENTÍFICA

1. BERGEL, BRUNO FELIPE; LEITE ARAUJO, LUDMILA; CAMPOMANES SANTANA, RUTH MARLENE. Effects of addition of silylated cotton fibers on the structure and physical properties of thermoplastic starch foam made with silylated starch. Submetido à revista *Carbohydrate polymers* em 16.07.2021.
2. BERGEL, BRUNO FELIPE; LEITE ARAUJO, LUDMILA; CAMPOMANES SANTANA, RUTH MARLENE. Evaluation of toxicity and biodegradation of thermoplastic starch foams with modified starch. *Food Packaging and shelf life*, v. 31, p. 1-9, 2022
3. BERGEL, BRUNO FELIPE; LEITE ARAUJO, LUDMILA; CAMPOMANES SANTANA, RUTH MARLENE. Effects of the addition of cotton fibers and cotton microfibers on the structure and mechanical properties of starch foams made from potato starch. *Carbohydrate polymers technologies and applications*, v. 2, p. 1-9, 2021
4. BERGEL, BRUNO FELIPE; LEITE ARAUJO, LUDMILA; DOS SANTOS DA SILVA, ANDRÉ LUÍS; CAMPOMANES SANTANA, RUTH MARLENE. Effects of silylated starch structure on hydrophobization and mechanical properties of thermoplastic starch foams made from potato starch. *Carbohydrate polymers*, v. 241, p. 116274-1, 2020.
5. BERGEL, BRUNO FELIPE; DIAS OSORIO, SAMARA; DA LUZ, LUANA MACHADO; SANTANA, RUTH MARLENE CAMPOMANES. Effects of hydrophobized starches on thermoplastic starch foams made from potato starch. *Carbohydrate polymers*, v. 200, p. 106-114, 2018.

## TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

1. BERGEL, B. F.; LEITE, L. A. ; SANTANA, R. M. C. . Thermoplastic starch foams reinforced with silylated starch and cotton fibers. In: Polymer Science and Composite Materials Conference (Polymer Connect 2020), 2020, Lisboa. Polymer Science and Composite Materials Conference (Polymer Connect 2020), 2020.
2. LEITE, L. A. ; BERGEL, B. F. ; SANTANA, R. M. C. . Análise da hidrofobicidade e da ecotoxicidade de espumas feitas com amidos modificados. In: VIII Seminário sobre Tecnologias Limpas, 2019, Porto Alegre. VIII Seminário sobre Tecnologias Limpas, 2019.
3. BERGEL, B. F.; LUZ, L. M. ; SANTANA, R. M. C. . Degradação biótica de espumas de amido termoplástico com recobrimentos de quitosana e poliácido láctico. In: 57° Congresso Brasileiro de Química, 2017, Gramado. 57° Congresso Brasileiro de Química, 2017.
4. BERGEL, B. F.; LUZ, L. M. ; SANTANA, R. M. C. . Análise da cristalinidade de espumas de amido termoplástico de diferentes fontes amiláceas. In: 57° Congresso Brasileiro de Química, 2017, Gramado. 57° Congresso Brasileiro de Química, 2017.



## RESUMO

As embalagens descartáveis para alimentos feitas de poliestireno expandido (EPS) geralmente são descartadas após o uso e, por ser um material difícil de reciclar, geram grande quantidade de resíduos. O EPS pode ser substituído por espumas de amido termoplástico (TPS), cuja matéria prima é de fonte renovável e são biodegradáveis. No entanto, as espumas TPS são hidrofílicas, absorvem grandes quantidades de água, possuem propriedades mecânicas limitadas e quebram facilmente quando manuseadas, o que dificulta o uso destes materiais. Dentre as alternativas para estes problemas, a modificação química do amido é uma opção para torná-lo mais hidrofóbico e adicionar fibras naturais, como o algodão, é uma opção para gerar espumas mais resistentes. Nas Etapas 1 e 2, quatro modificações para o amido foram avaliadas: acetilação, esterificação com anidrido maleico e sililação com 3-cloropropil trimethoxisilano (CPMS) e Metiltrimethoxisilano (MTMS). Foram preparadas espumas com 6,7%, 13,3%, 20,0% e 26,7% (m/m) de amido modificado. Os resultados dos testes de absorção de água e mecânicos mostraram que as espumas absorvem menos água e se tornam mais resistentes com a adição de amido modificado. A espuma que absorveu menos água foi a contendo 26,7% de amido MTMS. Na Etapa 3, foi estudada a incorporação de fibras de algodão nas espumas TPS sem modificação. Dois tamanhos de fibra foram usados: fibra de algodão e microfibras de algodão em três teores: 0,7%, 2,0% e 3,3% m/m. As espumas com maior teor de fibras de algodão (2,0% e 3,3%) apresentaram os melhores desempenhos mecânicos de impacto e tração. Na Etapa 4, a ecotoxicidade e a biodegradabilidade das espumas TPS com os quatro amidos modificados das Etapas 1 e 2 foram avaliados. Foram utilizados o teste de *Allium cepa*, compostagem, biodegradação por respirometria e degradação enzimática. Os resultados mostraram que os amidos acetilado e esterificado apresentaram ecotoxicidade e que as espumas com amidos sililados apresentaram menor biodegradabilidade. Na Etapa 5 foi estudada a incorporação de fibras de algodão sililadas nas espumas TPS MTMS. Espumas contendo 3,3% de fibras sililadas apresentaram superfície hidrofóbica e propriedades mecânicas superiores ao EPS, além de apresentarem biodegradabilidade.

**Palavras chave:** Amido, modificação química, espuma de amido, algodão, hidrofobização

## ABSTRACT

Disposable food packaging made from expanded polystyrene (EPS) are usually discarded after use and, as it is a difficult material to recycle, it generates a large amount of waste. EPS can be replaced by thermoplastic starch foams (TPS), which are made from renewable sources and are biodegradable. However, TPS foams are hydrophilic, absorb large amounts of water, have poor mechanical properties and break easily when handled, which makes the use of these materials difficult. Alternatives to these problems are: chemically modifying starch to make it more hydrophobic and adding natural fibers such as cotton to generate stronger foams. In Steps 1 and 2, four starch modifications were evaluated: acetylation, esterification with maleic anhydride and silylation with CPMS and MTMS. Foams were prepared with 6.67%, 13.34%, 20% and 26.67% (w/w) of modified starch. The results of water absorption tests and mechanical tests show that foams absorb less water and become stronger with the addition of modified starch. The foam that absorbed less water was the one containing 26.67% MTMS starch. In Step 3, the incorporation of cotton fibers in TPS foams was studied. Two types of fiber were used: cotton fiber and cotton microfiber. In addition, three fiber contents were evaluated: 0.67%, 2.00% and 3.33%. The foams with the highest amount of cotton fibers (2.00% and 3.33%) presented the best results in the impact and tensile tests. In Step 4, the toxicity and biodegradability of TPS foams with modified starches were studied. The four modified starches from Steps 1 and 2 were evaluated. The *Allium cepa* test, composting, biodegradation by respirometry and enzymatic degradation were used. The results showed that acetylated starch and esterified starch showed toxicity and that foams with silylated starches showed lower biodegradability. In Step 5, the incorporation of silylated cotton fibers in TPS MTMS foams was studied. Foams containing 3.33% silylated fibers presented a hydrophobic surface and better mechanical properties than EPS. In addition, these foams showed biodegradability.

**Key words:** Starch, chemical modifications, starch foam, cotton fiber

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>20</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>21</b>
3.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS .....	21
3.2 AMIDO TERMOPLÁSTICO .....	23
3.3 ESPUMAS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO .....	26
3.4 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO AMIDO .....	29
3.4.1 Acetilação do amido .....	29
3.4.2 Esterificação do amido com anidrido maléico .....	32
3.4.3 Sililação do amido .....	34
3.5 ALGODÃO .....	35
3.5.1 Sililação do algodão .....	37
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>41</b>
4.1 MATERIAIS .....	41
4.2 MODIFICAÇÕES DO AMIDO .....	41
4.3 MODIFICAÇÃO DO ALGODÃO .....	42
4.3.1 Preparação das microfibras de celulose .....	42
4.3.2 Sililação do algodão .....	42
4.4 PREPARAÇÃO DAS ESPUMAS .....	43
4.5 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS MODIFICADOS .....	45
4.5.1 Determinação do grau de substituição (GS) .....	45
4.5.2 Espectroscopia no infravermelho .....	46
4.5.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear .....	46
4.5.4 Análise Termogravimétrica.....	46
4.5.5 Absorção de umidade .....	47
4.5.6 Ensaio reológico.....	47
4.6 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO ALGODÃO MODIFICADO .....	47
4.6.1 Determinação do grau de substituição .....	47
4.6.2 Espectroscopia no Infravermelho .....	47
4.6.3 Espectroscopia de ressonância magnética (RMN).....	47
4.7 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS TPS .....	48
4.7.1 Densidade .....	48
4.7.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	48
4.7.3 Absorção de água .....	48
4.7.4 Absorção de umidade .....	48
4.7.5 Ângulo de contato .....	49
4.7.6 Propriedades mecânicas.....	49
4.8 ECOTOXICIDADE E BIODEGRADAÇÃO DAS ESPUMAS TPS .....	50
4.8.1 Teste de ecotoxicidade .....	50
4.8.2 Biodegradação em solo simulado (compostagem).....	50
4.8.3 Biodegradação via câmara respirométrica em solo simulado .....	52
4.8.4 Degradação enzimática.....	54

4.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	54
4.10 ORGANIZAÇÃO EXPERIMENTAL.....	54
<b>ETAPA 1: EFEITOS DE AMIDOS ACETILADOS E ESTERIFICADOS EM ESPUMAS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO.....</b>	<b>55</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>55</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS MODIFICADOS.....	55
5.1.1 Grau de substituição dos amidos .....	55
5.1.2 Composição química dos amidos.....	57
5.1.3 Absorção de umidade das amostras de amidos modificados .....	58
5.1.4 Viscosidade das pastas de amido.....	59
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS TPS.....	60
5.2.1 Densidade das espumas TPS.....	60
5.2.2 Morfologia das espumas TPS .....	61
5.2.3 Absorção de água das espumas TPS.....	65
5.2.4 Absorção de umidade das espumas TPS .....	67
5.2.6 Propriedades mecânicas das espumas TPS.....	72
5.3 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	75
<b>ETAPA 2: EFEITOS DA ESTRUTURA DE AMIDOS SILILADOS EM ESPUMAS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO.....</b>	<b>77</b>
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>77</b>
6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS MODIFICADOS.....	77
6.1.1 Grau de substituição dos amidos modificados .....	77
6.1.2 Caracterização dos amidos modificados.....	78
6.1.3 Absorção de umidade dos amidos sililados .....	82
6.1.4 Viscosidade das pastas com amido sililado .....	83
6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS TPS.....	85
6.2.1 Densidade das espumas TPS com amido sililado .....	85
6.2.2 Morfologia das espumas com amido sililado.....	86
6.2.3 Ângulo de contato das espumas TPS com amido sililado.....	88
6.2.4 Absorção de água das espumas TPS com amido sililado.....	90
6.2.5 Absorção de umidade das espumas TPS com amido sililado.....	92
6.2.6 Propriedades mecânicas das espumas TPS com amido sililado .....	95
6.3 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	96
<b>ETAPA 3: EFEITOS DA ADIÇÃO DE FIBRAS DE ALGODÃO E MICROFIBRAS DE ALGODÃO NA ESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE ESPUMAS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO .....</b>	<b>97</b>
<b>7. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>97</b>
7.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS TPS COM FIBRAS DE ALGODÃO .....	97
7.1.1 Morfologia das espumas TPS contendo algodão.....	97
7.1.2 Densidade das espumas TPS com algodão .....	100
7.1.3 Absorção de água das espumas TPS com algodão.....	101
7.1.4 Propriedades mecânicas das espumas TPS com algodão .....	103
7.2 COMPARAÇÃO ENTRE AS ESPUMAS TPS REFORÇADAS COM ALGODÃO E O EPS.....	106

7.3 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	108
<b>ETAPA 4: AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE E BIODEGRADAÇÃO DE ESPUMAS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO COM AMIDO MODIFICADO.....</b>	<b>110</b>
<b>8. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>110</b>
8.1 ECOTOXICIDADE DOS AMIDOS MODIFICADOS.....	110
8.2 BIODEGRADABILIDADE DAS ESPUMAS TPS COM AMIDOS MODIFICADOS.....	112
8.2.1 Efeito da compostagem em espumas com amido modificado.....	112
8.2.2 Efeitos da biodegradação respirométrica em solo simulado em espumas com amido modificado.....	114
8.2.3 Efeitos da hidrólise enzimática em espumas com amido modificado.....	116
8.3 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	119
<b>ETAPA 5: EFEITOS DA ADIÇÃO DE FIBRAS DE ALGODÃO SILILADO NA ESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE ESPUMAS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO FEITAS COM AMIDO SILILADO.....</b>	<b>120</b>
<b>9. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>120</b>
9.1 CARACTERIZAÇÃO DO ALGODÃO MODIFICADO.....	120
9.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS TPS.....	123
9.2.1 Morfologia e densidade das espumas.....	123
9.2.2 Ângulo de contato e molhabilidade das espumas.....	128
9.2.3 Absorção de água.....	130
9.2.4 Propriedades mecânicas.....	132
9.2.5 Biodegradabilidade das espumas.....	134
9.3 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	136
<b>10. CONCLUSÃO FINAL.....</b>	<b>137</b>
<b>11. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>140</b>

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura das moléculas: a) amilose e b) amilopectina. ....	24
Figura 2: Espumas TPS formadas por: A) extrusão e B) compressão em molde	27
Figura 3: Representação da reação de acetilação. ....	30
Figura 4: Reação de esterificação com anidrido maléico . ....	33
Figura 5: Reação de sililação do amido com um clorosilano. ....	35
Figura 6: Estrutura química da celulose. ....	36
Figura 7: Estrutura química de um oligosilsesquioxano. ....	39
Figura 8: Reação de sililação da celulose com o MTMS. R = Si, celulose ou H	40
Figura 9: Variação da umidade relativa e da temperatura ambiente na cidade de Porto Alegre no período estudado. ....	51
Figura 10: Quantidade de chuva diária durante o mês de setembro de 2020 em Porto Alegre, Brasil. ....	52
Figura 11: Representação de uma câmara respirométrica (Montagna et al., 2016). ....	52
Figura 12: Grau de substituição dos amidos acetilados. ....	55
Figura 13: Grau de substituição dos amidos esterificados com anidrido maleico . ....	56
Figura 14: Espectro de infravermelho: (a) TPS, (b) TPS Ac, (c) TPS Es. ....	57
Figura 15: Absorção de água das amostras dos amidos natural e modificados	59
Figura 16: Viscosidade das pastas TPS Ac. ....	60
Figura 17: Viscosidade das pastas TPS Es. ....	60
Figura 18: Imagens da superfície transversal das espumas TPS, TPS Ac e TPS Es. ....	62
Figura 19: Imagens das superfícies das espumas TPS. ....	65
Figura 20: Absorção de água das espumas TPS no tempo de contato de 5 min . ....	66
Figura 21: Absorção de umidade das espumas de amido com diversos teores de amido acetilado em 90% UR. ....	68
Figura 22: Absorção de umidade das espumas de amido com diversos teores de amido esterificado com anidrido maleico em 90% UR. ....	69
Figura 23: Ângulo de contato das espumas TPS: (a) TPS sem modificação, (b) TPS Ac.20, (c) TPS Es.30. ....	72
Figura 24: Resistência ao impacto das espumas TPS Ac. ....	74
Figura 25: Resistência ao impacto das espumas TPS Es. ....	75
Figura 26: Grau de substituição dos amidos sililados. ....	77
Figura 27: Espectro de infravermelho dos amidos: (a) sem modificação, (B) modificado com CPMS, (C) modificado com MTMS. ....	79
Figura 28: Espectros <sup>29</sup> Si-RMN dos amidos modificados com: (A) MTMF e (B) CPMS. (R = Si, H ou Amido) . ....	80
Figura 29: Espectros <sup>1</sup> H-RMN dos amidos modificados com: (A) MTMS e (B) CPMS. ....	81
Figura 30: Termogramas de TGA do amido natural e dos amidos sililados. ....	82
Figura 31: Absorção de umidade das amostras de amido modificado. ....	83
Figura 32: Viscosidade das pastas TPS CPMS. ....	84
Figura 33: Viscosidade das pastas TPS MTMS. ....	84

Figura 34: Micrografias MEV da superfície da seção transversal das espumas TPS, TPS CPMS e TPS MTMS.....	87
Figura 35: Ângulo de contato com gotas de água das espumas: TPS (A), TPS CPMS.20 (B) e TPS MTMS.40 (C).....	90
Figura 36: Absorção de água das espumas TPS com amido sililado no tempo de contato de 5 min.....	92
Figura 37: Absorção de umidade das espumas TPS CPMS.....	93
Figura 38: Absorção de umidade das espumas TPS MTMS.....	93
Figura 39: Imagens MEV de fibras de algodão (A) e microfibras de algodão (B), após o algodão ser submetido a tratamento químico.....	97
Figura 40: Imagens MEV de espumas TPS com algodão (TPS CF) e microfibras de algodão (TPS MCF).....	99
Figura 41: Absorção de água das espumas TPS com algodão.....	102
Figura 42: Imagem MEV do EPS utilizado em embalagens comerciais.....	107
Figura 43: Crescimento de raízes de <i>Allium cepa</i> em contato com amidos modificados.....	111
Figura 44: Espuma TPS antes e depois do tempo de exposição ao solo. (A) – TPS, (B) – TPS Ac, (C) – TPS Es, (D) – TPS CPMS, (E) – TPS MTMS.....	113
Figura 45: Perda de massa das espumas após 28 dias enterradas.....	113
Figura 46: Degradação biótica via câmara respirométrica em solo simulado das espumas TPS.....	116
Figura 47: Degradação enzimática das espumas avaliadas em função do tempo em solução.....	118
Figura 48: Grau de substituição das fibras de algodão sililadas.....	120
Figura 49: Espectro no infravermelho do algodão: (A) sem modificação, (B) fibra de algodão modificada com MTMS, (C) microfibra de algodão modificada com MTMS.....	122
Figura 50: Espectro de <sup>29</sup> Si RMN das fibras de algodão sililadas (A) e das microfibras de algodão sililadas (B).....	123
Figura 51: Micrografias MEV da superfície transversal das espumas TPS analisadas.....	124
Figura 52: Micrografias MEV das espumas TPS (x60): (A) TPS MTMS-CF MTMS e (B) TPS MTMS-MCF MTMS.....	128
Figura 53: Imagens das gotas em contato com a superfície das espumas. (A) TPS MTMS-CF, (B) TPS MTMS-MCF, (C) TPS MTMS-CF MTMS e (D) TPS MTMS-MCF MTMS.....	130
Figura 54: Absorção de água das espumas TPS em 5 min e 10 min.....	131
Figura 55: Biodegradação via câmara respirométrica das espumas TPS.....	135

## INDICE DE TABELAS

Tabela 1: Formulação das espumas TPS Ac e Es. ....	44
Tabela 2: Formulação das espumas com amido sililado.....	44
Tabela 3: Formulação das espumas com fibras e microfibras de algodão.....	44
Tabela 4: Formulação das espumas MTMS com fibras de algodão.....	45
Tabela 5: Densidade das espumas analisadas. ....	61
Tabela 6: Área e densidade celular das espumas analisadas. ....	64
Tabela 7: Constante de Peleg K1 e K2 das espumas analisadas. ....	70
Tabela 8: Ângulo de contato (inicial e após 3 minutos) das espumas TPS Ac e TPS Es. ....	71
Tabela 9: Propriedades mecânicas de flexão das espumas TPS. ....	73
Tabela 10: Densidade, área celular média e densidade celular das espumas analisadas. ....	85
Tabela 11: Área e densidade celular das espumas sililadas. ....	88
Tabela 12: Ângulo de contato (inicial e após 3 min) das espumas TPS analisadas. ....	89
Tabela 13: Constantes de Peleg K1 e K2 das espumas TPS com amidos sililados. ....	94
Tabela 14: Propriedades mecânicas das espumas TPS CPMS e TPS MTMS. ....	96
Tabela 15: Área e densidade células das espumas analisadas. ....	100
Tabela 16: Densidade, área celular e densidade celular das espumas avaliadas. ....	101
Tabela 17: Resultados do ensaio de tração das espumas TPS. ....	103
Tabela 18: Resultados do teste de flexão das espumas analisadas. ....	104
Tabela 19: Resistência ao impacto das espumas TPS CF e TPS MCF. ....	105
Tabela 20: Densidade, área celular e densidade celular das espumas analisadas. ....	127
Tabela 21: Ângulos de contatos iniciais e após 3 min das espumas analisadas. ....	129
Tabela 22: Propriedades mecânicas das espumas analisadas. ....	133



## LISTA DE ABREVIações

AC - Acetilado

CPMS - 3-cloropropil trimetoxissilano

ES - Esterificado

EPS - Poliestireno expandido

FTIR - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

GS - Grau de substituição

MTMS - Metiltrimetoxissilano

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

TPS - Amido termoplástico

PCL - Policaprolactona

PE - Poliestireno

PEA - Poliesteramida

PEAD - Polietileno de alta densidade

PHA - Polihidroxialcanoato

PLA - Poliacido lactico

PP - Polipropileno

PVC - Policloreto de vinila

PVOH - Álcool polivinílico

RMN - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

## 1. INTRODUÇÃO

O amido é um dos polímeros naturais mais abundantes, sendo a principal forma de armazenamento de carboidratos nas plantas. É utilizado na indústria alimentícia, onde tem diversas aplicações, como na fabricação de bolos, pães e biscoitos. Também tem aplicações nas indústrias cosmética, farmacêutica e têxtil. Recentemente, o amido tem sido amplamente utilizado na produção de materiais ambientalmente corretos, tais como sacos, copos, talheres e embalagens de alimentos (Lopez-Gil et al., 2015; Masina et al., 2017; Soykeabkaew et al., 2015; Yates & Barlow, 2013).

O amido pode ser plastificado com diferentes compostos orgânicos de baixo peso molecular (glicerol, sorbitol, álcool polivinílico) para produzir diversos materiais, como filmes, espumas e peças plásticas (Bie et al., 2013; Glenn & Orts, 2001; Lu et al., 2009; Soykeabkaew et al., 2015; Zhou et al., 2009). As espumas à base de amido termoplástico (TPS) atraem especial atenção, pois podem substituir as embalagens descartáveis feitas com poliestireno expandido (EPS), que são largamente descartadas de forma irregular e não são biodegradáveis (plástico de fonte petroquímica não biodegradável) (Soykeabkaew et al., 2015).

As espumas TPS são facilmente produzidas pela compressão com aquecimento de uma massa de amido, água e plastificante em um molde fechado por alguns minutos. Este método favorece a produção de espumas em várias formas, como copos e bandejas, à medida que o material ganha a forma do molde. Devido à facilidade de produção, estes materiais podem ser usados em uma variedade de aplicações. No entanto, estas espumas são muito sensíveis à umidade. O amido tem uma alta afinidade com a água devido aos seus inúmeros grupos hidroxila livres presentes no monômero de  $\alpha$ -glicose, a unidade da molécula de amido, que forma ligações de hidrogênio com a umidade circundante, resultando em uma natureza higroscópica. Devido a essa hidrofiliabilidade, o material pode colapsar, desintegrar-se quando em contato com a água ou perder a resistência mecânica em um ambiente com alta umidade relativa. Além disso, essas espumas têm pobres propriedades mecânicas e grande fragilidade. Como consequência desses fatos, as espumas TPS têm uso limitado (Shogren et al., 1998; Shogren et al., 1998 (2), 2002).

Uma solução para superar a alta absorção de água da espuma TPS, e consequentemente evitar o colapso da estrutura, é modificar quimicamente o amido, convertendo seus grupos hidroxila em grupos maiores e menos polares, como os grupos acetila.

A acetilação do amido torna-o mais hidrofóbico, reduzindo a difusão de água no material (Chi et al., 2008; Larotonda et al., 2004; López et al., 2013; Volkert et al., 2010). Xu, Dzenis e Hanna (2005) produziram e estudaram as propriedades de espumas extrusadas contendo amido acetilado e relataram que quanto mais acetilado o amido menor a absorção de água pelo material. Outra modificação química possível é a esterificação com anidrido maleico. O anidrido maleico reage com os grupos hidroxila e, por se tratar de um grupo mais volumoso, tende a melhorar as características termoplásticas e hidrofóbicas do amido (Zuo et al., 2013, 2014). A sililação do amido também é uma reação utilizada para hidrofobizar este material. Jariyasakoolroj e Chirachanchai (2014) pesquisaram o uso de silanos para modificar o amido com o objetivo de tornar este mais compatível com o polímero ácido láctico (PLA). Os autores relataram que a silanização tornou o amido mais hidrofóbico, o que melhorou a compatibilidade deste com o PLA, aumentando a resistência a tração de blendas contendo estes dois materiais.

Uma solução para o outro grande problema das espumas TPS, superar as pobres propriedades mecânicas, é reforçar estas pela incorporação de cargas de reforço hidrofílicas (fibras). A utilização de diversas fibras como reforço tende a aumentar as propriedades de tração e flexão das espumas TPS (Soykeabkaew et al., 2015). O algodão é uma destas fibras que possuem grande compatibilidade com o amido e que podem aumentar sua resistência sem afetar a biodegradabilidade do material (Sanhawong et al., 2017). Nanofibras de algodão também podem ser utilizadas como reforço, pois apresentam boa dispersão pela matriz em compósitos (Santos et al., 2014; Theivasanthi et al., 2018). As fibras de algodão também podem ser modificadas quimicamente para tornarem-se mais hidrofóbicas. Como a estrutura química da celulose é semelhante a estrutura do amido, os métodos de substituição das suas hidroxilas por grupos menos polares são semelhantes aos encontrados para o amido (Petzold et al., 2003; Yu et al., 2015; Zhang et al., 2015; Zollfrank, 2001). Consequentemente pode-se formar compósitos de espuma TPS com algodão,

com ambos TPS e algodão modificados. Desta forma, forma-se espumas com melhores propriedades mecânicas e mais resistentes a absorção de água.

Diante da escassez de trabalhos acadêmicos sobre espumas de amido utilizando amidos modificados, o diferencial deste trabalho foi aprofundar o estudo sobre este tema. Além disso, não há registro na literatura científica sobre espumas de amido feitas com amidos sililados, nem espumas reforçadas com algodão sililado. A inovação deste trabalho é justamente produzir e estudar espumas de amido com estes materiais modificados.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Desenvolvimento de espumas de amido modificadas quimicamente para torna-las menos higroscópicas e com melhor desempenho mecânico.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Desenvolver metodologia para modificar quimicamente o amido plastificado (TPS), tornando-o hidrofóbico;
- Identificar o tipo de modificação química que mais hidrofobizou as espumas TPS;
- Determinar o teor ótimo de amido modificado que mais hidrofobizou as espumas TPS;
- Modificar quimicamente as fibras de algodão para torna-lo hidrofóbico;
- Avaliar a influência da incorporação de fibras e microfibras de algodão modificado em espumas de amido modificado.
- Determinar o teor ótimo de fibras de algodão modificado nas propriedades mecânicas das espumas TPS;
- Avaliar como a modificação do amido afeta a biodegradação das espumas produzidas;

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Preocupações ecológicas tem resultado em um grande interesse em substituir polímeros sintéticos por polímeros naturais e compostáveis. Polímeros sintéticos produzidos a partir de materiais fósseis não são biodegradáveis, podem levar muitos anos para decompor-se, e o seu descarte inadequado leva ao acúmulo destes materiais em ambientes marinhos e terrestres, causando inúmeros problemas. São exemplos o PP (polipropileno), PS (poliestireno), PVC (policloreto de vinila) e o PEAD (polietileno de alta densidade). O uso de polímeros que não se degradam facilmente em embalagens de produtos com vida útil curta, como em embalagens de alimentos e de higiene, não se mostra adequado, pois estas embalagens são descartadas logo após o uso e geram grandes quantidades de resíduos. Estes resíduos geram grandes aglomerados de polímeros, que geralmente são descartados em lugares impróprios e acabam poluindo mares, rios e florestas. Com isso afeta negativamente a vida de vários organismos (Nair & Laurencin, 2007; Ruggero et al., 2020; L. Yu et al., 2006).

Embora o reuso e a reciclagem de polímeros sintéticos sejam o mais desejável quando estes materiais são utilizados em embalagens de uso único, estes são dificultados pela necessidade de separar e lavar adequadamente os resíduos plásticos e também pelo consumo de energia no transporte, na moagem e no reprocessamento dos plásticos. Para resolver estes problemas, uma alternativa estudada é a substituição de polímeros sintéticos por polímeros biodegradáveis em embalagens de curta vida útil (embalagens de alimentos, higiene, agricultura). Os polímeros biodegradáveis são considerados amigáveis ao meio ambiente, uma vez que usam matérias primas de fontes renováveis e se degradam em um curto espaço de tempo (Avérous & Pollet, 2011; Kaplan, 2013; Nair & Laurencin, 2007). As últimas décadas viram o desenvolvimento de uma química alternativa, uma química verde, que pretende cada vez mais reduzir o impacto humano no meio ambiente. Os polímeros estão obviamente envolvidos nesta tendência e numerosos plásticos biodegradáveis são agora processados para uma ampla gama de aplicações, tais como embalagens, lazer, agricultura e biomedicina (Avérous & Pollet, 2011; Q. Xie et al., 2018).

Polímeros biodegradáveis são aqueles polímeros cujas cadeias poliméricas são capazes de sofrer decomposição em dióxido de carbono, metano (em condições anaeróbicas), água (em condições aeróbicas), compostos inorgânicos e biomassa. O principal mecanismo para ocorrer esta decomposição é a ação enzimática de micro-organismos, que utilizam o material para sua alimentação e proliferação. Após o descarte, os polímeros biodegradáveis passam pelo processo de compostagem, que consiste em estimular a decomposição de materiais orgânicos por micro-organismos. Este método é mais ambientalmente correto comparado aos utilizados em polímeros sintéticos, como a disposição em aterros sanitários. Durante a compostagem ocorre o colapso da cadeia polimérica do polímero, e o carbono antes presente na estrutura do polímero retorna para o ambiente formando biomassa e dióxido de carbono (Falcone, Agnelli e De Faria, 2007; Kaplan, 2013).

Os polímeros biodegradáveis são classificados de acordo com seus processos de obtenção. A primeira família indica polímeros obtidos a partir de biomassa (agropolímeros), que são os polissacarídeos (amido, celulose, quitosana) e as proteínas (caseína, gelatina, glúten). A segunda família indica os materiais produzidos a partir da fermentação de biomassa por microorganismo, os poli(hidroxialcanoatos)(PHA). A terceira indica os poliésteres formados a partir da síntese de monômeros obtidos da biomassa, como por exemplo o poliácido láctico (PLA). A quarta família é formada por poliésteres biodegradáveis obtidos de fontes fósseis, como a policaprolactona (PCL) e a poliesteramida (PEA) (Avérous & Boquillon, 2004; Avérous & Pollet, 2011; Kaplan, 2013; Theivasanthi et al., 2018).

Com o advento de políticas públicas voltadas para uma menor geração de resíduos sólidos, os polímeros biodegradáveis vêm ganhando cada vez mais atenção do mercado. Aplicações na área médica e em embalagens de mercadoria já são realidade. Na área biomédica, a celulose bacteriana produzida por algumas bactérias gram negativas vem sendo estudada como uma possível substituta temporária da pele humana em casos de queimaduras e úlceras. Também pode servir como componente de implantes dentários (Donini et al., 2010). No setor de embalagem de alimentos, diversos polímeros biodegradáveis podem ser utilizados, como amido e celulose (Siracusa et al., 2008). Filmes de amido reforçados com nanopartículas de talco foram estudados por López *et al.*

(2015); neste trabalho tomates cerejas foram guardados dentro do material, que demonstrou boas propriedades de barreira em relação a filmes convencionais. Segundo o trabalho de Avella *et al.* (2005), o contato de filmes de amido com vegetais, neste caso alface e espinafre, não alterou a quantidade de ferro e magnésio destes, e poderia então ser utilizado como embalagem para estes alimentos.

Embora estes materiais estejam aparecendo aos poucos no ambiente comercial, este tipo de tecnologia ainda está em desenvolvimento pois muitas vezes a produção destes materiais é mais cara do que a dos polímeros sintéticos derivados de fontes fósseis. Materiais a base de PP, PE e PS são mais baratos e conseqüentemente continuam ganhando a preferência (Falcone, Agnelli e De Faria, 2007; Siracusa *et al.*, 2008). O trabalho de Falcone, Agnelli e De Faria (2007) analisou patentes sobre polímeros biodegradáveis. A maior parte das patentes sobre o tema está relacionada com misturas, composições e obtenção destes polímeros, enquanto que patentes relacionadas com aplicações destes polímeros são mais raras, o que indica que esta área ainda está se aperfeiçoando.

Em contrapartida a outros polímeros biodegradáveis, materiais a base de amido são considerados de obtenção simples e barata. Materiais feitos com amido têm sido empregados em embalagens, potes para plantios, pratos e talheres descartáveis. O amido constitui uma alternativa viável a substituição de embalagens de uso único, inclusive as embalagens de supermercado. Filmes contendo amido vêm sendo estudados como alternativa tanto para sacos de lixo quanto para sacos de alimentos (Siracusa *et al.*, 2008).

### 3.2 AMIDO TERMOPLÁSTICO

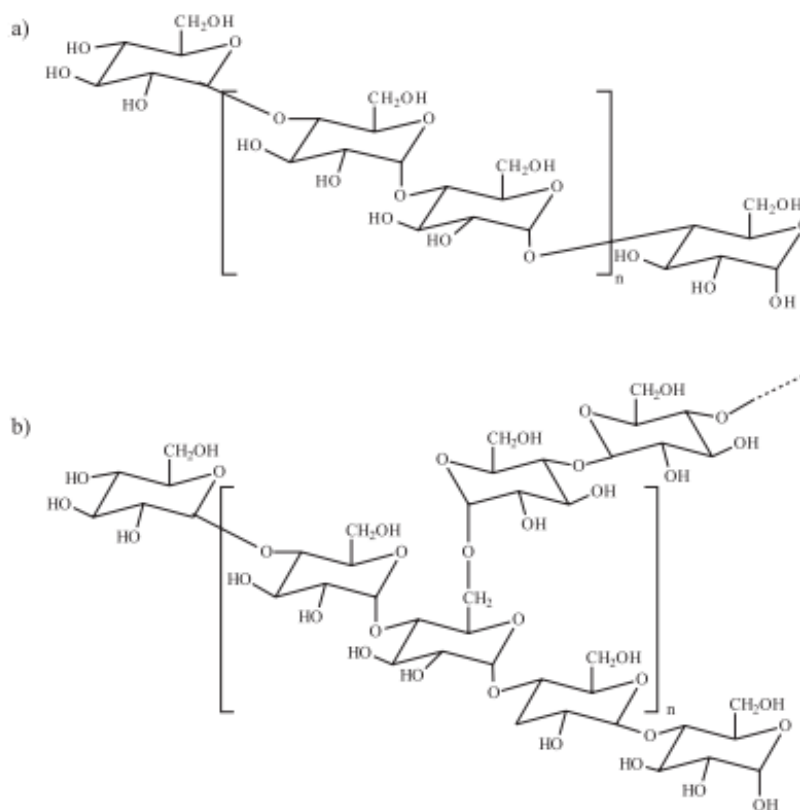
O amido é um polissacarídeo formado por unidades de glicose unidas através de ligações glicosídicas. Localiza-se nas células das plantas e é utilizado como reserva energética dos vegetais. É utilizado na indústria de alimentos, onde possui diversas aplicações, como na fabricação de bolos, pães e biscoitos. Também possui aplicações na indústria cosmética, farmacêutica e têxtil. Os principais amidos comerciais são obtidos de cereais como o trigo e milho e de raízes e tubérculos como a batata e a mandioca (BeMiller & Whistler, 2009).

Os grânulos de amido são compostos principalmente por dois tipos de polissacarídeos: a amilose e a amilopectina. Enquanto que a amilose é uma



macromolécula linear composta por unidades do tipo  $\alpha$ -1,4-D-glicose e possui massa molar entre  $10^5$  e  $10^6$  g/mol, a amilopectina é ramificada, composta também por unidades do tipo  $\alpha$ -1,4-D-glicose, mas apresentando ramificações do tipo  $\alpha$ -1,6 e possui massa molar entre  $10^6$  e  $10^9$  g/mol (Chaudhary *et al.*, 2009; Corradini *et al.*, 2005). As ramificações da amilopectina podem possuir um comprimento de 20 a 25 cadeias e influenciam na cristalinidade e na capacidade de realizar ligações de hidrogênio do amido. A maioria dos amidos é composta por 15-30% de amilose e 70-85% de amilopectina (Corradini *et al.*, 2005; Tester *et al.*, 2004). A Figura 1 apresenta a estrutura da amilose e da amilopectina.

**Figura 1:** Estrutura das moléculas: a) amilose e b) amilopectina.



Fonte: (Corradini *et al.*, 2005).

A molécula de amilopectina é a principal responsável pela cristalinidade do grânulo de amido. A amilose, embora seja linear, se conforma na forma de hélice e esse fato dificulta sua associação regular. Junto com os pontos de ramificação da amilopectina, a amilose forma a região amorfa dos grânulos. A presença de regiões cristalinas e amorfas caracteriza o amido como um polímero

semicristalino, geralmente tendo a cristalinidade variável de 20 a 45% (BeMiller & Whistler, 2009; Corradini et al., 2005).

Para elaborar materiais com amido semelhantes ao plástico (termoplásticos) é necessário misturar o amido com água e com plastificantes (por exemplo, glicerol e sorbitol), pois o amido puro possui numerosas ligações de hidrogênio intermoleculares entre as cadeias e por consequência destas ligações sua temperatura de fusão é mais alta que sua temperatura de degradação. Este fator causa problemas no processamento do amido, pois este degrada antes de fundir. Para melhorar o processamento, o grânulo de amido deve ser desestruturado, o que ocorre com o aquecimento do amido em presença de água e plastificantes, originando um gel (Corradini et al., 2005; Guinesi et al., 2006; Soares et al., 2013, 2014).

Durante o processo de gelatinização do amido seus grânulos incham, sua estrutura cristalina é destruída, as ligações de hidrogênio entre as moléculas são rompidas e uma nova estrutura polimérica continua é formada. É um processo irreversível que possibilita o processamento do amido por meios convencionais de processamento de polímeros, como extrusão e injeção. Este amido plastificado resultante é chamado de amido termoplástico, em inglês thermoplastic starch (TPS) (BeMiller & Whistler, 2009).

Após a gelatinização as moléculas de amilose, por serem lineares, tendem a se organizar e a se orientar paralelamente, formando uma fase cristalina. As principais estruturas cristalinas observadas na recristalização do TPS são chamadas de tipo V e B. A cristalinidade de tipo V ocorre pela cristalização da amilose em conjunto com lipídios ou polióis residuais presentes no TPS. A estrutura cristalina do tipo B é associada principalmente com a cristalização da amilose, embora a amilopectina também cristalize no tipo B em presença de plastificantes, principalmente o glicerol. Devido as orientações cristalinas do TPS há ligações de hidrogênio mais fortes entre cadeias moleculares adjacentes. Consequentemente há diminuição de volume e de afinidade pela água, o que torna possível a criação de filmes flexíveis e estáveis de amido gelatinizado (Corradini *et al.*, 2005; Hulleman *et al.*, 1999; Shogren *et al.*, 1998).

Além de filmes e blendas poliméricas, o TPS pode dar origem a espumas poliméricas produzidas através de extrusão ou compressão. Estas espumas são

uma boa alternativa para a substituição do EPS em embalagens de uso único (Soykeabkaew et al., 2015).

Trabalhos anteriores (Bergel et al., 2017, 2018) testaram a utilização de amidos de batata, mandioca e milho na produção de espumas de amido. Dentre estas opções, as espumas feitas com amido de batata e mandioca apresentaram as propriedades mais adequadas para serem utilizadas em embalagens. As melhores propriedades para embalagens foram alcançadas utilizando o amido de batata, e por isso este tipo de amido foi escolhido para o seguimento do trabalho.

### 3.3 ESPUMAS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO

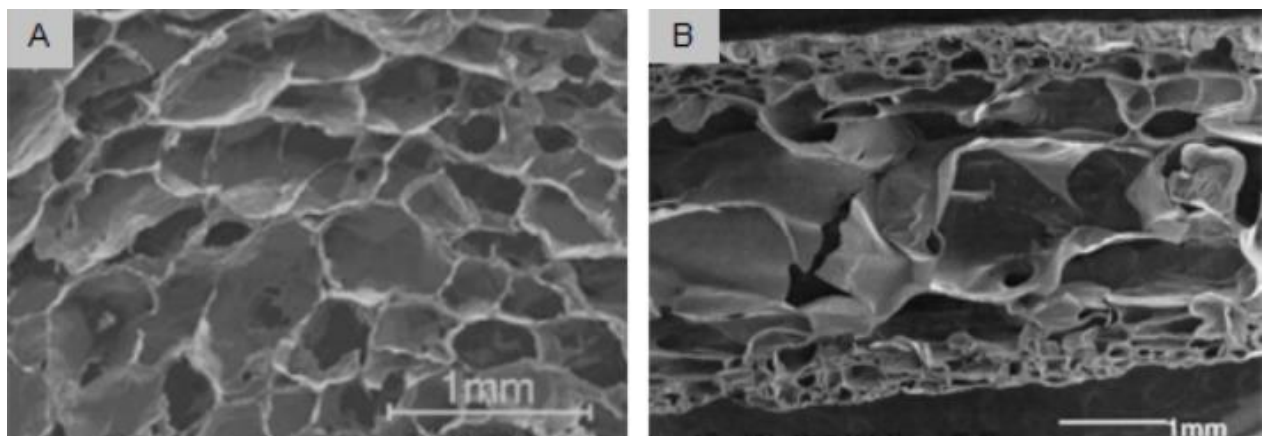
Espumas de termoplástico de amido (TPS) expandido têm sido produzidas desde a década de 1970 por extrusão. Dentro do cilindro da extrusora, temperaturas elevadas e o cisalhamento fazem a mistura de amido, água e plastificante fundir e possuir consistência semelhante a plásticos sintéticos. A água serve como agente de expansão à medida que expande o material ao sair da extrusora. A facilidade de produção destas espumas através da extrusão levou algumas indústrias de embalagens a desenvolverem flocos de espuma TPS com o objetivo de substituir flocos de EPS utilizados na proteção de materiais e equipamentos (Georges et al., 2018; Heartwin Amaladhas Pushpadass et al., 2008; Willett & Shogren, 2002). Mitrus e Moscicki (2014), que estudaram o uso de espumas TPS para estes fins, indicam que este material possui vantagens em relação ao EPS devido a sua biodegradabilidade. Porém a alta absorção de água e a maior densidade deste material em relação ao EPS podem dificultar seu uso (Mitrus e Moscicki, 2014; Shogren *et al.*, 1998).

Outra forma de produzir espumas TPS é por meio de compressão (moldagem) de uma massa de amido, água e plastificante em um molde fechado e aquecido por poucos minutos. Este método favorece a produção de espumas de diversas formas como copos e bandejas, pois o material ganha a forma do molde (Shogren *et al.* 1998; Shogren *et al.* 1998 (2); Shogren, Lawton e Tiefenbacher, 2002). Soykeabkaew, Thanomsilp e Suwantong (2015) explicam que durante o processo o amido gelatiniza formando uma massa espessa, enquanto que a água desta massa evapora rapidamente fazendo com que a pasta se expanda. Esta expansão faz com que a pasta de amido preencha o

molde e a água residual evapora até que a espuma TPS esteja gradualmente seca. A rápida evaporação da água é a responsável pela estrutura em forma de espuma do material. A forma e a espessura da espuma que se procura produzir podem ser controladas facilmente escolhendo a geometria do molde. Para a obtenção de espumas bem formadas é necessária uma composição de massa e um volume de massa adequada. Também é preciso temperatura e tempo de processamento adequado, parâmetros que geralmente estão na faixa de 180-250 °C e 125-300 segundos, respectivamente (Cinelli et al., 2006; Soykeabkaew et al., 2015).

Enquanto que as espumas feitas por extrusão apresentam estrutura celular maior e conseqüentemente um diâmetro maior, espumas feitas pelo método de compressão apresentam células menores comparadas as espumas obtidas por extrusão e sua superfície possui uma camada mais densa com estrutura celular pequena e fechada. A Figura 2 apresenta as diferenças na estrutura de espumas de amido preparadas por extrusão e por compressão (Gregory M Glenn & Hsu, 1997; Soykeabkaew et al., 2015).

**Figura 2:** Espumas TPS formadas por: A) extrusão e B) compressão em molde



Fonte: (Soykeabkaew et al., 2015).

A densidade das espumas TPS depende da concentração de amido, água e plastificante da formulação. Espumas com maior concentração de amido possuem estrutura celular mais compacta e maior densidade, enquanto que espumas com maior concentração de água e de plastificante possuem células mais largas em sua estrutura e conseqüentemente são menos densas. A densidade das espumas também é influenciada pelo tipo de amido utilizado na

sua produção, devido a sua fonte botânica diferente. Fatores como a dimensão dos grânulos e a proporção de amilose e amilopectina do amido influenciam significativamente a formação de espumas (Glenn e Hsu, 1997; Shogren *et al.* 1998; Soykeabkaew, Thanomsilp e Suwantong, 2015). Glenn e Orts (2001) analisaram espumas a base de TPS utilizando amidos de diferentes fontes botânicas e relataram que espumas feitas com amido de milho e de trigo tinham densidade maior, em torno de  $0,15 \text{ g/cm}^3$ , do que espumas feitas a base de amido de batata e mandioca, que tinham densidade em torno de  $0,11 \text{ g/cm}^3$ . No trabalho de Glenn, Orts e Nobes (2001) verificou-se que algumas das espumas TPS estudadas tinham densidades próximas às do EPS e que também possuíam maior resistência e maior rigidez.

Devido a facilidade de produção de espumas à base de TPS com diferentes estruturas celulares, estes materiais podem ser utilizados em uma variedade de aplicações. No entanto, estas espumas padecem de uma falta de resistência à umidade. O amido possui grande afinidade pela água devido aos seus numerosos grupamentos hidroxila livres presentes no monômero de  $\alpha$ -glicose, unidade da molécula de amido, que formam ligações de hidrogênio com a umidade circundante, resultando em uma natureza higroscópica (G. M. Glenn *et al.*, 2001; Kaisangsri *et al.*, 2014; R. L. Shogren *et al.*, 2002). Devido a esta hidrofiliabilidade o material pode entrar em colapso, desmanchando quando em contato com água, ou perder resistência mecânica num ambiente com elevada umidade relativa (Junjie Guan & Hanna, 2006). Como consequência deste fato, as espumas TPS possuem uso limitado e são utilizadas apenas em algumas embalagens para proteger bens (Chiarathanakrit *et al.*, 2018; Kaewtatip *et al.*, 2018; Soykeabkaew *et al.*, 2015).

Uma solução para superar a alta absorção de água da espuma TPS é modificar quimicamente o amido, convertendo seus grupamentos hidroxila em grupamentos maiores e com menor polaridade, como grupamentos acetila. Acetilar o amido torna-o mais hidrofóbico, dificultando a entrada de água no material (Larotonda *et al.*, 2004; Schimidt & Laurindo, 2009). Xu, Dzenis e Hanna (2005) produziram e estudaram as propriedades de espumas extrusadas TPS com amido acetilado e relataram que quanto mais acetilado o amido menor a absorção de água pelo material.

### 3.4 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO AMIDO

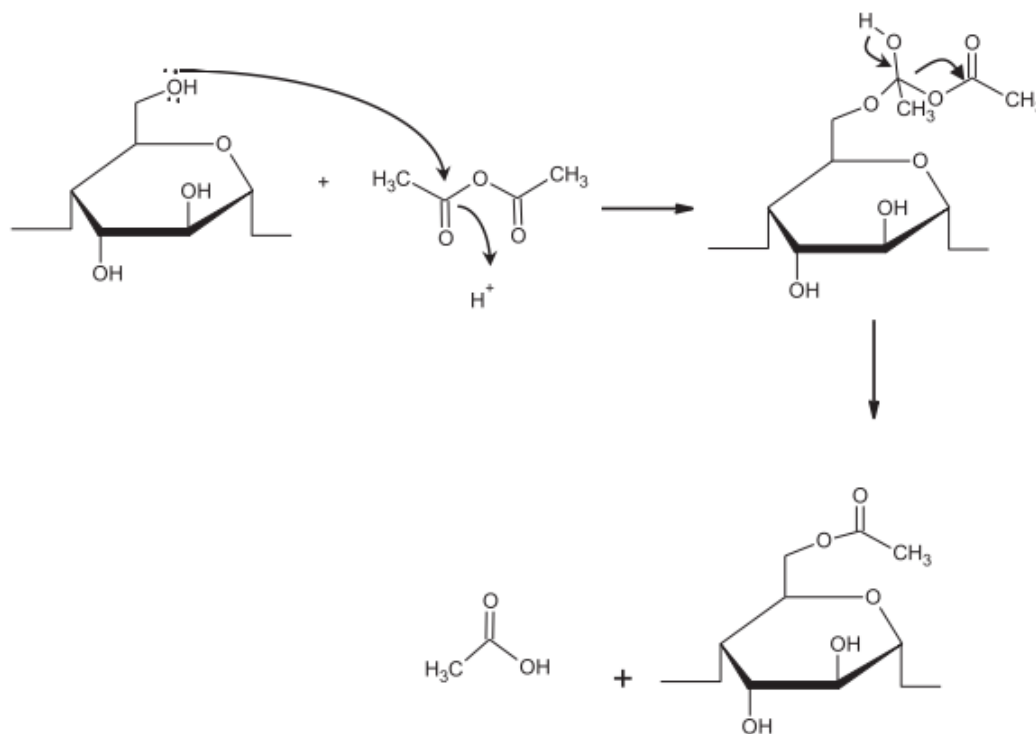
Modificações químicas na estrutura do amido geralmente são realizadas para superar as deficiências do amido nativo e aumentar a utilidade deste para aplicações industriais. Modificações podem ser feitas para melhorar o brilho, a textura e a cor de pastas de amido, assim como melhorar a adesão e a formação de filmes. Modificações para baixar a temperatura de gelatinização e diminuir o efeito de retrogradação do amido nativo são muito utilizadas em industriais alimentícias. No geral as modificações no amido trouxeram uma evolução das tecnologias de processamento e tendências de mercado. Estes derivados altamente funcionais foram adaptados para melhorar a estética do produto, simplificar a produção, reduzir os custos de receita/produção, aumentar a vida útil e garantir a consistência do produto. Nas últimas décadas, o amido foi modificado por vários métodos para obter funcionalidades adequadas para várias aplicações industriais. A modificação química do amido envolve as moléculas de polímero do grânulo de amido em sua forma nativa. A modificação é geralmente obtida por meio de derivatização nas hidroxilas da estrutura química. As derivatizações mais comuns são a acetilação, esterificação e eterificação (Ačkar et al., 2015; Golachowski et al., 2015; Kaur et al., 2012; Masina et al., 2017; Moad, 2011; Qiao et al., 2018). Existem poucos trabalhos sobre os efeitos dos amidos modificados em espumas de amido.

#### 3.4.1 Acetilação do amido

A acetilação é um dos métodos mais comuns usados para estabilizar o amido. Este tipo de modificação é obtido por esterificação do amido nativo com anidrido acético, acetato de vinila ou ácido acético. Os primeiros trabalhos de pesquisa sobre a possibilidade de modificação do amido via acetilação foram relatados em 1865. Em 1904 houve a primeira patente, que tratava sobre o método para a produção de uma preparação modificada de amido acetilado solúvel em água produzida pelo aquecimento do amido com ácido acético gelado (Golachowski et al., 2015). Contemporaneamente, o mercado oferece toda uma gama de preparações de amido acetilado. Eles são aplicados na indústria alimentícia como aditivos alimentares que afetam a consistência e a estabilidade dos produtos alimentícios. São também utilizados em indústrias não alimentares, incluindo indústrias farmacêuticas e têxteis, bem como na produção de embalagens biodegradáveis (Bello-Pérez et al., 2010; Golachowski et al., 2015).

A Figura 3 apresenta uma representação da reação feita para obter amido acetilado utilizando anidrido acético como reagente.

**Figura 3:** Representação da reação de acetilação.



Fonte: (Teodoro et al., 2015).

As propriedades do amido acetilado vão depender principalmente do grau de substituição (GS) dos grupos hidroxila pelos grupos acetila. O grau máximo de substituição é três, pois três é o número de hidroxilas presentes em uma unidade de glicose. Os amidos acetilados com baixo GS ( $<1,0$ ) são solúveis em água, gelatinizam mais rapidamente e são comumente utilizados na indústria alimentícia, pois conferem consistência, textura e estabilidade ao produto final. A reação para obtenção destes é relativamente curta (entre 30 min e 2 horas). Amidos com alto GS ( $> 1,0$ ) são parcialmente ou totalmente insolúveis em água e são utilizados principalmente como substitutos do acetato de celulose termoplástico. A reação para obtenção é relativamente longa (entre 4 horas e 5 horas) (Bello-Pérez et al., 2010).

Os amidos acetilados com GS baixo são mais propensos ao inchamento e possuem uma maior afinidade com a água devido a fatores estéricos. Uma vez que um grupo acetil é muito mais volumoso do que um grupo hidroxil, ele

estericamente impede a organização estrutural das cadeias de amido. Devido à repulsão entre as moléculas de amido, a percolação da água entre as cadeias é facilitada. Assim, o poder de inchamento e solubilidade do amido são aumentados e menos energia é necessária para a gelatinização, o que resulta em uma menor temperatura de gelatinização e entalpia. A retrogradação do amido também é influenciada por esse fenômeno, devido ao impedimento estérico, as cadeias de amido são menos propensas a formar ligações de hidrogênio e a reassociação e os amidos acetilados com baixo GS são, portanto, menos propensos à retrogradação. Este efeito não ocorre em amidos acetilados com alto GS, devido a maior presença de grupos acetil hidrofóbicos que tendem a repelir mais as moléculas de água e com isso tendem a demorar mais para formar o gel ou não formam gel nenhum (Ačkar et al., 2015; Kaur et al., 2012; Volkert et al., 2010).

Muhamedbegović *et al.* (2012) observaram uma diminuição das viscosidades após a acetilação do amido de batata e observações semelhantes foram relatadas por Berski *et al.* (2011) para o amido de aveia acetilada e Saartrat *et al.* (2005) para o amido de cana acetilada. Huang e Voragen (2007) postularam que a viscosidade das pastas de amido poderia ser influenciada pela homogeneidade da acetilação, por exemplo, se é limitada às lamelas externas de grânulos ou localizada em sua parte interna. Saartrat *et al.* (2005) demonstraram que a viscosidade dos amidos acetilados é influenciada por dois fatores: um grânulo de amido enfraquecido devido à ruptura das ligações inter e intra-moleculares (o que aumentaria a viscosidade) e uma redução na ligação do amido com moléculas de água devido à hidrofobicidade dos grupos acetil (o que diminuiria a viscosidade). Dependendo da interação entre esses dois fatores, a viscosidade pode ser diminuída ou aumentada pela acetilação (Ačkar et al., 2015). Durante o processo de acetilação, é provável que ocorra despolimerização do amido, que se manifesta em alterações do peso molecular médio do amido. Uma diminuição significativa no peso molecular do amido acetilado em comparação com o amido nativo foi observada em alguns trabalhos (Berski et al., 2011; Huang & Voragen, 2007; Lehmann & Volkert, 2011; Simsek et al., 2012). Bello-Pérez *et al.* (2010) apontou para uma correlação entre a diminuição do peso molecular e um grau crescente de acetilação. Este fenômeno também ajuda a explicar a diminuição da viscosidade após a acetilação.

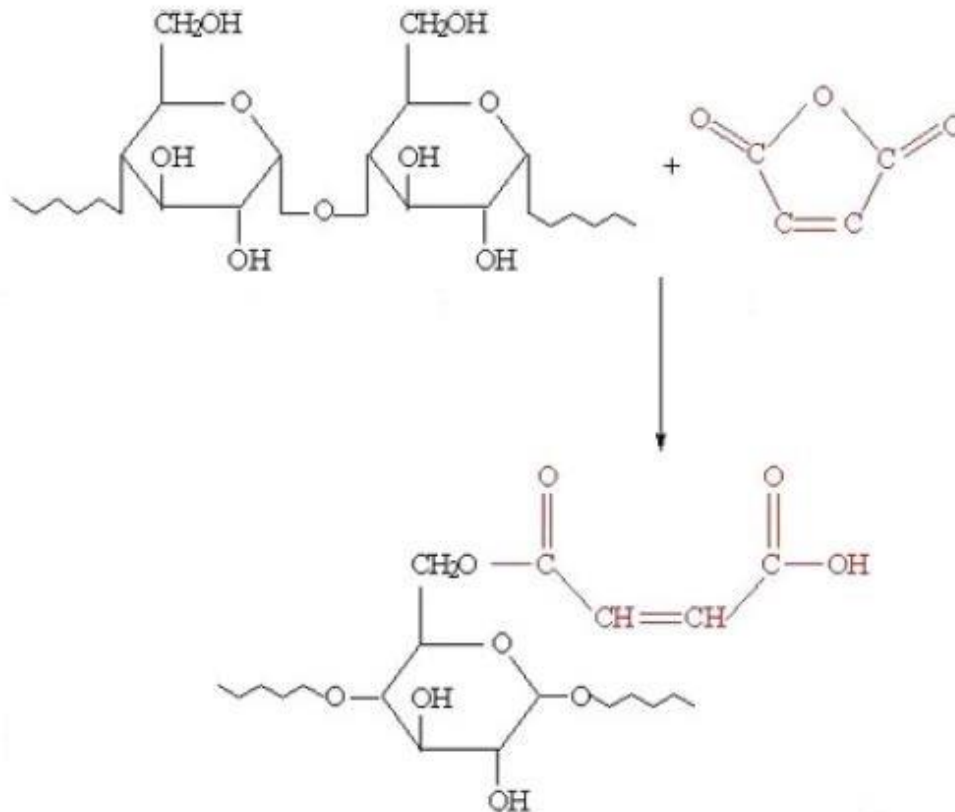


A reação de acetilação pode ser feita de várias maneiras, sendo comum obter GS mais baixos quando o meio é aquoso e GS mais altos quando o meio é o próprio reagente (anidrido acético ou ácido acético). Os catalisadores mais utilizados são o hidróxido de sódio e o ácido sulfúrico. No meio anidro é possível produzir preparações de amido acetilado com um grau de substituição atingindo 2,9.

### **3.4.2 Esterificação do amido com anidrido maléico**

Outro derivado, os amidos modificados com anidrido maleico têm muitos usos, tais como em adesivos de vedação e formulações de adesivos de laminação de papel. Os sais de amido maleatado são úteis como agentes amaciadores de pão e como inibidores da gelificação de amidos. Nos últimos anos vêm sendo bastante utilizado para hidrofobizar o amido com o intuito de compatibilizar este com outros polímeros. Por mais de 50 anos, maleatos de amido e outros meio-ésteres de amido com propriedades industrialmente úteis foram preparados via reação de amido com anidridos cíclicos. Maleatos de amido são preparados desde 1945 em suspensões aquosas alcalinas. Reações utilizando solventes orgânicos (geralmente piridina) com hidróxido de sódio como catalisador começaram a ser feitas em 1959 (Biswas et al., 2006; Zuo et al., 2016). Biswas *et al.* (2006) prepararam um novo método para facilitar a obtenção de maleatos de amido utilizando calor proveniente de micro-ondas e diminuindo o uso de solventes. A Figura 4 apresenta uma representação da reação de esterificação com anidrido acético. Entretanto, os métodos aquosos e com solventes orgânicos (mais comuns) apresentam problemas. No método aquoso há baixa eficiência de reação, pois o GS do amido produzido é baixo (<0,1). No método com solvente orgânico, o GS é maior (entre 0,35-0,50) porém o custo de produção é alto e os solventes mais utilizados são altamente poluidores (Zuo et al., 2016) Já o método assistido por microondas não é adequado para produção industrial em larga escala; o processo é relativamente complexo e envolve grande consumo de energia (Zuo et al., 2014).

**Figura 4:** Reação de esterificação com anidrido maléico .



Fonte: (Zuo et al., 2013).

Uma nova tecnologia estudada nos últimos anos é a extrusão reativa, que prepara o maleato de amido dentro da extrusora. Embora este tipo de reação não seja ainda amplamente utilizado ela tem vantagens, como unir partes do processo, ser econômica e fácil de operar. Este método também requer a adição de um plastificante. Esta operação vêm sendo bastante utilizada na produção de espumas extrusadas de maleatos de amido, porém resultados mostram que o GS destas espumas não é alto (Raquez et al., 2008; F. Xie et al., 2006; Zuo et al., 2016). Outro método recentemente descrito é a reação do anidrido maléico com o amido por via seca, sem a utilização de água e solventes poluentes. O processo é simples e tem baixo custo de produção. A reação de esterificação pelo método seco é realizada em ambiente anidro com temperatura superior entre 60° e 90°C, o que é vantajoso para a criação da reação e para evitar reações laterais hidrolíticas. O ponto de fusão do anidrido maleico é de 52,8°C, quando a temperatura da reação está acima do ponto de fusão, o anidrido maleico líquido entra em contato direto com o amido e melhora a

eficiência da reação. Ao mesmo tempo, a fusão do anidrido maléico resulta na inteira uniformidade deste com o amido o que assegura também a uniformidade da reação (Zuo et al., 2013, 2014, 2017). Zuo *et al.* (2013) relataram que o GS obtido por meio deste tipo de reação é adequado (entre 0,05 e 0,45) e que os amidos obtidos apresentaram maior hidrofobicidade em relação ao amido natural.

O trabalho de Raquez *et al.* (2008) indica que o maleato de amido quando em forma de pasta apresenta menor viscosidade em comparação com o amido normal. A explicação é semelhante àquela encontrada para o amido acetilado. Saartrat *et al.* (2005) relatam que a esterificação do amido aumenta as cadeias laterais, o que aumenta as características hidrofóbicas e termoplásticas. A diminuição da viscosidade também pode ser intensificada por quebras nas cadeias poliméricas causadas por hidrólises durante a reação de esterificação (Dias et al., 2011; Raquez et al., 2008; Tay et al., 2012).

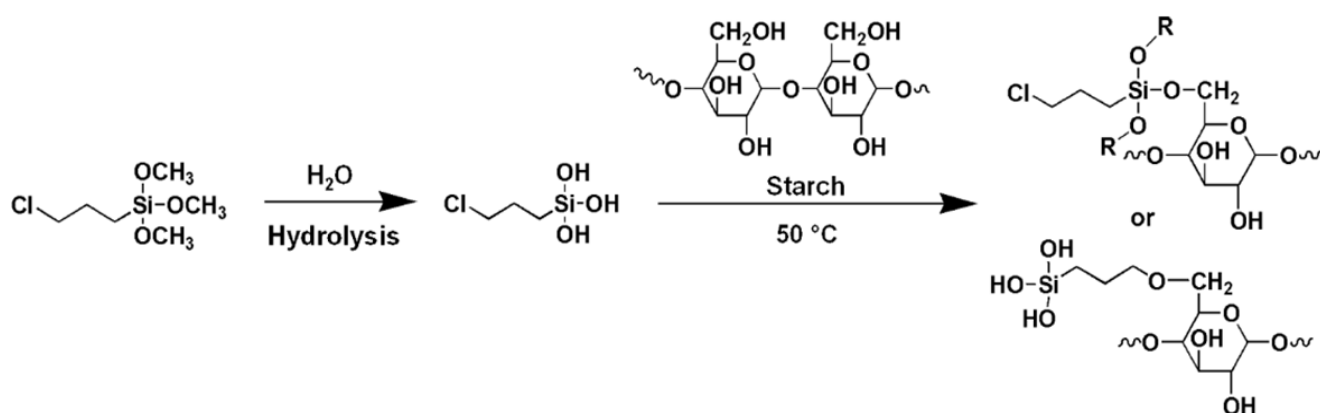
### **3.4.3 Sililação do amido**

A sililação de grupos funcionais próticos polares (como -OH, -NHR, -SH, -COOH) leva a um aumento notável em seu comportamento lipofílico, bem como a um aumento drástico na estabilidade térmica das moléculas. No caso dos álcoois, a sililação acontece normalmente com os clorossilanos ou silazanos correspondentes, resultando na formação de éteres silílicos. A silanização da celulose e do amido é conhecida desde cerca de 50 anos. O objetivo dos primeiros trabalhos foi a modificação das propriedades naturais do amido. Nas últimas décadas, a sililação da celulose, amido e seus derivados se tornou uma forma adequada de preparar éteres organossilícicos de diferentes graus de substituição (DS) e de diferentes régio-seletividade (Petzold et al., 2003; Qu & He, 2013; Zollfrank, 2001).

Amidos sililados têm sido utilizados como adesivos, aglutinantes, em revestimentos, repelentes, em agentes floculantes e na composição de fibras de vidro. Nos últimos anos tem sido estudado o uso de amidos sililados como agentes de acoplamento entre duas fases não compatíveis. Por exemplo, a compatibilidade entre o polietileno e o amido é mais bem sucedida quando o amido é pré-tratado com alquilsiliconato de sódio (Jariyasakoolroj & Chirachanchai, 2014; Qi et al., 2006). Wu *et al.* (2006) demonstraram que a aderência interfacial entre a borracha de butadieno estireno (SBR) e o amido

melhorou quando o amido foi acoplado com N-(aminoetil)-aminopropil-trimetoxi-silano. Jariyasakoolroj e Chirachanchai (2014) modificaram o amido com um clorosilano com o objetivo de melhorar a adesão entre o amido e o PLA. Os amidos silanizados resultantes ficaram com GS entre 0,4 e 0,5 e apresentaram características hidrofóbicas. As blendas de PLA/amido sililado tiveram algumas melhoras em suas propriedades mecânicas, demonstrando uma maior compatibilidade entre as duas fases. A Figura 5 apresenta uma representação da reação de sililação entre o amido e um clorosilano.

**Figura 5:** Reação de sililação do amido com um clorosilano.



Fonte: (Jariyasakoolroj & Chirachanchai, 2014).

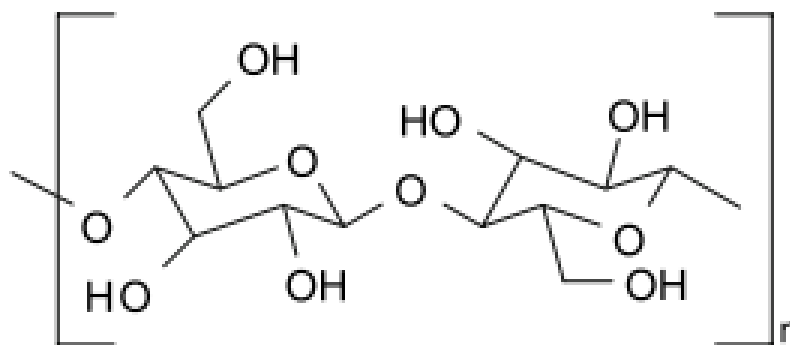
Os amidos sililados apresentam propriedades hidrofóbicas mesmo com baixo GS, o que o torna insolúvel em água. Com GS mais elevada este amido se torna insolúvel na maioria dos solventes orgânicos (metanol, etanol, DMSO, acetato de etila, tetrahydrofurano, clorofórmio, diclorometano e hexano). A silanização do amido também aumenta a viscosidade das pastas de amido, mesmo com GS baixo, o que indica a formação de complexos ou de reticulações (Blackwell et al., 1999; Mormann & Wagner, 1997; Petzold et al., 2003; Qu & He, 2013; Staroszczyk, 2009; Staroszczyk & Janas, 2010; Wang et al., 2018; Wei et al., 2016). A sililação do amido pode ser facilmente realizada em meio aquoso utilizando-se alcóxissilanos. Este tipo de silano hidrolisa-se na água formando ligações C-O-Si com o amido (Jariyasakoolroj & Chirachanchai, 2014).

### 3.5 ALGODÃO

O algodão é uma fibra macia e fofa que cresce em uma cápsula, ou estojo protetor, em torno das sementes das plantas de algodão do gênero *Gossypium*,

família *Malvaceae*. A fibra é praticamente celulose pura (~90%), sendo que o resto são proteínas, ceras e traços de minerais (Mai et al., 2018; Martínez-Sanz et al., 2017). Em condições naturais, as cápsulas de algodão aumentam a dispersão das sementes. O diâmetro da fibra de algodão é de cerca de 10 a 20 mm, o seu comprimento é de cerca de 20 mm e possui uma densidade de 1,5 a 1,6 g/cm<sup>2</sup> e 287 a 800 MPa de resistência à tração. A fibra é muitas vezes fiada em fio ou filamento e usada para fazer tecidos macios e respiráveis. O uso de algodão para tecidos é antigo e bem datado, sendo o tecido de fibras naturais mais utilizado hoje em dia em roupas. Os principais locais produtores de algodão no mundo estão localizados na América, Ásia e África e a maior produção de algodão é a da China. No geral, esta fibra natural tem várias vantagens, como ampla disponibilidade, baixo custo, renovável, abundante, forte, resistente, durável e biodegradável (Festucci-Buselli et al., 2007; W. Liu et al., 2019; Martínez-Sanz et al., 2017; Mello & Mali, 2014; Sanhawong et al., 2017). A Figura 6 apresenta a estrutura química da celulose, polímero que constitui 90% das fibras de algodão.

**Figura 6:** Estrutura química da celulose.



Fonte:(Eichhorn et al., 2010).

Como visto nos capítulos anteriores, espumas de amido exibem desvantagens, como a alta absorção de água e propriedades mecânicas fracas. Estas propriedades podem ser melhoradas, principalmente a flexibilidade e a resistência ao impacto, pela incorporação de cargas de reforço hidrofílicas como o algodão (Mello & Mali, 2014; Sanhawong et al., 2017; Šimkovic, 2013). Bénézet *et al.* (2012) produziram espumas de amido com diversas fibras naturais (palha de trigo, celulose e cânhamo) por extrusão e os produtos obtidos apresentaram

melhoras nas propriedades mecânicas (ensaio de flexão) em comparação com as espumas sem reforço. A mistura do amido com outros polímeros flexíveis (dentre eles o algodão) tende a melhorar as propriedades e mantém a biodegradabilidade do produto final, fornecendo soluções ambientalmente compatíveis para o descarte de resíduos (Vercelheze et al., 2012). Sanhawong *et al.* (2017) incorporaram fibras de algodão em espumas contendo amido e relataram que a adição do algodão melhorou as propriedades mecânicas das espumas e também diminuiu levemente a absorção de umidade destas.

O algodão apresenta fibras longas e pode apresentar baixa dispersão nas pastas de amido e conseqüentemente formar espumas com áreas mais concentradas de algodão (Sanhawong et al., 2017). Este problema pode ser resolvido por meio de um tratamento químico do algodão com objetivo de formar nanofibras de celulose. A hidrólise ácida é o método mais comum utilizado para a produção de nanofibras de celulose. Primeiro o algodão passa por uma hidrólise básica, com o objetivo de purificar a celulose presente eliminando as impurezas (principalmente proteínas). Após este processo o produto é colocado em contato com um ácido forte (geralmente ácido sulfúrico) para que ocorra a hidrólise ácida (Morais et al., 2013; Theivasanthi et al., 2018). O uso de nanofibras de celulose em diversos tipos de materiais vêm ganhando interesse nos últimos anos. Podem ser utilizadas como reforços para adesivos, componentes de dispositivos eletrônicos, biomateriais, espumas, aerogéis e na indústria têxtil. Estas nanofibras têm sido utilizadas também em compósitos poliméricos porque possuem propriedades mecânicas interessantes, como baixa permeabilidade a gases e capacidade de aumento da rigidez, além de possuírem boa dispersão pela matriz (Capadona et al., 2009; Eichhorn et al., 2010; Stelte & Sanadi, 2009; Wegner & Jones, 2006). Capadona *et al.* (2009) utilizaram nanofibras de celulose para reforçar compósitos e relataram que a adição de nanofibras de celulose proveniente do algodão (“nanowhiskers”) aumentou a resistência mecânica dos compósitos.

### **3.5.1 Sililação do algodão**

Como indicado anteriormente, a celulose também pode passar por um processo de sililação, semelhante ao amido. Como cada mero da celulose também possui três hidroxilas, os métodos de substituição destas por grupos

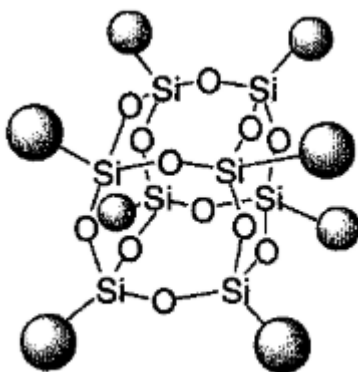
menos polares são semelhantes aos encontrados para o amido (Petzold et al., 2003; H. Y. Yu et al., 2015; Z. Zhang et al., 2015; Zollfrank, 2001). A sililação da celulose segue uma tendência de aplicar agentes hidrofobizantes em fibras hidrofílicas para compatibilizá-las com matrizes poliméricas apolares, como o polipropileno e o polietileno. Estes procedimentos vêm ganhando bastante destaque devido as vantagens das fibras naturais em relação a enchimentos inorgânicos. Fibras naturais são abundantes, possuem baixo custo, flexibilidade durante o processamento, processamento que exige menos dos equipamentos e baixa densidade. As características renováveis e biodegradáveis das fibras naturais facilitam seu descarte final por compostagem ou incineração, opções não possíveis com a maioria das fibras industriais. As fibras também contêm dióxido de carbono atmosférico sequestrado em sua estrutura e são invariavelmente de menor energia incorporada em comparação com a fibra de vidro produzida industrialmente. Porém, como são hidrofílicas, não possuem boa compatibilidade com matrizes poliméricas apolares (H. Cheng et al., 2017; H. N. Cheng et al., 2010; Y. Xie et al., 2010).

Dentre as opções de compatibilizantes entre as fibras e a matriz polimérica, os silanos são reconhecidamente eficientes, sendo utilizados em compósitos e adesivos. Yu et al., (2015) relatou que nanocristais de celulose tem fraca compatibilidade interfacial com borrachas siliconadas. Ao sililar a celulose, a adesão entre os materiais melhorou e conseqüentemente as propriedades mecânicas melhoraram também. Xie et al., (2009) produziram biomateriais híbridos de celulose e sílica utilizando dois aminosilanos como compatibilizantes. Os autores reportaram que os híbridos de celulose/sílica formaram novas estruturas macromoleculares e que os silanos atuaram como agentes reticulantes. A reticulação entre celulose e sílica resultou em um filme forte e liso ligado a celulose e devido a isso as propriedades térmicas dos híbridos foi melhorada.

Para sililar fibras celulósicas naturais (dentre elas estão as fibras de algodão) existem diversas rotas, umas mais eficientes que outras. As reações de sililação são geralmente feitas em solventes orgânicos (xilitol, amônia, etc.) e condições anidras que muitas vezes requerem procedimentos complexos e demorados de trocas de solventes, redispersão e purificação de reagentes. A alternativa é o processo sol-gel com alcoxisilanos, que pode ser facilmente

realizado na água e já é usado para adaptar a superfície de muitos substratos hidroxilados (Z. Zhang et al., 2014, 2015). Os alcoxissilanos hidrolisam-se facilmente na água formando ligações Si-O-Si. Na presença de celulose, os silanos tendem a se juntar com a celulose, formando ligações C-O-Si. Porém esta reação ocorre lentamente e apenas se obtém celuloses com graus de sililação baixos. Para aumentar a efetividade da reação é necessário hidrolisar os silanos e as cadeias carbônicas da celulose por meio de uma base ou um ácido. Ao hidrolisar o silano e a celulose a formação de ligações C-O-Si é facilitada (Xie et al., 2010). Deve-se ter cuidado com o pH da solução pois soluções muito hidrolisadas, pH muito baixo (1) ou muito alto (14), tendem a favorecer a produção de oligosilsesquioxanos e desfavorecer a sililação da celulose. Estas soluções também tendem a acelerar a degradação da estrutura da celulose (Loy et al., 2000; Z. Zhang et al., 2014, 2015). A Figura 7 apresenta a estrutura química de um oligosilsesquioxano.

**Figura 7:** Estrutura química de um oligosilsesquioxano.



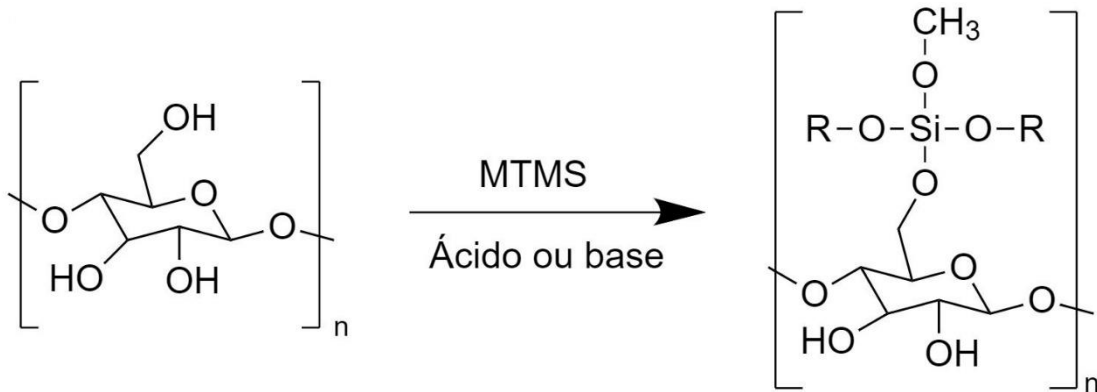
Fonte: (Loy et al., 2000)

A sililação forma fibras com caráter mais hidrofóbico do que as fibras naturais. Cheng et al., (2017) produziram géis de fibras de algodão para serem utilizadas na limpeza de locais onde ocorreram derramamentos de óleos. Para isso os pesquisadores sililizaram as fibras de celulose com metiltrimethoxisilano (MTMS), tornando-as mais hidrofóbicas. Zhang et al. (2015) realizaram a sililação de nanofibras de algodão em meio aquoso e conseguiram incorporar satisfatoriamente grupos MTMS na cadeia polimérica da celulose (17.4 wt%). As fibras sililadas resultantes desta pesquisa apresentaram maior hidrofobicidade (compatibilização com polydimethylsiloxano (PDMS)) e maior resistência a



tração em relação as fibras naturais. A Figura 8 apresenta a reação de sililação da celulose com MTMS (grau de substituição igual a 1). Desta forma pode-se formar compósitos de espuma TPS com algodão, com ambos TPS e algodão sililados para formar espumas que absorvem menos água. Até o momento não foram identificados trabalhos com espumas TPS contendo fibras de algodão sililadas.

**Figura 8:** Reação de sililação da celulose com o MTMS. R = Si, celulose ou H



Fonte: Adaptado do trabalho de (Z. Zhang et al., 2015).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Amido de batata (Giro Verde®) e algodão (Apolo®) foram comprados em um mercado local em Porto Alegre, Brasil. O tamanho médio dos grânulos de amido foi de 57,5  $\mu\text{m}$  e o teor de amilose encontrado foi de 18%. A acetilação do amido foi realizada utilizando anidrido acético (Neon®) e hidróxido de sódio (Neon®). A esterificação foi realizada com anidrido maleico (Dinamica®). As reações de sililação foram feitas utilizando 3-cloropropil trimethoxisilano (CPMS)(Sigma-Aldrich®), Metilmethoxisilano (MTMS)(Sigma-Aldrich®) e hidróxido de sódio. Ácido clorídrico, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, ácido sulfúrico e álcool polivinílico (PVOH) foram comprados da empresa Neon®. As bandejas de EPS também foram compradas no comércio local (Meiwa®)

### 4.2 MODIFICAÇÕES DO AMIDO

Para a acetilação do amido, 50 g (0,3 mol) de amido e 168 g (1,65 mol) de anidrido acético foram colocados em um reator de vidro com agitador mecânico e condensador de refluxo. Depois, adicionou-se gota a gota 9,2 g de uma solução de hidróxido de sódio 18,938 mols/L. O reator foi colocado num banho de óleo de silicone a uma temperatura de 115 °C durante 5 horas com agitação constante. Posteriormente, o produto resultante foi precipitado e lavado várias vezes com água destilada e depois seco em estufa a 60 °C (Volkert et al., 2010). Foram testadas quatro relações molares entre o anidrido acético e o amido: 1,37/1, 1,65/1, 2,75/1 e 5,5/1 mol/mol. A concentração que resultou no amido modificado com maior grau de substituição (GS) foi utilizada para a produção das espumas com amido acetilado.

Para a esterificação do amido utilizando anidrido maleico, pesaram-se 14,7 g (0,15 mol) de anidrido maleico e triturou-se em pó fino num pilão. Em seguida, o anidrido maleico foi misturado a 50 g (0,3 mol) de amido seco dentro de um reator de vidro. O reator foi colocado num banho de óleo de silicone a 100 °C e a mistura foi agitada com uma vareta de vidro intermitentemente durante 5 h. Após o tempo de reação, o produto foi arrefecido e adicionou-se acetona. O material foi então filtrado e lavado várias vezes com acetona. Depois, o material foi secado em estufa a 60 °C (Zuo et al., 2013). Quatro relações molares entre o anidrido maleico e o amido foram testadas: 0,1/1, 0,25/1, 0,5/1 e 1/1 mol/mol. A

concentração que resultou nos amidos esterificados com maior GS foi selecionada para a produção dos amidos esterificados utilizadas para a produção das espumas.

Para realizar a reação de sililação, 19,8 mL de CPMS (0,1 mol) foram agitados em 300 mL de água desionizada a 50 °C até a turbidez da solução desaparecer completamente (solução precisa estar totalmente homogeneizada). Em seguida, foram adicionados 32,4 g (0,2 mol) de amido previamente seco em estufa e 2 g de hidróxido de potássio. A mistura foi mantida sob agitação a 50 °C sob vácuo durante 4 h. O produto foi então filtrado e colocado em um forno a 70 °C por 24 h. Em seguida, o produto seco foi purificado lavando-o duas vezes em tetrahidrofurano antes de ser colocado novamente no forno por mais 24 h (Jariyasakoolroj & Chirachanchai, 2014). A relação molar ideal (maior GS) entre o silano e o amido foi determinada a partir de três concentrações testadas: 0,25/1, 0,5/1 e 1/1 mol/mol. O amido sililado com o maior GS foi escolhido para a produção das espumas. A reação usando MTMS (0,1 mol, 14,2 mL) foi feita de forma semelhante, e as concentrações silano/amido testadas foram as mesmas.

### 4.3 MODIFICAÇÃO DO ALGODÃO

#### 4.3.1 Preparação das microfibras de celulose

A hidrólise ácida é o método mais usado para quebrar fibras de celulose e formar microfibras e nanofibras (Theivasanthi et al., 2018). Foram adicionados 20 g de algodão em um béquer de 250 mL. Após, uma solução de 1 mol/L de NaOH foi adicionada ao béquer até a submersão total do algodão. Depois de 4 h, o algodão foi retirado da solução, lavado diversas vezes (até o pH ficar entre 6 e 7) e colocado em estufa a 60 °C por 24 horas. O algodão foi então colocado em uma solução de 6,22 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A solução foi aquecida a 40 °C e agitada constantemente por cerca de 4 horas. Depois deste período, o algodão foi retirado e lavado diversas vezes até o pH ficar neutro.

#### 4.3.2 Sililação do algodão

A sililação das fibras (CF) e das microfibras de algodão (MCF) com MTMS foi feita de modo similar a sililação do amido, apenas substituindo o amido pelo algodão. Foram testadas três relações molares entre o silano e o algodão (0,25/1, 0,5/1 e 1/1 mol/mol) e a concentração que resultou nas fibras com maior DS foi utilizada para produzir as fibras utilizadas na confecção das espumas.

#### 4.4 PREPARAÇÃO DAS ESPUMAS

As pastas de amido foram obtidas a partir da mistura de quatro componentes (PVOH, água e amido em duas formas, gelatinizadas e secas). Uma porção do amido é gelatinizada para auxiliar na dispersão dos componentes da formulação, mantendo os componentes sólidos na massa, formando uma pasta homogênea e uma viscosidade adequada (Carr et al., 2006). Para obter o amido gelatinizado, 20 g de amido foram adicionados a 100 mL de água a 70 °C. Depois o amido seco e o plastificante PVOH diluído em água destilada foram adicionados. As misturas foram feitas por agitação mecânica até completa homogeneização. A pasta obtida foi colocada em um molde pré-aquecido a 180 °C e depois comprimida em uma prensa hidráulica com pressão de 245 MPa por 240 s.

O molde utilizado tem as dimensões de 150 mm de comprimento, 150 mm de largura e 3 mm de espessura. Todas as espumas utilizadas preencheram completamente o molde. As espumas que apresentaram falhas ou que não preencheram completamente o molde foram descartadas. As espumas resultantes foram mantidas à temperatura ambiente em um dessecador. O amido modificado e o algodão substituem o amido seco na mistura de quatro componentes. A proporção de amido modificado e algodão foi calculada a partir do peso da pasta (com todos os componentes adicionados) antes do processo de fabricação da espuma.

As espumas com amido acetilado e esterificado (TPS Ac e TPS Es) possuem a formulação indicada na Tabela 1. A formulação das espumas sililadas (TPS CPMS e TPS MTMS) é apresentada na Tabela 2. A Tabela 3 apresenta a formulação das espumas com fibras e microfibras de algodão (TPS CF e TPS MCF). Por fim, a Tabela 4 apresenta a formulação das espumas TPS MTMS com fibras e microfibras de algodão (TPS MTMS-CF e TPS MTMS-MCF) e com fibras e microfibras de algodão sililado (TPS MTMS-CF MTMS e TPS MTMS-MCF MTMS).

**Tabela 1:** Formulação das espumas TPS Ac e Es.

Amostra	Amido seco (g)	Amido acetilado (g)	Amido esterificado (g)	Amido Gel. (g)	PVOH (g)	Água (mL)	Proporção de amido modificado (%)
TPS	47	0	0	47	6	50	0,00
TPS Ac.10	37	10	0	47	6	50	6,67
TPS Ac.20	27	20	0	47	6	50	13,34
TPS Ac.30	17	30	0	47	6	50	20,00
TPS Ac.40	7	40	0	47	6	50	26,67
TPS Es.10	37	0	10	47	6	50	6,67
TPS Es.20	27	0	20	47	6	50	13,34
TPS Es.30	17	0	30	47	6	50	20,00
TPS Es.40	7	0	40	47	6	50	26,67

**Tabela 2:** Formulação das espumas com amido sililado.

Amostra	Amido seco (g)	Amido CPMS (g)	Amido MTMS (g)	Amido Gel. (g)	PVOH (g)	Água (mL)	Proporção de amido modificado (%)
TPS	47	0	0	47	6	50	0,00
TPS CPMS.10	37	10	0	47	6	50	6,67
TPS CPMS.20	27	20	0	47	6	50	13,34
TPS CPMS.30	17	30	0	47	6	50	20,00
TPS CPMS.40	7	40	0	47	6	50	26,67
TPS MTMS.10	37	0	10	47	6	50	6,67
TPS MTMS.20	27	0	20	47	6	50	13,34
TPS MTMS.30	17	0	30	47	6	50	20,00
TPS MTMS.40	7	0	40	47	6	50	26,67

**Tabela 3:** Formulação das espumas com fibras e microfibras de algodão.

Amostra	Amido seco (g)	Fibras de algodão (g)	Microfibras de algodão (g)	Amido Gel. (g)	PVOH (g)	Água (mL)	Proporção de fibras de algodão (%)
TPS	47	0	0	47	6	50	0,00
TPS 1CF	46	1	0	47	6	50	0,67
TPS 3CF	44	3	0	47	6	50	2,00
TPS 5CF	42	5	0	47	6	50	3,33
TPS 1MCF	46	0	1	47	6	50	0,67
TPS 3MCF	44	0	3	47	6	50	2,00
TPS 5MCF	42	0	5	47	6	50	3,33

**Tabela 4:** Formulação das espumas MTMS com fibras de algodão.

Amostras	Amido seco (g)	Amido MTMS (g)	Amido Gel. (g)	PVOH (g)	Água (mL)	Fibras de algodão (g)	Microfibras de algodão (g)	Fibras de algodão MTMS (g)	Microfibras de algodão MTMS (g)
TPS MTMS	7	40	47	6	50	0	0	0	0
TPS MTMS-CF	2	40	47	6	50	5	0	0	0
TPS MTMS-MCF	2	40	47	6	50	0	5	0	0
TPS MTMS-CF MTMS	2	40	47	6	50	0	0	5	0
TPS MTMS-MCF MTMS	2	40	47	6	50	0	0	0	5

## 4.5 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS MODIFICADOS

### 4.5.1 Determinação do grau de substituição (GS)

Para os amidos acetilado e esterificado o grau de substituição (GS) foi determinado pelo método descrito por Volkert *et al.* (2010). Foram colocados 150 mg de amido modificado em 10 mL de solução de água-acetona (1:1 em volume). Após 24 h em repouso para o amido inchar, foram adicionados 5 mL de uma solução de hidróxido de sódio (1 mol/L) para desacetilar ou desesterificar o amido. 24 h depois, o excesso de hidróxido de sódio foi titulado com solução de ácido clorídrico (0,5 mol/L) até atingir pH 7. O consumo de ácido clorídrico foi anotado e o grau de substituição foi calculado usando as seguintes equações:

$$\%Sub = \frac{(BV - V_{HCl}) \times M_{Sub} \times C_{HCl} \times 100\%}{E} \quad (1)$$

$$GS = \frac{162 \times \%Sub}{M_{Sub} \times (1 + M_{Sub}) \times \%Sub} \quad (2)$$

Onde BV é o valor do branco (mL), VHCl é o volume de ácido clorídrico gasto (mL), E é o peso de amido esterificado (mg), CHCl é a molaridade de ácido clorídrico (mol/L) e MSub é a massa molar do substituinte (g/mol).

O GS dos amidos sililados foi determinado experimentalmente usando um método baseado nos métodos descritos por Petzold *et al.* (2003) e Staroszczyk & Janas (2010). Amostras de 200 mg de amido sililado foram colocadas em solução contendo 10 mL de ácido sulfúrico e 10 mL de ácido nítrico por 48 h. Em

seguida, a solução foi aquecida até a completa ebulição dos ácidos. O resíduo restante foi colocado em um forno a 100 °C. Em seguida, o produto foi colocado em 10 mL de ácido clorídrico por 3h e colocado novamente na estufa. Após pesar o produto final, o GS foi calculado a partir da equação 3 (Klemm et al., 2004):

$$GS = \frac{M_{AGU}}{\frac{M_{SiO_2} \times 100\%}{m\%SiO_2} - (M_{AGU} - M_H)} \quad (3)$$

Onde  $M_{AGU}$  é a massa molar do amido,  $M_{SiO_2}$  é a massa molar de  $SiO_2$ ,  $m\% SiO_2$  é a porcentagem de  $SiO_2$  presente na amostra após a reação do amido com os ácidos,  $M_H$  é a massa molar do substituinte.

#### 4.5.2 Espectroscopia no infravermelho

Para avaliar a estrutura química do amido natural e dos amidos modificados, utilizou-se a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (equipamento de fronteira Perkin-Elmer). As análises foram feitas por transmitância na faixa de 4000-650  $cm^{-1}$ , 30 varreduras, à temperatura ambiente, de acordo com ASTM E 1252.

#### 4.5.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Para avaliar os resultados das reações de sililação e a estrutura química dos amidos sililados, foi utilizada a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)  $^1H$  e  $^{29}Si$ . Os espectros de  $^1H$ -RMN foram feitos em um espectrômetro Bruker, modelo Ascend com console Avance IIIHD, operando na frequência de 400 MHz. Dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- $d_6$ ) foi o solvente NMR. Os espectros de  $^{29}Si$ -RMN foram obtidos em um espectrômetro Agilent com console DD2, operando na frequência de 99,32 MHz.

#### 4.5.4 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas utilizando equipamento modelo Q50, da marca TA Instruments. Foi utilizado atmosfera de nitrogênio (90 mL/min). Amostras de 10 mg foram submetidas a uma rampa de aquecimento de 25 °C até 600 °C, usando uma taxa de aquecimento de 20°C/min, conforme a norma ASTM E1131.

#### **4.5.5 Absorção de umidade**

As amostras de amidos natural e modificados foram secas em estufa a 60 °C por três dias para eliminar a umidade dos grãos. Em seguida, pesou-se 1 g de cada tipo de amido e colocou-se em um ambiente com umidade relativa de 90% por 24 h. Após esse tempo, as amostras foram pesadas novamente. A quantidade de umidade absorvida foi calculada gravimetricamente.

#### **4.5.6 Ensaio reológico**

A viscosidade das pastas de amido (pasta TPS completa, pronta para ser processada) foi medida com auxílio de viscosímetro Brookfield (Alemmar®), em temperatura ambiente (25 °C). As amostras foram ambientadas por 5 segundos dentro do viscosímetro e então os resultados foram anotados.

### **4.6 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO ALGODÃO MODIFICADO**

#### **4.6.1 Determinação do grau de substituição**

O grau de substituição do algodão sililado foi determinado experimentalmente através do método anteriormente descrito para o amido sililado, baseado no trabalho de Petzold et al. (2003) e Staroszczyk & Janas (2010).

#### **4.6.2 Espectroscopia no Infravermelho**

Para avaliar os grupos funcionais do silano presentes na cadeia polimérica do algodão, a espectroscopia no infravermelho foi utilizada. O equipamento utilizado foi um Perkin-Elmer. As amostras de algodão foram maceradas e homogeneizadas com KBr para obter os espectros. Os parâmetros utilizados estão de acordo com a ASTM E 1252.

#### **4.6.3 Espectroscopia de ressonância magnética (RMN)**

Para avaliar a formação e a estrutura do algodão sililado, a espectroscopia de ressonância magnética  $^{29}\text{Si}$  foi utilizada. Os espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  foram obtidos em um espectrômetro Agilent com console DD2, operando na frequência de 99,32 MHz.



## 4.7 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS TPS

### 4.7.1 Densidade

A densidade das espumas foi calculada pelo peso da espuma (g) / volume de espuma (cm<sup>3</sup>) em triplicata, seguindo metodologia de Shogren *et al.* (1998). As medidas de comprimento, largura e espessura do corpo de prova de espuma foram feitas em triplicata para cada amostra.

### 4.7.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Imagens de superfícies e superfícies de fratura das amostras foram estudadas usando um microscópio eletrônico de varredura (SEM) JEOL JSM 6060 operando a 5 kV de aceleração de tensão. As amostras foram metalizadas com ouro. A seção transversal das espumas foi avaliada quanto ao tamanho médio das células e densidade celular (número de células por unidade de volume). O software usado para medir o tamanho das células foi o ImageJ. A densidade celular foi calculada usando a seguinte equação:

$$Nf = \left(\frac{nM^2}{A}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{1}{1-Vf}\right) \quad (4)$$

Onde Vf é o conteúdo vazio, Nf é a densidade celular (células/cm<sup>3</sup>), n é o número de células na micrografia, A é a área da micrografia (cm<sup>2</sup>) e M é a ampliação da micrografia.

### 4.7.3 Absorção de água

Amostras de 4 cm x 2 cm foram pesadas e colocadas em água destilada por 5 min. As amostras foram então novamente pesadas após a remoção do excesso de água usando um lenço de papel. A quantidade de água absorvida foi calculada gravimetricamente e a análise foi feita em triplicado para cada formulação (Vercelheze *et al.*, 2012).

### 4.7.4 Absorção de umidade

Amostras pré-secas medindo 4 cm de comprimento e 3 cm de largura foram pesados e colocados em recipientes selados com 90% de umidade relativa (RH) e, em seguida, colocados em uma estufa a 25 °C. A umidade foi garantida por solução de ácido sulfúrico com 20% m/m. A umidade absorvida foi calculada pela diferença no peso das amostras antes e após a exposição ao ambiente úmido

por 24, 48, 72, 96 e 120 h (Bénézet et al., 2012; G. M. Glenn et al., 2001). Os dados obtidos foram ajustados de acordo com o modelo matemático proposto por Peleg (1988), apresentado na equação 5. O modelo permite uma análise da cinética de absorção das amostras.

$$M_{(t)} = M_0 + \left( \frac{t}{(K_1 + K_2 t)} \right) \quad (5)$$

Onde  $M_{(t)}$  é a umidade no tempo,  $M_0$  é a umidade inicial,  $t$  é o tempo,  $K_1$  é a constante de fluxo de Peleg ( $h / (m \text{ água} / m \text{ sólidos})$ ), enquanto  $K_2$  é constante de capacidade Peleg ( $w \text{ sólidos} / w \text{ água}$ ). O programa estatístico utilizado foi o Statistic Statsoft for Windows 10. O ensaio foi realizado em triplicado para cada amostra.

#### 4.7.5 Ângulo de contato

Esta prática baseia-se na goniometria, que envolve a observação de uma gota séssil do líquido teste em um substrato sólido. Utilizou-se como base a ASTM D7334 e como líquido teste, água destilada. Os resultados obtidos para cada amostra foram a média da medida de 10 gotas. A aquisição das imagens foi realizada através de um microscópio óptico digital (OKSN®) e os cálculos do ângulo de contato ( $\theta$ ) foram feitas automaticamente pelo software de análise de imagens SurfTens, baseado na equação 6.

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{2h}{D} \quad (6)$$

Onde  $D$  é o diâmetro e  $h$  a altura da gota.

#### 4.7.6 Propriedades mecânicas

Os ensaios mecânicos utilizados foram tração, flexão e impacto Izod. O ensaio de tração foi realizado de acordo com a ASTM D638 com velocidade de ensaio de 3 mm/min em uma máquina de ensaios universal INSTRON, modelo 3382. As dimensões das amostras ensaiadas (espumas TPS) foram 100 mm x 25 mm x 3 mm. A partir das curvas de tensão versus deformação foram determinados os parâmetros de tensão máxima na ruptura ( $\sigma$ ), módulo de Young ( $E$ ) e deformação na ruptura ( $\epsilon_b$ ). Os resultados obtidos são a média do ensaio de pelo menos 5 corpos de provas independentes para cada formulação.

O ensaio de tração também foi realizado em máquina de ensaios universal INSTRON, modelo 3382. O ensaio foi realizado de acordo com a ASTM D790 com velocidade de ensaio de 1 mm/min. As dimensões das amostras foram de 100 mm x 25 mm x 3 mm. Os resultados obtidos são a média do ensaio de pelo menos 5 corpos de provas independentes para cada formulação.

O ensaio de resistência ao impacto IZOD foi realizado seguindo a ASTM D256 em uma máquina IMPACTOR II, utilizando um martelo de 0.5 J. As dimensões das amostras foram 60 mm x 12 mm x 3 mm e os resultados obtidos foram a média do ensaio de nove amostras independentes.

## 4.8 ECOTOXICIDADE E BIODEGRADAÇÃO DAS ESPUMAS TPS

### 4.8.1 Teste de ecotoxicidade

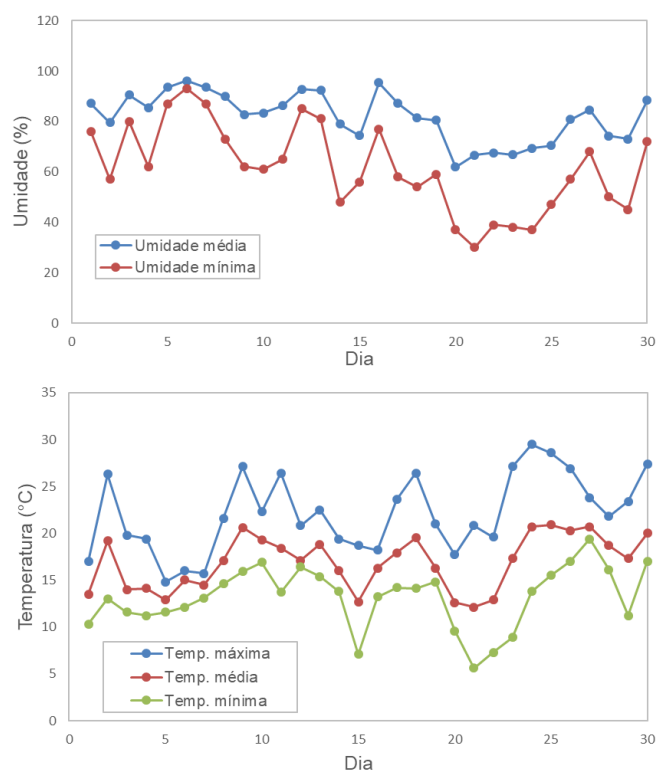
A análise de ecotoxicidade foi realizada utilizando o método proposto por Fiskesjö (1985) e a norma ASTM STP1216, com algumas modificações. Primeiramente, cebolas da espécie *Allium Cepa* foram limpas e sua casca externa, a marrom, retirada. Foram selecionadas apenas cebolas com aspecto saudável e que pudessem gerar raízes. Em seguida, as cebolas foram colocadas em contato com soluções contendo 1 g dos amidos modificados em 50 mL de água. As soluções foram colocadas em tubos de Falkner até o enchimento completo. Os tubos com as cebolas foram mantidos em ambiente fechado, com luz uniforme e temperatura em torno de 25 °C. O crescimento da raiz foi monitorado para avaliar a influência dos amidos modificados. O crescimento da raiz foi monitorado a cada 3 dias e o teste foi concluído em 24 dias. O resultado de cada amostra é a média de tamanho de raiz de 5 cebolas saudáveis. Os tipos de amido testados foram: amido natural (NS), amido acetilado (Ac-S), amido esterificado com anidrido maleico (Es-S), amido sililado com CPMS (CPMS-S), amido sililado com MTMS (MTMS-S).

### 4.8.2 Biodegradação em solo simulado (compostagem)

O teste de biodegradação em solo simulado foi realizado utilizando o padrão ASTM G160-03 como modelo. Foram escolhidas apenas as espumas TPS com os melhores resultados obtidos nas etapas anteriores (maior resistência à absorção de água e maior resistência mecânica). Por este motivo,

foram escolhidas as seguintes formulações: TPS-Ac.20, TPS-Es.30, TPS-CPMS.40 e TPS-MTMS.40. Amostras quadradas de espuma (3 cm x 3 cm) foram pesadas, colocadas em pequenas redes e fotografadas, sendo então enterradas em solo fértil e mantidas nessas condições por 30 dias. O teste foi realizado em setembro de 2020, entre os dias 1 e 30 de setembro. Após esse período, a modificação do aspecto visual das amostras foi avaliada para medir a degradação das espumas de TPS. As amostras foram limpas, secas e pesadas para avaliar a variação da massa das amostras antes e após a biodegradação. O teste foi realizado em triplicata. O solo usado para o teste foi um solo ideal para compostagem e jardinagem, adquirido comercialmente (Bootklad & Kaewtatip, 2013; Nevoralová et al., 2019). Para controlar e avaliar o ambiente onde as amostras de espuma foram expostas, a temperatura, a umidade relativa do ar e a quantidade de chuva diária foram monitoradas nos dias do teste na cidade de Porto Alegre, estado do Rio Grande do Sul, Brasil. Esses dados foram obtidos no site do governo INMET e são apresentados nas Fig. 9 e Fig. 10. O pH do solo variou entre 6,5 e 6,9 no período.

**Figura 9:** Variação da umidade relativa e da temperatura ambiente na cidade de Porto Alegre no período estudado.



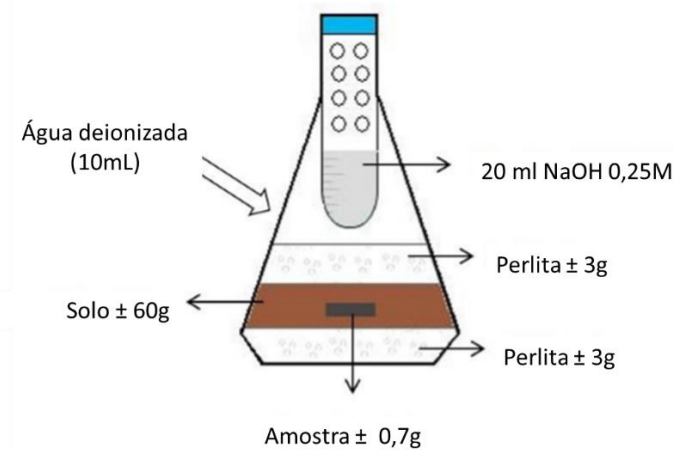
**Figura 10:** Quantidade de chuva diária durante o mês de setembro de 2020 em Porto Alegre, Brasil.



#### 4.8.3 Biodegradação via câmara respirométrica em solo simulado

O ensaio de biodegradação foi realizado em erlenmeyers com tubos falcon, com pequenos orifícios para o conteúdo do tubo interagir com o conteúdo do frasco, acoplados na parte superior, selando os frascos. Dentro dos erlenmeyers foi adicionado primeiramente uma camada de perlita, depois uma camada de terra (onde se enterrou as amostras, cerca de 0.7 g) e por cima novamente uma camada de perlita. Depois foi adicionado cerca de 10 mL de água. Dentro do tubo falcon foi colocado 20 mL de uma solução de NaOH. Os erlenmeyers foram então colocados em estufa a 60 °C. Esta metodologia foi adaptada utilizando as normas ASTM D 5338-11, ASTM D5988-12 e a pesquisa de Montagna et al., (2016). A Fig. 11 mostra uma representação das câmaras respirométricas utilizadas no teste de biodegradação.

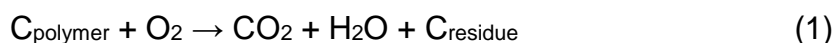
**Figura 11:** Representação de uma câmara respirométrica (Montagna et al., 2016).



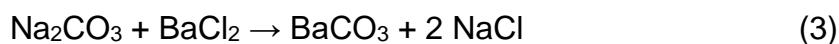
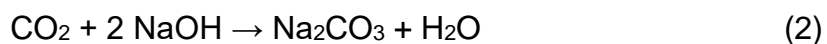
A cada três dias, as soluções de NaOH dos tubos falcon eram removidas e tituladas com uma solução de HCl. Antes da titulação, BaCl<sub>2</sub> e feniftaleína eram adicionados a solução de NaOH. Depois de cada titulação, uma nova solução de NaOH foi colocada nos tubos falcon e estes foram colocados novamente na parte superior dos erlenmeyers (Iovino et al., 2008; Montagna et al., 2016).

As amostras controle (padrão) foram consideradas aquelas que não tinham nenhuma amostra enterrada, apenas contendo terra e perlita. As amostras negativas foram consideradas aquelas que tinham EPS enterrado na terra.

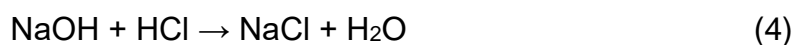
O teste foi realizado medindo a quantidade de CO<sub>2</sub> liberado pelas câmaras respirométricas através da respiração dos microorganismos que utilizam as espumas TPS como fonte de energia. A reação (1) apresenta a reação de produção de CO<sub>2</sub>.



O CO<sub>2</sub> liberado é medido através da sua captura com NaOH. Quando o CO<sub>2</sub> entra em contato com o NaOH, é formado Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> que pode ser precipitado utilizando-se BaCl<sub>2</sub> que forma o insolúvel BaCO<sub>3</sub>, como mostram as seguintes reações (2) e (3):



Então, a quantidade de NaOH que não reagiu com o CO<sub>2</sub> reage com a mesma quantidade de HCl através da titulação, como mostra a reação:



A massa de CO<sub>2</sub> pode então ser obtida através da equação 7, conforme a ISSO 17556/2003.

$$m = \left[ \frac{(2CS \times VSO)}{CA} - (VA \times \frac{VST}{VSZ}) \right] \times CS \times 22 \quad (7)$$

Onde m é a massa de CO<sub>2</sub> liberada no ambiente (mg), CA é a concentração da solução de HCl (mol/L), CS é a concentração da solução de NaOH (mol/L), VSO é o volume de solução de NaOH colocado no começo do experimento (mL), VST é o volume de solução de NaOH em um tempo t antes da titulação (mL),

VSZ é o volume de solução de NaOH utilizado na titulação (mL), VA é o volume de solução de HCl utilizado para a titulação (mL).

Para determinar a quantidade exata de CO<sub>2</sub> liberada pelas amostras de espuma, a massa de CO<sub>2</sub> liberada pela amostra padrão foi subtraída da massa de CO<sub>2</sub> liberada por cada amostra. O teste foi feito em triplicata.

#### **4.8.4 Degradação enzimática**

As amostras de espuma TPS selecionadas também foram testadas pelo teste de degradação enzimática. Cada espécie de amostra (2 cm x 2 cm) foi pesada antes de ser colocada em um Béquer. Em seguida, foram adicionados 25 mL de solução tampão de acetato, 2 mL de  $\alpha$ -amilase e 5 mg de cloreto de cálcio. Esta solução foi então agitada e aquecida a 60 °C. Cada espécie foi coletada após diferentes tempos de reação. O tempo de reação variou de 5 min a 180 min. Após a coleta, as amostras foram secas por 24 horas em estufa a 60 °C. Após esse período, as amostras foram pesadas novamente e foi determinado o percentual de perda de peso (Ayoub et al., 2003; Preechawong et al., 2004, 2005).

#### **4.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA**

As análises de variância foram feitas utilizando um software comercial. ANOVA de fator único e o Teste de Tukey foram utilizados para verificar as diferenças estatísticas entre os grupos com 95 % de confiança.

#### **4.10 ORGANIZAÇÃO EXPERIMENTAL**

Os resultados obtidos neste trabalho foram divididos em 5 etapas. A Etapa 1 apresenta os resultados e discussões sobre as espumas contendo amido acetilado e amido esterificado. A Etapa 2 apresenta os resultados e discussões das espumas contendo amidos sililados com CPMS e MTMS. A Etapa 3 avalia a incorporação de fibras de algodão como reforço das espumas de amido. A Etapa 4 avalia a ecotoxicidade e a biodegradabilidade das espumas contendo os amidos modificados citados acima. Por fim, a Etapa 5 avalia a incorporação de fibras de algodão sililadas em espumas contendo amido sililado.

## ETAPA 1: EFEITOS DE AMIDOS ACETILADOS E ESTERIFICADOS EM ESPUMAS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO

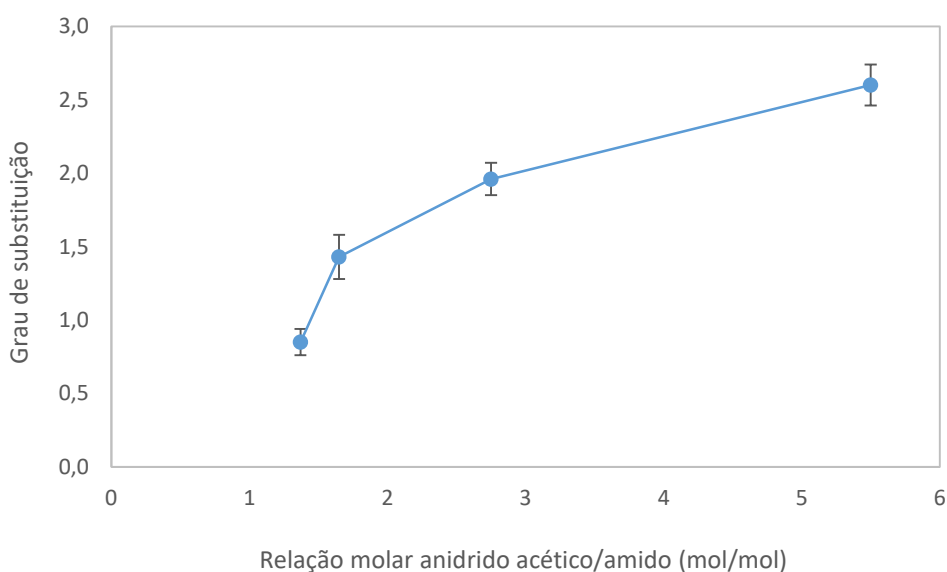
### 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS MODIFICADOS

##### 5.1.1 Grau de substituição dos amidos

O GS dos amidos acetilados e esterificados foi determinado para definir qual seria a proporção entre anidrido acético/anidrido maleico e amido ideal para formar amidos modificados com o máximo GS possível. Quatro proporções anidrido acético/amido foram testadas: 1,37/1, 1,65/1, 2,75/1 e 5,5/1 mol/mol. A Figura 12 apresenta os resultados de GS dos amidos acetilados feitos com as proporções testadas. As reações com 1,37/1, 1,65/1, 2,75/1 e 5,5/1 geraram amidos acetilados com GS média de 0,85, 1,43, 1,96 e 2,6, respectivamente. O aumento da relação molar entre o anidrido acético e o amido (maior quantidade de anidrido acético em relação ao amido) formou amidos acetilados com GS mais alto. Relações molares anidrido acético/amido baixas (0,1/1) tendem a formar amidos menos acetilados ( $GS < 0,2$ ) (Trela et al., 2020), enquanto relações molares mais altas (6/1) tendem a formar amidos acetilados com GS alto ( $GS > 2,5$ ) (Volkert et al., 2010). Consequentemente, dentre as relações molares estudadas, a reação com 5,5/1 mol/mol foi a escolhida para produzir os amidos acetilados. O rendimento da reação 5,5/1 foi de 85%.

**Figura 12:** Grau de substituição dos amidos acetilados.

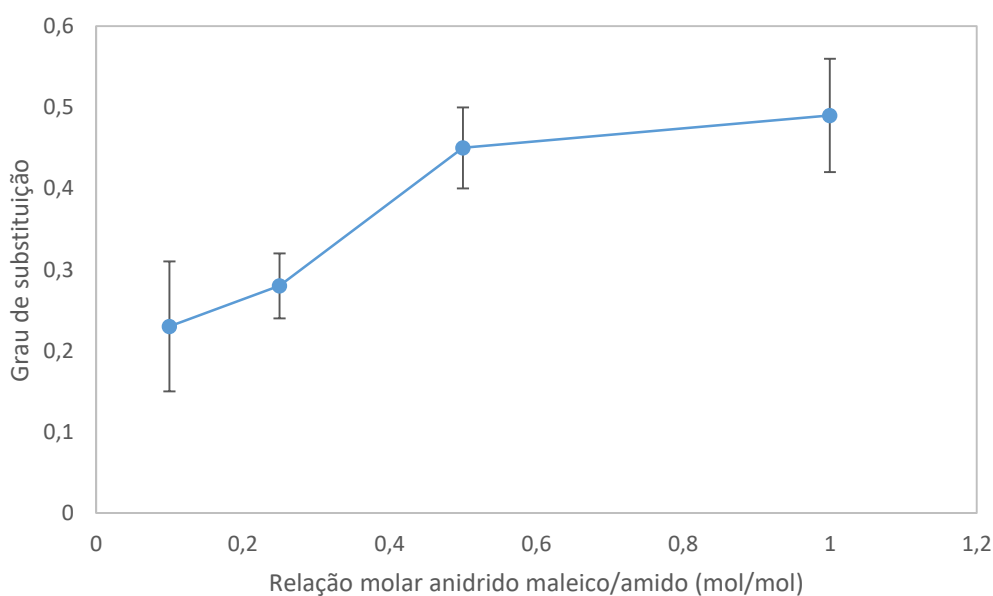




A Figura 13 apresenta os GS dos amidos esterificados com anidrido maleico obtidos pelas relações molares testadas. Os resultados mostram que as reações com 0,1/1, 0,25/1, 0,5/1 e 1/1 mol de anidrido maleico/mol de amido geraram amidos esterificados com GS médio de 0,23, 0,28, 0,45 e 0,49 respectivamente. O aumento da quantidade de anidrido maleico em relação ao amido também aumentou o GS dos amidos esterificados. Biswas et al., (2006) desenvolveram um método rápido para esterificação do amido utilizando piridina e anidrido maleico. Ao aumentar a quantidade de anidrido maleico na reação, os amidos resultantes também apresentaram GS mais alto. Zuo et al. (2013) desenvolveram amidos esterificados utilizando o método seco e produziram amidos com GS semelhante ao encontrado neste trabalho (GS = 0,35) utilizando uma relação molar de 0,4/1. Dentre as relações molares estudadas foi escolhida a de 0,5/1 pois o GS das proporções 0,5/1 e 1/1 não diferem significativamente. O rendimento da reação 0,5/1 foi de 54%.

Os GS mais altos do amido acetilado em relação ao amido esterificado eram esperados, pois a esterificação utilizando anidrido maleico adiciona grupos mais volumosos à cadeia de amido. A acetilação adiciona grupos menos espaçosos e, conseqüentemente, estes se estabilizam mais na cadeia de amido (Volkert et al., 2010; Zuo et al., 2013).

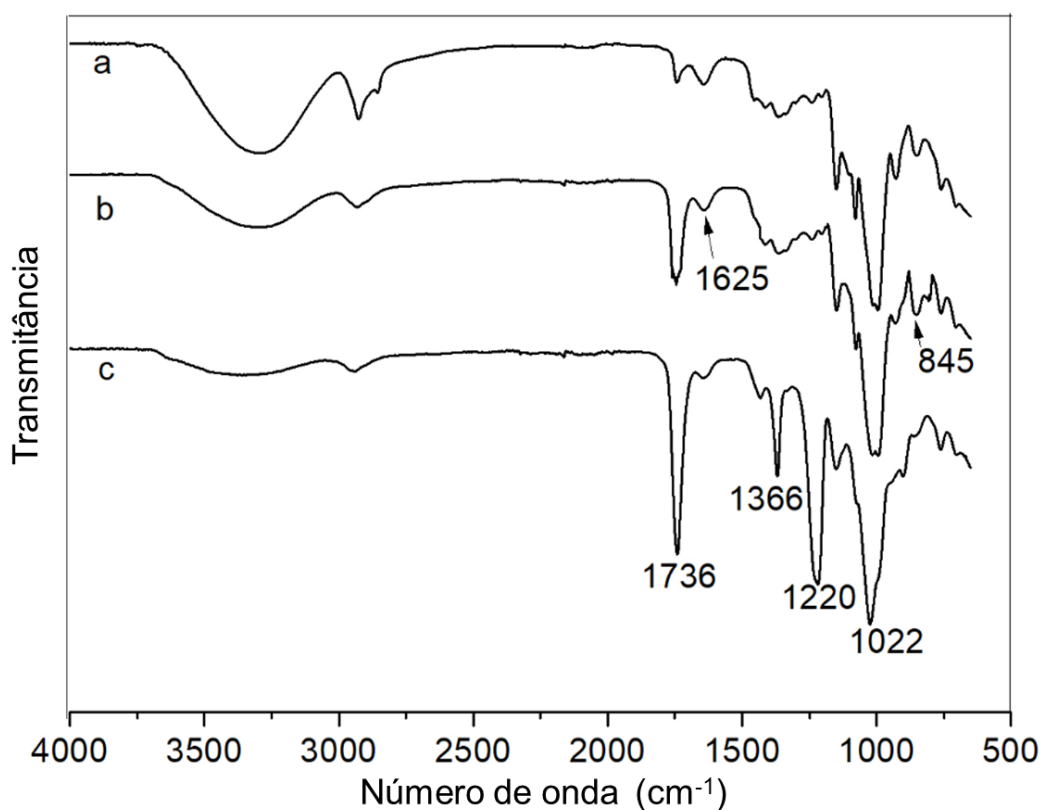
**Figura 13:** Grau de substituição dos amidos esterificados com anidrido maleico



### 5.1.2 Composição química dos amidos

Os espectros de FT-IR do amido normal (TPS), amido acetilado (TPS Ac.) e amido esterificado com anidrido maleico (TPS Es.) são apresentados na Figura 14. O espectro TPS mostra as bandas características de unidades de anidroglicose: uma larga banda na faixa de 3400-3200  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao alongamento de ligações O-H; uma banda em 2925  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo ao alongamento das ligações C-H; uma banda entre 1644–1625  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à deformação angular das ligações O-H; uma banda entre 1400 e 1300  $\text{cm}^{-1}$  atribuída às vibrações simétricas e assimétricas de C-H. As bandas na faixa de 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao alongamento e vibração das ligações C-O-C e ao alongamento e vibração das ligações C-O ligadas a hidroxila. Como o amido possui três grupos hidroxila e uma ligação C-O-C por unidade repetitiva, as maiores bandas relacionadas ao amido são aquelas encontradas entre 3400–3200  $\text{cm}^{-1}$  e entre 1200–1000  $\text{cm}^{-1}$  (Lima et al., 2012; Wokadala et al., 2014).

**Figura 14:** Espectros de infravermelho das amostras de: (a) TPS, (b) TPS Es, (c) TPS Ac.



O espectro do amido esterificado com anidrido maleico (TPS Es) mostra os picos característicos do amido relatados acima, mas também mostrou algumas

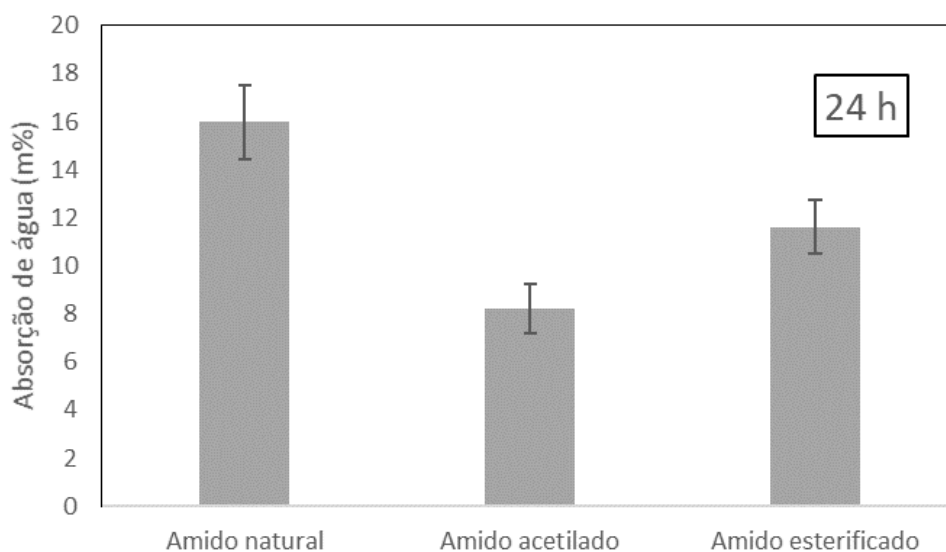
diferenças. Uma banda surgiu em  $1750\text{ cm}^{-1}$ , devido ao alongamento das ligações C=O. Como o anidrido maleico que não reagiu foi removido pelas várias lavagens feitas com acetona, pode-se concluir que essas ligações C=O vieram do amido modificado. Pode-se notar também que a intensidade da banda O-H diminuiu, o que indica a diminuição de hidroxilas na cadeia do amido. Entre  $1675$  e  $1645\text{ cm}^{-1}$  uma banda associada com a ligação C=C presente na estrutura do amido esterificado com anidrido maléico deveria aparecer. No entanto, ela parece não estar presente no espectro, possivelmente devido ao acoplamento entre esta banda e a banda correspondente à vibração das ligações O-H ( $1625\text{ cm}^{-1}$ ) (Dias et al., 2011; Raquez et al., 2008; Zuo et al., 2013, 2016). Entre  $845$ - $820\text{ cm}^{-1}$  houve a aparição de uma pequena faixa, que pode estar associada ao grupo butila formado através da abertura do anel do anidrido maleico na reação de esterificação (Zuo et al., 2013).

O espectro do amido acetilado (TPS Ac.) também mostra bandas diferentes em relação ao espectro normal de TPS. Uma banda intensa pode ser vista em  $1736\text{ cm}^{-1}$ , referindo-se às ligações C=O dos grupos acetil que substituíram os grupos hidroxila na cadeia do amido. Uma redução pronunciada da banda O-H ( $3500$ - $3000\text{ cm}^{-1}$ ) também é observada quando comparada ao espectro normal de TPS, indicando que uma grande parte dos grupos hidroxila foi substituída. As bandas de  $1366\text{ cm}^{-1}$  e  $1220\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração de deformação simétrica do  $\text{CH}_3$  e à vibração de alongamento das ligações de C-O em ésteres, respectivamente (Diop et al., 2011; Randal L Shogren & Biswas, 2006).

### **5.1.3 Absorção de umidade das amostras de amidos modificados**

Os resultados da análise de absorção de umidade dos amidos natural e modificado são mostrados na Figura 15. Pode-se notar que ambos os amidos que sofreram reações químicas absorveram menos umidade do que o amido natural em 24 h. Enquanto o amido natural absorveu em média 16% do seu peso em água, o amido acetilado absorveu apenas 8,24% e o esterificado 11,61%. Como mostram os resultados do FTIR, os grupos hidroxila foram substituídos por grupos éster que mostram mais hidrofobicidade. O aumento dos grupos éster e a diminuição dos grupos hidroxila tende a aumentar a resistência à absorção de água de materiais feitos com amido.

**Figura 15:** Absorção de água das amostras dos amidos natural e modificados

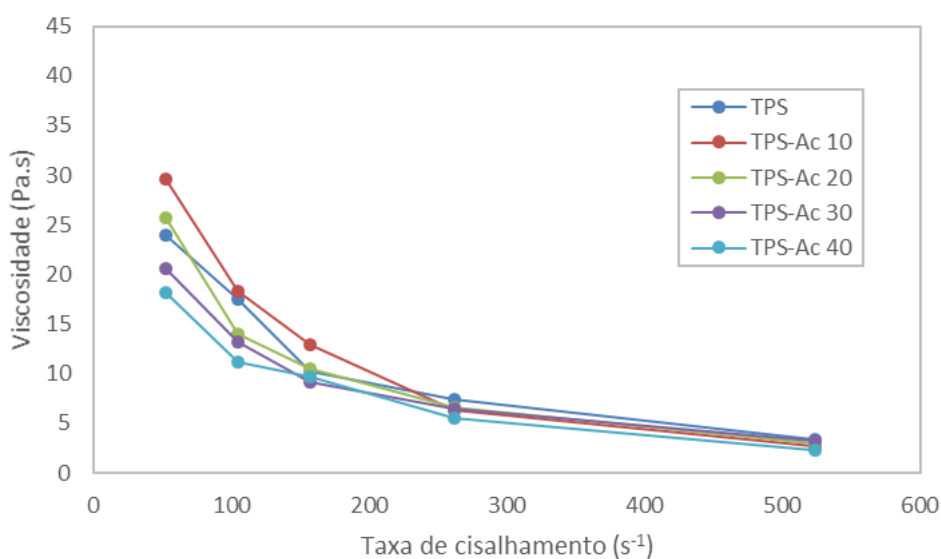


#### 5.1.4 Viscosidade das pastas de TPS

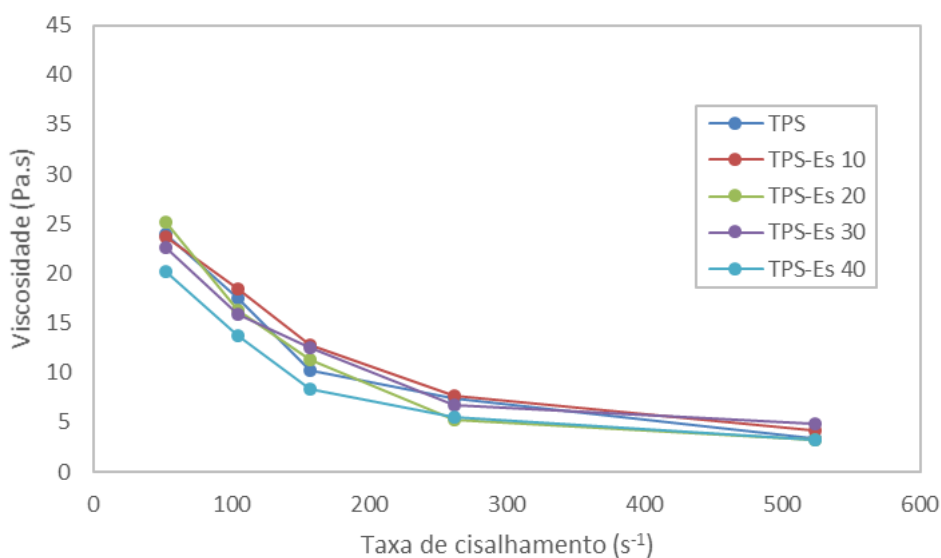
Os resultados do ensaio de viscosidade das pastas TPS Ac são apresentados na Figura 16. Nota-se que na velocidade inicial (10 rpm, taxa de cisalhamento de  $52,36 \text{ s}^{-1}$ ) as pastas com 10 e 20 g de amido acetilado possuem maior viscosidade em comparação com a pasta TPS normal, enquanto que as pastas com 30 e 40 g de amido acetilado apresentaram menor viscosidade do que a pasta TPS normal. Xu e Hanna, (2005) explicam que quando o GS do amido acetilado é alto, a compatibilidade entre este e a água diminui. Nas pastas de amido esta baixa compatibilidade reduz a viscosidade e durante o processamento (formação da espuma) aumenta a chance de colapsos celulares e a fusão de células. Quando a velocidade de rotação aumentou, a viscosidade de todas as pastas caiu estabilizando em valores próximos ( $\sim 5 \text{ Pa.s}$ ).

A Figura 17 apresenta as viscosidades das pastas de amido com amido esterificado (TPS Es). Os resultados mostram que as pastas TPS Es.10, TPS Es.20 e TPS Es.30 apresentaram viscosidades semelhantes a da pasta TPS. Já a pasta TPS Es.40 exibiu a menor viscosidade dentre as espumas com amido esterificado. A explicação para esta baixa viscosidade é semelhante a do amido acetilado, pois o amido esterificado têm menos compatibilidade com a água do que o amido normal. Raquez *et al.*, (2008) produziram espumas com amido esterificado com anidrido acético por extrusão e também relataram diminuição na viscosidade com o aumento da quantidade de amido esterificado.

**Figura 16:** Viscosidade das pastas TPS Ac.



**Figura 17:** Viscosidade das pastas TPS Es.



## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS DE TPS

### 5.2.1 Densidade das espumas de TPS

A densidade das espumas analisadas é mostrada na Tabela 5. Os valores variaram de 142,8 a 198,3 kg/m<sup>3</sup>. Em geral, a adição de amidos modificados aumentou a densidade das espumas em comparação com a espuma natural de amido TPS. No entanto, quando a concentração de amido acetilado e de amido esterificado aumentou para 26,67% (espumas TPS Ac.40 e TPS Es.40), a

densidade destas espumas diminuiu. As pesquisas de Raquez *et al.* (2008) e Bello-Pérez *et al.* (2010), os amidos esterificados possuem menor viscosidade e pastas de amido menos viscosas tendem a formar espumas menos densas (Shogren *et al.*, 2002). Talvez este efeito não seja observado nas outras espumas devido à menor concentração de amido acetilado presente nestas espumas. Os valores aqui encontrados são superiores aos encontrados para o EPS (60 kg/m<sup>3</sup>), mas são inferiores aos encontrados em outros estudos recentes envolvendo espumas TPS (Mello & Mali, 2014; Pornsuksomboon *et al.*, 2016; Uslu & Polat, 2012; Vercelheze *et al.*, 2012).

**Tabela 5:** Densidade das espumas analisadas.

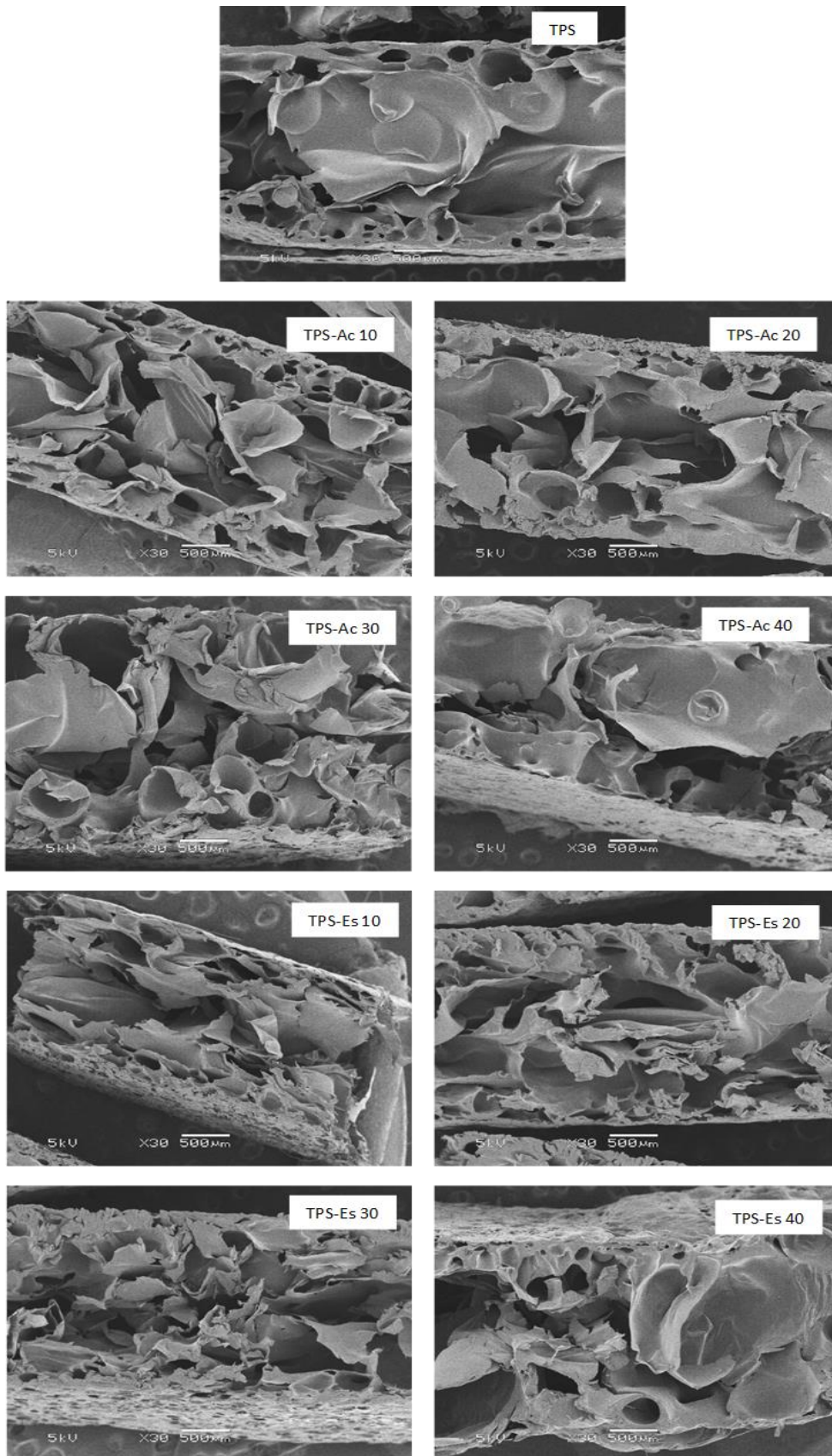
Amostras	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
TPS	142,8 ± 5,1 <sup>a</sup>
TPS Ac.10	161,6 ± 4,5 <sup>b</sup>
TPS Ac.20	198,3 ± 3,2 <sup>c</sup>
TPS Ac.30	162,2 ± 9,6 <sup>b</sup>
TPS Ac.40	156,4 ± 14,5 <sup>ab</sup>
TPS Es.10	170,0 ± 6,2 <sup>b</sup>
TPS Es.20	197,1 ± 7,3 <sup>c</sup>
TPS Es.30	195,0 ± 10,2 <sup>c</sup>
TPS Es.40	158,9 ± 11,1 <sup>ab</sup>

\* Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (p <0,05) entre as médias (teste de Tukey).

### 5.2.2 Morfologia das espumas de TPS

As micrografias das seções transversais do TPS, TPS Ac e TPS Es são mostradas na Figura 18. Pode-se observar que todas as espumas analisadas possuem uma estrutura que possui duas camadas. As camadas externas têm uma estrutura mais densa, menor tamanho de célula e, portanto, menos vazios. O interior da espuma tem células muito maiores e uma estrutura expandida. Este tipo de estrutura é característico nas espumas TPS produzidas pelo processo de compressão com molde ou processo de cozimento. As células são formadas pelo vapor de água que expande o material e tendem a ser maiores no centro e menores nas extremidades, onde a camada densa é formada (Cinelli *et al.*, 2006; Matsuda *et al.*, 2013; Shogren *et al.* 1998; Shogren *et al.* 1998 (2); Vercelheze *et al.*, 2012). Apesar do mesmo tipo de estrutura, as espumas apresentaram diferenças significativas nas camadas externa e interna.

**Figura 18:** Micrografias da superfície transversal das espumas TPS, TPS Ac e TPS Es.



As micrografias das seções transversais das espumas TPS Ac.10 e TPS Ac.20 mostram uma camada externa mais densa e uma estrutura celular mais compacta em comparação com a espuma TPS pura. No entanto, as espumas TPS Ac.30 e TPS Ac.40 parecem ter uma camada externa mais fina e menos densa. Além disso, a estrutura interna da espuma TPS Ac.40 indica uma alta expansão, que é caracterizada por uma camada externa mais fina e células maiores. Estas diferenças podem ser explicadas pela diminuição da viscosidade das pastas com o aumento da proporção de amido acetilado. Esta redução da viscosidade com a maior quantidade de amido acetilado pode ter ocorrido devido à redução das ligações intermoleculares com moléculas de água e de amido não modificado devido à hidrofobicidade dos grupos acetil (Ačkar et al., 2015; Berski et al., 2011; Huang & Voragen, 2007; Muhamedbegović et al., 2012; Saartrat et al., 2005). Durante o processo de formação das espumas, pastas menos viscosas não podem reter bolhas de vapor tão eficazmente quanto pastas mais viscosas. Assim, bolhas de vapor presentes em pastas menos viscosas tendem a romper com mais facilidade, formando bolhas maiores. Consequentemente, quanto menor a viscosidade da pasta, maior a expansão da pasta, o que gera espumas com uma camada externa mais fina e grandes células internas (Pornsuksomboon *et al.*, 2016; Shogren, 1996; Shogren *et al.* 1998; Shogren *et al.* 1998 (2)). Estes efeitos não são observados nas espumas TPS Ac.10 e TPS Ac.20, possivelmente porque a quantidade de amido acetilado presente é menor do que nas outras espumas.

As espumas TPS Es.10, TPS Es.20 e TPS Es.30 têm semelhanças entre si, tais como uma camada externa bem definida e uma camada interna compacta com células médias. O TPS Es.40 apresenta uma camada interna com células maiores, mostrando que essa espuma teve uma expansão maior em comparação com as outras espumas TPS Es. Essa expansão maior da espuma TPS Es.40 pode ser explicada pela menor viscosidade da pasta que gerou essa espuma em comparação com as outras pastas TPS Es. Essa queda na viscosidade tem uma explicação semelhante à encontrada para as pastas TPS Ac, pois o amido modificado com anidrido maleico também adquire propriedades hidrofóbicas e pode agir como um plastificante na pasta (Dias et al., 2011; Raquez et al., 2008; Zuo et al., 2013, 2016).



A Tabela 6 apresenta a área média das células e a densidade celular das espumas TPS calculadas usando as micrografias acima apresentadas e o programa ImageJ. A maioria das espumas analisadas teve uma área celular média entre 0,21 e 0,27 mm<sup>2</sup> bem como densidade celular entre 4 e 5 × 10<sup>8</sup> células/cm<sup>3</sup>. As únicas espumas cujos resultados foram diferentes desta média foram as espumas TPS Ac.30, TPS Ac.40 e TPS Es.40, que apresentaram maior área média de células (0,3276, 0,3505 e 0,3267 mm<sup>2</sup>, respectivamente). Além disso, a densidade celular dessas amostras diminuiu (3,96, 2,48 e 3,76 × 10<sup>8</sup> células/cm<sup>3</sup>, respectivamente). Esses resultados confirmam o que foi visto nas imagens MEV da Figuras 18. Como estas espumas expandiram mais do que as outras, formaram células maiores. Essas células maiores se tornaram tão grandes que absorveram as menores (Rizvi et al., 2008). Consequentemente, o tamanho das células maiores diminuiu a quantidade de células presentes na espuma, causando a diminuição da densidade celular.

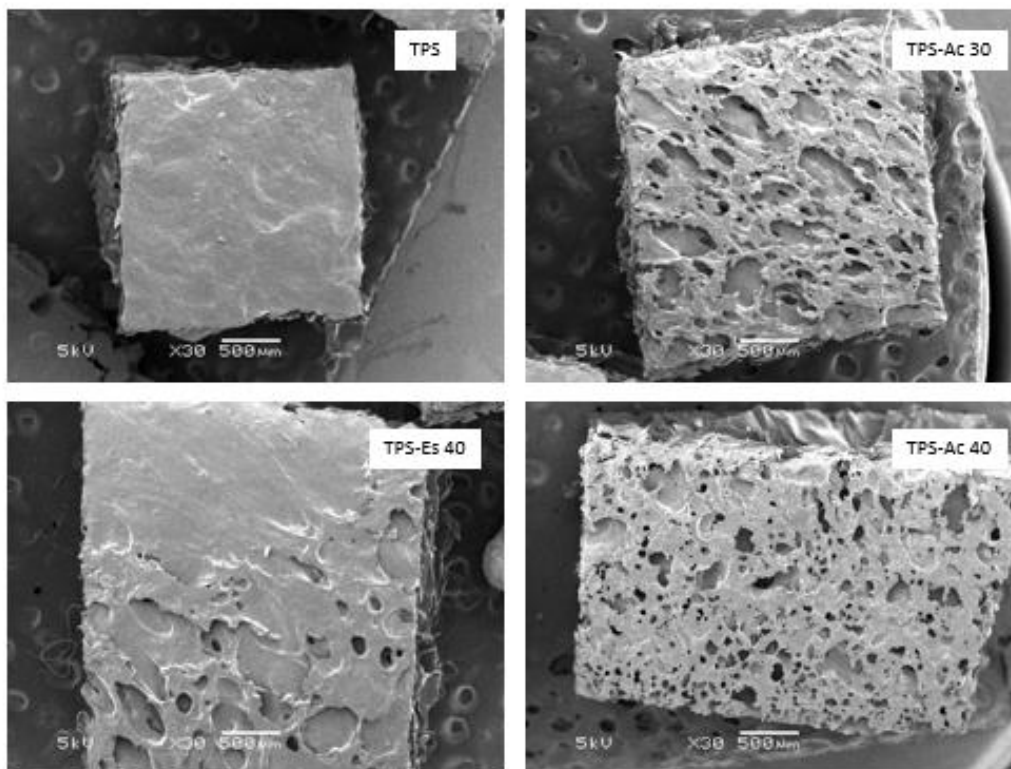
**Tabela 6:** Área e densidade celular das espumas analisadas.

Amostras	Área média da célula (mm <sup>2</sup> )	Densidade celular (célula/cm <sup>3</sup> )
TPS	0,2687	4,19x10 <sup>8</sup>
TPS Ac.10	0,2352	4,86x10 <sup>8</sup>
TPS Ac.20	0,2349	4,21x10 <sup>8</sup>
TPS Ac.30	0,3276	3,96x10 <sup>8</sup>
TPS Ac.40	0,3505	2,48x10 <sup>8</sup>
TPS Es.10	0,2439	4,91x10 <sup>8</sup>
TPS Es.20	0,2365	4,49x10 <sup>8</sup>
TPS Es.30	0,2358	5,08x10 <sup>8</sup>
TPS Es.40	0,3267	3,76x10 <sup>8</sup>

A Figura 19 mostra as micrografias MEV da superfície da casca das espumas TPS, TPS Ac.30, TPS Ac.40 e TPS Es.40. Pode-se observar pelas imagens que a superfície da espuma TPS sem amido modificado não apresenta grandes imperfeições. No entanto, as espumas com maiores teores de amido acetilado (TPS Ac.30 e TPS Ac.40) apresentaram uma superfície de alta porosidade. Essa informação corrobora com as imagens anteriores da superfície transversal dessas espumas, que mostram que a camada externa é mais fina e irregular. A espuma TPS Es 40 também exibe porosidade, embora

aparentemente menos do que as espumas com amido acetilado. Nota-se também que essa espuma apresenta mais relevo e rugosidade. Estas imperfeições na superfície das espumas podem contribuir na absorção de água, pois podem facilitar a entrada de água no interior do material. A fragilidade do material também tende a aumentar pois as camadas externas destas espumas, regiões afetadas, cumprem função estrutural importante.

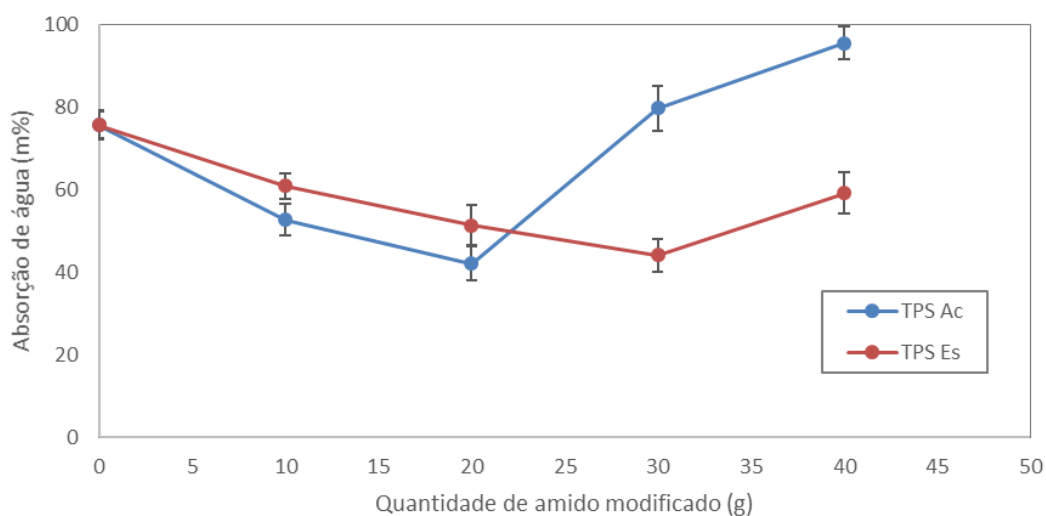
**Figura 19:** Micrografias das superfícies das espumas TPS.



### 5.2.3 Absorção de água das espumas de TPS

Os resultados para absorção de água de espumas TPS são apresentados na Figura 20. Esta propriedade das espumas tem grande importância para o uso futuro destes materiais, pois a absorção de água influencia as propriedades mecânicas e a estabilidade dimensional desses materiais.

**Figura 20:** Absorção de água das espumas TPS no tempo de contato de 5 min



Os resultados mostram que o TPS sem amido modificado absorveu 75 g de água/100 g de sólidos em 5 min, enquanto as espumas TPS Ac.10, TPS Ac.20, TPS Ac.30 e TPS Ac.40 absorveram 52, 42, 79 e 95 g de água/100 g de sólidos, respectivamente, no mesmo período de tempo. Pode ser visto que a quantidade de amido acetilado causou diferenças na absorção das espumas. Com 6,67% e 13,34% de amido acetilado (TPS Ac.10 e TPS Ac.20), as espumas TPS exibiram uma tendência a absorver menos água, o que era esperado devido à natureza hidrofóbica dos grupos acetil, que tendem a repelir a água. No entanto, quando a quantidade de amido acetilado aumentou para 30 e 40 g, observou-se um efeito oposto pois as espumas absorveram mais água. Isso pode ser explicado pela morfologia dessas espumas, pois, como visto antes, essas espumas apresentam uma camada externa muito fina e irregular, bem como uma camada interna com células grandes. Essas características aumentam falhas e porosidade, resultando em espumas que absorvem mais água (Sjoqvist et al., 2010). Segundo (Vercelheze *et al.* (2012), uma superfície porosa fornece uma grande capacidade de absorção de água. Em um estudo sobre espumas extrusadas de amido acetilado feito por Xu, Dzenis e Hanna (2005), quando o amido acetilado foi extrusado com etanol, as espumas resultantes também mostraram células com paredes finas e frágeis e, conseqüentemente, absorveram mais água do que espumas sem amido acetilado.

As espumas TPS Es apresentaram uma tendência similar. O TPS Es.10, o TPS Es.20, o TPS Es.30 e o TPS Es.40 absorveram 60, 51, 45 e 59 g de água/100 g de sólidos. Enquanto as espumas com 6,67%, 13,34% e 20% de amido esterificado apresentaram uma diminuição gradual na absorção de água, a absorção aumentou nas espumas com 26,67% de amido esterificado. A diminuição da absorção deve-se à natureza hidrofóbica do amido esterificado (Zuo et al., 2013, 2014, 2016). A tendência seria que a absorção diminuísse ainda mais na espuma TPS Es.40, mas a estrutura dessa espuma (células maiores e camada externa mais fina e irregular) facilitou a absorção de água, como explicado anteriormente (Bergel, da Luz e Santana, 2017; Shogren *et al.* 1998; Shogren *et al.* 1998 (2); Vercelheze *et al.*, 2012). As misturas entre amido acetilado/amido natural e amido esterificado/amido natural tendem a diminuir a viscosidade das pastas de amido, o que modifica a formação de espuma (Ačkar et al., 2015; Biswas et al., 2006; Saartrat et al., 2005; Randal L Shogren & Biswas, 2006). Nas espumas TPS Ac 10 e TPS Ac 20, a viscosidade das pastas foi alta o suficiente para formar espumas com menos irregularidades. Conseqüentemente, tendo uma estrutura coesa, mais regular e maior quantidade de amido acetilado (comparado com a espuma TPS Ac.10), a espuma TPS Ac.20 apresentou menor absorção de água. O mesmo ocorreu com as espumas de amido esterificado.

#### **5.2.4 Absorção de umidade das espumas de TPS**

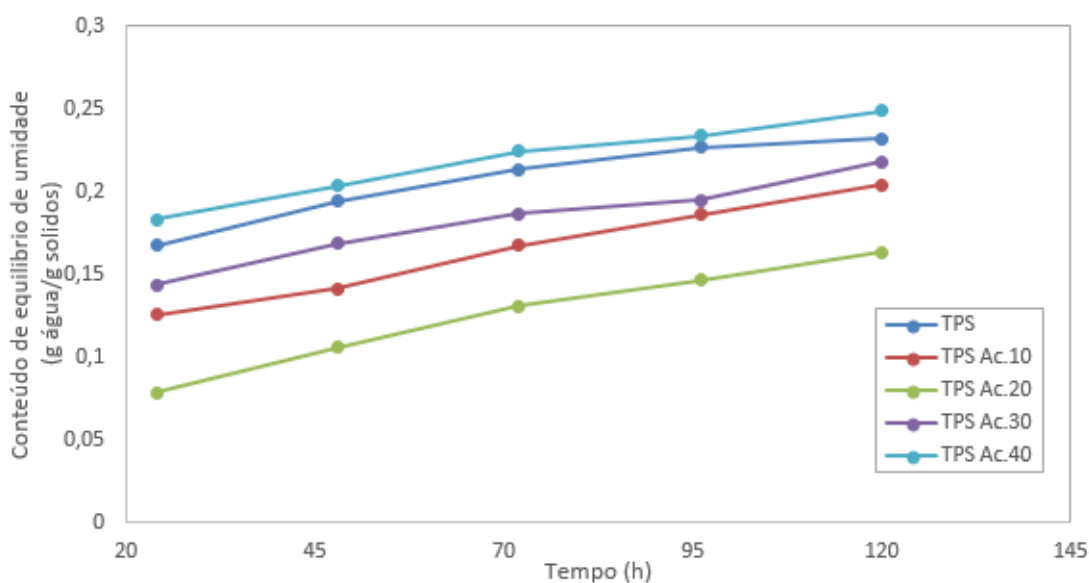
A absorção de umidade também é uma propriedade importante das espumas TPS porque, quando a espuma absorve muita umidade, ela tende a diminuir e a perder sua resistência mecânica. Soykeabkaew, Thanomsilp e Suwantong (2015) afirmam que as propriedades mecânicas das espumas TPS atingem seu máximo com um teor de umidade de 0,075 g de água/g de sólidos e acima desse valor tendem a diminuir.

A absorção de umidade ao longo do tempo das espumas TPS Ac a 90% RH (umidade relativa do ambiente) é mostrada na Figura 21. O teor de umidade de equilíbrio da espuma TPS em 120 h foi de 0,2317 g de água/g sólidos, enquanto para o TPS Ac.10, TPS Ac.20, TPS Ac.30 e TPS Ac.40 foi de 0,2041, 0,1631, 0,2177 e 0,2489 g de água/g sólidos, respectivamente. Estes resultados mostram que o aumento na quantidade de amido acetilado reduziu a absorção

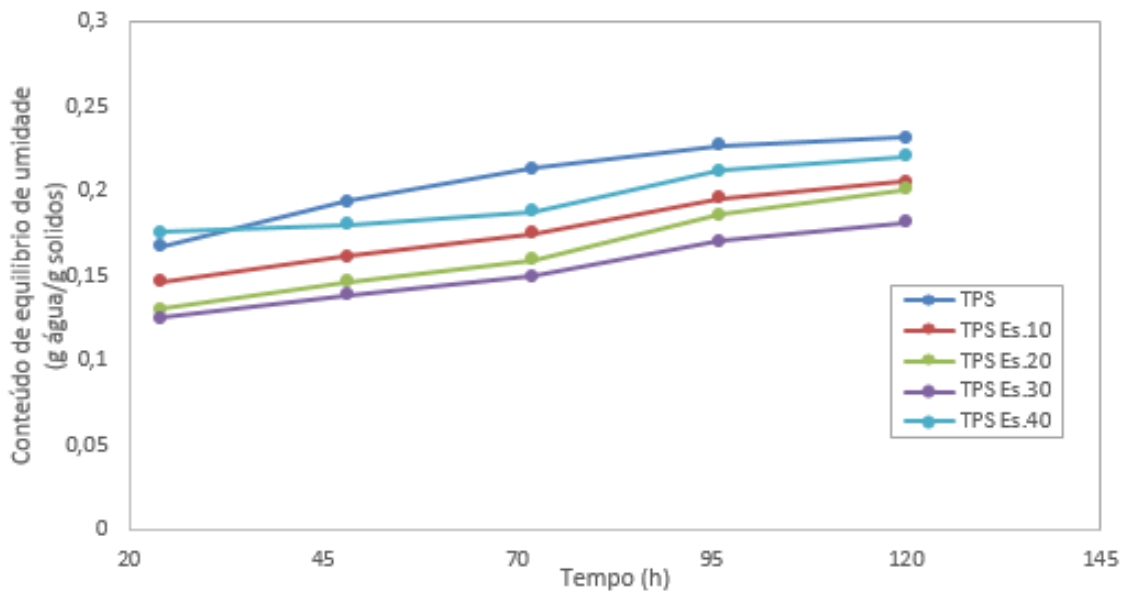
de umidade até certo ponto, uma vez que a espuma TPS-Ac 40 absorveu mais umidade do que o TPS normal. O aumento na quantidade de amido acetilado torna a espuma mais hidrofóbica, dificultando a entrada de umidade na espuma (Miladinov & Hanna, 1999, 2000; Xu et al., 2005), mas a camada externa e a porosidade das espumas TPS Ac.30 e TPS Ac.40 facilitaram a entrada de umidade.

A Figura 22 mostra a absorção de umidade das espumas TPS Es. Em 120h, a espuma TPS Es.10 absorveu 0,2057 g de água/g de sólidos, enquanto as espumas TPS Es.20, TPS Es.30 e TPS Es.40 absorveram 0,2009, 0,1815 e 0,2204 g de água/g de sólidos, respectivamente. À medida que a quantidade de amido esterificado com anidrido maleico aumentou, houve uma diminuição na absorção de umidade das espumas por causa da hidrofobicidade do amido esterificado (Zuo et al., 2016). A exceção foi a espuma TPS Es.40, devido à sua estrutura externa irregular e à maior porosidade.

**Figura 21:** Absorção de umidade das espumas de amido com diversos teores de amido acetilado em 90% UR.



**Figura 22:** Absorção de umidade das espumas de amido com diversos teores de amido esterificado com anidrido maleico em 90% UR.



Para uma melhor compreensão da cinética de absorção das espumas TPS Ac. e TPS Es. os resultados obtidos através do experimento foram analisados utilizando um modelo matemático para analisar a cinética de absorção de umidade dos alimentos, o modelo de Peleg (Mello & Mali, 2014; Paquet-Durand et al., 2015; Peleg, 1988; Sopade et al., 2007). As constantes de Peleg K1 e K2 para as espumas analisadas são apresentadas na Tabela 7. K1 representa a transferência de massa. Quanto menor o K1, maior a taxa de absorção inicial da espuma. K2 representa a capacidade máxima de absorção. Da mesma forma, quanto menor o K2, maior a capacidade de absorção da espuma.

Pode-se observar que as espumas TPS Ac.10, TPS Ac.20 e TPS Ac.30 apresentaram maiores constantes K1 e K2 em relação ao TPS normal, indicando que essas espumas apresentaram menor absorção inicial e menor capacidade de absorção total. Observa-se que os parâmetros aumentaram do TPS Ac 10 para TPS Ac.20 (onde K1 e K2 atingiram seu valor máximo) e diminuíram novamente no TPS Ac.30. Também nota-se que o K1 do TPS Ac.40 foi menor que o K1 do TPS sem modificação, o que indica que a taxa de absorção inicial é maior que a do TPS. Sjoqvist, Boldizar e Rigdahl (2010) e Vercelheze *et al.* (2012) afirmam que o aumento da absorção de água nos tempos iniciais está relacionado à porosidade da espuma.

As espumas TPS Es exibiram um comportamento semelhante ao encontrado pelas espumas TPS Ac. O TPS Es.30 obteve a maior constante K2, o que mostra que esta espuma possui menor capacidade de absorção de umidade do que as outras espumas avaliadas. O TPS Es.40 apresentou maior taxa de absorção inicial (K1 menor) e menor capacidade de absorção (K2 maior) do que a espuma TPS, o que também indica a influência da porosidade e camada externa irregular na absorção de umidade nos tempos iniciais.

**Tabela 7:** Constante de Peleg K1 e K2 das espumas analisadas.

Amostra	K1	K2
TPS	86,69	5,89
TPS Ac.10	187,75	6,17
TPS Ac.20	192,11	6,75
TPS Ac.30	127,96	6,22
TPS Ac.40	81,34	5,59
TPS Es.10	122,46	6,57
TPS Es.20	170,01	6,47
TPS Es.30	156,14	7,36
TPS Es.40	85,67	6,38

### 5.2.5 Ângulo de contato das espumas de TPS

O ângulo de contato é um ensaio importante para analisar a polaridade superficial das espumas TPS. Os ângulos foram medidos após 3 segundos da deposição da gota de água na superfície (ângulo de contato inicial) e então após 3 minutos após a deposição da gota, para estudar o espalhamento da gota e a molhabilidade das superfícies. A Tabela 8 apresenta os ângulos de contato medidos na superfície das espumas TPS analisadas neste trabalho.

Os resultados mostram que no geral as espumas com amidos modificados apresentaram ângulo de contato maior do que as espumas sem modificações, indicando que há menor molhabilidade das gotas nestas superfícies e que estas estão mais hidrofóbicas. Xiong *et al.* (2014) também modificaram o amido com moléculas mais hidrofóbicas e também notaram o aumento do ângulo de contato na superfície dos amidos modificados em comparação com o amido natural. Entretanto, as espumas TPS com células maiores e camada externa frágil apresentaram ângulo menor do que o TPS normal (TPS Ac.30, TPS Ac.40 e TPS Es.40), provavelmente por causa da sua maior porosidade (Vercelheze *et al.*, 2012). Após passados 3 minutos, foram medidos novos valores e nota-se que

todos os ângulos foram menores do que os iniciais, o que indica o começo da absorção da gota de água na superfície. Nesta etapa, as espumas referidas acima também apresentaram menor ângulo, indicando maior molhabilidade.

**Tabela 8:** Ângulo de contato (inicial e após 3 minutos) das espumas TPS Ac e TPS Es.

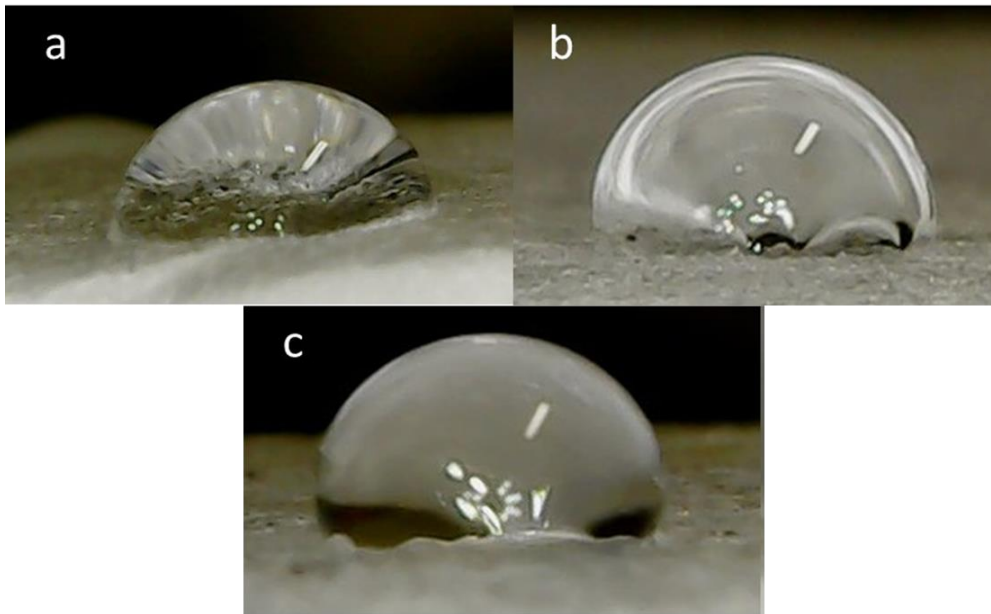
Amostra	Ângulo de contato (após 3 seg.)	Ângulo de contato (após 3 min.)
TPS	72,2 ± 2,7 <sup>a</sup>	67,5 ± 2,5 <sup>a</sup>
TPS Ac 10	77,3 ± 3,3 <sup>ab</sup>	73,4 ± 2,5 <sup>b</sup>
TPS Ac 20	81,3 ± 2,1 <sup>b</sup>	76,7 ± 3,6 <sup>b</sup>
TPS Ac 30	67,5 ± 3,2 <sup>a</sup>	63,2 ± 4,5 <sup>a</sup>
TPS Ac 40	68,1 ± 2,0 <sup>a</sup>	62,8 ± 4,1 <sup>a</sup>
TPS Es 10	78,9 ± 2,7 <sup>b</sup>	74,1 ± 1,4 <sup>b</sup>
TPS Es 20	79,5 ± 2,6 <sup>b</sup>	75,0 ± 1,5 <sup>b</sup>
TPS Es 30	79,6 ± 1,6 <sup>b</sup>	76,6 ± 2,0 <sup>b</sup>
TPS Es 40	70,5 ± 3,4 <sup>a</sup>	65,8 ± 3,8 <sup>a</sup>

\* Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre as médias (teste de Tukey).

A Figura 19 apresenta as imagens das gotas depositadas nas espumas TPS, TPS Ac.20 e TPS Es.30 no tempo de 3 seg. Estas espumas apresentadas são as que exibiram maior ângulo de contato dentro de seus respectivos grupos em comparação com a espuma TPS normal. Nota-se o maior espalhamento da gota de água na espuma TPS normal em comparação com as espumas TPS com amido modificadas, o que indica maior hidrofobicidade na superfície destas espumas (Rhim et al., 2007).



**Figura 23:** Ângulo de contato das espumas: (a) TPS sem modificação, (b) TPS Ac.20, (c) TPS Es.30.



### 5.2.6 Propriedades mecânicas das espumas de TPS

A Tabela 9 apresenta os resultados do ensaio de flexão das espumas com amido acetilado e esterificado. Os resultados mostram que as espumas TPS Ac.10 e TPS Ac.20 apresentaram maior resistência a flexão (1,07 MPa e 1,32 MPa) em relação a espuma TPS (0,51 MPa). Entretanto, as espumas TPS Ac.30 e TPS Ac.40 apresentaram menor resistência a flexão (0,32 MPa e 0,26 MPa). As espumas TPS Es apresentaram uma tendência semelhante. Enquanto a espuma TPS Es.10 teve resistência a flexão semelhante a espuma TPS (0,66 MPa), as espumas TPS Es.20 e TPS Es.30 obtiveram maior resistência mecânica (0,80 MPa e 1,11 MPa). Já a espuma TPS Es.40 apresentou menor resistência mecânica. Estes resultados estão relacionados à morfologia das espumas. Como mostra a Figura 18, as espumas TPS Ac.10, TPS Ac.20, TPS Es.20 e TPS Es.30 tem camada externa mais densa e estrutura celular menor e mais compacta, o que torna estas espumas mais resistentes a deformação.

As espumas TPS Ac.30, TPS Ac.40 e TPS Es.40 ficaram mais frágeis devido a camada externa mais fina e células internas maiores. As irregularidades nestas espumas, apresentadas na Figura 19, também influenciam nestes resultados pois estes defeitos podem gerar pontos fracos que se rompem mais facilmente (Janaum et al., 2020; Machado et al., 2020; Salgado et al., 2008). Machado et al. (2020) produziram espumas acetiladas, espumas mais densas (0,42 g/cm<sup>3</sup>) e com GS menor (GS = 1,5) em comparação com este trabalho,

com amido de mandioca e adição de casca de amendoim. Os autores relatam que espumas com 30% m/m de amido acetilado apresentaram maior resistência a flexão do que as espumas sem modificação, porém espumas com 40% m/m tiveram resistência mecânica semelhante as espumas não acetiladas. Os autores relatam que as espumas com 40% m/m foram difíceis de processar e que estas apresentaram irregularidades (vazios maiores e pertos da superfície). O aumento do teor de amido acetilado e de amido esterificado também diminuiu a flexibilidade das espumas TPS. A diminuição da flexibilidade pode estar associada à restrição de mobilidade das cadeias de amido quando grupos funcionais maiores ligam-se a cadeia carbônica (Machado et al., 2017, 2020).

**Tabela 9:** Propriedades mecânicas de flexão das espumas TPS.

Amostras	Módulo de Flexão (MPa)	Tensão de Flexão (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
TPS	127,62 ± 15,22 <sup>a</sup>	0,51 ± 0,10 <sup>a</sup>	1,68 ± 0,26 <sup>b</sup>
TPS Ac.10	125,69 ± 20,12 <sup>a</sup>	1,07 ± 0,11 <sup>b</sup>	1,54 ± 0,30 <sup>b</sup>
TPS Ac.20	139,43 ± 17,76 <sup>a</sup>	1,32 ± 0,07 <sup>c</sup>	1,77 ± 0,25 <sup>b</sup>
TPS Ac.30	72,35 ± 11,49 <sup>b</sup>	0,32 ± 0,05 <sup>d</sup>	1,03 ± 0,08 <sup>a</sup>
TPS Ac.40	61,56 ± 12,00 <sup>b</sup>	0,26 ± 0,12 <sup>d</sup>	1,01 ± 0,10 <sup>a</sup>
TPS Es.10	119,58 ± 16,91 <sup>a</sup>	0,66 ± 0,05 <sup>a</sup>	1,59 ± 0,17 <sup>b</sup>
TPS Es.20	121,33 ± 18,40 <sup>a</sup>	0,80 ± 0,10 <sup>e</sup>	1,62 ± 0,22 <sup>b</sup>
TPS Es.30	130,11 ± 15,08 <sup>a</sup>	1,11 ± 0,07 <sup>b</sup>	1,55 ± 0,16 <sup>b</sup>
TPS Es.40	132,29 ± 11,95 <sup>a</sup>	0,48 ± 0,06 <sup>a</sup>	0,98 ± 0,08 <sup>a</sup>

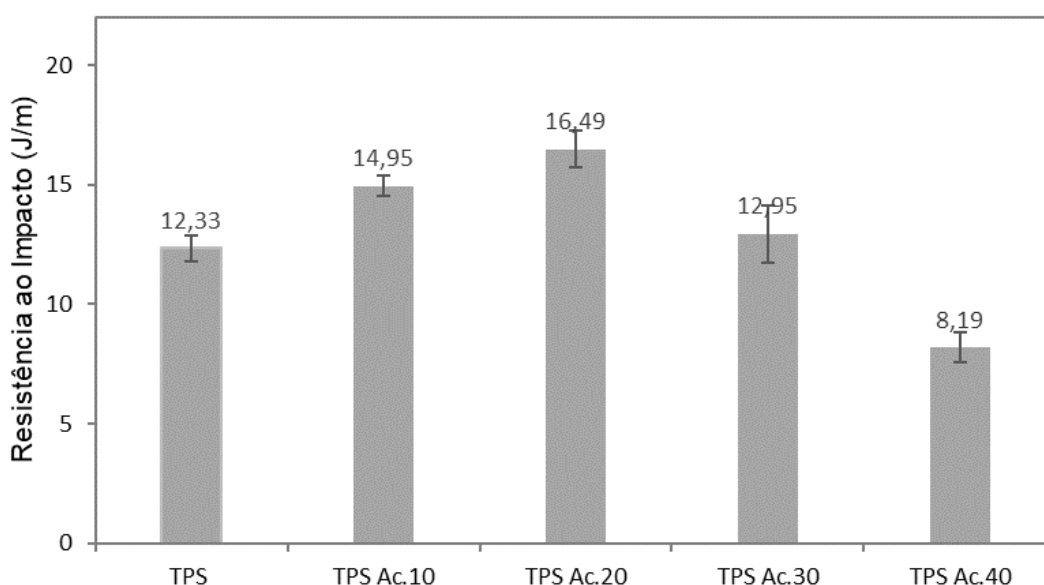
\* Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre as médias (teste de Tukey).

A Figura 24 mostra a propriedade da resistência ao impacto das espumas TPS Ac. A resistência ao impacto têm correlação com a estrutura interna das espumas, pois uma espuma com estrutura interna mais coesa e compacta tende a ter maior resistência ao impacto.

Os resultados mostram que a resistência ao impacto aumentou com a quantidade de 6,67% e 13,34% de amido acetilado nas espumas TPS. Como mostrado na Figura 7, as espumas TPS Ac.10 e TPS Ac.20 possuem uma camada externa mais densa e uma camada interna mais compacta, o que as torna mais densas. Conseqüentemente, esta estrutura mais compacta torna estas espumas mais resistentes ao impacto (Bergel, da Luz e Santana, 2018; Martins e Santana, 2016). Espumas com 20% de amido acetilado têm resistência ao impacto semelhante à encontrada para a espuma TPS. No entanto, nas

espumas com proporção de 26,67% de amido acetilado houve diminuição na resistência ao impacto em relação ao TPS normal. Este resultado está de acordo com a estrutura deste material visto na Figura 12, pois estas apresentam camada externa fina e frágil (Guan et al., 2004; Junjie Guan & Hanna, 2006).

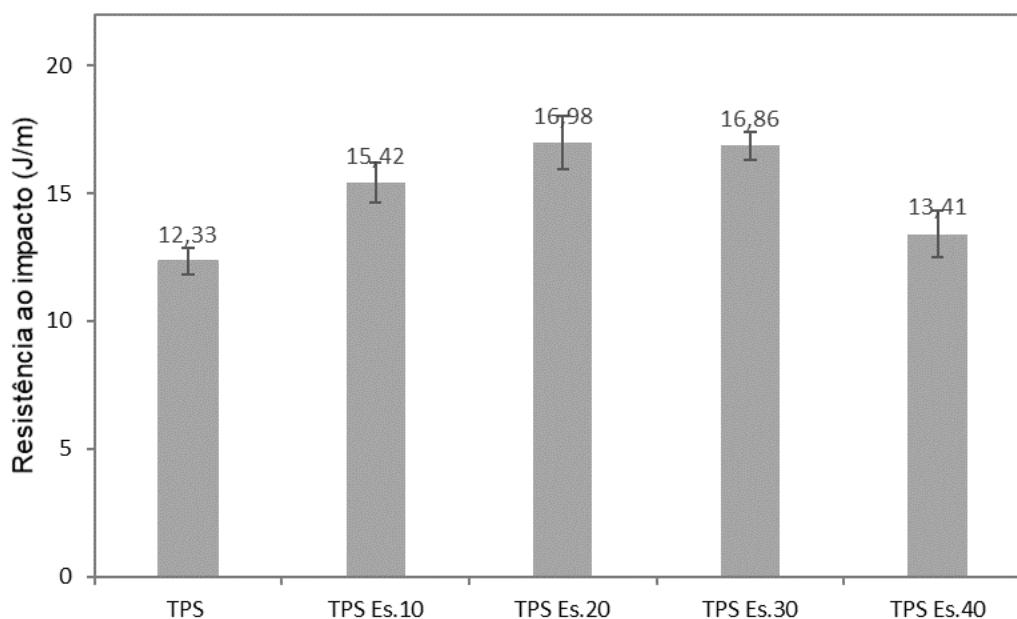
**Figura 24:** Resistência ao impacto das espumas TPS Ac.



A resistência ao impacto das espumas TPS Es é mostrada na Figura 25. Pode-se observar que todas as espumas TPS Es analisadas apresentaram maior resistência ao impacto em comparação com as espumas TPS. O TPS Es.20 e o TPS Es.30 apresentaram as maiores resistências ao impacto, 16,98 e 16,86 J / m, respectivamente.

A maior resistência ao impacto das espumas TPS Es em relação ao TPS pode ser explicada pela maior densidade destas espumas e pelas suas estruturas compactas. Outra explicação apresentada por Zuo *et al.* (2016) afirma que a presença de amido esterificado diminui a cristalinidade das espumas de amido extrusadas, o que resulta em espumas mais flexíveis. Espumas mais flexíveis e com menor cristalinidade tendem a ter maior resistência ao impacto (Bergel, da Luz e Santana, 2018; Martins e Santana, 2016). O TPS Es.40 mostrou uma diminuição na sua resistência ao impacto em comparação com outras espumas TPS Es, provavelmente devido à sua estrutura mais irregular explicada anteriormente (Junjie Guan & Hanna, 2004).

**Figura 25:** Resistência ao impacto das espumas TPS Es.



### 5.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Nesta etapa foi estudado o efeito do amido acetilado e do amido esterificado em espumas TPS. Os amidos modificados mudaram a estrutura e as propriedades físicas e mecânicas das espumas TPS. As espumas TPS com 6,67% e 13,34% m/m de amido acetilado (TPS Ac.10 e TPS Ac.20) e as espumas TPS contendo 6,67%, 13,34% e 20% m/m de amido esterificado com anidrido maleico (TPS Es.10, TPS Es.20 e TPS Es.30) apresentaram menor absorção de água, menor absorção de umidade, maior densidade e maior resistência ao impacto. Esta melhoria nas propriedades das espumas sem a necessidade de um segundo processamento (como o uso de revestimento) constitui uma vantagem deste material. No entanto, as espumas com mais amido acetilado (20% e 26,67% m/m) e mais amido esterificado (26,67% m/m) apresentaram estruturas irregulares (mais porosas) e camada externa mais fina. Conseqüentemente, essas espumas apresentaram maior absorção de água e menor resistência ao impacto. Os resultados mais satisfatórios foram obtidos pelo TPS Ac.20 (13,34% m/m de amido acetilado) e TPS Es.30 (20% m/m de amido esterificado), pois apresentaram estruturas estáveis, boa resistência ao impacto e foram as duas espumas que absorvem menos água e umidade. Embora a inclusão de amidos modificados nessas proporções tenha melhorado

algumas propriedades das espumas, a absorção de água ainda é alta em comparação com o EPS. Portanto, esses materiais ainda não atendem aos requisitos necessários para serem usados como embalagens para alimentos úmidos.

## ETAPA 2: EFEITOS DA ESTRUTURA DE AMIDOS SILILADOS EM ESPUMAS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO

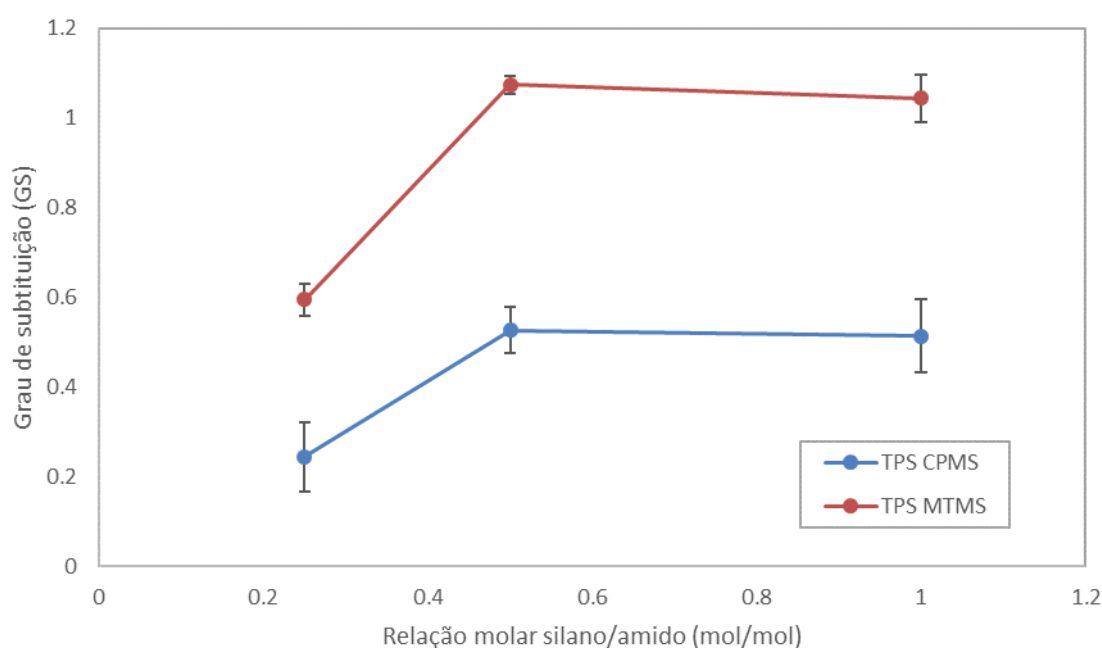
### 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS MODIFICADOS

##### 6.1.1 Grau de substituição dos amidos modificados

Dois silanos foram testados nesta etapa, um com uma cadeia mais curta (MTMS) e outro com uma cadeia mais longa (mais volumosa) (CPMS). Antes de usar os amidos sililados nas espumas, foram determinadas as condições ideais para as duas reações de sililação. Três proporções silano/amido foram testadas: 0.25/1, 0.5/1 e 1/1 mol/mol. Em condições ideais, a sililação com CPMS atingiu um DS máximo de 0,5. Mesmo com o aumento da concentração de silano e a manutenção do tempo de reação, este foi o máximo GS encontrado, conforme pode ser observado na Figura 26. Da mesma forma, em condições ideais (para esta reação), a sililação com MTMS atingiu um GS máximo de 1,1. Jariyasakoolroj & Chirachanchai, (2014) estudaram a sililação do amido utilizando alcóxissilanos semelhantes aos utilizados neste trabalho e a relação 0,5/1 silano/amido gerou produtos com maior GS, mesmo testando-se concentrações mais alta.

**Figura 26:** Grau de substituição dos amidos sililados.



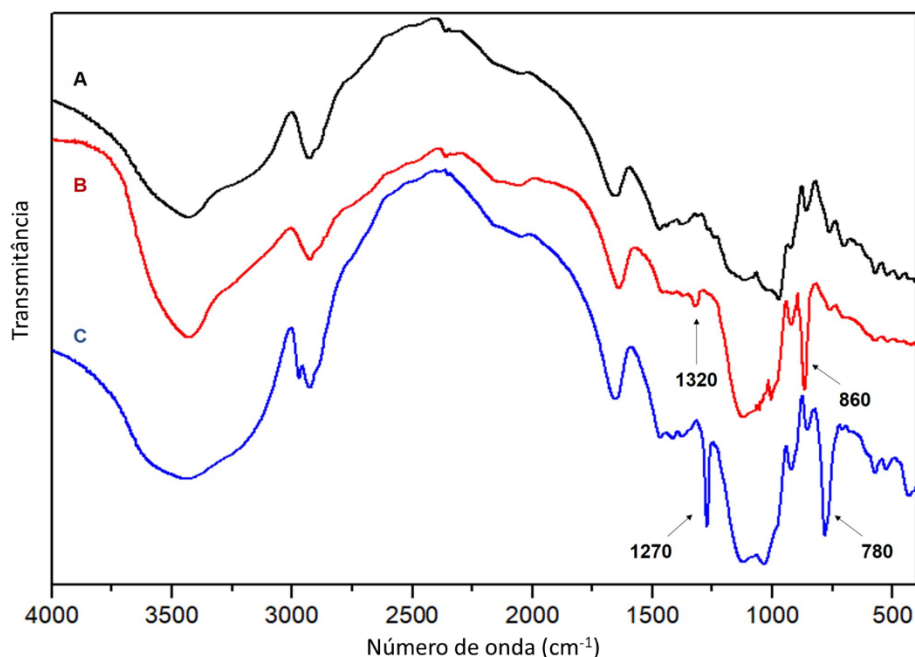
Pode-se notar que os amidos MTMS obtiveram GS maior que os amidos CPMS. Uma explicação para esses valores é que a sililação usando CPMS adiciona grupos mais espaçosos à cadeia de amido. A sililação com MTMS adiciona grupos menos espaçosos e, conseqüentemente, eles se estabilizam mais na cadeia do amido. O MTMS também hidroliza mais facilmente na água em comparação ao CPMS, o que auxilia na realização da reação (Loy et al., 2000; Xie et al., 2010).

Para o seguimento do trabalho foram escolhidas as concentrações de 0,5/1 entre os silanos CPMS e MTMS e o amido.

### **6.1.2 Caracterização dos amidos modificados**

Os espectros de FTIR do TPS (A) e os dois amidos modificados, TPS CPMS (B) e TPS MTMS (C), são mostrados na Fig. 27. Nos espectros da Fig. 27A foram observados os picos característicos do TPS: um pico amplo na faixa de 3400-3200  $\text{cm}^{-1}$  atribuído ao alongamento de ligações O-H; um pico em 2925  $\text{cm}^{-1}$  atribuído ao alongamento das ligações C-H; um pico entre 1644-1625  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo à deformação angular das ligações O-H, um pico entre 1400-1300  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo às vibrações simétricas e assimétricas das ligações C-H. O pico forte entre 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao alongamento e vibração das ligações C-O-C e ao alongamento e vibração das ligações C-O ligadas a hidroxilas (Lima et al., 2012; Wokadala et al., 2014). Embora os picos característicos do grupo Si-O-CH<sub>2</sub> (entre 1150-1000  $\text{cm}^{-1}$ ), que comprovam o acoplamento de silanos com amido, estejam na mesma faixa do grupo C-O-C, alguns picos característicos de CPMS e MTMS podem ser observados. Na Fig. 27B, um pequeno pico entre 1275-1320  $\text{cm}^{-1}$  e um pico forte entre 890-860  $\text{cm}^{-1}$  pode ser observado, esses picos correspondem ao alongamento das ligações C-Cl e às vibrações das ligações CH<sub>2</sub>-Cl, respectivamente (Jariyasakoolroj & Chirachanchai, 2014). Na Fig. 27C, dois picos intensos podem ser vistos em 1270  $\text{cm}^{-1}$  e 780  $\text{cm}^{-1}$ . Esses picos correspondem às vibrações das ligações O-Si-CH<sub>3</sub> e são característicos do MTMS (Zollfrank, 2001).

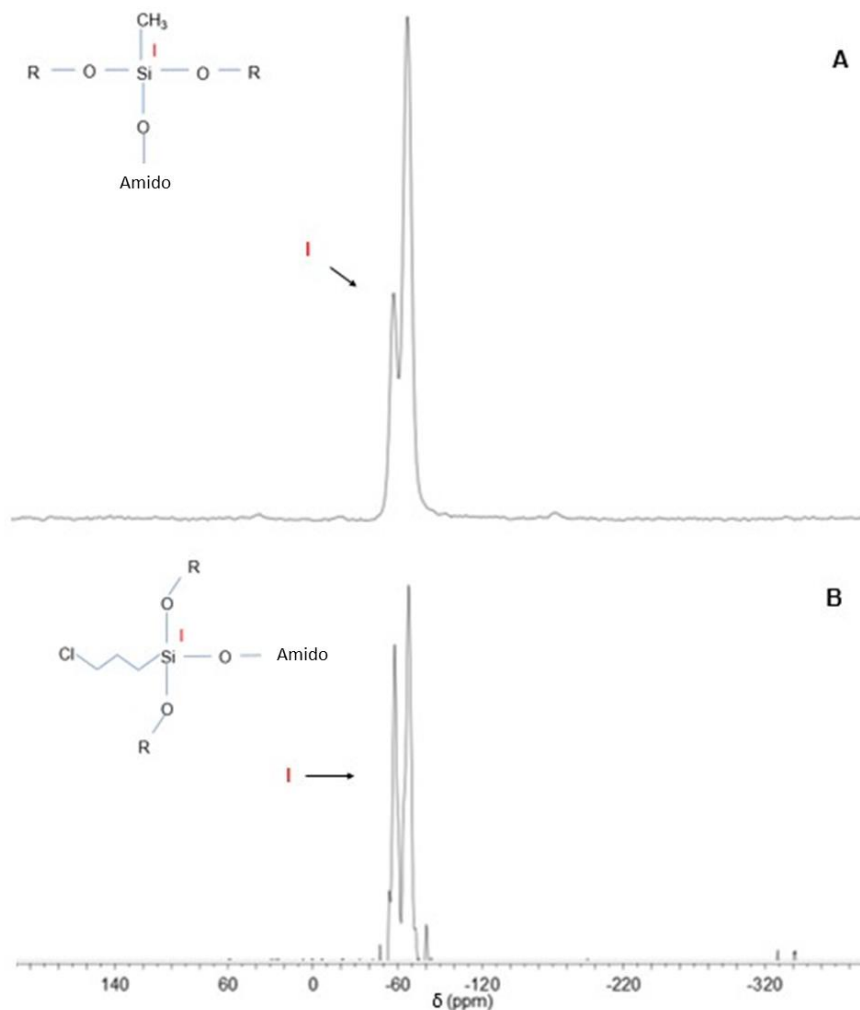
**Figura 27:** Espectro de infravermelho dos amidos: (a) sem modificação, (B) modificado com CPMS, (C) modificado com MTMS.



Os espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  permitem a identificação das diferentes formas de ligações dos átomos de silício nas amostras analisadas. A Fig. 28 mostra os espectros de  $^{29}\text{Si}$ -NMR de MTMS-S (A) e CPMS-S (B). Dois picos principais podem ser facilmente identificados em -58 ppm e -65 ppm em ambos os espectros. Segundo Pickering et al., (2003), picos em -58 ppm são indicativos de grupos Si-O ligados a carbono saturado, como carboidrato (amido, celulose, etc.). Zhang et al. (2015) explicam que um sinal forte próximo a -56 ppm é consistente com a ocorrência de ligações químicas entre o MTMS e a celulose. Portanto, a presença do pico em -58 ppm pode confirmar as ligações entre os grupos Si e as cadeias de amido. O pico em -65 ppm corresponde a átomos de silício ligados a três grupos Si-O (pontes de siloxano) (Robles et al., 2018; Z. Zhang et al., 2015). Essas ligações tendem a formar estruturas chamadas silsesquioxanos (Loy et al., 2000). Os silsesquioxanos podem estar relacionados à reticulação de amidos sililados (Jariyasakoolroj & Chirachanchai, 2014). Jariyasakoolroj & Chirachanchai (2014) estudou a incorporação de alcóxissilanos (entre estes o CPMS), os espectros  $^1\text{H}$ -RMN e os termogramas de TGA indicaram que existe uma rede de reticulação por meio de ligações de silanol entre as cadeias de amido.



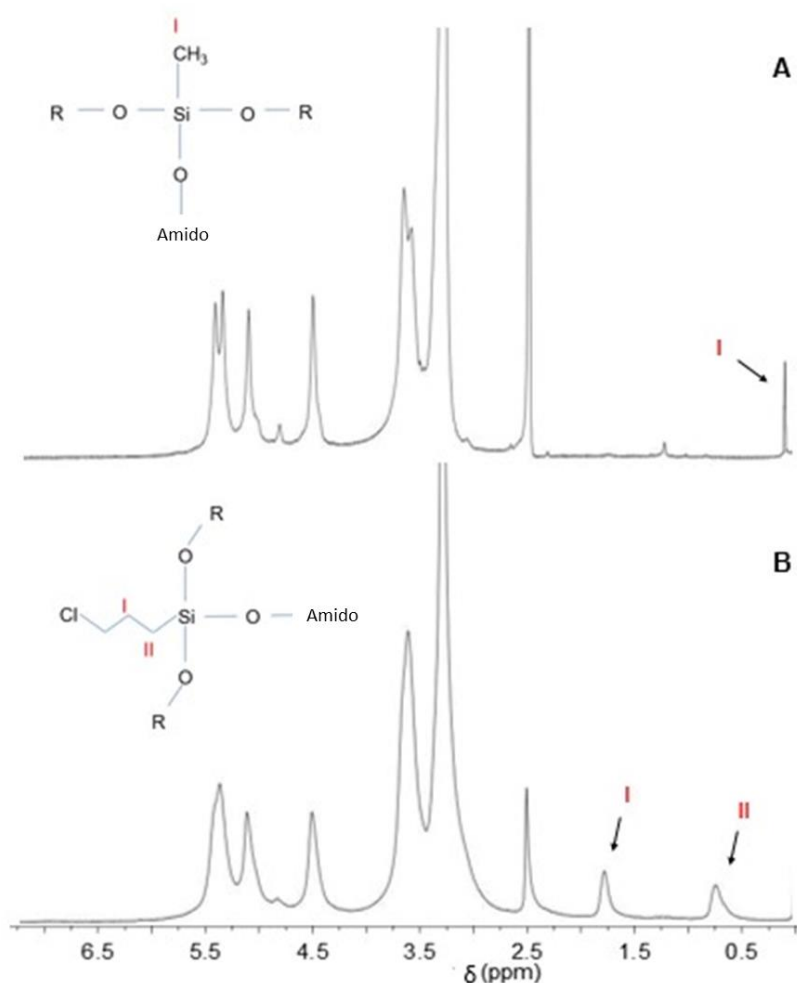
**Figura 28:** Espectros  $^{29}\text{Si}$ -RMN dos amidos modificados com: (A) MTMF e (B) CPMS. (R = Si, H ou Amido)



Os espectros de  $^1\text{H}$ -NMR foram analisados para identificar as possíveis estruturas dos amidos modificados. Embora os amidos modificados com silano tenham sido cuidadosamente dissolvidos em D-DMSO, eles não mostraram solubilidade completa. A Figura 29 apresenta os espectros de MTMS-S (A) e CPMS-S (B). Pode-se notar que em ambos os espectros existem os mesmos picos entre 5,5 ppm e 2,5 ppm. Picos entre 5,5 ppm e 3 ppm correspondem à estrutura do amido e o pico em 2,5 ppm corresponde ao DMSO (Baishya & Maji, 2014; Bunker et al., 2018; Elomaa et al., 2004). No espectro da Fig. 29A, o pico em 0,15 ppm (I) indica a presença de ligação Si-CH<sub>3</sub> (I) presente na estrutura do MTMS (El Rassy et al., 2003; El Rassy & Pierre, 2005). A presença deste pico mostra que a reação entre amido e silano ocorreu a partir dos grupos Si-O do MTMS (a possível estrutura também é apresentada na Figura 29A). O espectro da Figura 29B mostra picos em 1,75 ppm e 0,74 ppm. Esses picos são

característicos do CPMS e correspondem aos prótons dos grupos -CH<sub>2</sub>- (I) e -CH<sub>2</sub>- (II) respectivamente, com o primeiro grupo sendo mais próximo de outros carbonos e o segundo grupo sendo mais próximo do átomo de Si (Jariyasakoolroj & Chirachanchai, 2014). Analisando os espectros de Si e H apresentados, pode-se observar que a reação entre CPMS e amido ocorreu de forma semelhante à do MTMS com amido (a possível estrutura modificada do amido modificado com CPMS é mostrada na Figura 29B).

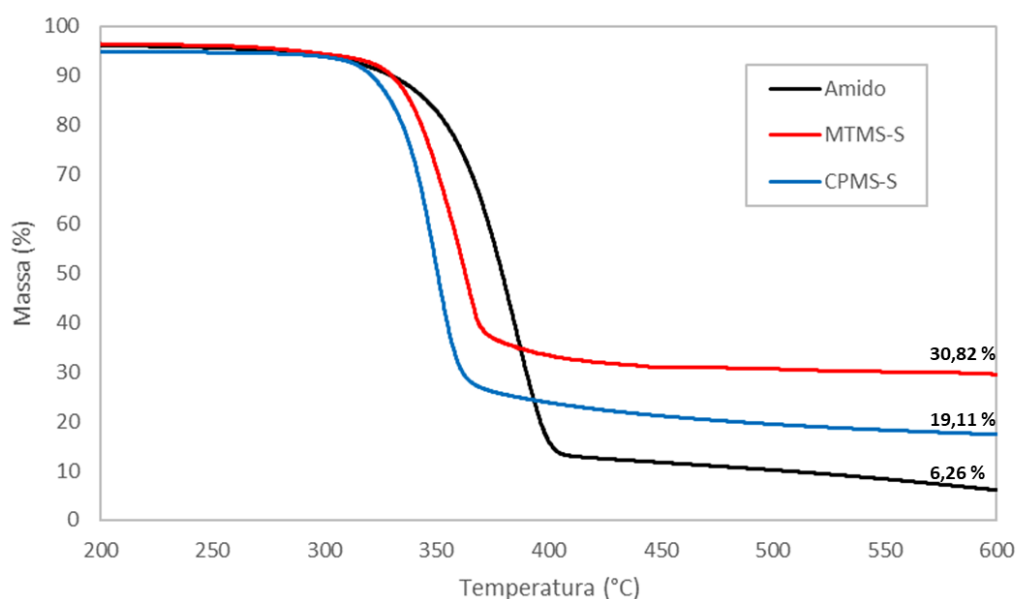
**Figura 29:** Espectros <sup>1</sup>H-RMN dos amidos modificados com: (A) MTMS e (B) CPMS.



Os termogramas de TGA do amido natural e dos amidos contendo CPMS e MTMS são apresentados na Figura 30. A degradação dos amidos ocorreu de forma similar através de um processo de duas etapas que envolve o craqueamento térmico da cadeia polimérica do amido entre 300 - 400 °C seguido pelo processo de carbonização a partir de 400 °C (Jariyasakoolroj & Chirachanchai, 2014; Z. Zhang et al., 2015). O amido apresentou o início da

degradação em 329 °C e o final em 405 °C, enquanto para o CPMS-S e o MTMS-S o início foi em 321 °C e 326 °C e o final em 369 °C e 374 °C, respectivamente. Estas diferenças podem ser explicadas pela diminuição de ligações de hidrogênio nos amidos sililados. As estruturas propostas nas Figuras 28 e 29 levam ao enfraquecimento das redes de ligações de hidrogênio, o que afeta a degradação da estrutura do amido (Jariyasakoolroj & Chirachanchai, 2014). Nenhuma perda de massa associada à eliminação de polissiloxanos foi detectada, o que confirma a forte fixação do silano no amido. Pode-se observar que os resíduos dos amidos sililados (19,11% para o CPMS-S e 30,82% para o MTMS-S), após a degradação principal, são mais elevados do que o resíduo do amido (6,26%). Este resultado indica a presença da rede de reticulações por meio de ligações de silanos (ligações Si-O-C) entre as cadeias de amido, citada anteriormente (Jariyasakoolroj & Chirachanchai, 2014). A quantidade destes resíduos tende a aumentar com o aumento da quantidade de silanos (o CPMS-S possui GS de 0,5 e o MTMS-S possui GS de 1,1) (Zhang et al., 2015).

**Figura 30: Termogramas de TGA do amido natural e dos amidos sililados.**

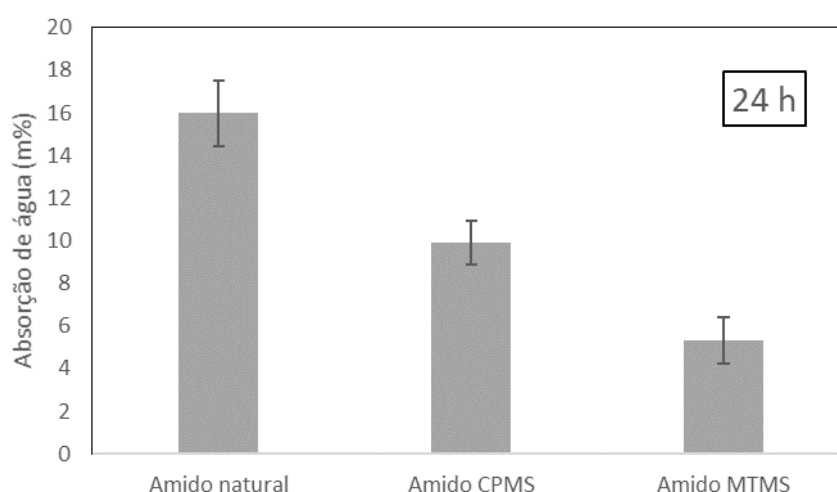


### 6.1.3 Absorção de umidade dos amidos sililados

A Figura 31 apresenta os resultados de absorção de umidade dos amidos modificados por silanos. Como na Etapa 1, os amidos modificados apresentaram menor absorção de água em comparação com o amido natural. O CPMS-S absorveu em média 9,89 % do seu peso em água, enquanto que o MTMS-S

absorveu em média 5,32%. A presença de grupos silanos na cadeia do amido tende a diminuir o contato da água com as cadeias carbônicas (via ligação de hidrogênio e conseqüentemente o amido tende a absorver menos água. Jariyasakoolroj e Chirachanchai (2014) modificaram o amido com organosilanos e também constataram um aumento na hidrofobicidade deste em relação ao amido natural. O GS alcançado na pesquisa destes autores foi próximo ao encontrado neste trabalho para o CPMS-S (~0,50).

**Figura 31:** Absorção de umidade das amostras de amido modificado.

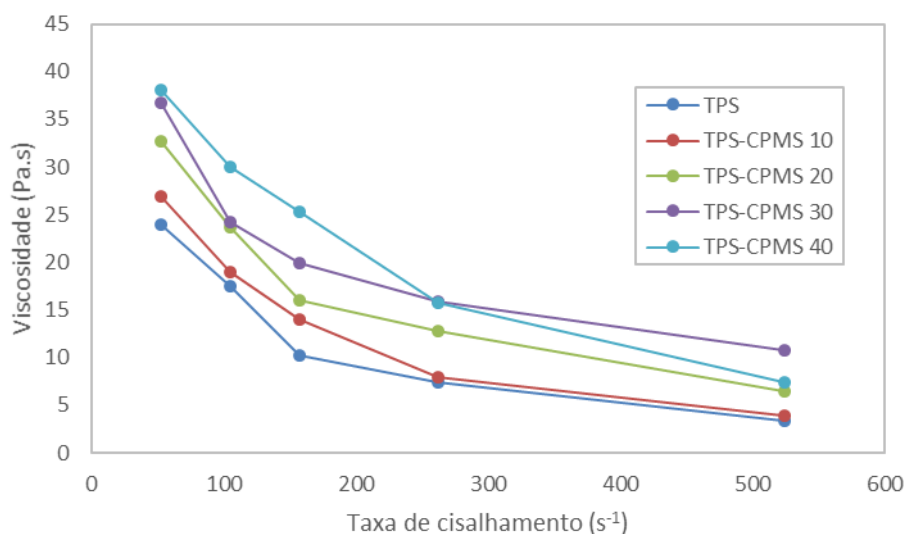


#### 6.1.4 Viscosidade das pastas com amido sililado

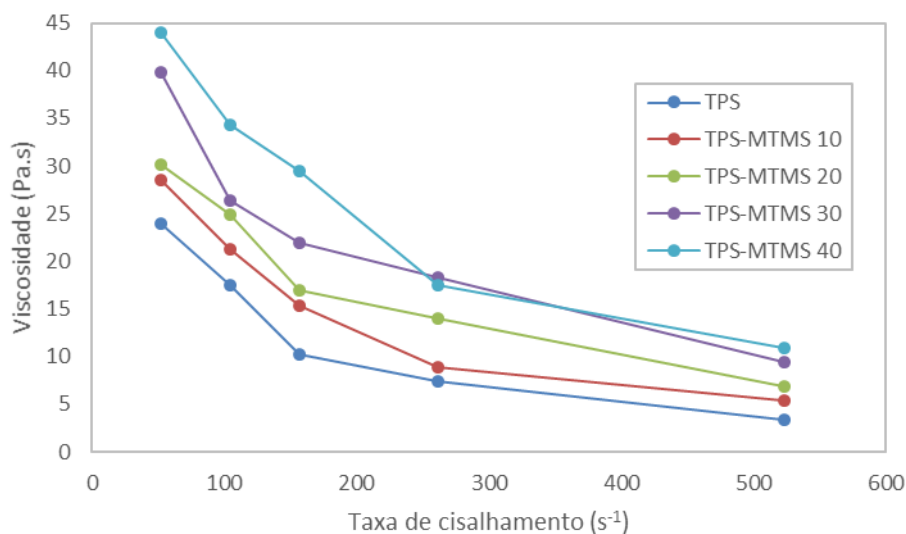
As Figuras 32 e 33 apresentam as viscosidades das espumas com amidos sililados (TPS CPMS e TPS MTMS). Pode-se notar nos dois gráficos que a medida que a quantidade de amido sililado aumenta, aumenta também a viscosidade da pasta de amido. As pastas TPS CPMS.30, TPS CPMS.40 TPS MTMS.30 e TPS MTMS.40 (pastas com maior quantidade de amido sililado) apresentaram viscosidade elevada comparando-se com as outras pastas (entre 36-45 Pa.s). Já as pastas de amido TPS CPMS.10 e TPS MTMS.10 (menor quantidade de amido sililado) apresentaram valores de viscosidade mais próximos a pasta TPS sem amidos modificados em todas as velocidades analisadas. Quando a velocidade de rotação atingiu seu máximo (100 rpm), a viscosidade das pastas de TPS e TPS CPMS.10 estabilizou em aproximadamente 5 Pa.s enquanto que as pastas de TPS CPMS.20, TPS CPMS.30 e TPS CPMS.40 estabilizaram com viscosidade entre 7-10 Pa.s. Mormann e Wagner, (1997) relatam que a viscosidade de celulose sililadas

aumentou com a maior quantidade de grupos silanos (maior GS). Provavelmente o processo de sililação diminui a mobilidade das cadeias de polissacarídeos (Staroszczyk, 2009) e conseqüentemente aumenta a viscosidade destes. A reticulação entre cadeias de amido modificadas com alcóxissilanos (Jariyasakoolroj & Chirachanchai, 2014) também pode explicar este aumento de viscosidade das pastas de amido com maior quantidade de amido sililado, pois estas reticulações podem impedir o movimento das cadeias poliméricas.

**Figura 32:** Viscosidade das pastas TPS CPMS.



**Figura 33:** Viscosidade das pastas TPS MTMS.



## 6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS TPS

### 6.2.1 Densidade das espumas TPS com amido sililado

A Tabela 10 apresenta a densidade das amostras analisadas. A espuma TPS sem amido sililado em sua composição apresentou a menor densidade ( $142,8 \text{ kg/m}^3$ ), enquanto as espumas com maiores concentrações de silano apresentaram maiores densidades. As espumas TPS CPMS.40 e TPS MTMS.40 apresentaram as maiores densidades entre as espumas analisadas ( $220,3$  e  $226,6 \text{ kg/m}^3$ , respectivamente). Os valores encontrados para as espumas com maior concentração de silanos são em média 3,7 vezes maiores que os encontrados para o EPS ( $60 \text{ kg/m}^3$ ), conseqüentemente bandejas com estes materiais seriam mais pesadas que as de EPS. Porém, as espumas apresentadas nesta etapa apresentam menor densidade média em relação as densidades encontradas em outros estudos recentes envolvendo espumas TPS (Machado et al., 2020; Mello & Mali, 2014; Pornsuksomboon et al., 2016; Uslu & Polat, 2012). Como relatado anteriormente, os silanos presentes no amido modificado tendem a formar uma rede de reticulação entre as cadeias de amido (Jariyasakoolroj & Chirachanchai, 2014). Conseqüentemente, essas reticulações aumentam a viscosidade das pastas de amido. Devido a este aumento na viscosidade, a densidade da espuma tornou-se maior (Staroszczyk, 2009; Staroszczyk & Janas, 2010).

**Tabela 10:** Densidade, área celular média e densidade celular das espumas analisadas.

Amostras	Densidade ( $\text{kg/m}^3$ )
TPS	$142,8 \pm 5,1^a$
TPS CPMS.10	$151,4 \pm 12,1^a$
TPS CPMS.20	$179,6 \pm 5,5^b$
TPS CPMS.30	$184,4 \pm 12,7^b$
TPS CPMS.40	$220,3 \pm 3,9^c$
TPS MTMS.10	$150,8 \pm 10,5^a$
TPS MTMS.20	$160,3 \pm 11,7^{ab}$
TPS MTMS.30	$191,9 \pm 8,6^b$
TPS MTMS.40	$226,6 \pm 12,4^c$

\* Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre as médias (teste de Tukey).

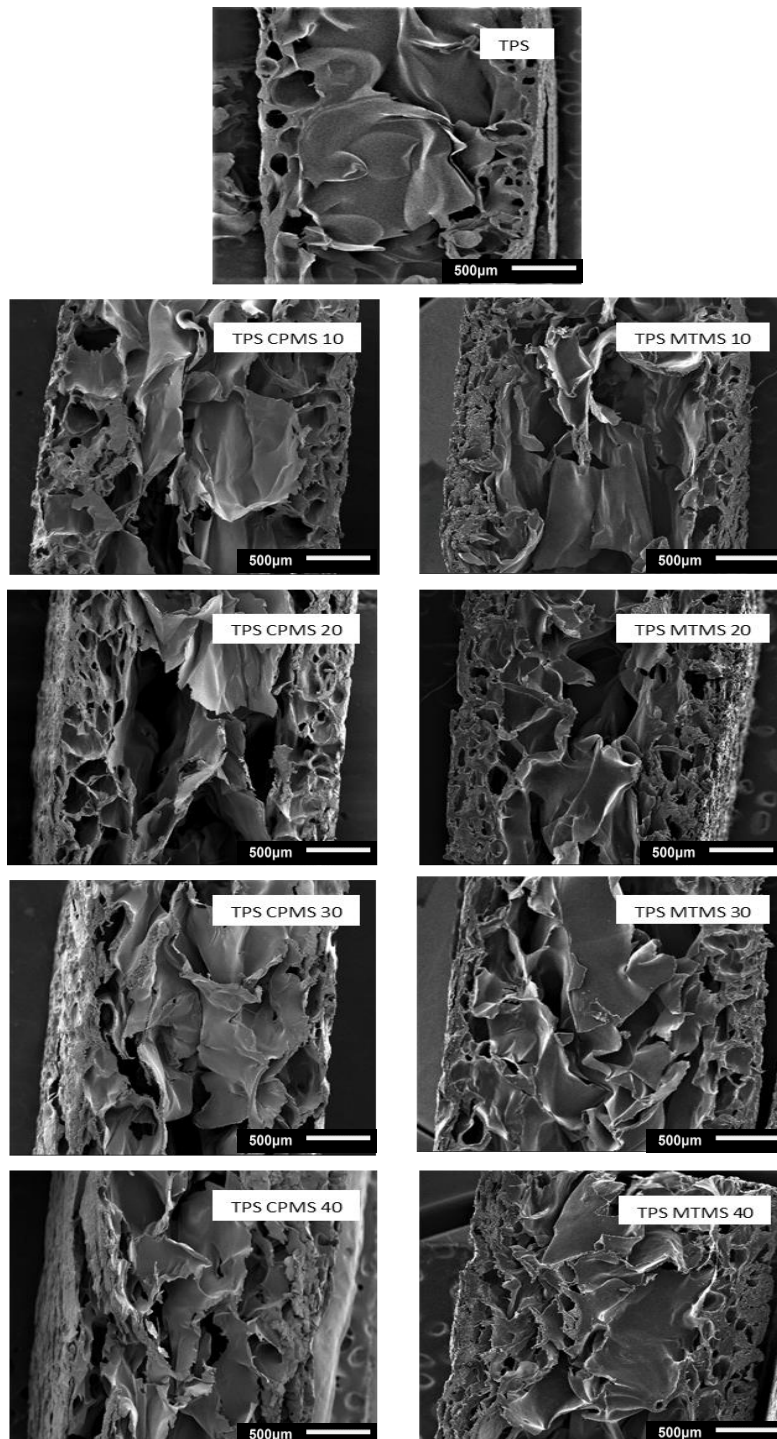
### 6.2.2 Morfologia das espumas com amido sililado

As micrografias MEV das seções transversais TPS, TPS CPMS e TPS MTMS são mostradas na Figura 34. As espumas de amido feitas pelo processo de compressão de molde ou processo de cozimento formam espumas com a estrutura característica deste método, chamada de estrutura em sanduíche (Bergel et al., 2018). Esta estrutura é caracterizada por ter camadas externas mais densas com células pequenas e por ter uma camada interna com células maiores e mais expandidas. O vapor de água que é liberado durante o processo atua como um agente de expansão e forma as células de espuma. Durante o processo, as bolhas de vapor tendem a ser maiores no centro, formando células maiores, e menores nas extremidades, onde formam células menores (Bergel et al., 2017; Bergel, da Luz, et al., 2018; Cinelli et al., 2006; Matsuda et al., 2013; Shogren et al., 1998; Shogren Lawton, Tiefenbacher, & Chen, 1998; Vercelheze et al., 2012).

Algumas mudanças podem ser observadas com a adição de amidos sililados nas espumas. Em comparação com a espuma TPS, as espumas de amido sililado tiveram uma estrutura mais compacta e camadas externas mais espessas. Pode-se notar que as espumas com menores quantidades de amido sililado (TPS CPMS.10 e 20 e TPS MTMS.10 e 20) apresentam camadas externas e internas mais bem definidas, enquanto as espumas com maiores quantidades de amido modificado (TPS CPMS.40 e TPS MTMS.40) basicamente apresentaram uma estrutura única que une as características da camada externa e interna. A estrutura mais compacta dessas espumas, bem como o aumento da densidade com o aumento da quantidade de silano, pode ser explicada pela maior viscosidade das pastas de amido sililadas que deram origem a essas espumas (Mormann & Wagner, 1997). Devido ao aumento na viscosidade da pasta causado pela reticulação dos silanos, a taxa de expansão das bolhas de vapor diminui. Consequentemente, é mais difícil para o vapor de água expandir a pasta de amido durante o processo. Como resultado, as espumas tornam-se mais compactas e densas (Kaewtatip et al., 2014; Lawton et al., 1999; Soykeabkaew et al., 2004, 2015). Pornsuksomboon et al. (2016) produziram espumas de amido modificado com ácido cítrico e relataram que a reticulação do amido causada pela modificação diminuiu a mobilidade da cadeia e, consequentemente, diminuiu a expansão da pasta e aumentou a densidade da

espuma. Na etapa anterior, com espumas de amido contendo amido acetilado e amido esterificado, o aumento do teor de amido modificado diminuiu a viscosidade das pastas. Como resultado, as espumas com mais amido modificado se expandiram mais e se tornaram mais porosas, o que afetou suas propriedades (Bergel et al., 2018).

**Figura 34:** Micrografias MEV da superfície da seção transversal das espumas TPS, TPS CPMS e TPS MTMS. Ampliação de 30x.





Conforme mostrado na Tabela 11, a área celular média e a densidade celular tendem a diminuir e aumentar, respectivamente, conforme a quantidade de amido sililado aumenta nas amostras. Enquanto os valores médios de área celular e densidade celular da espuma TPS foram 0,2687 mm<sup>2</sup> e 4,19 x 10<sup>8</sup> células/cm<sup>3</sup>, respectivamente, os valores para a espuma TPS MTMS.40 foram de 0,2063 mm<sup>2</sup> e 5,02 x 10<sup>8</sup> células/cm<sup>3</sup>, respectivamente. Durante o processo de formação de espuma, quando há grande expansão da pasta, as células tornam-se tão grandes que absorvem as células menores ao seu redor. Assim, essas espumas tendem a ter uma área celular maior e menor densidade celular (devido à fusão entre as células) (Rizvi et al., 2008). Devido à expansão reduzida das espumas TPS com amido sililado, há uma tendência menor de as células se unirem para formar células maiores. Conseqüentemente, enquanto a área celular diminui (células pequenas), o número de células e a densidade celular aumentam.

**Tabela 11:** Área e densidade celular das espumas sililadas.

Amostras	Área média da célula (mm <sup>2</sup> )	Densidade celular (célula/cm <sup>3</sup> )
TPS	0,2687	4,19x10 <sup>8</sup>
TPS CPMS.10	0,2545	4,75x10 <sup>8</sup>
TPS CPMS.20	0,2459	5,14x10 <sup>8</sup>
TPS CPMS.30	0,2302	4,38x10 <sup>8</sup>
TPS CPMS.40	0,2179	4,97x10 <sup>8</sup>
TPS MTMS.10	0,2539	4,77x10 <sup>8</sup>
TPS MTMS.20	0,2351	4,69x10 <sup>8</sup>
TPS MTMS.30	0,2226	4,91x10 <sup>8</sup>
TPS MTMS.40	0,2063	5,02x10 <sup>8</sup>

### 6.2.3 Ângulo de contato das espumas TPS com amido sililado

O ângulo de contato utilizando gotas de água é um teste importante para analisar a polaridade da superfície de espumas TPS. Os ângulos foram medidos após 3 s da deposição da gota de água superficial (ângulo de contato inicial) e, em seguida, 3 minutos após a deposição para estudar o espalhamento da gota e a molhabilidade da superfície. A Tabela 12 apresenta os ângulos de contato medidos na superfície das espumas TPS analisadas neste trabalho. Os resultados mostram que em geral as espumas de amido modificado apresentam

maior ângulo de contato do que as espumas não modificadas, indicando que há menor molhabilidade das gotas nessas superfícies. Conseqüentemente, essas superfícies são mais hidrofóbicas do que as superfícies de espumas não modificadas (Jariyasakoolroj & Chirachanchai, 2014; Rhim et al., 2007).

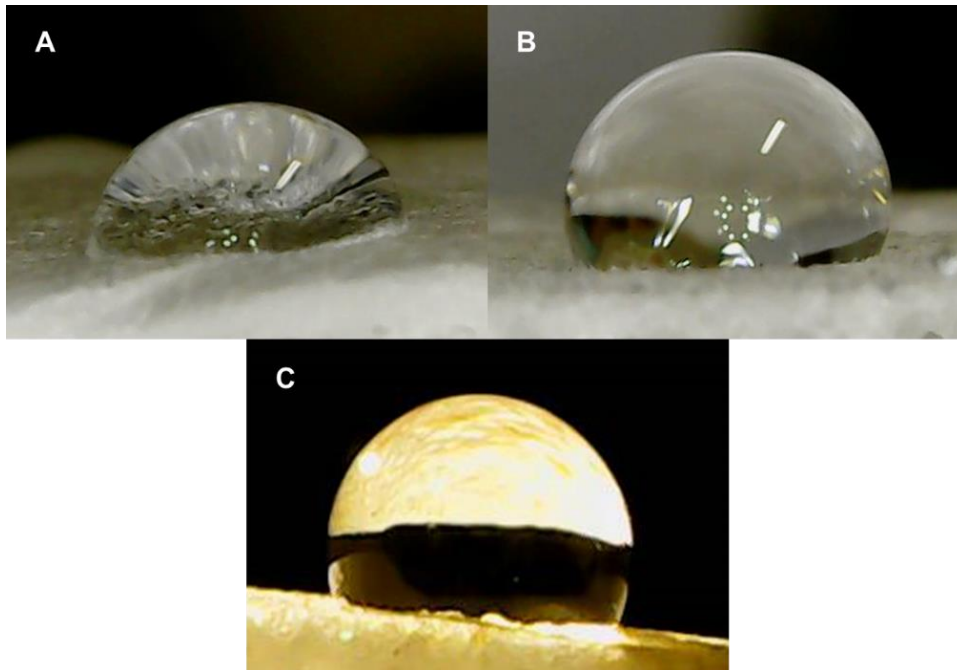
Após 3 min, novos valores foram medidos e nota-se que todos os ângulos foram menores que os iniciais, indicando o início da absorção da gota da água na superfície. Mesmo assim, após esse período, os ângulos das gotas nas superfícies das espumas modificadas são maiores do que os ângulos nas superfícies das espumas não modificadas. Xiong et al. (2014) também modificou o amido com moléculas mais hidrofóbicas e também observou o aumento do ângulo de contato na superfície dos amidos modificados em comparação com o amido natural. A Figura 35 mostra as imagens das gotas depositadas nas espumas TPS, TPS CPMS.20 e TPS MTMS.40 em 3 s (as espumas com maior ângulo de contato dentro de seus respectivos grupos). Pode ser visto que há um maior espalhamento da gota de água na superfície da espuma TPS em comparação com as gotas nas superfícies de espuma TPS CPMS e TPS MTSM.

**Tabela 12:** Ângulo de contato (inicial e após 3 min) das espumas TPS analisadas.

Amostra	Ângulo de contato (depois de 3 sec.)	Ângulo de contato (depois de 3 min.)
TPS	72,2 ± 2,7 <sup>a</sup>	67,5 ± 2,5 <sup>a</sup>
TPS CPMS 10	75,4 ± 3,7 <sup>b</sup>	68,7 ± 3,5 <sup>a</sup>
TPS CPMS 20	82,2 ± 4,2 <sup>bc</sup>	73,7 ± 3,7 <sup>ab</sup>
TPS CPMS 30	80,0 ± 3,3 <sup>bc</sup>	75,4 ± 2,7 <sup>b</sup>
TPS CPMS 40	81,4 ± 4,2 <sup>bc</sup>	74,2 ± 2,9 <sup>b</sup>
TPS MTMS 10	84,4 ± 1,3 <sup>c</sup>	76,6 ± 3,0 <sup>b</sup>
TPS MTMS 20	81,5 ± 3,5 <sup>bc</sup>	73,9 ± 3,2 <sup>ab</sup>
TPS MTMS 30	85,6 ± 3,0 <sup>c</sup>	75,1 ± 2,6 <sup>b</sup>
TPS MTMS 40	87,5 ± 2,5 <sup>c</sup>	76,3 ± 3,2 <sup>b</sup>

\* Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre as médias (teste de Tukey).

**Figura 35:** Ângulo de contato com gotas de água das espumas: TPS (A), TPS CPMS.20 (B) e TPS MTMS.40 (C).



A variação irregular nos ângulos de contato pode ser devido à superfície irregular que as espumas de amido geralmente têm. Como a estrutura da espuma é produzida pela liberação violenta de vapor, as camadas externas (mais espessas) não ficam completamente lisas depois que a espuma é desmoldada do molde (como foi mostrado na Figura 19). Devido a essas irregularidades superficiais, as gotas de água podem se acomodar nesta superfície de diferentes maneiras. Por causa disso, espumas que supostamente têm maior hidrofobicidade podem não apresentar um aumento significativo na média dos ângulos de contato e podem até ter ângulos de contato ligeiramente menores.

#### **6.2.4 Absorção de água das espumas TPS com amido sililado**

O comportamento de absorção de água tem grande influência no prazo de validade das embalagens, pois influencia na estabilidade dimensional e nas propriedades mecânicas dos materiais. A Figura 36 mostra os resultados de absorção de água de espumas TPS. O tempo de contato da espuma com água foi de 5 min. As espumas TPS CPMS e TPS MTMS apresentaram uma tendência a diminuir a absorção de água com o aumento da quantidade de amido sililado utilizado. A espuma TPS absorveu 75 g de água / 100 g de sólidos, enquanto as espumas TPS CPMS.10, TPS CPMS.20, TPS CPMS.30 e TPS CPMS.40

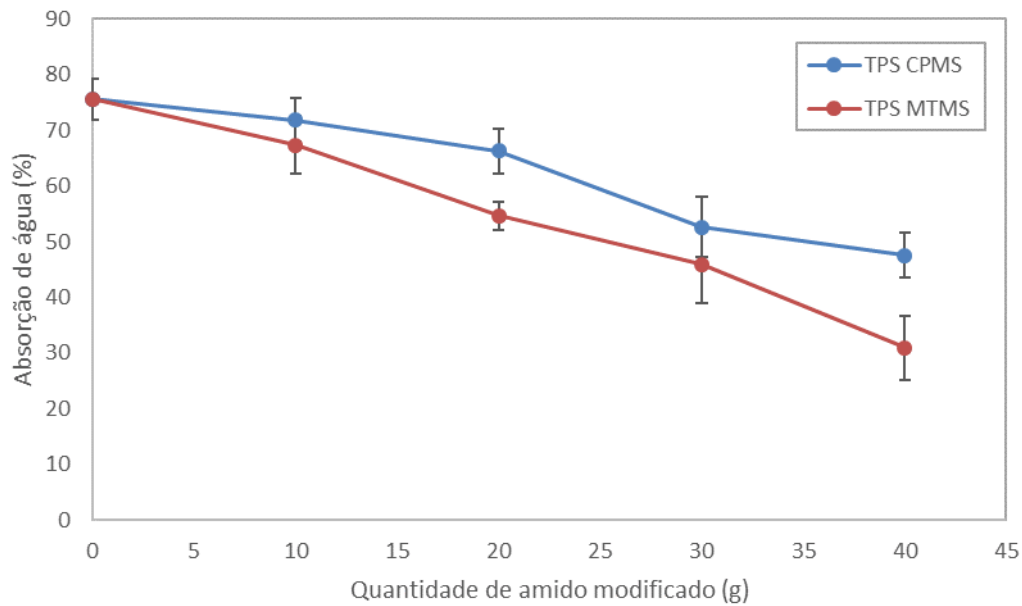
absorveram 72, 66, 52 e 47 g de água / 100 g de sólidos respectivamente. As espumas TPS MTMS.10, TPS MTMS.20, TPS MTMS.30 e TPS MTMS.40 absorveram 67, 54, 46 e 31 g de água / 100 g de sólidos, respectivamente. Pode-se notar que quanto maior o teor de silano, menor a absorção de água, o que indica que a hidrofobização foi eficaz.

As espumas TPS CPMS.40 e TPS MTMS.40 absorveram aproximadamente 28% e 45% menos água do que a espuma não modificada, respectivamente. Isso indica que os grupos silano substituíram alguns grupos hidroxila na estrutura do amido, o que tornou o material mais resistente ao contato com a água (Wei et al., 2016). Wei et al., (2016) pesquisaram a sililação do amido (utilizando hexadeciltrimetoxissilano (HDS)) em nanocristais de amido e mostraram que quanto maior o teor de silano no amido, menor sua afinidade pela água.

A aparente menor absorção de água das espumas TPS MTMS em comparação com as espumas TPS CPMS, observada principalmente ao comparar as espumas TPS MTMS.40 e TPS CPMS.40, pode ser devido ao maior grau de substituição do amido sililado por MTMS (1.1 GS) em relação ao amido sililado com CPMS (0,5 GS). Outros autores também relataram aumento da hidrofobicidade do amido quando ele é sililado (Jariyasakoolroj & Chirachanchai, 2014; Moad, 2011; Staroszczyk, 2009; Staroszczyk et al., 2007; Staroszczyk & Janas, 2010). Na etapa anterior, a acetilação e a esterificação foram testadas para hidrofobizar o amido usado nas espumas (Bergel et al., 2018).

Comparando-se a eficiência da hidrofobização na absorção de água, a espuma TPS-CPMS.40 mostrou resultados de absorção de água semelhantes às espumas com 13,34% m/m de amido acetilado (TPS Ac.20) e 20% m/m de amido esterificado (TPS Es .30), que foram as espumas que absorveram menos água no estudo anterior, 42 e 45 g água / g sólidos. A espuma TPS MTMS.40 foi a espuma que menos absorveu água entre as espumas analisadas nestes estudos, indicando que este tipo de sililação é mais eficiente do que as outras técnicas apresentadas (Bergel et al., 2018).

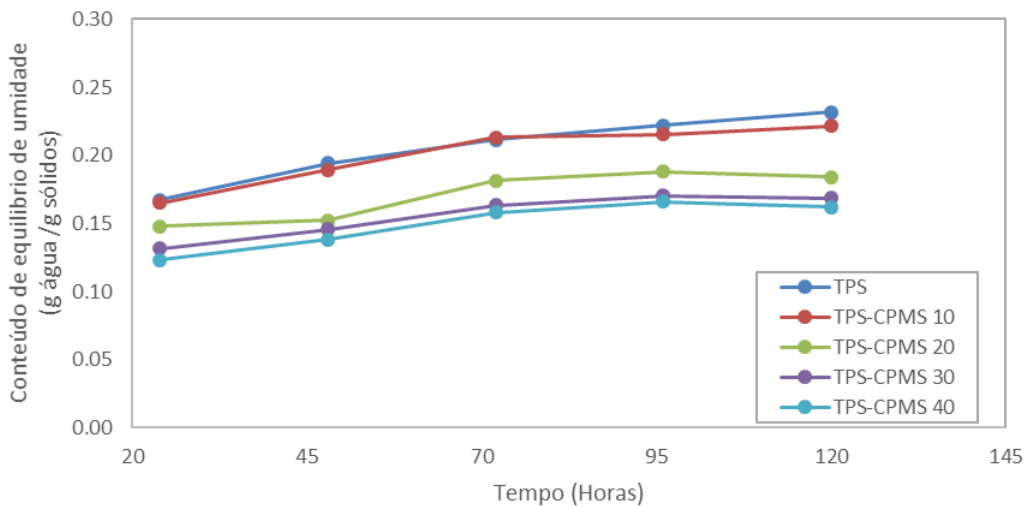
**Figura 36:** Absorção de água das espumas TPS com amido sililado em 5 min de contato.



### 6.2.5 Absorção de umidade das espumas TPS com amido sililado

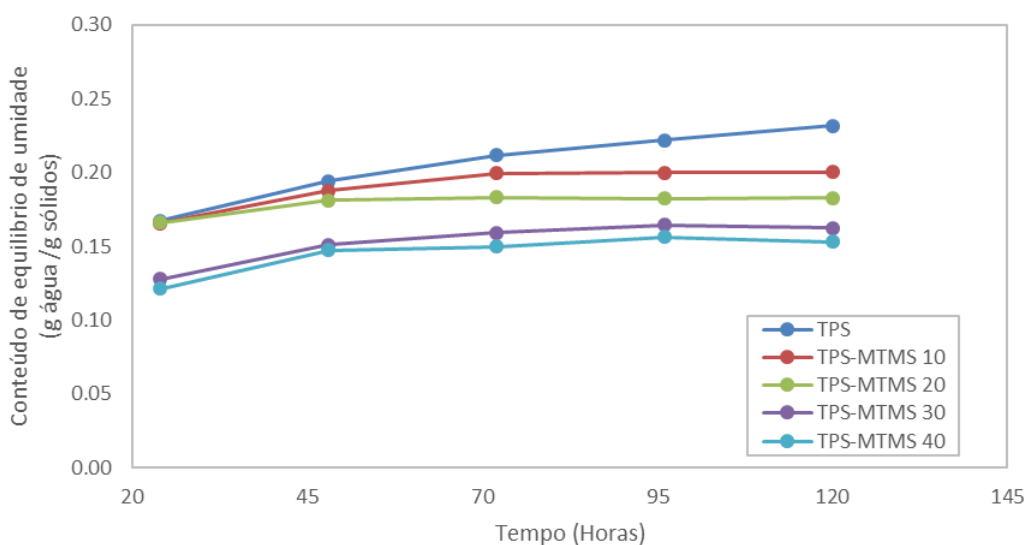
As espumas à base de amido tendem a apresentar alterações em suas propriedades físicas e mecânicas quando em ambientes de baixa ou alta umidade. Quando esses materiais estão em ambientes de alta umidade, sua resistência mecânica diminui. De acordo com Soykeabkaew et al., (2015) as propriedades mecânicas desse tipo de espuma atingem seu máximo com um teor de umidade de 0,075 g água / g sólidos, acima desse valor a resistência mecânica diminui. A absorção de umidade ao longo do tempo das espumas de TPS CPMS a 90% UR (umidade relativa do ambiente) é mostrada na Figura 37. O teor de umidade de equilíbrio da espuma TPS em 120 h (medição final) foi de 0,2317 g de água / g de sólidos, enquanto que para as espumas TPS CPMS.10, TPS CPMS.20, TPS CPMS.30 e TPS CPMS.40 foi 0,2215, 0,1843, 0,1685 e 0,1621 g de água / g de sólido, respectivamente. Conforme a presença de grupos silanos (hidrofóbicos) aumenta nas espumas, aumenta também a resistência à umidade (Staroszczyk, 2009; Staroszczyk & Janas, 2010). A maior densidade e menor porosidade (células menores) das espumas contendo amido sililado também podem ter influenciado na menor absorção de umidade dessas espumas.

**Figura 37:** Absorção de umidade das espumas TPS CPMS em ambiente de 90%UR.



A Figura 38 apresenta a absorção de umidade de espumas contendo amido modificado com MTMS em ambiente de 90%UR. Pode ser visto que as espumas TPS MTMS também apresentaram maior resistência à umidade em comparação com as espumas TPS não modificadas. Em 120 h, as espumas TPS MTMS.10, TPS MTMS.20, TPS MTMS.30 e TPS MTMS.40 absorveram 0,2001, 0,1826, 0,1623 e 0,1531 g de água/ g de sólido, respectivamente. Esses resultados mostram que a modificação com MTMS aumentou consideravelmente a resistência à absorção de umidade das espumas. Zhang et al. (2015) utilizou o MTMS para silanizar as fibras de celulose e os resultados também mostraram que o MTMS hidrofobiza satisfatoriamente a celulose.

**Figura 38:** Absorção de umidade das espumas TPS MTMS em ambiente de 90%UR..



Para investigar a cinética de absorção de umidade, os dados obtidos foram analisados usando o modelo matemático de Peleg (1988), um modelo matemático desenvolvido para analisar a cinética de absorção de umidade de alimentos (Paquet-Durand et al., 2015; Sopade et al., 2007). As constantes de Peleg K1 e K2 para as espumas TPS, TPS CPMS e TPS MTMS são apresentadas na Tabela 13. K1 representa a transferência de massa. Quanto menor o K1, maior será a taxa inicial de absorção da espuma. K2 representa a capacidade máxima de absorção. Da mesma forma, quanto menor o K2, maior a capacidade de absorção da espuma.

As espumas TPS CPMS e TPS MTMS apresentaram maiores K1 e K2 do que as espumas TPS, indicando que essas espumas possuem menor capacidade de absorção de água. No entanto, a espuma TPS CPMS.10 mostrou quase o mesmo K2 que o TPS não modificado, indicando uma capacidade de absorção máxima semelhante. Essas espumas apresentaram valores de absorção de água e umidade muito semelhantes, o que justifica que suas constantes tenham valores próximos. As constantes K1 das espumas TPS CPMS e TPS MTMS aumentaram com o aumento da quantidade de silanos. Isso pode ser explicado pelo aumento da densidade e diminuição da porosidade dessas espumas, pois a absorção inicial da espuma está mais relacionada à porosidade (Mello & Mali, 2014; Vercelheze et al., 2012). A constante K2 também aumentou com o aumento da quantidade de silanos. Enquanto o valor de K2 foi de 5,89 para a espuma não modificada, o K2 foi de 7,59 e 9,30 para as espumas TPS CPMS.40 e TPS MTMS.40, respectivamente. Isso indica uma menor capacidade máxima de absorção e maior hidrofobicidade (Mello & Mali, 2014; Staroszczyk & Janas, 2010).

**Tabela 13:** Constantes de Peleg K1 e K2 das espumas TPS com amidos sililados.

Amostras	K1	K2
TPS	86,69	5,89
TPS CPMS.10	113,66	5,88
TPS CPMS.20	162,96	7,14
TPS CPMS.30	137,10	7,73
TPS CPMS.40	181,74	7,59
TPS MTMS.10	142,50	7,23
TPS MTMS.20	116,70	8,20
TPS MTMS.30	170,01	8,72
TPS MTMS.40	165,70	9,30

### **6.2.6 Propriedades mecânicas das espumas TPS com amido sililado**

A Tabela 14 apresenta os resultados do ensaio de flexão das espumas TPS analisadas. As espumas de amido frequentemente exibem estrutura anisotrópica e fragilidade, pois a rigidez da superfície da espuma é significativamente maior do que a do centro. Quando a espuma é flexionada, a superfície está sujeita aos valores de tensão mais elevados. Os resultados apresentados mostram que o módulo de flexão e a resistência à flexão aumentaram com a adição de amido sililado nas espumas e pode-se notar que quanto maior a proporção de amido sililado presente, maior o módulo e a resistência à flexão. O TPS apresentou módulo de 127,62 MPa e resistência à flexão de 0,51 MPa enquanto as espumas TPS CPMS e TPS MTMS apresentaram módulo de 253,45 MPa e 235,26 MPa e resistência à flexão de 3,21 MPa e 3,32 MPa. O alongamento na ruptura não apresentou alterações significativas.

A Tabela 14 também apresenta os resultados da resistência ao impacto. Enquanto a espuma TPS CPMS.10 (13,52 J/m) apresentou resistência ao impacto próxima à encontrada para o TPS normal (12,33 J/m), as demais espumas TPS CPMS e TPS MTMS apresentaram maior resistência ao impacto. O TPS CPMS.40 e o TPS MTMS.40 apresentaram a maior densidade (0,2203 e 0,2266 g/cm<sup>3</sup>) e a maior resistência ao impacto (18,71 e 17,27 J/m). O aumento dessas propriedades mecânicas pode ser devido à estrutura dessas espumas.

A reticulação causada por silanos tornou as pastas de amido mais viscosas e, conseqüentemente, formaram espumas mais densas com uma camada externa mais espessa e rígida (Jariyasakoolroj & Chirachanchai, 2014; Shogren et al., 1998; Zhang et al., 2015). Shogren et al. (1998) explicam que a reticulação provavelmente aumenta o peso molecular efetivo do amido, aumentando assim a força necessária para causar a formação de rachaduras e fraturas. Pornsuksomboon et al. (2014) explicam que a viscosidade das pastas de amido que formam as espumas influencia significativamente a morfologia final do produto. Enquanto as baixas viscosidades causam células maiores e uma camada externa mais fina, as viscosidades altas causam células menores e uma camada externa mais espessa. Os autores também explicam que as células grandes tendem a reduzir a resistência ao impacto. Kaewtatip et al. (2014) afirmam que em espumas de amido modificado, as interações entre substituintes podem promover a formação de pontes intermoleculares (ligações cruzadas)



entre cadeias polissacarídicas, o que pode aumentar a resistência ao impacto dessas espumas.

**Tabela 14:** Propriedades mecânicas das espumas TPS CPMS e TPS MTMS.

Amostras	Módulo de flexão (MPa)	Tensão de flexão (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Resistência ao impacto (J/m)
TPS	127,62 ± 15,22 <sup>a</sup>	0,51 ± 0,10 <sup>a</sup>	1,68 ± 0,26 <sup>b</sup>	12,33 ± 0,52 <sup>a</sup>
TPS CPMS.10	122,45 ± 10,39 <sup>a</sup>	1,16 ± 0,21 <sup>b</sup>	1,24 ± 0,17 <sup>a</sup>	13,52 ± 0,82 <sup>ab</sup>
TPS CPMS.20	154,28 ± 21,81 <sup>ab</sup>	2,20 ± 0,26 <sup>c</sup>	1,39 ± 0,33 <sup>ab</sup>	16,75 ± 1,15 <sup>c</sup>
TPS CPMS.30	199,19 ± 15,69 <sup>b</sup>	2,33 ± 0,38 <sup>c</sup>	1,53 ± 0,37 <sup>ab</sup>	16,58 ± 0,55 <sup>c</sup>
TPS CPMS.40	253,45 ± 32,11 <sup>c</sup>	3,21 ± 0,48 <sup>d</sup>	1,22 ± 0,31 <sup>ab</sup>	18,71 ± 0,49 <sup>d</sup>
TPS MTMS.10	140,66 ± 20,15 <sup>a</sup>	1,86 ± 0,61 <sup>bc</sup>	1,65 ± 0,44 <sup>ab</sup>	15,06 ± 0,97 <sup>bc</sup>
TPS MTMS.20	147,30 ± 16,73 <sup>a</sup>	2,01 ± 0,25 <sup>c</sup>	1,77 ± 0,23 <sup>b</sup>	15,88 ± 1,28 <sup>c</sup>
TPS MTMS.30	182,35 ± 19,43 <sup>b</sup>	2,73 ± 0,40 <sup>cd</sup>	1,59 ± 0,43 <sup>ab</sup>	15,76 ± 1,60 <sup>bc</sup>
TPS MTMS.40	235,26 ± 27,77 <sup>bc</sup>	3,32 ± 0,34 <sup>d</sup>	2,02 ± 0,52 <sup>b</sup>	17,27 ± 1,01 <sup>cd</sup>

\* Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (p <0,05) entre as médias (teste de Tukey).

### 6.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

A adição de amidos hidrofobizados mudou a estrutura e propriedades das espumas TPS. A sililação do amido aumentou a reticulação das cadeias poliméricas, o que alterou as propriedades térmicas do amido e a viscosidade das pastas de amido. As espumas de amido com adição de amido sililado apresentaram menor absorção de água, menor absorção de umidade, maior densidade e maior resistência ao impacto. Exceto a maior densidade, todas as alterações de propriedade são desejáveis na embalagem. Entre os dois silanos analisados, as espumas com MTMS apresentaram maior hidrofobicidade superficial e menor absorção de água. A reação com MTMS resultou em um amido com grau de substituição superior (1,1 GS) em comparação com CPMS (0,5 GS). Essa diferença causada pelo maior volume da molécula de CPMS torna o MTMS a melhor escolha para hidrofobizar o amido. A espuma TPS MTMS.40 apresentou os resultados mais satisfatórios, pois apresentou estrutura estável, boa resistência ao impacto, alta resistência à flexão e foi a espuma que menos absorveu água. Por esta razão, esta espuma e este silano foram escolhidos para serem utilizados na Etapa 5 deste trabalho.

### ETAPA 3: EFEITOS DA ADIÇÃO DE FIBRAS DE ALGODÃO E MICROFIBRAS DE ALGODÃO NA ESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE ESPUMAS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO

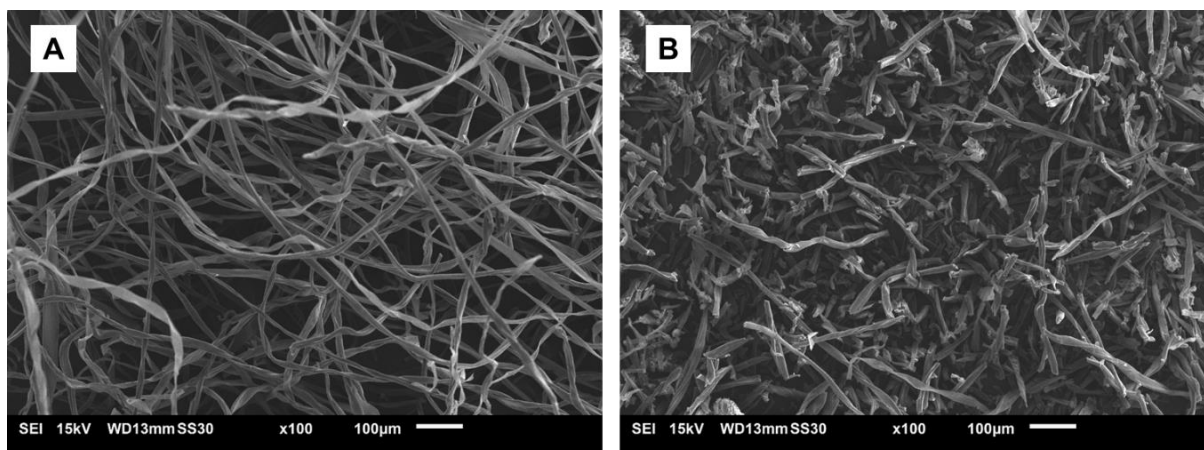
## 7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 7.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS TPS COM FIBRAS DE ALGODÃO

#### 7.1.1 Morfologia das espumas TPS contendo algodão

A Figura 39 mostra as imagens MEV de fibras de algodão padrão e fibras de algodão após o tratamento químico (microfibras de algodão). Percebe-se que o tratamento químico modificou consideravelmente as fibras do algodão, tornando-as cada vez menores e mais curtas. As fibras de algodão natural são muito mais longas (acima de 500  $\mu\text{m}$ ) em comparação com microfibras de algodão (abaixo de 200  $\mu\text{m}$ ). Essas fibras mais curtas podem auxiliar na formação de compósitos mais homogêneos. O formato das fibras de algodão tratadas também indica um aumento em sua área específica. Esse aumento favorece a interação dessas fibras com a matriz polimérica de amido. Também pode favorecer reações químicas em fibras de algodão (Theivasanthi et al. 2018).

**Figura 39:** Imagens de MEV das: (A) fibras de algodão e (B) microfibras de algodão após tratamento químico.

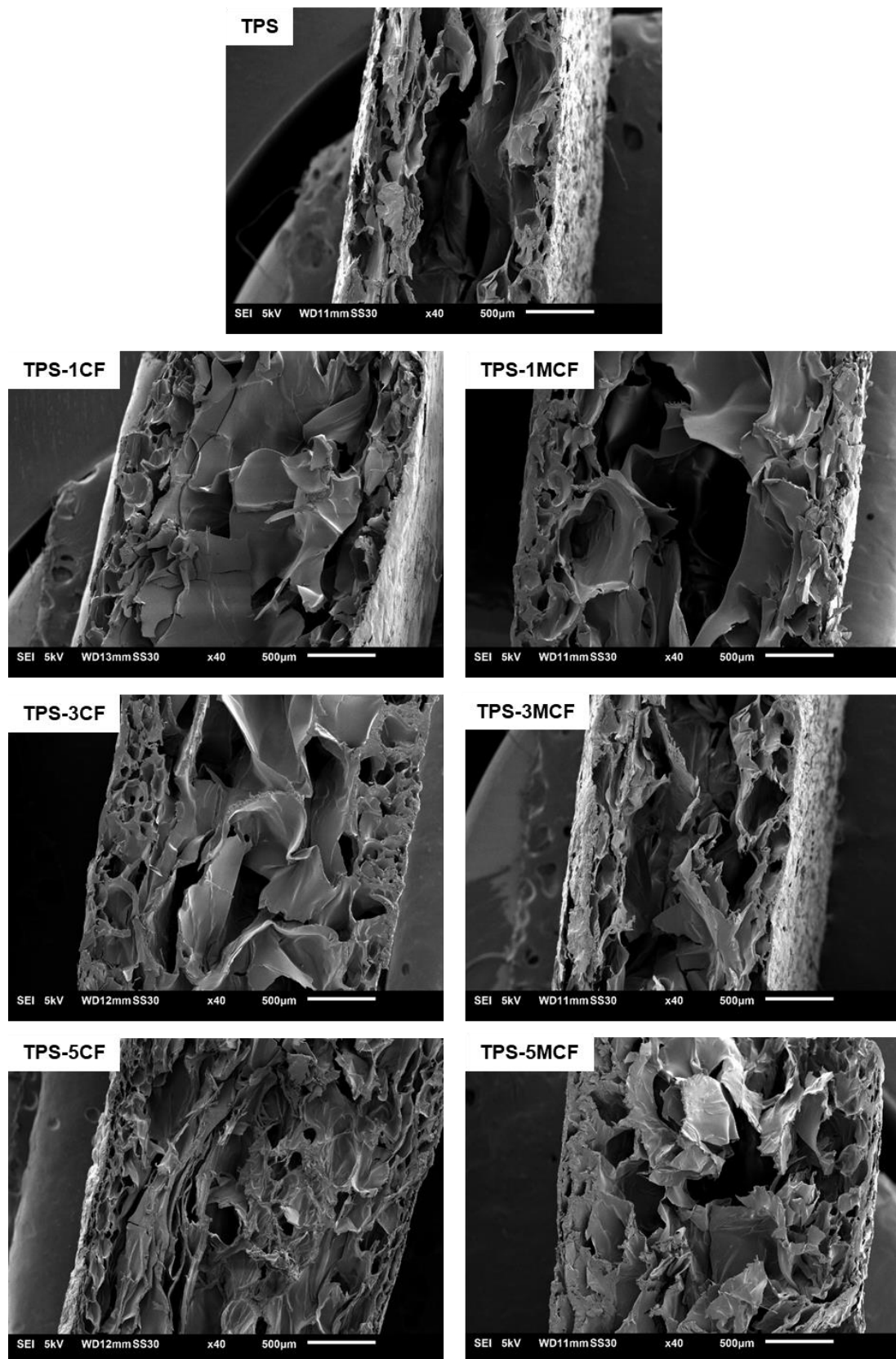


A Figura 40 mostra as espumas TPS contendo 1 g, 3 g e 5 g de algodão (0,67, 2 e 3,33 % m/m de fibras de algodão nas espumas, respectivamente) e as espumas TPS contendo 1 g, 3 g e 5 g de microfibras de algodão tratado quimicamente (0,67, 2 e 3,33 % m/m de microfibras de algodão nas espumas,

respectivamente). Como pode ser visto, as espumas mantiveram uma estrutura tipo sanduíche, com uma camada externa mais espessa e uma estrutura interna mais expandida (Matsuda et al., 2013; Sanhawong et al., 2017; Vercelheze et al., 2012). As espumas com maior quantidade de fibras de algodão (TPS 3CF e TPS 5CF) apresentaram estruturas mais densas e com menor porosidade. A espuma TPS 5CF possui a estrutura mais densa dentre as espumas analisadas, apresentando células pouco expandidas e pequenas. Também é possível notar a grande presença de fibras na matriz polimérica desta espuma. Essa estrutura mais compacta se deve ao aumento da viscosidade da pasta de amido quando maiores quantidades de algodão são adicionadas a essa pasta. As fibras de algodão diminuem a mobilidade das cadeias de amido por meio de ligações de hidrogênio, resultando em alta viscosidade e, conseqüentemente, baixa expansão.

Não foram observadas separações entre as fibras de algodão e a matriz polimérica, confirmando a boa compatibilidade e a forte interação entre amido e algodão (Bénézet et al., 2012; Bergeret & Benezet, 2011; Pornsuksomboon et al., 2016; Prachayawarakorn et al., 2010; Sanhawong et al., 2017). As espumas contendo microfibras de algodão também apresentaram estruturas tipo sanduíche, mas exibiram maior expansão em comparação com as espumas com fibras de algodão. Embora as microfibras também aumentem a viscosidade das pastas de amido (pelas mesmas razões mencionadas anteriormente), a viscosidade não é tão alta quanto as espumas de algodão normal porque essas fibras são menores e mais curtas e, conseqüentemente, não diminuem a mobilidade das cadeias tanto quanto as fibras de algodão normais (mais longas). As microfibras também podem atuar como agentes nucleantes, favorecendo a criação de bolhas de vapor durante o processo de formação de espuma (Capadona et al., 2009; Matsuda et al., 2013; Soykeabkaew et al., 2015; Theivasanthi et al., 2018). Bénézet et al. (2012) explicam que as fibras podem atuar como agentes nucleantes, fornecendo superfícies para o crescimento celular e, portanto, aumentando a expansão e a porosidade.

**Figura 40:** Imagens MEV de espumas TPS com algodão (TPS CF) e microfibras de algodão (TPS MCF).



A Tabela 15 mostra a área celular média e a densidade celular das espumas analisadas. Os resultados mostram que a adição de algodão diminuiu

a área celular média e aumentou a densidade celular das espumas de amido. Isso é uma indicação de que as espumas contendo algodão têm células menores e mais células espalhadas pelas espumas. A espuma TPS sem algodão, devido à menor viscosidade da pasta, possui células maiores e estas durante o processamento tendem a engolir as células menores, consequentemente diminuindo a densidade celular. Por outro lado, as espumas contendo algodão, devido à sua maior viscosidade, tendem a formar células menores e não conseguem engolir as células próximas. Consequentemente, a densidade celular é maior. Esses resultados confirmam a análise visual feita anteriormente. Pode-se notar que a área média das espumas TPS MCF é maior em comparação com a área média das espumas TPS CF. Isso se explica pela menor viscosidade das pastas contendo microfibras e pelo fato de essas microfibras poderem atuar como agentes nucleantes, que auxiliam na formação de células maiores.

**Tabela 15:** Área e densidade células das espumas analisadas.

Amostras	Área média celular (mm <sup>2</sup> )	Densidade celular (célula/cm <sup>3</sup> )
TPS	0.2687	4,19x10 <sup>8</sup>
TPS 1CF	0.2195	6.34x10 <sup>8</sup>
TPS 3CF	0.1237	8.19x10 <sup>8</sup>
TPS 5CF	0.1125	1.85x10 <sup>9</sup>
TPS 1MCF	0.2390	6.84x10 <sup>8</sup>
TPS 3MCF	0.2580	6.71x10 <sup>8</sup>
TPS 5MCF	0.2435	6.41x10 <sup>8</sup>

### 7.1.2 Densidade das espumas TPS com algodão

A Tabela 16 também mostra as densidades de espumas TPS com fibras de algodão e espumas TPS com microfibras de algodão. Pode-se notar que com a adição das fibras, a densidade das espumas aumentou. O aumento na densidade é uma tendência ao adicionar enchimentos em espumas TPS (Glenn et al., 2001; Lopez-Gil et al., 2015; Machado et al., 2017; Mello & Mali, 2014; Sanhawong et al., 2017; Shey et al., 2006). As espumas com algodão padrão apresentaram densidades maiores em comparação às espumas com microfibras de algodão, sendo que a maior densidade foi alcançada pela espuma TPS 5CF (203 kg/m<sup>3</sup>).

As pastas de amido contendo 3 g e 5 g de fibras de algodão apresentaram alta viscosidade e, portanto, durante o processamento, não se expandiram tanto quanto a espuma com microfibras de algodão. Conseqüentemente, as espumas resultantes tornaram-se mais densas. As fibras de algodão tendem a tornar a pasta de amido mais viscosa, pois essas fibras são longas (entrelaçam mais facilmente na pasta) e apresentam grande compatibilidade com o amido. As microfibras, por outro lado, são curtas, não aumentam tanto a viscosidade da pasta de amido e, portanto, durante o processamento tendem a se expandir mais (Lawton et al., 2004; Mello & Mali, 2014; Pornsuksomboon et al., 2014, 2016; Sanhawong et al., 2017; R. L. Shogren et al., 2002).

**Tabela 16:** Densidade, área celular e densidade celular das espumas avaliadas.

Amostras	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )
TPS	142,8 ± 5,1 <sup>a</sup>
TPS 1CF	150,3 ± 6,7 <sup>ab</sup>
TPS 3CF	202,6 ± 11,7 <sup>c</sup>
TPS 5CF	230,9 ± 3,1 <sup>d</sup>
TPS 1MCF	149,3 ± 0,9 <sup>a</sup>
TPS 3MCF	152,2 ± 9,1 <sup>ab</sup>
TPS 5MCF	167,9 ± 12,1 <sup>b</sup>

\* Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre as médias (teste de Tukey).

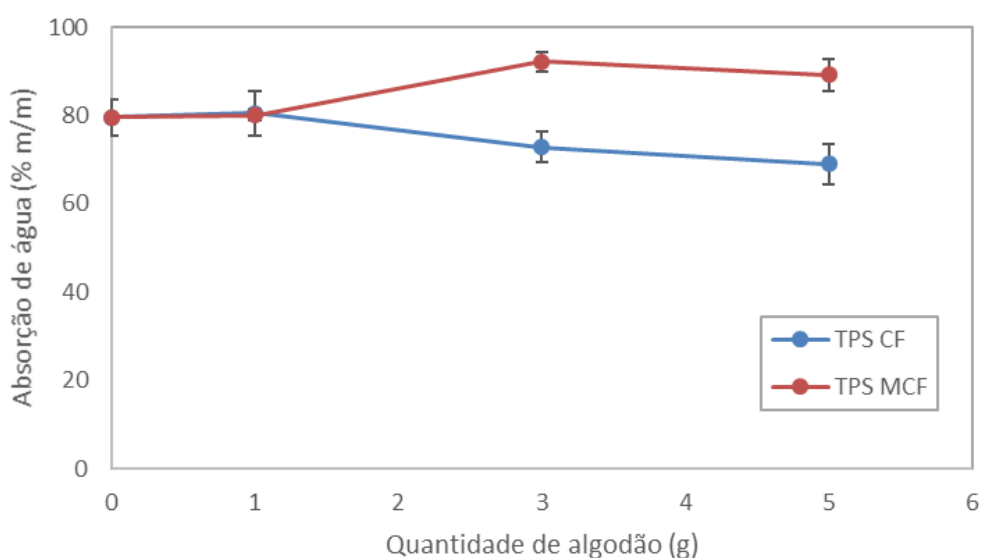
### 7.1.3 Absorção de água das espumas TPS com algodão

Os resultados de absorção de água das espumas TPS com algodão são mostrados na Figura 41. As espumas TPS 1CF, TPS 3CF e TPS 5CF apresentaram absorção de 80, 72 e 68 g de água/100 g de sólidos, respectivamente. As espumas TPS 1CF e TPS 3CF apresentaram absorção semelhante à encontrada para a espuma TPS padrão, embora uma tendência de diminuição da absorção possa ser observada com o aumento da quantidade de algodão. A adição de algodão torna as espumas mais densas, mais compactas e, portanto, menos porosas. A porosidade das espumas influencia fortemente a absorção inicial de água, quanto mais porosa uma espuma, mais rápido ela tende a absorver água. As espumas TPS 5CF apresentaram menor

absorção em 5 minutos de contato com água devido à sua menor porosidade e estrutura mais compacta (Sanhawong et al., 2017; Vercelheze et al., 2012, 2013).

As espumas com microfibras de algodão TPS 1MCF, TPS 3MCF e TPS 5MCF apresentaram absorção de 80, 92 e 89 g de água/100 g de sólidos, respectivamente. Pode-se notar que as espumas TPS 3MCF e TPS 5MCF exibiram maior absorção de água em comparação com a espuma TPS padrão. As espumas com microfibras de algodão têm uma estrutura menos compacta (mais expandida), conforme mostrado nas imagens de MEV. Devido a essa estrutura mais expandida, essas espumas apresentam células com área semelhante às células das espumas TPS, porém com maior densidade celular. Enquanto a densidade celular da espuma TPS é de  $4,19 \times 10^8$  células/cm<sup>3</sup>, a densidade celular das espumas TPS 1MC, TPS 3MC e TPS 5MC é de  $6,84 \times 10^8$ ,  $6,71 \times 10^8$  e  $7,12 \times 10^8$  células/cm<sup>3</sup>, respectivamente. Estes dois fatores combinados formam espumas relativamente mais porosas do que o TPS normal e, conseqüentemente, absorvem água mais rapidamente nos tempos iniciais (Kaewtatip et al., 2013, 2018). Sjoqvist et al., (2010) relataram que o aumento da quantidade de água absorvida nos tempos iniciais está fortemente relacionado à porosidade da espuma. Vercelheze et al., (2012) encontraram resultados semelhantes em espumas reforçadas com fibras de cana-de-açúcar.

**Figura 41:** Absorção de água das espumas TPS com algodão.



#### 7.1.4 Propriedades mecânicas das espumas TPS com algodão

A Tabela 17 apresenta os resultados do ensaio de tração das espumas analisadas. Os resultados do teste de tração mostram que as espumas com algodão adicionado (fibras normais de algodão e microfibras de algodão) obtiveram maior módulo, maior resistência à tração e menor alongamento na ruptura em comparação com as espumas sem algodão. Este reforço mecânico é atribuído à forte interação interfacial entre as fibras do algodão e a matriz do amido. Como ambos os componentes (algodão e amido) possuem hidroxilas em suas composições, a interação por ligações de hidrogênio tende a ser forte, o que aumenta a compatibilidade entre a fibra e a matriz (Bénézet et al., 2012; Mello & Mali, 2014; Vercelheze et al., 2012). O melhor resultado (maior resistência à tração) foi obtido pela espuma TPS 5CF, resultado esperado devido à sua estrutura mais compacta e densa.

As espumas contendo microfibras apresentaram propriedades mecânicas ligeiramente inferiores às encontradas para espumas com algodão natural (TPS CF), provavelmente devido à estrutura dessas espumas (estrutura mais expandida). As reações químicas, as quais estas fibras foram submetidas para a formação das microfibras, também podem ter influência nestes resultados, pois pode ter causado o enfraquecimento destas fibras (Cruz-tirado et al., 2017; Pornsuksomboon et al., 2016; Sanhawong et al., 2017). Sanhawong et al., (2017) alcançaram resultados semelhantes aos deste estudo.

**Tabela 17:** Resultados do ensaio de tração das espumas TPS.

Amostra	Módulo de Young (MPa)	Tensão de tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
TPS	42,55 ± 2,52 <sup>a</sup>	1,10 ± 0,13 <sup>a</sup>	1,64 ± 0,25 <sup>c</sup>
TPS 1CF	41,32 ± 4,68 <sup>a</sup>	1,21 ± 0,16 <sup>a</sup>	1,06 ± 0,17 <sup>ab</sup>
TPS 3CF	65,87 ± 3,96 <sup>b</sup>	1,57 ± 0,09 <sup>b</sup>	1,09 ± 0,08 <sup>ab</sup>
TPS 5CF	77,18 ± 2,47 <sup>c</sup>	1,84 ± 0,11 <sup>c</sup>	1,16 ± 0,17 <sup>b</sup>
TPS 1MCF	49,04 ± 4,67 <sup>a</sup>	1,17 ± 0,13 <sup>a</sup>	1,01 ± 0,21 <sup>ab</sup>
TPS 3MCF	72,88 ± 4,02 <sup>bc</sup>	1,31 ± 0,15 <sup>ab</sup>	0,77 ± 0,26 <sup>a</sup>
TPS 5MCF	70,11 ± 3,39 <sup>b</sup>	1,59 ± 0,07 <sup>b</sup>	0,98 ± 0,12 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (p <0,05) entre as médias (teste de Tukey).

A Tabela 18 apresenta os resultados do teste de flexão das espumas TPS analisadas. As espumas de amido frequentemente exibem estrutura anisotrópica e fragilidade, pois a rigidez da superfície da espuma é significativamente maior



do que a do centro. Conseqüentemente, quando o esforço mecânico é suficiente para quebrar a camada externa da espuma, a estrutura completa da espuma é quebrada. Quando a espuma é flexionada, a superfície está sujeita aos valores de tensão mais elevados. Os resultados apresentados na tabela abaixo mostram que o módulo de flexão, a resistência à flexão e o alongamento à ruptura da espuma de amido aumentaram significativamente com a adição de algodão. Esses resultados estão relacionados à transferência adequada de tensões entre as fases, ocasionada pela boa adesão via pontes de hidrogênio entre as fibras de algodão e as moléculas de amido (Bénézet et al., 2012; Mali et al., 2010; Matsuda et al., 2013; Mello & Mali, 2014; Sanhawong et al., 2017; Vercelheze et al., 2012, 2013). Além disso, os teores de fibra de algodão usados neste estudo (principalmente as espumas TPS 3CF, TPS 5CF, TPS 3MCF e TPS 5MCF) foram altos o suficiente para formar uma estrutura adequada com boa dispersão de fibra, levando a um melhor módulo e alongamento na ruptura para as espumas.

As espumas contendo microfibras de algodão apresentaram maior resistência à flexão em comparação às espumas com algodão padrão, possivelmente devido à maior dispersão das fibras de algodão (menores) na matriz do amido. Santos et al. (2014) afirmam que a boa dispersão dos nanocristais de celulose leva a uma melhora significativa no módulo e na resistência à tração de filmes de gelatina. Os autores testaram as propriedades mecânicas de filmes de gelatina com nanocristais de celulose não dispersadas e dispersadas via ultrassom (sonicação) e relataram que os filmes com celulose dispersada apresentaram maior módulo (maior rigidez).

**Tabela 18:** Resultados do teste de flexão das espumas analisadas.

Amostra	Módulo de flexão (MPa)	Tensão de flexão (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
TPS	127,62 ± 15,22 <sup>a</sup>	0,51 ± 0,10 <sup>a</sup>	1,68 ± 0,26 <sup>a</sup>
TPS 1CF	125,87 ± 20,34 <sup>a</sup>	0,77 ± 0,21 <sup>ab</sup>	2,85 ± 0,23 <sup>c</sup>
TPS 3CF	187,07 ± 11,09 <sup>bc</sup>	1,38 ± 0,17 <sup>c</sup>	3,41 ± 0,31 <sup>d</sup>
TPS 5CF	191,85 ± 12,65 <sup>bc</sup>	1,54 ± 0,12 <sup>c</sup>	3,51 ± 0,33 <sup>d</sup>
TPS 1MCF	138,66 ± 14,35 <sup>a</sup>	0,99 ± 0,08 <sup>b</sup>	2,32 ± 0,18 <sup>b</sup>
TPS 3MCF	173,37 ± 10,78 <sup>b</sup>	1,70 ± 0,15 <sup>cd</sup>	2,93 ± 0,12 <sup>c</sup>
TPS 5MCF	205,70 ± 10,25 <sup>c</sup>	1,77 ± 0,11 <sup>d</sup>	2,88 ± 0,20 <sup>c</sup>

\* Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (p <0,05) entre as médias (teste de Tukey).

O teste de impacto é importante na pesquisa de materiais que pretendesse utilizar como embalagens. A principal desvantagem das espumas TPS (além da absorção de água) é a alta fragilidade, pois tendem a quebrar facilmente ao serem manuseadas. A Tabela 19 mostra os resultados do impacto de espumas TPS contendo fibras de algodão. Os resultados para as espumas de amido analisadas mostram que a adição de algodão às espumas aumentou significativamente sua resistência ao impacto. Destaque para a espuma TPS 5CF, que apresentou um grande aumento na resistência ao impacto em comparação com a espuma TPS normal. Machado et al. (2017) e Salgado et al. (2008) relataram que a resistência e rigidez das espumas estão correlacionadas à sua densidade. As espumas de alta densidade apresentam alta resistência a forças externas.

As espumas com microfibras de algodão também apresentaram aumento na resistência em comparação com a espuma normal, porém menor em comparação com as espumas com algodão normal (sem tratamento). Esses resultados provavelmente se devem ao maior comprimento das fibras de algodão (são maiores e mais compridas que as microfibras), que auxiliam mais na resistência ao impacto do que as fibras curtas. Também pode ter ocorrido um aumento e uma intensificação da fragilidade das microfibras devido ao tratamento químico. Como o tratamento consiste no contato das fibras com hidróxido de sódio e ácido sulfúrico, o dano que ocasionou a quebra da fibra também enfraqueceu essas fibras e, conseqüentemente, diminuiu a resistência ao impacto. (Kargarzadeh et al., 2017; Sanhawong et al., 2017; Soykeabkaew et al., 2015).

**Tabela 19:** Resistência ao impacto das espumas TPS CF e TPS MCF.

Amostras	Força de impacto (J/m)
TPS	12,33 ± 0,52 <sup>a</sup>
TPS 1CF	12,69 ± 0,61 <sup>a</sup>
TPS 3CF	57,86 ± 3,98 <sup>d</sup>
TPS 5CF	66,52 ± 3,48 <sup>e</sup>
TPS 1MCF	11,95 ± 1,13 <sup>a</sup>
TPS 3MCF	34,35 ± 3,39 <sup>b</sup>
TPS 5MCF	47,97 ± 3,11 <sup>c</sup>

\* Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre as médias (teste de Tukey).

## 7.2 COMPARAÇÃO ENTRE AS ESPUMAS TPS REFORÇADAS COM ALGODÃO E O EPS

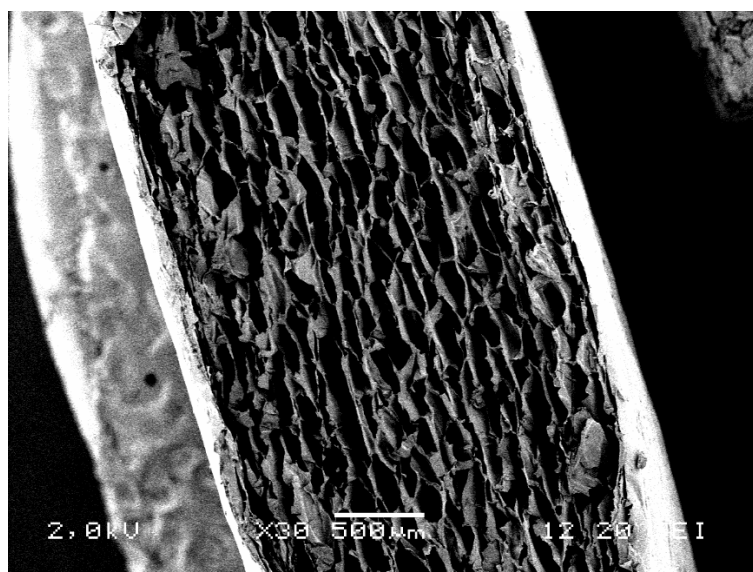
Para um melhor entendimento das propriedades das espumas analisadas neste trabalho, os mesmos ensaios foram realizados para amostras de bandejas comerciais de EPS. A comparação entre as espumas TPS e o EPS foi feita para avaliar se as espumas TPS tem os requisitos necessários para serem utilizadas como embalagens.

A Figura 42 apresenta a estrutura do EPS de uma bandeja de alimentos comercial. Pode-se observar que a estrutura destas espumas apresenta células uniformes e bem distribuídas por todo o material (Cronin & Ouellet, 2016; C. Zhang et al., 2012). Diferentemente das espumas TPS que possuem camada externa (células menores) e camada interna distintas (células maiores), o EPS é uniforme em toda sua estrutura e possui apenas uma fina camada externa. O EPS apresentou células com área média de  $0,15 \text{ mm}^2$  e densidade celular de  $1,57 \times 10^9 \text{ células/cm}^3$ .

Este resultado mostra que as células do EPS são menores que as células das espumas TPS analisadas neste trabalho, exceto as espumas com maior quantidade de fibras de algodão (TPS 3CF e TPS 5CF), que apresentaram área celular semelhante (Glenn & Orts, 2001). Entretanto, como as imagens MEV comprovam, as células das espumas TPS são mais irregulares em comparação com as células do EPS.

O modo de obtenção destas espumas (TPS e EPS) apresenta significantes diferenças (Cronin & Ouellet, 2016; Soykeabkaew et al., 2015), que influenciam na formação final das células. As espumas TPS são obtidas através da rápida expansão de uma pasta de amido. As células são formadas pela violenta expulsão do vapor de água presente na formulação. Deste modo, as células formadas durante este processo tendem a ser mais irregulares e de diferentes tamanhos. Espumas TPS feitas pelo método de compressão geralmente apresentam células de diferentes tamanhos, pois forma-se uma camada externa com células pequenas e uma camada interna com células grandes (Soykeabkaew et al., 2015).

**Figura 42:** Imagem MEV do EPS utilizado em embalagens comerciais.



O EPS apresenta densidade de  $60 \text{ kg/m}^3$ , o que torna este material extremamente desejado para embalagens como bandejas (Glenn et al., 2001; Glenn & Orts, 2001). Embora as espumas TPS apresentem maior densidade em relação ao EPS (entre  $230$  a  $142 \text{ kg/m}^3$ ), estas também são relativamente leves para serem utilizadas como embalagens (Soykeabkaew et al., 2015).

Foram testadas também as propriedades mecânicas das embalagens EPS. O EPS apresentou tensão de tração máxima de  $1,08 \pm 0,15 \text{ MPa}$ , módulo de Young de  $26,29 \pm 3,54 \text{ MPa}$ , tensão de flexão de  $2,50 \pm 0,12 \text{ MPa}$  e módulo de flexão de  $220,05 \pm 7,98 \text{ MPa}$ . O alongamento na ruptura do ensaio de tração foi de  $3,01 \pm 0,26\%$  e o do ensaio de flexão foi considerado superior a  $5\%$ , pois os corpos de prova de EPS não quebraram durante o ensaio ( $5\%$  é o limite de alongamento, segundo a ASTM D790). Os resultados encontrados neste trabalho são similares aos encontrados por Glenn et al. (2001) e Machado et al. (2017). Pode-se notar que a espuma TPS sem adição de fibras de algodão apresenta resistência a tração similar ao EPS. O módulo de Young do TPS foi maior do que o do EPS, o que indica maior rigidez das espumas de amido. As espumas TPS 3CF, TPS 5CF e TPS 5MCF apresentaram maior resistência a tração em comparação com o EPS, o que é um bom indicativo para a substituição do EPS por estas espumas. Pode-se notar que o EPS apresentou maior tensão de flexão ( $2,5 \text{ MPa}$ ) em relação as espumas TPS.

A adição de fibras e microfibras de algodão aumentou a resistência a flexão e a flexibilidade (alongamento na ruptura maior) das espumas TPS, tornando-as

menos frágeis, porém os resultados continuaram abaixo do EPS. Embora Machado et al., (2017) tenham encontrado valores similares no teste de flexão, Glenn et al., (2001) encontraram valores ligeiramente menores neste mesmo teste (resistência a flexão de 1,3 MPa e módulo de 105 MPa), o que indica possivelmente que há diferenças nas especificações das embalagens EPS feitas por fabricantes diferentes. Glenn et al., (2001) explicam que espumas TPS com propriedades de flexão dentro da faixa do EPS podem ser consideradas promissoras para o uso em embalagens de alimentos. Importante notar que as espumas TPS com amido sililado (com mais de 13,34% m/m de amido sililado) apresentadas na etapa anterior (Bergel et al., 2020) apresentaram resistência a flexão mais alta do que as do EPS (entre 3,21 – 2,01 MPa).

O EPS apresentou resistência ao impacto de  $15,87 \pm 0,92$  J/m. Este resultado é ligeiramente superior ao encontrado para as espumas TPS sem fibras (12,33 J/m). Com a adição das fibras de algodão, a resistência ao impacto aumentou consideravelmente superando o resultado encontrado para o EPS. As espumas TPS 3CF, TPS 5CF, TPS 3MCF e TPS 5MCF apresentaram resultados superiores ao EPS, o que indica a formação de embalagens resistentes com estas formulações.

### 7.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

A presente etapa propõe a utilização do algodão como reforço de espumas TPS, avaliando a quantidade de algodão e o tipo de algodão (fibras naturais e microfibras). A incorporação de fibras de algodão nas espumas TPS foi satisfatória. Com o auxílio de um agitador mecânico na mistura das pastas de amido, não houve problemas de homogeneização. As espumas reforçadas apresentaram melhores resultados nos ensaios de tração, flexão e impacto. Além disso, as espumas com maior quantidade de fibras de algodão apresentaram diminuição na absorção de água em 5 minutos de contato com a água. Em geral, as espumas TPS CF apresentaram melhores propriedades mecânicas e menor absorção de água do que as espumas TPS MCF. As espumas TPS CF também apresentaram densidades maiores e uma estrutura mais compacta (o que explica os outros resultados). A espuma TPS 5CF apresentou os resultados mais satisfatórios, pois absorveu menos água que a espuma TPS padrão, além de apresentar maior resistência ao impacto e tração.

A comparação com o EPS utilizando em bandejas comerciais mostra que as espumas TPS com fibras de algodão (principalmente as espumas TPS 5CF e TPS 5MCF) podem ser utilizadas como embalagens.

## ETAPA 4: AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE E BIODEGRADAÇÃO DE ESPUMAS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO COM AMIDO MODIFICADO

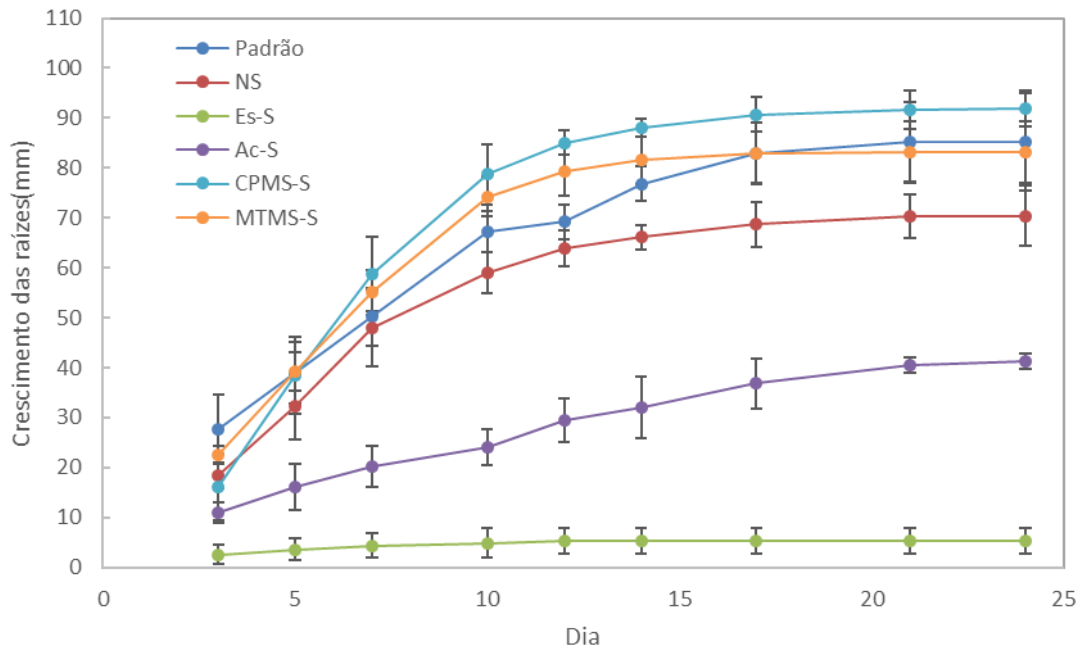
### 8. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 8.1 ECOTOXICIDADE DOS AMIDOS MODIFICADOS

Tornar o amido mais hidrofóbico é importante para o seu uso como embalagem, porém é necessário avaliar se esse amido modificado causará algum dano ao ambiente no qual será descartado. Os efeitos de várias substâncias em organismos vivos podem ser testados com sucesso usando sistemas biológicos relativamente simples. Um desses sistemas é o teste de crescimento das raízes da cebola (*Allium cepa*). Esses vegetais são excelentes materiais para testes eficazes e econômicos de detecção de poluentes ambientais, pois são sensíveis às mudanças no meio ambiente. Quando há poluentes, toxinas ou pH ácido ou básico no meio em que as cebolas se encontram, suas raízes tendem a não se desenvolver tanto quanto quando estão em um ambiente normal. Desta forma, é possível avaliar o grau de ecotoxicidade dos materiais em contato com as cebolas (em solução aquosa) (Datta et al., 2018; Fernández Freire et al., 2016; Herrero et al., 2012; Rajeshwari et al., 2016; Sabeen et al., 2020; Salazar Mercado et al., 2020; Verma & Srivastava, 2018; Yadav et al., 2019).

A Figura 43 mostra o crescimento das raízes das cebolas durante o tempo de teste (24 dias). Desde os primeiros dias pode-se notar que as cebolas em contato com as amostras NS, CPMS-S e MTMS-S tiveram crescimento radicular relativamente semelhante ao da amostra padrão (tubos de Falkner sem amido), o que indica que essas amostras não apresentaram ecotoxicidade para as cebolas. As cebolas que estiveram em contato com as amostras Ac-S e Es-S apresentaram menor crescimento em relação às demais amostras, indicando que essas cebolas tiveram maior dificuldade de crescimento em ambiente com presença desses amidos modificados. Em 24 dias, as raízes das cebolas em contato com as amostras Ac-S e Es-S tiveram um comprimento 41,34% e 92,37% mais curto, respectivamente, que as raízes das cebolas em contato com as amostras de amido natural (NS).

**Figura 43:** Crescimento de raízes de *Allium cepa* em contato com amidos modificados.



Após 3 dias, foi medido o pH das soluções em contato com as cebolas. O pH das soluções das amostras NS, CPMS-S e MTMS-S foram 7, 6 e 6, respectivamente, o que indica uma solução neutra. O pH das soluções das amostras Ac-S e Es-S foram 5 e 4 respectivamente, um pH mais ácido. Bellani, (1994) avaliou a influência do pH ácido de soluções no crescimento de raízes de cebolas. No experimento, a acidez reduziu o comprimento das raízes em quase 30% para o pH 5,5, 80% para o pH 4,5, 97% para o pH 3,5, enquanto em soluções com pH 2,5 o crescimento das raízes é completamente inibido. Esses resultados corroboram os resultados encontrados neste estudo. O autor relatou que a acidez inibiu significativamente o crescimento radicular da cebola e teve efeito na mitose, causando redução do índice mitótico e mutações cromossômicas. Os prótons liberados no meio de crescimento em meio ácido podem reagir com as membranas celulares, modificando suas funções e interrompendo a produção de ATP pelas células (Bellani, 1994). Possivelmente as amostras Ac-S e Es-S passaram por um processo de desesterificação quando ficaram em contato prolongado com a água (degradação hidrolítica). Este processo fez com que as amostras produzissem e liberassem ácido acético e ácido maleico respectivamente no meio ambiente. Conseqüentemente, o pH diminuiu. Esse processo é semelhante ao que ocorre com os filmes de acetato de celulose usados em filmes cinematográficos, filmes que se degradam em ambientes com alta umidade (Ahmad et al., 2020; Allen et al., 1987; Copinet et



al., 2001). Este resultado indica que espumas com amidos acetilados e esterificados não são apropriados para embalagens de alimentos úmidos ou que são utilizadas em ambientes úmidos.

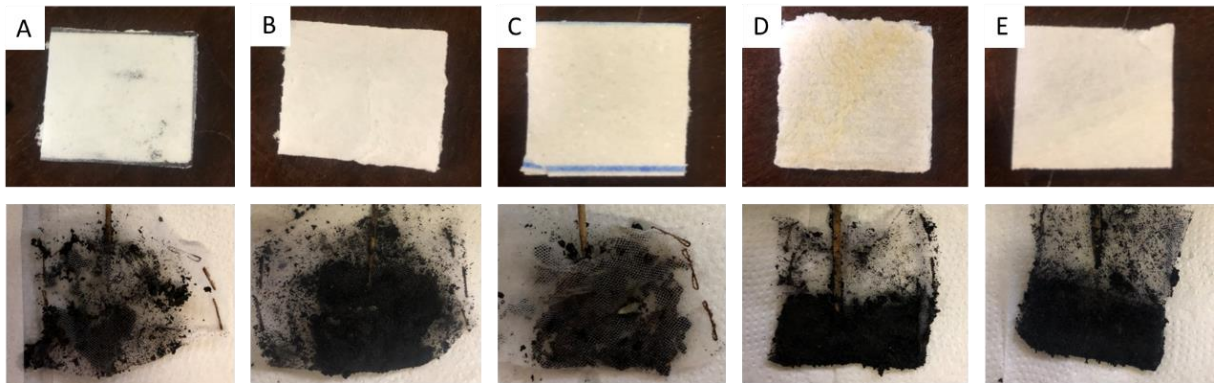
## 8.2 BIODEGRADABILIDADE DAS ESPUMAS TPS COM AMIDOS MODIFICADOS

### 8.2.1 Efeito da compostagem em espumas com amido modificado

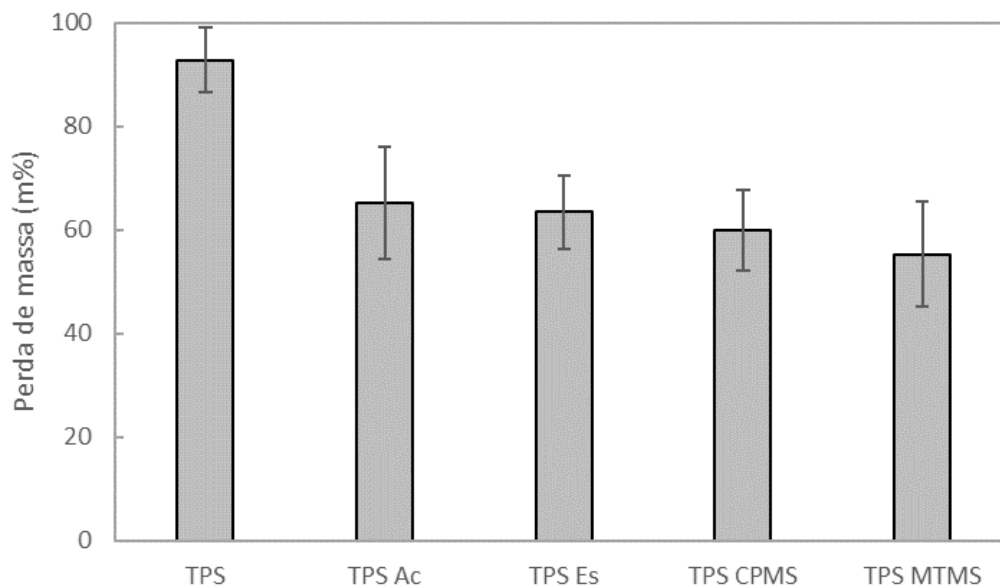
Como o amido é um material natural, espera-se que as espumas formadas com amido sejam naturalmente biodegradáveis. No entanto, quando modificações físicas e químicas são feitas no amido que compõe essas espumas, podem ocorrer alterações na biodegradabilidade desses materiais. Assim, nesta etapa, buscou-se avaliar possíveis modificações na degradação das espumas por microrganismos presentes no solo fertilizado. O teste buscou criar um ambiente de compostagem real, inclusive deixando o sistema desprotegido das intempéries do dia (chuva, sol, umidade alta ou baixa, etc.) (Alvarez et al., 2009; Bootklad & Kaewtatip, 2013; Cadar et al., 2012; Du et al., 2008; Picchio et al., 2018; Pushpadass et al., 2010; Ruggero et al., 2020).

As amostras foram enterradas em solo ideal para compostagem e desenterradas após 28 dias. A Figura 44 mostra as espumas antes e depois do tempo de exposição ao solo. É possível verificar que após 28 dias a espuma TPS havia sido praticamente toda consumida, enquanto as espumas contendo amidos modificados ainda apresentavam pequenas partículas próximas à terra. A porcentagem de perda de massa de cada conjunto de amostra ao final dos 28 dias em que as espumas foram enterradas pode ser observada na Figura 45. Pode-se notar que a maior perda de massa foi a da espuma TPS (92,72%), como esperado. As espumas com amidos modificados apresentaram perdas de massa entre 55-65%, sendo que a espuma TPS MTMS apresentou a menor perda de massa entre as espumas analisadas (55,31%). Porém, mesmo que algumas amostras ainda apresentem percentual de peso significativo, é possível verificar que todas as espumas perderam sua integridade física, restando apenas alguns pedaços que não podem mais ser identificadas como espumas.

**Figura 44:** Espuma TPS antes e após 28 dias de compostagem: (A) – TPS, (B) – TPS Ac.20, (C) – TPS Es.30, (D) – TPS CPMS.40, (E) – TPS MTMS.40.



**Figura 45:** Perda de massa das espumas após 28 dias enterradas.



As Figuras 9 e 10 mostram a temperatura diária, a umidade diária e a quantidade de chuva diária no mês de setembro, período em que o teste foi realizado. Setembro foi o segundo mês mais chuvoso de 2020 em Porto Alegre, registrando 222,8 mm de chuva (o mês mais chuvoso foi julho com 294 mm). A umidade relativa do ambiente também se manteve em valores elevados durante quase todo o mês. A temperatura variou entre 10 °C e 25 °C. Essa grande quantidade de chuva provavelmente acelerou a degradação das espumas avaliadas. A chuva e a alta umidade auxiliam consideravelmente no colapso das estruturas físicas das espumas e a desintegração da espuma facilita consideravelmente o ataque dos microrganismos presentes no solo. A variação

do pH do solo para valores ligeiramente mais ácidos (~ 6,5) pode ser devido ao fenômeno da chuva ácida, outro fenômeno que pode ter influenciado na degradação das espumas.

A Figura 45 mostrou que as espumas modificadas apresentaram menor perda de peso do que a espuma TPS. A maior hidrofobicidade das espumas contendo amido modificado gerou maior dificuldade para a água acessar todos os pontos da espuma, causando menor intumescimento (inchamento) dessas espumas. Consequentemente, essas espumas se degradaram menos (perderam menos peso) (Bergel et al., 2018; Bergel et al., 2020; Ganjyal et al., 2007). No solo, a água se difunde pela estrutura do material, inchando-o e facilitando a ação dos microrganismos, o que gera um aumento no número destes e, consequentemente, aumenta a biodegradação do material (Seligra et al., 2016). Como os amidos modificados diminuíram a absorção de água das espumas, sua degradação também foi afetada (Ganjyal et al., 2007). No entanto, provavelmente mesmo se essas espumas não fossem mais hidrofóbicas do que as espumas TPS naturais, sua degradação ainda seria menor. Bendoraitiene et al., (2018) explicam que os amidos catiônicos (eterificados com cloreto de Epoxipropiltrimetilamônio, EPTMAC) com GS maior que 0,5, mesmo sendo hidrofílicos, quando foram enterrados no solo por 28 dias não apresentaram qualquer sinal de biodegradação. Os amidos catiônicos com menor GS apresentaram biodegradação, enquanto o amido com GS de 0,1 apresentou biodegradação semelhante ao amido natural (Bendoraitiene et al., 2018). Como as espumas avaliadas neste trabalho são misturas de amido natural, amido modificado e plastificante, possivelmente o amido natural foi totalmente degradado enquanto o amido modificado e o plastificante permaneceram intactos (Bergel et al., 2018; Bergel et al., 2020).

### **8.2.2 Efeitos da biodegradação respirométrica em solo simulado em espumas com amido modificado**

A avaliação quantitativa da biodegradação aeróbia das espumas TPS foi realizada por meio do método respirométrico em solo simulado (medição do CO<sub>2</sub> produzido). O teste de biodegradação quantitativa é importante para avaliar como e com que rapidez os materiais estudados se degradam dia a dia (Alvarez et al., 2009; Gattin et al., 2002; Iovino et al., 2008; Montagna et al., 2016). A

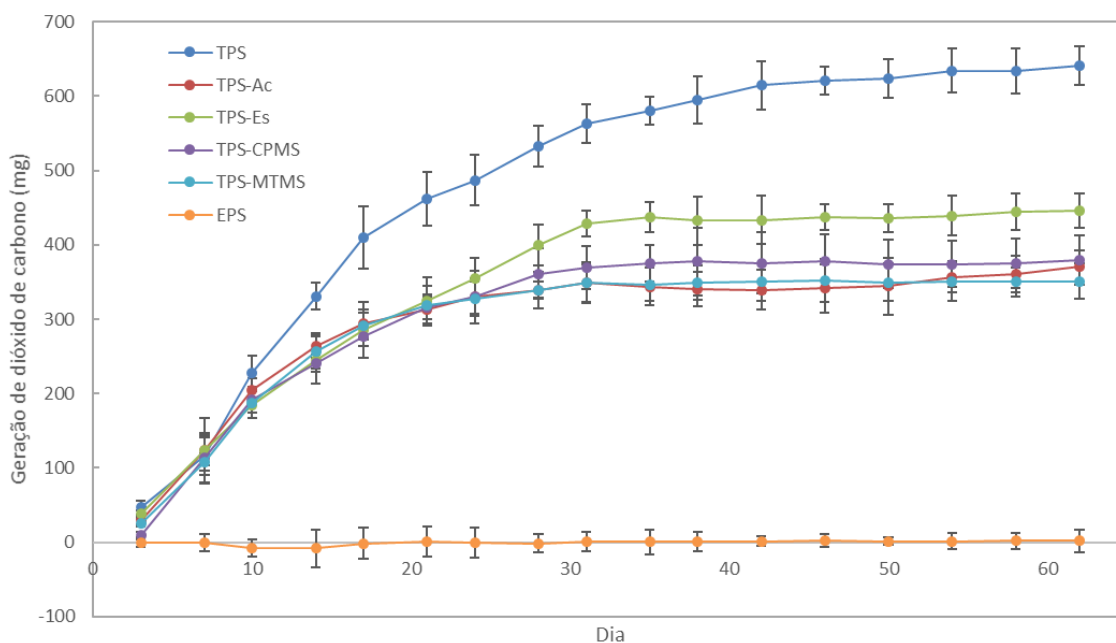
Figura 46 apresenta os resultados da geração de CO<sub>2</sub> no teste de biodegradação em solo simulado realizado durante 62 dias. As espumas TPS sem amido modificado apresentaram biodegradação maior e mais rápida em comparação com as espumas com amido modificado. Essas amostras se degradam mais rapidamente porque o amido é hidrofílico e facilmente digerido por microorganismos. Pode-se verificar que nos primeiros 10 dias todas as espumas avaliadas apresentaram taxa de biodegradação semelhante e que a partir do dia 14 a espuma TPS sem amido modificado passou a apresentar maiores taxas de biodegradação. A partir do dia 31, as espumas TPS com amido modificado mostraram pouca mudança na taxa de biodegradação, enquanto a taxa da espuma TPS continuou a aumentar consideravelmente até o dia 54.

Provavelmente, a alta taxa de biodegradação das espumas TPS com amidos modificados nos primeiros dias do teste é devido ao consumo das partes contendo amido natural dessas espumas. Assim que essas partes foram totalmente consumidas, e devido à dificuldade dos microrganismos em degradar os amidos modificados, as taxas de biodegradação diminuíram e se estabilizaram. Nevoralová et al., (2019) prepararam e caracterizaram materiais à base de amido natural e amido modificado (amido acetilado e propionizado). Neste trabalho, os resultados do teste de biodegradação também mostraram que os materiais à base de amido natural biodegradaram mais do que os materiais com amidos modificados. Os autores explicam que as modificações do amido termoplástico levaram à desaceleração do processo de biodegradação e que a taxa de mineralização do carbono dos amidos acetilados diminuiu com o aumento do GS. Ganjyal et al., (2007) também encontraram resultados semelhantes. Outros estudos também identificaram uma maior resistência à degradação e biodegradação de amidos modificados, mesmo quando apresentam hidrofiliabilidade (Ayoub et al., 2003; Bendoraitiene et al., 2018; Copinet et al., 2001; Roesser et al., 1996; Viswanathan, 1999). Esses resultados mostram a dificuldade dos microrganismos em processar e usar essas moléculas mesmo com baixo GS.

Amidos sililados podem formar reticulações (ligações cruzadas) na cadeia de amido polimérico (Jariyasakoolroj & Chirachanchai, 2014). Estas reticulações também desempenham um papel importante na redução da biodegradação de materiais à base de amido (Maiti et al., 2012; Picchio et al., 2018;

Pornsuksomboon et al., 2016). Seligra et al., (2016) explicam que a incorporação de reticulações reduz a absorção de umidade. Conseqüentemente, espera-se uma redução no ataque de microrganismos nas amostras reticuladas. Pode-se observar que embora as espumas com amidos modificados tenham se biodegradado menos que as espumas TPS, estas apresentaram biodegradação consideravelmente superior as embalagens EPS comumente utilizadas comercialmente. Este resultado mostra que utilizar as embalagens feitas com TPS em vez do EPS é potencialmente favorável ao meio ambiente. Como mostra a Figura 43, mesmo as espumas TPS com amidos modificados perderam a integridade física, o que ajuda na biodegradação posterior do material. O EPS não apresenta esta característica, alongando por muito tempo sua degradação na natureza (Mitrus & Moscicki, 2014; Pushpadass et al., 2010).

**Figura 46:** Degradação biótica via câmara respirométrica em solo simulado das espumas TPS.



### 8.2.3 Efeitos da hidrólise enzimática em espumas com amido modificado

Os polímeros biodegradáveis são degradados basicamente por meio de duas etapas principais. A primeira etapa envolve a divisão da cadeia polimérica principal (a espinha dorsal do polímero), resultando em moléculas de baixa massa molecular, como oligossacarídeos, dextrinas, glicose e maltose. Essas

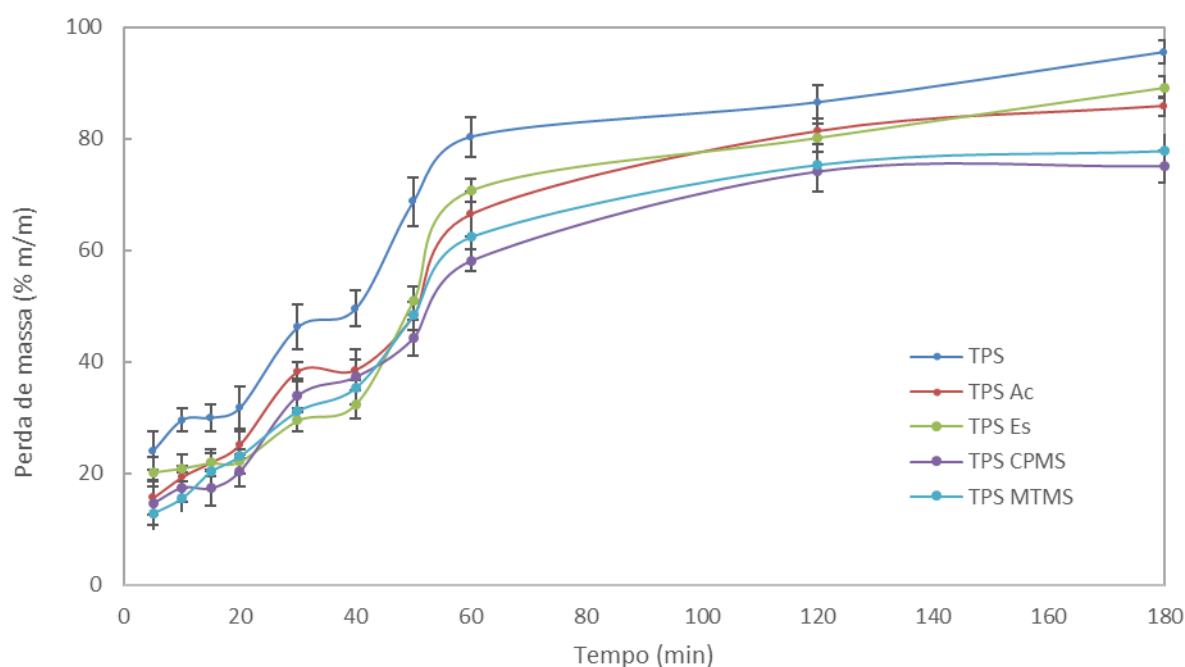
moléculas podem então ser facilmente assimiladas por microrganismos. A etapa final consiste em quebrar essas moléculas menores em condições aeróbias para gerar energia, biomassa, água e dióxido de carbono (Araújo et al., 2009; Bendoraitiene et al., 2018; Calil et al., 2007; Liu et al., 1998; Roesser et al., 1996).

A hidrólise enzimática deste teste apresentado aqui cobre apenas a etapa de degradação primária. A  $\alpha$ -amilase foi a enzima escolhida para este teste de hidrólise enzimática das espumas contendo amido modificado por ser uma enzima amplamente utilizada em processos industriais que envolvem a hidrólise de amidos e também por estar presente em um grande número de microrganismos, em processos naturais de degradação no meio ambiente. A  $\alpha$ -amilase hidrolisa ligações de amido (1 - 4) aleatoriamente (Araújo et al., 2009; Bendoraitiene et al., 2018; Roesser et al., 1996; Stoffel et al., 2019).

A degradação enzimática das espumas TPS e das espumas TPS com amido modificado foi realizada por hidrólise in vitro a 60 °C e os resultados são expressos em função do tempo de reação na Figura 47. Todas as espumas avaliadas apresentaram aumento na porcentagem de perda de massa com o aumento do tempo de reação. Este era um resultado esperado, uma vez que todas as espumas apresentam a presença de amido natural em suas composições. Assim, provavelmente o amido natural destas espumas foi consumido (quebrado) no intervalo em que houve maior aumento do percentual de perda de massa (entre 20-60 min). A presença de amido natural em todas as espumas também explica a semelhança entre os gráficos de hidrólise enzimática encontrados para cada espuma. No entanto, pode-se notar que as espumas contendo amido modificado degradaram-se menos. Dentre as espumas avaliadas, as espumas TPS MTMS e TPS CPMS foram as que mais apresentaram resistência à hidrólise. Os amidos modificados são afetados pelas enzimas em uma extensão muito menor em comparação com o amido natural porque as cadeias poliméricas dos amidos modificados são protegidas pelos grupos volumosos (grupos acetil, grupos silil, etc.), que não permitem que as enzimas se aproximem da cadeia estrutural da macromolécula (Bendoraitiene et al., 2018). Outros autores também notaram que mudanças na estrutura do amido (adição de grupos funcionais) diminuem a eficiência da enzima em quebrar macromoléculas de amido (Ayoub et al., 2003; Calil et al., 2007; Copinet et al., 2001; Roesser et al., 1996; Viswanathan, 1999; Yun et al., 2008).

Pode-se notar que nos tempos iniciais do teste (entre 5-20 min) a perda de massa das espumas foi baixa. Nesse período, as moléculas de água ainda eram absorvidas pela estrutura da espuma e, conseqüentemente, apenas algumas partes da espuma eram acessíveis às enzimas. Essa pode ser a explicação para a lenta degradação neste período (Preechawong et al., 2004, 2005). Como as espumas modificadas possuem maior densidade e mais hidrofobicidade, absorvem água mais lentamente e por isso apresentam menor perda de massa do que a espuma TPS natural (Bergel et al., 2018; Bergel et al., 2020). Esta lentidão no processo das espumas com amido modificado pode ser observada no intervalo de 40-50 min. Nesse intervalo, pode-se notar que a espuma TPS natural apresenta uma grande perda de massa, enquanto as espumas com amido modificado não apresentam o mesmo comportamento. No intervalo posterior, as espumas com amido modificado apresentam maior perda de massa (principalmente as espumas TPS Ac e TPS Es), demonstrando que as modificações atrasaram os efeitos da hidrólise enzimática em pelo menos 10 min.

**Figura 47:** Degradação enzimática das espumas avaliadas em função do tempo em solução.



### 8.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Nesta etapa, foram avaliadas as espumas TPS feitas com quatro tipos de amido modificado (TPS Ac, TPS Es, TPS CPMS e TPS MTMS). A ecotoxicidade e biodegradabilidade destas espumas foram estudadas por meio do teste de *Allium cepa*, compostagem, biodegradação respirométrica e degradação enzimática. Foi demonstrado que as amostras de CPMS-S e MTMS-S não apresentaram ecotoxicidade para as cebolas *Allium cepa* e que suas raízes cresceram tão normalmente quanto as raízes das cebolas que entraram em contato com o amido natural. Porém, as raízes das cebolas em contato com as amostras de Ac-S e Es-S apresentaram menor crescimento e irregularidades, pois estas amostras deixaram o pH da solução ácida. Os testes de biodegradação mostraram que as espumas TPS com amidos modificados se degradam. No entanto, esta degradação acontece com uma taxa de degradação mais lenta do que as espumas TPS padrão. Esses testes e o teste de degradação enzimática mostram que os microrganismos apresentam grandes dificuldades no processamento dos amidos modificados e, conseqüentemente, podem permanecer intactos no meio ambiente por mais tempo. As amostras TPS CPMS e TPS MTMS apresentaram os resultados mais satisfatórios, pois não apresentaram ecotoxicidade no teste realizado e apresentaram biodegradabilidade semelhante aos demais amidos modificados avaliados.



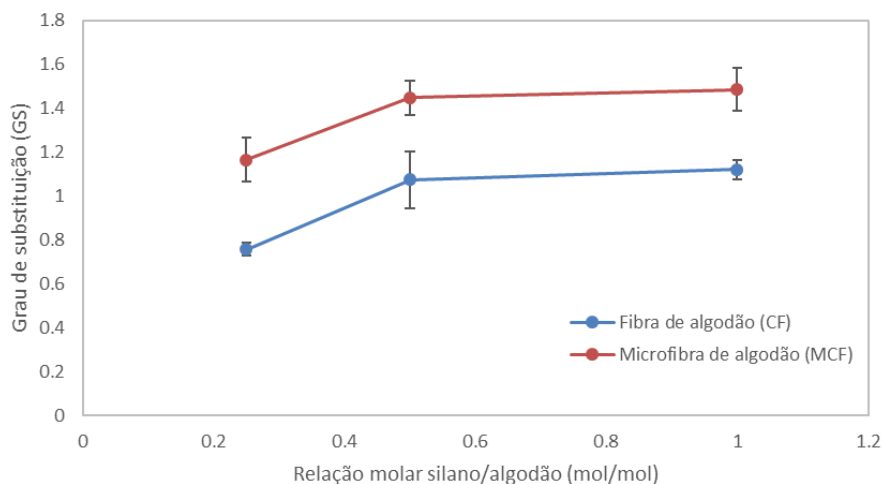
## ETAPA 5: EFEITOS DA ADIÇÃO DE FIBRAS DE ALGODÃO SILILADO NA ESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE ESPUMAS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO FEITAS COM AMIDO SILILADO

### 9. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 9.1 CARACTERIZAÇÃO DO ALGODÃO MODIFICADO

O grau de substituição (GS) da celulose foi determinado para definir qual seria a proporção entre silano e celulose ideal para formar celulosas sililadas com o máximo GS possível. Três proporções silano/celulose foram testadas: (0,25/1, 0,5/1 e 1/1 mol/mol); e dois tipos de celulose foram utilizados: CF e MCF. A Figura 48 apresenta os resultados de GS para as celulosas sililadas feitas com as proporções silano/celulose testadas. Os resultados mostram que as reações com 0,25/1, 0,5/1 e 1/1 no CF geraram produtos com GS de 0,76, 1,07 e 1,12, respectivamente. Já as reações com 0,25/1, 0,5/1 e 1/1 no MCF geraram celulosas com GS de 1,17, 1,45 e 1,48 respectivamente. Pode-se observar que em ambos tipos de celulose houve um aumento do GS com o aumento da proporção silano/celulose na reação. Porém o aumento na proporção 1/1 não difere significativamente da proporção 0,5/1 e, portanto, estatisticamente, as duas proporções não apresentam diferença. Devido a este fator, dentre as opções avaliadas, optou-se por seguir o trabalho com os produtos da reação com 0,5/1, pois evita-se o desperdício de silanos e obtém-se um GS semelhante ao encontrado na reação 1/1.

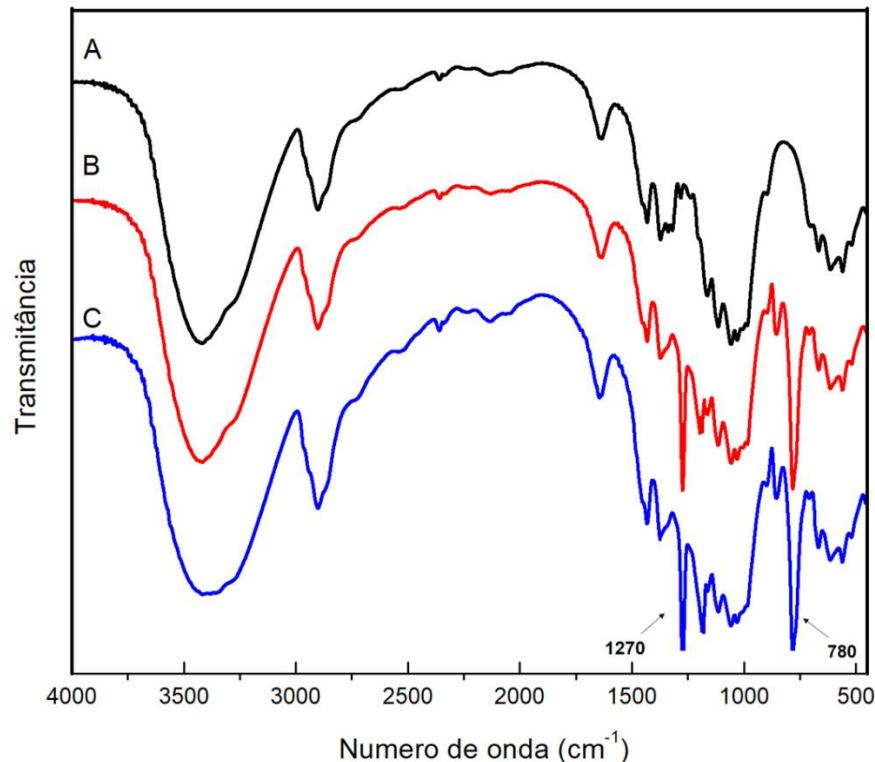
**Figura 48:** Grau de substituição das fibras de algodão sililadas.



Nota-se que as MCF sililadas apresentaram maior GS que as CF em todas concentrações avaliadas. Isso pode ser explicado pelo pré-tratamento que as MCF passaram antes da reação de sililação, que consistiu na quebra das grandes fibras de algodão em fibras menores. Esta quebra aumentou a área superficial das fibras, tornando-as mais reativas. Consequentemente, mais grupos silanos se ligaram a estas fibras (Theivasanthi et al., 2018).

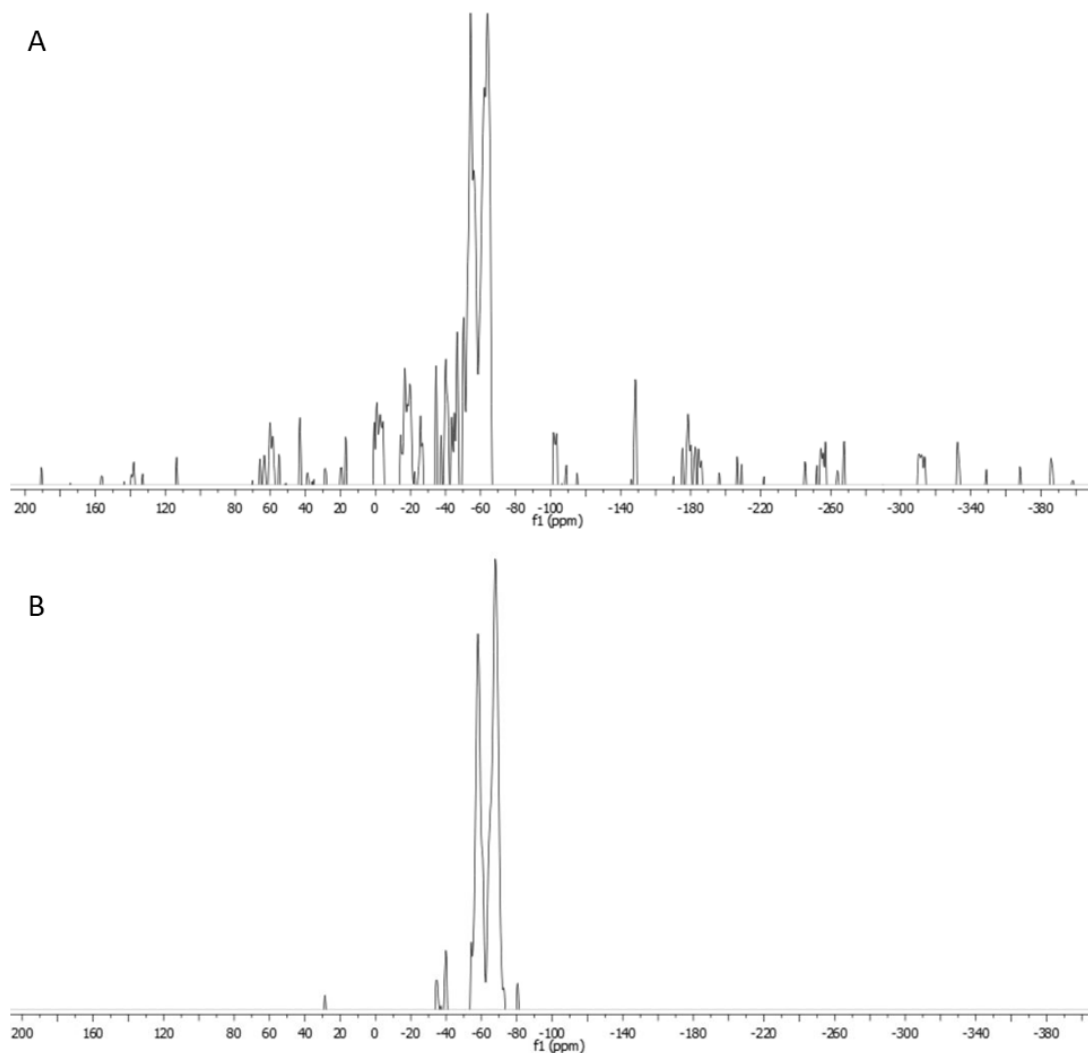
Os espectros de infravermelho (FTIR) das fibras de algodão natural e modificadas com MTMS são apresentadas na Figura 49. Como as fibras de algodão são compostas praticamente por celulose pura, seu espectro apresenta os principais picos de identificação da celulose. A Figura 49A, que apresenta o espectro do algodão sem modificação, apresenta um pico largo entre 3600-3000  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento das ligações O-H, um pico em 2890  $\text{cm}^{-1}$  que representa o estiramento de ligações C-H, um pico entre 1644-1625  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a deformação angular das ligações O-H, um pico em 1428  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento de ligações C-H<sub>2</sub> e um pico entre 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$  que representa o alongamento e a vibração de ligações C-O-C. O pico em 1428  $\text{cm}^{-1}$  é um pico característico da identificação de celulose em espectros de infravermelho. Já o intenso pico em 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$  é característico dos carboidratos (Morais et al., 2013; Theivasanthi et al., 2018). A Figura 49B e 49C apresentam os espectros das fibras e microfibras de algodão modificadas com MTMS. Apesar de alguns picos característicos do acoplamento de grupos silanos na celulose estarem na mesma região dos grupos C-O-C (a ligação Si-O-CH<sub>2</sub> apresenta pico entre 1150-1000  $\text{cm}^{-1}$ , Si-O-Si em 1137  $\text{cm}^{-1}$  e Si-OH em 925  $\text{cm}^{-1}$ ), mesmo problema encontrado na sililação do amido, outros picos característicos ainda podem ser observados claramente. Os picos intensos em 1300-1270  $\text{cm}^{-1}$  e em 820-740  $\text{cm}^{-1}$  são característicos do MTMS e representam as ligações Si-CH<sub>3</sub> e O-Si-CH<sub>3</sub>, respectivamente (Zhang et al., 2015; Zollfrank, 2001). Embora seja possível atestar a presença de MTMS nas amostras de celulose e microcelulose, é necessário o uso da espectroscopia <sup>29</sup>Si RMN para identificar como o MTMS se liga a celulose.

**Figura 49:** Espectro no infravermelho do algodão: (A) sem modificação, (B) fibra de algodão modificada com MTMS, (C) microfibra de algodão modificada com MTMS.



Os espectros de <sup>29</sup>Si RMN permitem a identificação das diferentes ligações que os átomos de silício estão participando nas amostras analisadas, permitindo a identificação da forma que ocorreu o acoplamento do MTMS na cadeia carbônica da celulose. A Figura 50 apresenta os espectros <sup>29</sup>Si RMN das fibras de celulose de algodão sililadas (A) e das microfibras sililadas (B). Em ambos os espectros pode-se observar dois picos principais em -58 ppm e -65 ppm. O pico em -56 ppm corresponde aos átomos de silício em ligações Si-O ligadas a átomos de carbono saturados presentes em carboidratos (celulose e amido). Este pico confirma a sililação da celulose com MTMS (Pickering et al., 2003; Z. Zhang et al., 2015). O pico em -65 ppm corresponde aos átomos de silício ligados a outros grupos silanos (Si-O). Estas ligações são conhecidas como pontes de siloxanos e estão relacionadas com a reticulação tanto do amido quanto da celulose sililadas, pois podem ligar duas cadeias carbônicas através de uma ponte de siloxano (Jariyasakoolroj & Chirachanchai, 2014; Loy et al., 2000; Robles et al., 2018; Z. Zhang et al., 2015). Pode-se observar que o MTMS se liga a celulose de um modo muito semelhante ao qual se liga ao amido, pois os espectros <sup>29</sup>Si RMN apresentam os mesmo picos (Bergel et al., 2020).

**Figura 50:** Espectro de  $^{29}\text{Si}$  RMN das fibras de algodão sililadas (A) e das microfibras de algodão sililadas (B).



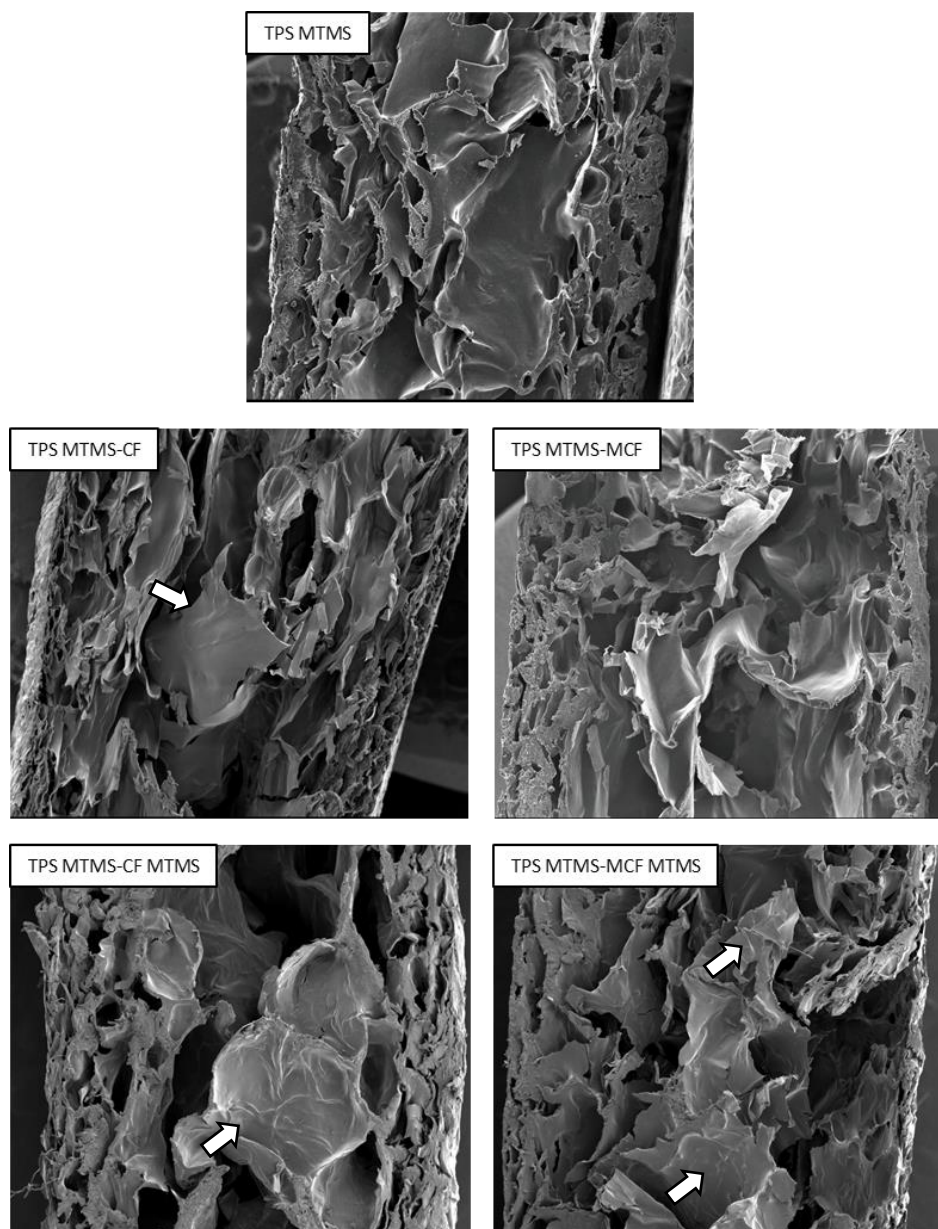
## 9.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS TPS

As espumas TPS avaliadas nesta parte foram feitas com amido sililado com MTMS, na maior proporção utilizada na Etapa 2 (26,67 % m/m, TPS MTMS.40). Nesta matriz foram testadas quatro tipos de algodão: algodão natural (CF), microalgodão (MCF), algodão sililado com MTMS (CF MTMS) e microalgodão sililado com MTMS (MCF MTMS).

### 9.2.1 Morfologia e densidade das espumas

A Figura 51 apresenta as imagens das espumas sililadas e a Tabela 20 apresenta a área média das células e a densidade celular.

**Figura 51:** Micrografias MEV da superfície transversal das espumas TPS analisadas.



Espumas de amido produzidas por meio do método de compressão geralmente apresentam uma estrutura característica, que consiste em camadas externas mais densas e espessas com pequenas bolhas e camadas internas com bolhas maiores (Bergel et al., 2018; Mello & Mali, 2014; Vercelheze et al., 2012). Como visto em trabalho anterior (Bergel et al., 2020), espumas com amido sililado, mais especificamente o MTMF, apresentam uma estrutura mais compacta e mais densa, não apresentando tantos vazios quanto as espumas com amido natural. Espumas com maior quantidade de amido sililado (TPS MTMS) podem inclusive não apresentar grandes diferenças entre os dois tipos de camadas, apresentando uma estrutura mais compacta e densa inclusive na

camada interna. Com isso há uma diminuição da área média celular e um aumento na densidade celular (Bergel et al., 2020). Esta diferença na estrutura é explicada pelo aumento da viscosidade das pastas de amido que formam as espumas. Devido a maior viscosidade, as bolhas de vapor têm mais dificuldades de se expandir e com isso as espumas tornam-se mais compactas. O aumento da viscosidade das pastas com amido sililado é explicado pelas reticulações dos grupos silanos (Bergel et al., 2020; Mormann & Wagner, 1997).

A adição de fibras de algodão (TPS MTMS-CF) tornou a estrutura da espuma mais compacta e densa e conseqüentemente houve uma diminuição da área celular e um aumento da densidade celular em relação a espuma TPS MTMS. A presença das fibras de algodão dificulta a mobilidade das cadeias de amido na pasta, devido as ligações de hidrogênio entre o algodão e o amido. Esta forte ligação aumenta a viscosidade da pasta de amido e gera menos expansão durante o processamento (Sanhawong et al., 2017).

A adição de fibras de algodão sililadas (TPS MTMS-CF MTMS) formou espumas menos compactas e conseqüentemente com mais vazios (células maiores) em comparação com a espuma TPS MTMS-CF, embora a densidade tenha permanecido a mesma (diferença estatisticamente insignificante). Durante a sililação de fibras de celulose, as fibras ficam mais espessas conforme aumenta a quantidade de silanos presentes na vizinhança. Este espessamento ocorre devido a ligação dos silanos na superfície da celulose. Ao mesmo tempo pode-se formar oligômeros de siloxanos (como visto no espectro de RMN) que formam pontes de siloxano responsáveis pelas reticulações entre fibras. Estes oligômeros podem também formar pequenos clusters de silanos (Z. Zhang et al., 2015).

Estas mudanças na estrutura da celulose afetam o processamento de formação da espuma. Os clusters e as pontes de siloxanos podem ter atuado como agentes nucleantes, propiciando um ambiente favorável a formação de bolhas grandes de vapor. Como estes oligômeros são mais hidrofóbicos, a água se desprende facilmente das regiões onde estão presentes, aglomerando-se em regiões mais hidrofílicas e formando bolhas maiores. Este fenômeno ocorre também quando se misturam polímeros mais hidrofóbicos em pastas de amido (amido + água) (Soykeabkaew et al., 2015; Willett & Shogren, 2002). Willett & Shogren (2002) misturaram PLA, PHB e PHEE com amido e água com o objetivo

de formar espumas com estes componentes. Todas as espumas contendo as misturas entre os polímeros testados e o amido apresentaram uma densidade menor do que a espuma de amido. Soykeabkaew et al., (2015) indica que estes resultados implicam que os polímeros mais hidrofóbicos atuaram como agentes nucleantes e favoreceram a expansão das espumas.

Embora a adição de fibras naturais de algodão tenha aumentado a densidade e diminuído a área média das células das espumas, tornando-as mais compactas, a adição de microfibras de algodão apresentou efeito contrário. As espumas TPS MTMS-MCF apresentaram menor densidade em relação as espumas TPS MTMS-CF. Durante o processamento das espumas com fibras, pode-se ocorrer dois mecanismos que competem entre si: o primeiro é a tendência do aumento da viscosidade da pasta de amido com a adição das fibras, o segundo é a atuação das fibras como agentes nucleantes que fornecem superfícies para o crescimento de bolhas/células (Soykeabkaew et al., 2015).

Como as microfibras fornecem mais superfícies do que as fibras naturais, este segundo mecanismo tende a prevalecer nas espumas TPS MTMS-MCF enquanto o primeiro mecanismo prevalece nas espumas TPS MTMS-CF. Kaisangsri et al., (2019) produziram espumas de amido de mandioca com celulose em uma extrusora. A adição de celulose (5% m/m) em partículas pequenas (~32  $\mu\text{m}$ ) diminuiu a densidade das espumas em relação a espuma controle, entretanto com a adição de mais celulose (10% m/m) a tendência inverteu-se e a densidade das espumas resultantes aumentou. A adição das microfibras sililadas (TPS MTMS-MCF MTMS) produziu espumas com maiores células (0,2437  $\text{mm}^2$ ) e menor densidade celular ( $4,95 \times 10^8$  célula/ $\text{cm}^3$ ) quando comparadas as espumas TPS MTMS e TPS MTMS-MCF, enquanto que as densidades destas três formulações não apresentaram diferenças significativas.

Nas espumas com microfibras sililadas também prevalece o segundo mecanismo explicado acima, onde as fibras atuam como agentes nucleantes. A formação de clusters e de oligômeros de siloxanos (que fazem as reticulações entre fibras) também podem atuar como agentes nucleantes, o que pode explicar o tamanho das células destas espumas. Devido a hidrofobicidade destes clusters, as bolhas de vapor formadas tendem a procuram ambientes mais hidrofílicos e conseqüentemente formam bolhas maiores (Willett & Shogren, 2002).

**Tabela 20:** Densidade, área celular e densidade celular das espumas analisadas.

Amostra	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Área média da célula (mm <sup>2</sup> )	Densidade celular (célula/cm <sup>3</sup> )
TPS MTMS	226,6 ± 12,4 <sup>a</sup>	0,2063	5,02x10 <sup>8</sup>
TPS MTMS-CF	253,9 ± 5,4 <sup>b</sup>	0,1844	6,28x10 <sup>8</sup>
TPS MTMS-MCF	207,8 ± 18,6 <sup>a</sup>	0,2219	5,64x10 <sup>8</sup>
TPS MTMS-CF MTMS	261,4 ± 10,2 <sup>b</sup>	0,2123	5,31x10 <sup>8</sup>
TPS MTMS-MCF MTMS	233,7 ± 15,2 <sup>ab</sup>	0,2437	4,95x10 <sup>8</sup>

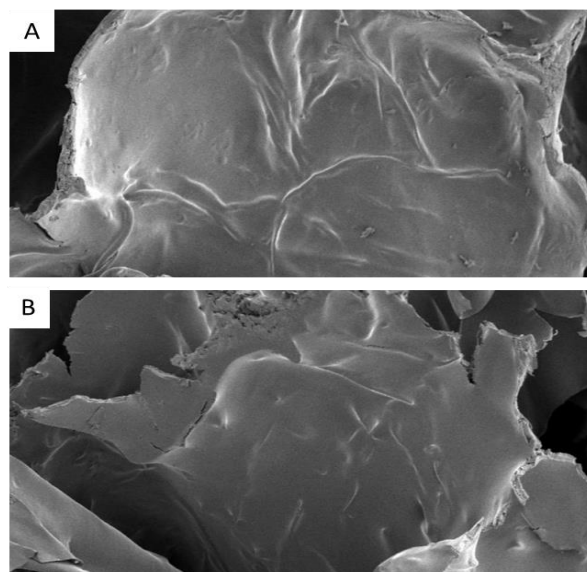
\* Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre as médias (teste de Tukey).

A Figura 52 apresenta as espumas TPS MTMS-CF MTMS (A) e TPS MTMS-MCF MTMS (B) em aproximação maior na parede celular (x60). As imagens mostram que as fibras de algodão tiveram boa compatibilidade com a matriz de amido, sendo que nenhuma lacuna de separação entre fibra e matriz foi identificada, mesmo a matriz sendo uma mistura entre amido normal e amido sililado, o que a torna mais hidrofóbica (Bergel et al., 2020). Em alguns casos, as fibras foram completamente incorporadas na matriz de amido. A interação e a grande compatibilidade entre o amido natural e o algodão natural é bem conhecida (Sanhawong et al., 2017).

Como o GS do amido sililado é de 1,1, há pelo menos duas hidroxilas livres por mero para interagir com as cadeias carbônicas tanto do amido quanto das fibras de algodão. O DS das fibras está entre 1-1,4, conseqüentemente também há hidroxilas sobrando nestes meros e que podem interagir com a parte mais hidrofílica da espuma. As imagens da espuma TPS MTMS-CF MTMS e da espuma TPS MTMS-MCF MTMS mostram que há boa compatibilidade entre as fibras sililadas e a matriz polimérica.



**Figura 52:** Micrografias MEV das espumas TPS (x60): (A) TPS MTMS-CF MTMS e (B) TPS MTMS-MCF MTMS. Ampliação de 60x.



### 9.2.2 Ângulo de contato e molhabilidade das espumas

O ângulo de contato de uma gota de água com a superfície das espumas TPS foi avaliado para analisar a polaridade superficial destas espumas. Os ângulos foram medidos logo após o contato (3 s) e depois de 3 min do contato. No trabalho anterior foi visto que o ângulo de contato das espumas TPS MTMS era significativamente maior que o das espumas TPS (ângulo de contato de  $72,2 \pm 2,7$ ), o que indica o aumento da hidrofobicidade superficial com o aumento de silanos presentes na espuma (Bergel et al., 2020).

A Tabela 21 apresenta os ângulos medidos. Os resultados mostram que tanto a adição de fibras de algodão quanto a adição das microfibras não alteraram a molhabilidade da superfície das espumas TPS MTMS, pois os ângulos de contato não apresentaram diferenças significativas. Como o algodão é uma fibra hidrofílica, a tendência seria um aumento na molhabilidade superficial, pois a matriz é mais hidrofóbica. Porém as fibras de algodão tendem a formar espumas menos porosas e mais compactas, o que dificulta a absorção da gota de água. Este conflito entre dois mecanismos pode ter evitado tanto o aumento quanto a diminuição do ângulo de contato nestas espumas. No trabalho de Sanhawong et al., (2017) as espumas TPS com algodão apresentaram ângulo de contato maior em relação as espumas TPS. Os autores explicam que as

ligações de hidrogênio entre as hidroxilas do amido e do algodão podem dificultar o contato da superfície com a gota de água.

**Tabela 21:** Ângulos de contatos iniciais e após 3 min das espumas analisadas.

Amostra	Ângulo depois de 3 s (°)	Ângulo depois de 3 min (°)
TPS MTMS	87,49 ± 2,51 <sup>a</sup>	76,33 ± 3,19 <sup>a</sup>
TPS MTMS-CF	86,38 ± 1,97 <sup>a</sup>	76,52 ± 3,43 <sup>a</sup>
TPS MTMS-MCF	84,45 ± 2,82 <sup>a</sup>	75,07 ± 2,96 <sup>a</sup>
TPS MTMS-CF MTMS	96,49 ± 3,96 <sup>b</sup>	83,82 ± 3,44 <sup>b</sup>
TPS MTMS-MCF MTMS	98,12 ± 3,07 <sup>b</sup>	85,32 ± 2,20 <sup>b</sup>

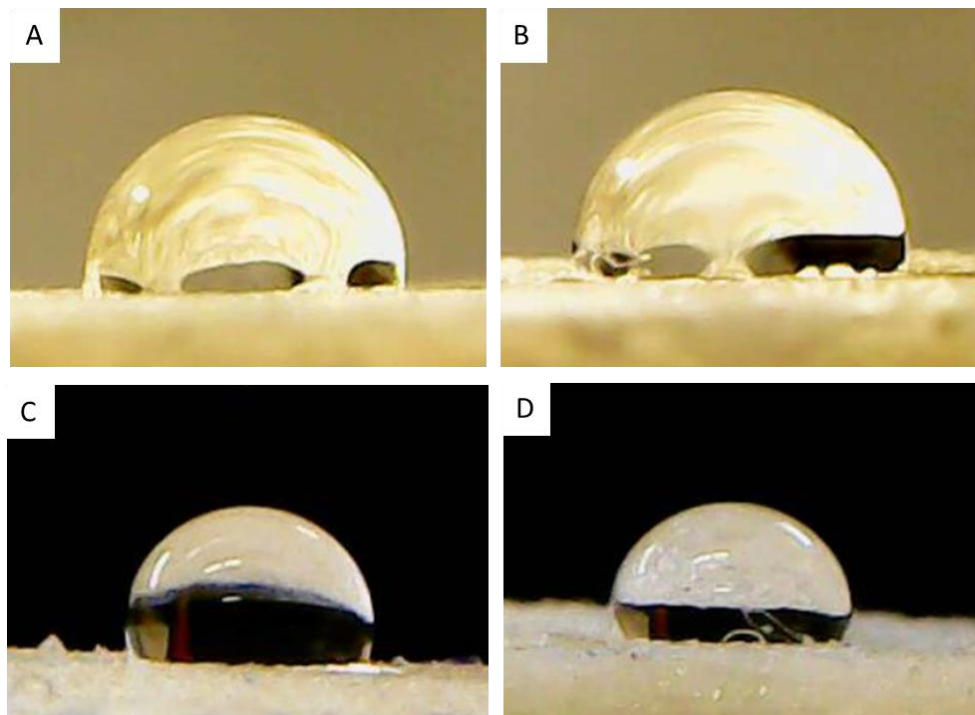
\* Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre as médias (teste de Tukey).

A Figura 53 apresenta as imagens das gotas de água em contato com a superfície das espumas de amido. A adição das fibras sililadas aumentou significativamente o ângulo de contato das espumas MTMS. A espuma TPS MTMS-CF MTMS apresentou ângulo médio de 96.49° e a espuma TPS MTMS-MCF MTMS apresentou ângulo médio de 98.12°. Este resultado mostra que as fibras sililadas tiveram um importante papel para a hidrofobização superficial das espumas, aumentando a hidrofobicidade já obtida pela sililação do amido presente na matriz (Jariyasakoolroj & Chirachanchai, 2014; Zhang et al., 2015).

Dos dois mecanismos conflitantes anteriormente citados, a hidrofobicidade da fibra (que tende a diminuir o ângulo de contato superficial) foi resolvida. Consequentemente houve um aumento significativo no ângulo de contato. Bansal, (2010) explica que o ângulo de 90° é a barreira que indica se uma superfície é hidrofóbica ou não. Uma superfície com um ângulo de contato menor que 90° indica superfícies com umedecimento ainda alto. Uma superfície com um ângulo de contato maior que 90° indica superfícies com umedecimento baixo e é considerada uma superfície hidrofóbica se a água for o líquido utilizado. Embora a espuma TPS MTMS chegue perto dos 90° (~87.49°), as espumas TPS MTMS-CF MTMS e TPS MTMS-MCF MTMS passam deste valor e suas superfícies podem ser consideradas hidrofóbicas (Sanhawong et al., 2017). Os ângulos de contato menores após 3 min indicam que há absorção de água mesmo nas superfícies hidrofóbicas. Porém nestas o ritmo de absorção é menor,

pois os ângulos são mais altos em relação as espumas TPS MTMS sem fibras sililadas.

**Figura 53:** Imagens das gotas em contato com a superfície das espumas. (A) TPS MTMS-CF, (B) TPS MTMS-MCF, (C) TPS MTMS-CF MTMS e (D) TPS MTMS-MCF MTMS.

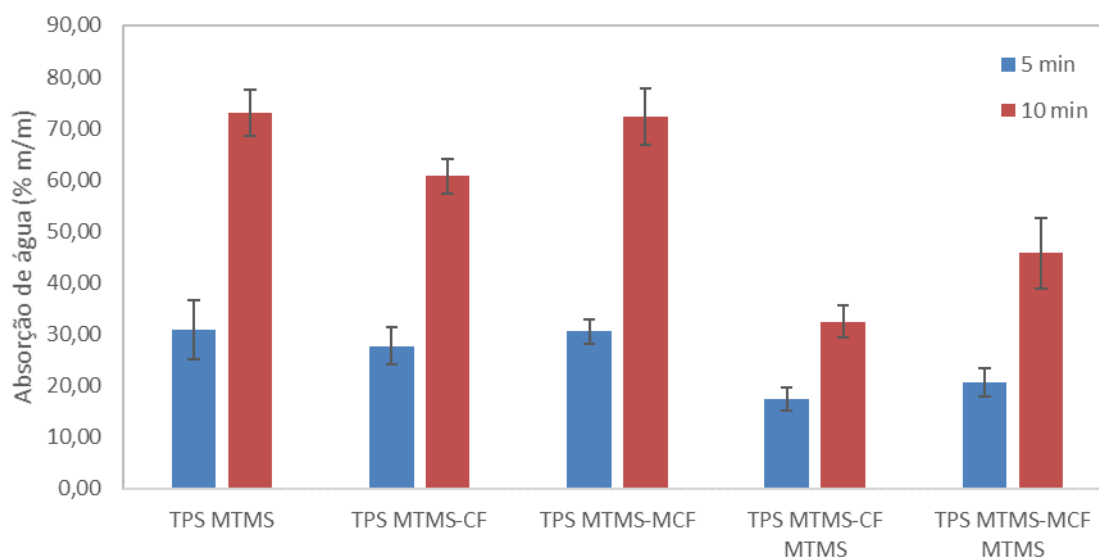


### 9.2.3 Absorção de água

A absorção de água é um parâmetro importante para embalagens e influencia no tempo de uso destes materiais (validade). A Figura 54 apresenta a absorção de água das espumas estudadas. O tempo de contato das espumas com a água foi de 5 min e 10 min. Em 5 min as espumas TPS MTMS, TPS MTMS-CF e TPS MTMS-MCF absorveram 30,89, 27,72 e 30,58 g de água/100 g sólidos, respectivamente. Em 10 min as mesmas espumas absorveram 73,05, 60,68 e 62,26 g de água/100 g sólidos, respectivamente. Nota-se que adição de fibras e microfibras de algodão nas espumas TPS MTMS não alterou significativamente a absorção de água nos primeiros 5 min, o que corrobora com os resultados encontrados na análise de ângulo de contato. Em 10 min de contato, as espumas contendo fibras de algodão (TPS MTMS-CF) absorveram menos água em comparação com as espumas sem fibras e as espumas com microfibras. Este resultado pode ser explicado pela estrutura mais compacta e

densa desta espuma. A menor porosidade (maior densidade e menor área de célula) e as fortes interações entre o algodão e o amido podem dificultar o contato da água com as partes internas das espumas. Conseqüentemente, estes fatores diminuem a absorção de água (Sanhawong et al., 2017; Vercelheze et al., 2012). Nas espumas TPS MTMS-MCF também estão presentes as fortes interações entre o algodão e o amido (pontes de hidrogênio), porém a porosidade destas espumas é maior e a estrutura é menos compacta, o que faz as espumas absorverem mais água.

**Figura 54:** Absorção de água das espumas TPS em 5 min e 10 min.



A adição de fibras de algodão sililado diminuiu significativamente a absorção de água das espumas, indicando que as fibras adicionadas tornaram as espumas mais hidrofóbicas e conseguem dificultar a absorção de água. O trabalho de Zhang et al., (2015) indica que mesmo fibras com baixo grau de sililação podem apresentar alta hidrofobicidade. Os grupos silanos formam barreiras que evitam o contato da água com o substrato (Jariyasakoolroj & Chirachanchai, 2014). Em 5 min as espumas TPS MTMS-CF MTMS e TPS MTMS-MCF MTMS absorveram 17,37 g e 20,71 g de água/100 g sólidos, respectivamente. Neste período inicial a superfície hidrofóbica evitou a entrada de grandes quantidades de água no interior da espuma, onde a espuma é mais porosa (células maiores) e suscetível a absorção.

As espumas com fibras e microfibras sililadas absorveram em média 43,77% e 32,96 % menos água do que as espumas TPS MTMS, respectivamente. Após 10 min as espumas TPS MTMS-CF MTMS e TPS MTMS-MCF MTMS absorveram 32,42 g e 45,78 g de água/100 g sólidos. Neste período a água já penetrou na camada interna das espumas, onde a absorção tende a ser maior, devido as maiores células e paredes celulares menos compactas. Em 10 min de teste, as espumas com fibras e microfibras sililadas absorveram em média 55,62% e 37,33% menos água do que as espumas TPS MTMS, respectivamente. Pode-se observar que neste período a espuma TPS MTMS-CF MTMS absorveu menos água que a espuma TPS MTMS-MCF MTMS. Isso pode ser explicado pela maior densidade e maior compactação (paredes celulares mais grossas) das primeiras espumas. Como dito anteriormente, estes fatores tendem a dificultar a passagem da água ao interior da espuma (Vercelheze et al., 2012).

#### **9.2.4 Propriedades mecânicas**

As propriedades mecânicas são muito importantes para a avaliação de espumas que podem ser utilizadas como embalagens. Como as espumas de amido apresentam uma estrutura do tipo sanduiche (camada externa mais rígida e camada interna menos rígida e mais expandida), elas também apresentam anisotropia. Assim, se a espuma for flexionada a superfície será submetida aos maiores valores de tensão (Sanhawong et al., 2017). Avaliar a resistência a flexão e a resistência ao impacto destas espumas é importante pois se utilizadas como embalagens, podem ser manuseadas com frequência.

A Tabela 22 apresenta os resultados dos testes de flexão e de impacto das espumas analisadas. Como pode ser visto, os resultados mostram que tanto as fibras quanto as microfibras de algodão aumentaram a rigidez e a resistência a flexão das espumas. O TPS MTMS apresentou módulo de 235,26 MPa e resistência a flexão de 3,32 MPa, enquanto que o TPS MTMS-CF e o TPS MTMS-MCF apresentaram módulo de 416,91 MPa e 468,38 MPa e resistência a flexão de 4,61 MPa e 4,72 MPa. A adição de fibras e microfibras sililadas de algodão também aumentou a rigidez e a resistência a flexão das espumas, em comparação com as espumas MTMS. As espumas TPS MTMS-CF MTMS e TPS MTMS-MCF MTMS apresentaram módulo de 458,19 MPa e 537,86 MPa e

resistência a flexão de 4,91 MPa e 5,04 MPa. A resistência ao impacto também aumentou com a adição de fibras e microfibras (não sililadas e sililadas). As espumas com fibras naturais (68,23 J/m) apresentaram maior resistência em comparação com as espumas com microfibras (38,32 J/m). Quando as fibras foram sililadas, a resistências ao impacto das espumas se manteve estável (não houve alterações significativas) mas houve aumento na média entre os corpos de prova, 70,51 J/m e 44,96 J/m respectivamente.

**Tabela 22:** Propriedades mecânicas das espumas analisadas.

Amostras	Modulo de flexão (MPa)	Tensão de flexão (MPa)	Resistência ao impacto (J/m)
TPS MTMS	235,26 ± 27,77 <sup>a</sup>	3,32 ± 0,34 <sup>a</sup>	17,27 ± 1,01 <sup>a</sup>
TPS MTMS-CF	416,91 ± 60,74 <sup>b</sup>	4,61 ± 0,17 <sup>b</sup>	68,23 ± 5,56 <sup>c</sup>
TPS MTMS-MCF	468,38 ± 30,12 <sup>b</sup>	4,72 ± 0,23 <sup>bc</sup>	38,32 ± 2,29 <sup>b</sup>
TPS MTMS-CF MTMS	458,19 ± 29,83 <sup>b</sup>	4,91 ± 0,46 <sup>bc</sup>	70,51 ± 3,11 <sup>c</sup>
TPS MTMS-MCF MTMS	537,86 ± 25,54 <sup>c</sup>	5,04 ± 0,15 <sup>c</sup>	44,96 ± 5,01 <sup>b</sup>

\* Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre as médias (teste de Tukey).

Na etapa anterior (Etapa 2) foi visto que a sililação do amido com MTMS aumentou a rigidez, a resistência a flexão e a resistência ao impacto das espumas TPS, possivelmente devido as reticulações dos grupos silanos que tornam as espumas mais densas, espessas e compactas (Bergel et al., 2020; Jariyasakoolroj & Chirachanchai, 2014). A estas espumas TPS MTMS foi adicionado então as fibras de algodão. Fibras contendo celulose possuem grande compatibilidade e forte interação com o amido, resultando em compósitos com boa capacidade de transferência de tensão entre as fases e conseqüentemente com maior resistência mecânica (Bénézet et al., 2012; Bergeret & Benezet, 2011; Sanhawong et al., 2017; Soykeabkaew et al., 2015). A combinação entre a matriz (TPS MTMS) e as fibras aumentou consideravelmente a resistência mecânica das espumas estudadas. Como mostram as imagens MEV das espumas TPS MTMS-CF MTMS e TPS MTMS-MCF MTMS, mesmo as fibras contendo celulose sililada apresentaram boa compatibilização com a matriz polimérica. Esta compatibilização entre fibra sililada e matriz é importante para o aperfeiçoamento das propriedades mecânicas (Z. Zhang et al., 2015). A maior resistência ao impacto das espumas com fibras naturais pode ser explicada pela maior densidade destas espumas

(paredes mais grossas) e pelo maior comprimento destas fibras em relação as microfibras. (Machado et al., 2017; Salgado et al., 2008; Soykeabkaew et al., 2015).

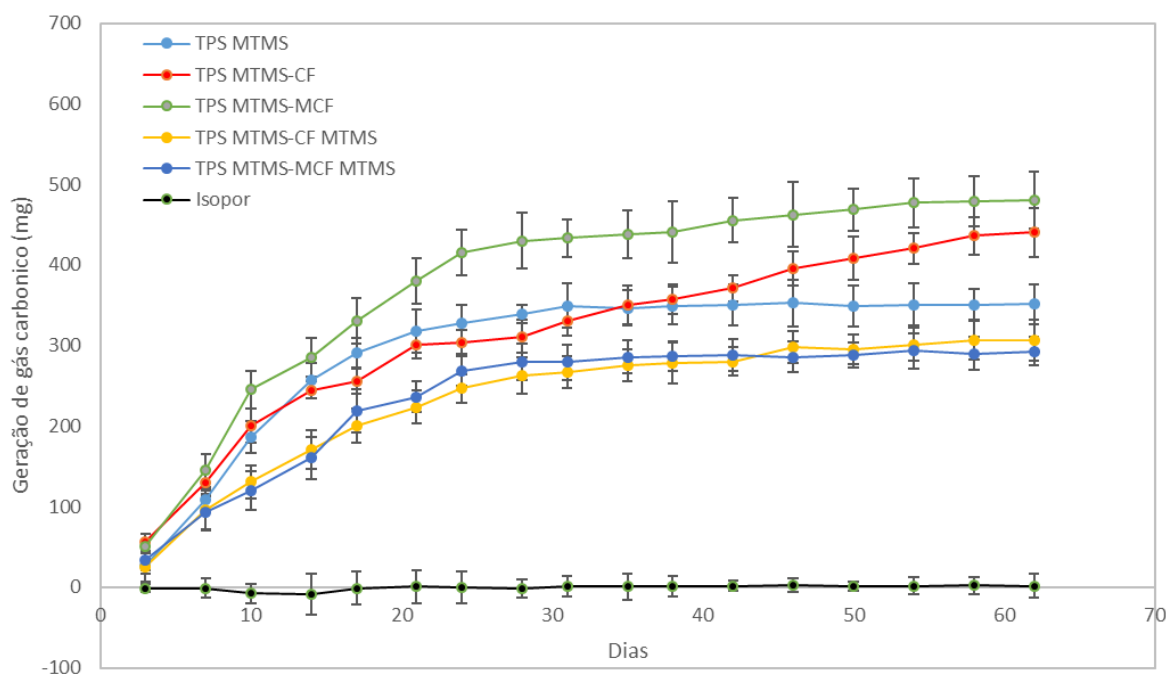
### **9.2.5 Biodegradabilidade das espumas**

A biodegradação aeróbia das espumas TPS foi avaliada quantitativamente por meio do teste de respirometria em solo simulado, que consiste na medição do CO<sub>2</sub> produzido pelos microrganismos quando estes utilizam o material componente da espuma para o crescimento celular e a geração de energia. Este teste torna possível a avaliação de como ocorre e quão rápido ocorre a biodegradação das espumas estudadas (Alvarez et al., 2009; Gattin et al., 2002; Iovino et al., 2008; Montagna et al., 2016). A Figura 55 apresenta os resultados de geração de CO<sub>2</sub> das espumas enterradas em solo simulado por 62 dias. A matriz (TPS MTMS), por já ter amido modificado em sua composição, se degrada mais lentamente em comparação com materiais de amido sem modificação. Modificações no amido levam a desaceleração do processo pois microrganismos tem dificuldades em assimilar o amido modificado (enzimas microbianas não são efetivas na quebra das cadeias carbônicas) (Ganjyal et al., 2007; Nevoralová et al., 2019).

Os resultados mostram que as espumas com adição de fibras e microfibras de algodão apresentaram maior biodegradação que as espumas TPS MTMS sem fibras. Pode-se observar que a espuma TPS MTMS-MCF degradou mais rapidamente nos primeiros 30 dias de teste enquanto que a espuma TPS MTMS-CF apresentou biodegradação semelhante a espuma MTMS em 40 dias de teste. Nos últimos 22 dias houve uma aceleração na biodegradação das espumas TPS MTMS-CF. As fibras de algodão tendem a ter uma degradação mais lenta do que o amido, devido à alta cristalinidade das fibras (Milošević et al., 2017; Park et al., 2004; Theivasanthi et al., 2018). Entretanto estas fibras, sendo hidrofílicas, tendem a absorver mais água que a matriz polimérica (amido MTMS). Ao absorver água estas fibras tornam o interior das espumas mais úmido, facilitando o acesso dos microrganismos. Este tende a ser um processo lento, pois a espuma TPS MTMS-CF é mais densa e compacta, o que dificulta a absorção de umidade. A espuma TPS MTMS-MCF provavelmente teve degradação mais rápida devido a maior área de superfície das microfibras, que torna a celulose

mais suscetível aos microrganismos. As fibras menores espalhadas pela matriz podem ter agido como pontos de umidade que facilitaram a degradação da matriz.

**Figura 55:** Biodegradação via câmara respirométrica das espumas de EPS e TPS modificadas.



As espumas com fibra sililadas apresentaram menor taxa de degradação, principalmente nos tempos iniciais. Como visto anteriormente, estas espumas têm uma superfície que pode ser considerada hidrofóbica e tendem a absorver menos água que as demais espumas. Devido à baixa presença de água, o número de microrganismos no interior da espuma tende a ser baixo. Conseqüentemente, a taxa de degradação do material diminui (Ganjyal et al., 2007; Seligra et al., 2016). Depois de 20 dias de teste, a taxa de biodegradação destas espumas ficou estável, com pouca geração de gás carbônico. Isto indica que após o consumo do amido não modificado presente na matriz polimérica, os microrganismos não conseguiram processar o amido e a celulose sililadas (Bendoraitiene et al., 2018).



### 9.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

A adição de fibras de algodão mudou a estrutura e as propriedades das espumas TPS MTMS. As fibras sililadas e não sililadas apresentaram boa compatibilização com a matriz, resultando em espumas com maior resistência ao impacto e a flexão. A adição de fibras sililadas tornou a superfície das espumas hidrofóbica (ângulo de contato maior que 90°) e diminuiu 55,62% a absorção de água em relação a espuma TPS MTMS em 10 min de teste. Dentre os dois tipos de fibras utilizados, ambos apresentaram propriedades de flexão semelhantes, porém as espumas com microfibras apresentaram menor resistência ao impacto e maior absorção de água em relação as espumas com fibras de algodão. Conseqüentemente, a espuma que apresentou as melhores propriedades, considerando a aplicação do material em embalagens, foi a espuma TPS MTMS-CF MTMS.

## 10. CONCLUSÃO FINAL

Neste trabalho espumas de amido termoplástico (TPS) feitas com amido modificado quimicamente foram estudadas. Quatro amidos modificados foram utilizados (amido acetilado, amido esterificado com anidrido maleico, amido com 3-cloropropil trimethoxisilano, CPMS e amido com metilmethoxisilano, MTMS) e suas diferentes proporções nas espumas foram avaliadas. O efeito da adição de fibras e microfibras de algodão, naturais e modificadas quimicamente, nas espumas de amido também foram investigados.

- As metodologias desenvolvidas neste trabalho hidrofobizaram satisfatoriamente as amostras de amido, evidenciando que os quatro tipos de reação são efetivos para modificar o amido. Dentre as quatro reações utilizadas, a reação de acetilação gerou amidos com GS mais elevado. Entretanto, a amostra que menos absorveu água foi o amido MTMS.
- A presença e a quantidade de amido modificado influenciaram a estrutura e as propriedades físicas e mecânicas das espumas TPS. Espumas contendo 6,67% e 13,34% de amido acetilado (TPS Ac.10 e TPS Ac.20) e 6,67%, 13,34% e 20% de amido esterificado (TPS Es.10, TPS Es.20 e TPS Es.30) apresentaram estrutura mais compacta e densa. Estas espumas apresentaram maior resistência mecânica e menor absorção de água em relação as espumas TPS.
- Espumas contendo 20% e 26,67% de amidos com CPMS e MTMS também apresentaram estruturas mais densas e compactas. Ambos processos de sililação hidrofobizaram e aumentaram a resistência mecânicas das espumas.
- Dentre as espumas avaliadas nas etapas 1 e 2, a espuma TPS MTMS.40 (contendo 26,67% de amido MTMS) apresentou a menor absorção de água (31 % m/m) e aumento considerável nas propriedades mecânicas em relação a espuma TPS. A resistência a flexão desta espuma foi maior do que a encontrada para o EPS, enquanto que os valores de resistência ao impacto foram similares.

- A adição de fibras e microfibras de algodão proporcionou um significativo aumento na resistência ao impacto das espumas TPS, propriedade importante para embalagens. As fibras também aumentaram a resistência a tração e a flexão, tornando o TPS menos frágil e mais competitivo em relação ao EPS. A proporção de 3,33 % m/m foi a que obteve os melhores resultados.
- O teste de ecotoxicidade mostrou que os amidos acetilados e esterificados, depois de um certo período de tempo, tornam o ambiente em que estão presentes mais ácido. Esta acidez torna o ambiente tóxico para a espécie de cebola *Allium Cepa*, o que afeta o crescimento de suas raízes. Os outros amidos modificados testados não alteraram o crescimento das raízes.
- Por apresentar os melhores resultados de absorção de água e por não apresentar ecotoxicidade, a espuma TPS MTMS.40 foi escolhida para ser combinada com fibras de algodão (3,33% m/m). Pelo mesmo motivo, o MTMS foi escolhido para modificar as fibras de algodão.
- As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostram que as fibras sililadas apresentaram boa compatibilidade com a matriz contendo amido sililado. Esta boa adesão entre as fases explica a alta resistência a flexão e ao impacto destas espumas.
- O ângulo de contato mostra que as espumas TPS MTMS com fibras de algodão sililadas apresentam hidrofobicidade. A adição de fibras sililadas diminuiu a absorção de água em 55,62% em relação as espumas TPS MTMS. Estes resultados mostram que estas espumas são mais resistentes a absorção de água e que não se desintegram ao contato prolongado com a água (mais de 5 minutos).
- Os testes de biodegradação mostram que as espumas TPS com amidos modificados se degradam mais lentamente que as espumas TPS, pois os microrganismos encontram dificuldade em processar o amido com modificações químicas. Entretanto, a degradação destas espumas é muito maior do que a degradação do EPS.

- A espuma TPS MTMS-CF MTMS apresentou a menor absorção de água dentre as espumas estudadas e propriedades mecânicas superiores ao EPS. Por estes fatores, esta espuma foi a escolhida como a mais adequada para substituir o EPS em embalagens.

Assim, neste trabalho foi demonstrado que a adição de amidos modificados com grupos apolares torna as espumas TPS mais hidrófobas, além de modificarem suas estruturas. A adição de algodão sililado tornou as espumas ainda mais resistentes a absorção de água e melhorou suas propriedades mecânicas. As espumas mostraram ser biodegradáveis e podem ser consideradas promissoras para o uso em embalagens.

## 11. REFERÊNCIAS

- Ačkar, D., Babić, J., Jozinović, A., Miličević, B., Jokić, S., Miličević, R., Rajič, M., & Šubarić, D. (2015). Starch modification by organic acids and their derivatives: A review. *Molecules*, *20*(10), 19554–19570.  
<https://doi.org/10.3390/molecules201019554>
- Ahmad, I. R., Cane, D., Townsend, J. H., Triana, C., Mazzei, L., & Curran, K. (2020). Are we overestimating the permanence of cellulose triacetate cinematographic films? A mathematical model for the vinegar syndrome. *Polymer Degradation and Stability*, *172*, 109050.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109050>
- Allen, N. S., Edge, M., Appleyard, J. H., Jewitt, T. S., Horie, C. V., & Francis, D. (1987). Degradation of historic cellulose triacetate cinematographic film: The vinegar syndrome. *Polymer Degradation and Stability*, *19*(4), 379–387.  
[https://doi.org/10.1016/0141-3910\(87\)90038-3](https://doi.org/10.1016/0141-3910(87)90038-3)
- Alvarez, J. V. L., Larrucea, M. A., Bermúdez, P. A., & Chicote, B. L. (2009). Biodegradation of paper waste under controlled composting conditions. *Waste Management*, *29*(5), 1514–1519.  
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.11.025>
- Araújo, M. A., Cunha, A. M., & Mota, M. (2009). Enzymatic degradation of starch thermoplastic blends using samples of different thickness. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, *20*(2), 607–614.  
<https://doi.org/10.1007/s10856-008-3601-4>
- Avella, M., De Vlieger, J. J., Errico, M. E., Fischer, S., Vacca, P., & Volpe, M. G. (2005). Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry*, *93*(3), 467–474.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.10.024>
- Avérous, L., & Boquillon, N. (2004). Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviour. *Carbohydrate Polymers*, *56*(2), 111–122. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2003.11.015>
- Avérous, L., & Pollet, E. (2011). *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*.

- Ayoub, A., Gruyer, S., & Bliard, C. (2003). Enzymatic degradation of hydroxypropyltrimethylammonium wheat starches. *International Journal of Biological Macromolecules*, 32(3–5), 209–216.  
[https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(03\)00057-6](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(03)00057-6)
- Baishya, P., & Maji, T. K. (2014). Studies on Effects of Different Cross-Linkers on the Properties of Starch-Based Wood Composites. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*.
- Bansal, P. (2010). Water-Based Polymeric Nanostructures for Agricultural Applications. *School of Chemistry, Science and Technology, Philips-Universität-Marburg, Germany (Doctoral Dissertation)*.
- Bellani, L. M. (1994). Cytological effects of different pH on *Allium* roots. *Advances in Horticultural Science*, 8(2), 81–84.  
<https://doi.org/10.1400/14297>
- Bello-Pérez, L. A., Agama-Acevedo, E., Zamudio-Flores, P. B., Mendez-Montealvo, G., & Rodríguez-Ambríz, S. L. (2010). Effect of low and high acetylation degree in the morphological, physicochemical and structural characteristics of barley starch. *LWT - Food Science and Technology*, 43(9), 1434–1440. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.04.003>
- BeMiller, J., & Whistler, R. (2009). Starch Chemistry and Technology. In *Food Science and Technology, International Series* (Vol. 1).  
<https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Bendoraitiene, J., Lekniute-Kyzike, E., & Rutkaite, R. (2018). Biodegradation of cross-linked and cationic starches. *International Journal of Biological Macromolecules*, 119, 345–351.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.07.155>
- Bénézet, J. C., Stanojlovic-Davidovic, A., Bergeret, A., Ferry, L., & Crespy, A. (2012). Mechanical and physical properties of expanded starch, reinforced by natural fibres. *Industrial Crops and Products*, 37(1), 435–440.  
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.07.001>

- Bergel, B. F., Dias Osorio, S., da Luz, L. M., & Santana, R. M. C. (2018). Effects of hydrophobized starches on thermoplastic starch foams made from potato starch. *Carbohydrate Polymers*, *200*, 106–114.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.047>
- Bergel, B.F., da Luz, L. M., & Santana, R. M. C. (2017). Comparative study of the influence of chitosan as coating of thermoplastic starch foam from potato, cassava and corn starch. *Progress in Organic Coatings*, *106*, 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.02.010>
- Bergel, B.F., da Luz, L. M., & Santana, R. M. C. (2018). Effect of poly(lactic acid) coating on mechanical and physical properties of thermoplastic starch foams from potato starch. *Progress in Organic Coatings*, *118*, 91–96.  
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.01.029>
- Bergel, Bruno Felipe, Leite Araujo, L., dos Santos da Silva, A. L., & Campomanes Santana, R. M. (2020). Effects of silylated starch structure on hydrophobization and mechanical properties of thermoplastic starch foams made from potato starch. *Carbohydrate Polymers*, *241*(April), 116274. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116274>
- Bergeret, A., & Benezet, J. C. (2011). Natural Fibre-Reinforced Biofoams. *International Journal of Polymer Science*, *2011*, 1–14.  
<https://doi.org/10.1155/2011/569871>
- Berski, W., Ptaszek, A., Ptaszek, P., Ziobro, R., Kowalski, G., Grzesik, M., & Achremowicz, B. (2011). Pasting and rheological properties of oat starch and its derivatives. *Carbohydrate Polymers*, *83*(2), 665–671.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.08.036>
- Bie, P., Liu, P., Yu, L., Li, X., Chen, L., & Xie, F. (2013). The properties of antimicrobial films derived from poly(lactic acid)/starch/chitosan blended matrix. *Carbohydrate Polymers*, *98*(1), 959–966.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.004>
- Biswas, A., Shogren, R. L., Kim, S., & Willett, J. L. (2006). Rapid preparation of starch maleate half-esters. *Carbohydrate Polymers*, *64*(3), 484–487.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.12.013>

Blackwell, J. M., Foster, K. L., Beck, V. H., & Piers, W. E. (1999). B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-catalyzed silylation of alcohols: A mild, general method for synthesis of silyl ethers. *Journal of Organic Chemistry*, *64*(13), 4887–4892.

<https://doi.org/10.1021/jo9903003>

Bootklad, M., & Kaewtatip, K. (2013). Biodegradation of thermoplastic starch/eggshell powder composites. *Carbohydrate Polymers*, *97*(2), 315–320. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.05.030>

Bunkerd, R., Molloy, R., Somsunan, R., Punyodom, W., Topham, P. D., & Tighe, B. J. (2018). Synthesis and Characterization of Chemically-Modified Cassava Starch Grafted with Poly(2-Ethylhexyl Acrylate) for Blending with Poly(Lactic Acid). *Starch/Staerke*, *70*(11–12), 1–10.

<https://doi.org/10.1002/star.201800093>

Cadar, O., Paul, M., Roman, C., Miclean, M., & Majdik, C. (2012). Biodegradation behaviour of poly(lactic acid) and (lactic acid-ethylene glycol-malonic or succinic acid) copolymers under controlled composting conditions in a laboratory test system. *Polymer Degradation and Stability*, *97*(3), 354–357. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.006>

Calil, M. R., Gaboardi, F., Bardi, M. A. G., Rezende, M. L., & Rosa, D. S. (2007). Enzymatic degradation of poly ( $\epsilon$ -caprolactone) and cellulose acetate blends by lipase and  $\alpha$ -amylase. *Polymer Testing*, *26*(2), 257–261. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.10.007>

Capadona, J. R., Shanmuganathan, K., Trittschuh, S., Seidel, S., Rowan, S. J., & Weder, C. (2009). Polymer nanocomposites with nanowhiskers isolated from microcrystalline cellulose. *Biomacromolecules*, *10*(4), 712–716. <https://doi.org/10.1021/bm8010903>

Carr, L. G., Parra, D. F., Ponce, P., Lugão, A. B., & Buchler, P. M. (2006). Influence of Fibers on the Mechanical Properties of Cassava Starch Foams. *Journal of Polymers and the Environment*, *14*, 179–183. <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0008-5>



- Cheng, H., Gu, B., Pennefather, M. P., Nguyen, T. X., Phan-Thien, N., & Duong, H. M. (2017). Cotton aerogels and cotton-cellulose aerogels from environmental waste for oil spillage cleanup. *Materials and Design*, 130(May), 452–458. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.05.082>
- Cheng, H. N., Dowd, M. K., Selling, G. W., & Biswas, A. (2010). Synthesis of cellulose acetate from cotton byproducts. *Carbohydrate Polymers*, 80(2), 450–453. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.11.048>
- Chi, H., Xu, K., Wu, X., Chen, Q., & Xue, D. (2008). Effect of acetylation on the properties of corn starch. *Food Chemistry*, 106, 923–928. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.07.002>
- Chiarathanakrit, C., Riyajan, S. A., & Kaewtatip, K. (2018). Transforming fish scale waste into an efficient filler for starch foam. *Carbohydrate Polymers*, 188(February), 48–53. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.101>
- Cinelli, P., Chiellini, E., Lawton, J. W., & Imam, S. H. (2006). Foamed articles based on potato starch, corn fibers and poly(vinyl alcohol). *Polymer Degradation and Stability*, 91(5), 1147–1155. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.001>
- Copinet, A., Bliard, C., Onteniente, J. P., & Couturier, Y. (2001). Enzymatic degradation and deacetylation of native and acetylated starch-based extruded blends. *Polymer Degradation and Stability*, 71(2), 203–212. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00110-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00110-5)
- Corradini, E., Lotti, C., Medeiros, E. S. De, Carvalho, A. J. F., Curvelo, A. a. S., & Mattoso, L. H. C. (2005). Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. *Polímeros*, 15, 268–273. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282005000400011>
- Cronin, D. S., & Ouellet, S. (2016). Low density polyethylene, expanded polystyrene and expanded polypropylene: Strain rate and size effects on mechanical properties. *Polymer Testing*, 53, 40–50. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.04.018>

- Cruz-tirado, J. P., Siche, R., Cabanillas, A., Díaz-sánchez, L., & Vejarano, R. (2017). Properties of baked foams from oca (*Oxalis tuberosa*) starch reinforced with sugarcane bagasse and asparagus peel fiber. *Procedia Engineering*, 200, 178–185.
- Datta, S., Singh, J., Singh, J., Singh, S., & Singh, S. (2018). Assessment of genotoxic effects of pesticide and vermicompost treated soil with *Allium cepa* test. *Sustainable Environment Research*, 28(4), 171–178.  
<https://doi.org/10.1016/j.serj.2018.01.005>
- Dias, F. T. G., Souza, R. C. R., & Andrade, C. T. (2011). Development of maleated starches using an internal mixer. *Macromolecular Symposia*, 299–300(1), 139–146. <https://doi.org/10.1002/masy.200900113>
- Diop, C. I. K., Li, H. L., Xie, B. J., & Shi, J. (2011). Effects of acetic acid / acetic anhydride ratios on the properties of corn starch acetates. *Food Chemistry*, 126(4), 1662–1669. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.12.050>
- Donini, Í. A. N., De Salvi, D. T. B., Fukumoto, F. K., Lustri, W. R., Barud, H. S., Marchetto, R., Messaddeq, Y., & Ribeiro, S. J. L. (2010). Biossíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana. *Ecletica Química*, 35(4), 165–178. <https://doi.org/10.1590/S0100-46702010000400021>
- Du, Y. L., Cao, Y., Lu, F., Li, F., Cao, Y., Wang, X. L., & Wang, Y. Z. (2008). Biodegradation behaviors of thermoplastic starch (TPS) and thermoplastic dialdehyde starch (TPDAS) under controlled composting conditions. *Polymer Testing*, 27(8), 924–930.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.08.002>
- Eichhorn, S. J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N. E., Capadona, J. R., Rowan, S. J., Weder, C., Thielemans, W., Roman, M., Renneckar, S., Gindl, W., Veigel, S., Keckes, J., Yano, H., Abe, K., Nogi, M., Nakagaito, A. N., Mangalam, A., Simonsen, J., ... Peijs, T. (2010). Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. In *Journal of Materials Science* (Vol. 45, Issue 1).  
<https://doi.org/10.1007/s10853-009-3874-0>

- El Rassy, H., Buisson, P., Bouali, B., Perrard, A., & Pierre, A. C. (2003). Surface characterization of silica aerogels with different proportions of hydrophobic groups, dried by the CO<sub>2</sub> supercritical method. *Langmuir*, *19*(2), 358–363. <https://doi.org/10.1021/la020637r>
- El Rassy, H., & Pierre, A. C. (2005). NMR and IR spectroscopy of silica aerogels with different hydrophobic characteristics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *351*(19–20), 1603–1610. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.03.048>
- Elomaa, M., Asplund, T., Soininen, P., Laatikainen, R., Peltonen, S., Hyvärinen, S., & Urtti, A. (2004). Determination of the degree of substitution of acetylated starch by hydrolysis, <sup>1</sup>H NMR and TGA / IR. *Carbohydrate Polymers*, *57*, 261–267. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.05.003>
- Falcone, D. M. B., Agnelli, J. A. M., & De Faria, L. I. L. (2007). Panorama setorial e perspectivas na área de polímeros biodegradáveis. *Polimeros*, *17*(1), 5–9. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282007000100005>
- Fernández Freire, P., Peropadre, A., Rosal, R., Pérez Martín, J. M., & Hazen, M. J. (2016). Toxicological assessment of third generation (G3) poly (amidoamine) dendrimers using the *Allium cepa* test. *Science of the Total Environment*, *563–564*, 899–903. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.137>
- Festucci-Buselli, R. A., Otoni, W. C., & Joshi, C. P. (2007). Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, *19*(1), 1–13. <https://doi.org/10.1590/s1677-04202007000100001>
- Fiskesjö, G. (1985). The *Allium* test as a standard in environmental monitoring. *Hereditas*, *102*(1), 99–112. <https://doi.org/10.1111/j.1601-5223.1985.tb00471.x>
- Ganjyal, G. M., Weber, R., & Hanna, M. A. (2007). Laboratory composting of extruded starch acetate and poly lactic acid blended foams &. *Bioresource Technology*, *98*, 3176–3179. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.10.030>

- Gattin, R., Copinet, A., Bertrand, C., & Couturier, Y. (2002). Biodegradation study of a starch and poly(lactic acid) co-extruded material in liquid, composting and inert mineral media. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 50(1), 25–31. [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(02\)00039-2](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(02)00039-2)
- Georges, A., Lacoste, C., & Damien, E. (2018). Effect of formulation and process on the extrudability of starch-based foam cushions. *Industrial Crops and Products*, 115(January), 306–314.
- Glenn, G. M., & Orts, W. J. (2001). Properties of starch-based foam formed by compression explosion processing. *Industrial Crops and Products*, 13(2), 135–143. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(00\)00060-1](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(00)00060-1)
- Glenn, G. M., Orts, W. J., & Nobes, G. A. R. (2001). Starch, fiber and CaCo<sub>3</sub> effects on the physical properties of foams made by a baking process. *Industrial Crops and Products*, 14(3), 201–212. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(01\)00085-1](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(01)00085-1)
- Glenn, Gregory M, & Hsu, J. (1997). Compression-formed starch-based plastic. *Industrial Crops and Products*, 7(1), 37–44. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(97\)00068-X](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(97)00068-X)
- Golachowski, A., Zięba, T., Kapelko-Zeberska, M., Drozd, W., Gryzskin, A., & Grzechac, M. (2015). Current research addressing starch acetylation. *Food Chemistry*, 176, 350–356. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.12.060>
- Guan, J., Fang, Q., & Hanna, M. A. (2004). Selected Functional Properties of Extruded Starch Acetate and Natural Fibers Foams. *Cereal Chemistry*, 81(2), 199–206. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2004.81.2.199>
- Guan, Junjie, & Hanna, M. A. (2004). Functional properties of extruded foam composites of starch acetate and corn cob fiber. *Industrial Crops and Products*, 19, 255–269. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2003.10.007>
- Guan, Junjie, & Hanna, M. A. (2006). Selected morphological and functional properties of extruded acetylated starch-cellulose foams. *Bioresource*

*Technology*, 97, 1716–1726. <https://doi.org/10.1016/ij.biortech.2004.09.017>

Guinesi, L. S., da Róz, A. L., Corradini, E., Mattoso, L. H. C., Teixeira, E. de M., & Curvelo, A. A. da S. (2006). Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. *Thermochimica Acta*, 447(2), 190–196. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.06.002>

Herrero, O., Pérez Martín, J. M., Fernández Freire, P., Carvajal López, L., Peropadre, A., & Hazen, M. J. (2012). Toxicological evaluation of three contaminants of emerging concern by use of the *Allium cepa* test. *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 743(1–2), 20–24. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2011.12.028>

Huang, J., & Voragen, A. G. J. (2007). Pasting properties and (chemical) fine structure of acetylated yellow pea starch is affected by acetylation reagent type and granule size. *Carbohydrate Polymers*, 68, 397–406. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.12.019>

Hulleman, S. H. D., Kalisvaart, M. G., Janssen, F. H. P., Feil, H., & Vliegenthart, J. F. G. (1999). Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticized, compression-moulded potato starches. *Carbohydrate Polymers*, 39(4), 351–360. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(99\)00024-7](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(99)00024-7)

Iovino, R., Zullo, R., Rao, M. A., Cassar, L., & Gianfreda, L. (2008). Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 93(1), 147–157. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.10.011>

Janaum, N., Butsiri, T., Kasemsiri, P., Souvanh, M., Pongsa, U., Theerakulpisut, S., Hiziroglu, S., & Okhawilai, M. (2020). Multi Response Optimization of Bioactive Starch Foam Composite Using Taguchi's Method and Grey Relational Analysis. *Journal of Polymers and the Environment*, 28(5), 1513–1525. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01706-x>

Jariyasakoolroj, P., & Chirachanchai, S. (2014). Silane modified starch for compatible reactive blend with poly ( lactic acid ). *Carbohydrate Polymers*,

106, 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.018>

Kaewtatip, K., Chiarathanakrit, C., & Riyajan, S. A. (2018). The effects of egg shell and shrimp shell on the properties of baked starch foam. *Powder Technology*, 335, 354–359. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.05.030>

Kaewtatip, K., Pongroi, M., Holló, B., & Mészáros Szécsényi, K. (2014). Effects of starch types on the properties of baked starch foams. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115(1), 833–840. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3149-5>

Kaewtatip, K., Tanrattanakul, V., & Phetrat, W. (2013). Preparation and characterization of kaolin/starch foam. *Applied Clay Science*, 80–81, 413–416. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.07.011>

Kaisangsri, N., Kerdchoechuen, O., & Laohakunjit, N. (2014). Characterization of cassava starch based foam blended with plant proteins, kraft fiber, and palm oil. *Carbohydrate Polymers*, 110, 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.067>

Kaisangsri, N., Kowalski, R. J., Kerdchoechuen, O., Laohakunjit, N., & Ganjyal, G. M. (2019). Cellulose fiber enhances the physical characteristics of extruded biodegradable cassava starch foams. *Industrial Crops and Products*, 142(September), 111810. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111810>

Kaplan, D. L. (2013). Biopolymers from Renewable Resources. In *Biopolymers from Renewable Resources*. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-03680-8>

Kargarzadeh, H., Mariano, M., Huang, J., Lin, N., Ahmad, I., Dufresne, A., & Thomas, S. (2017). Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review. *Polymer (United Kingdom)*, 132, 368–393. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.09.043>

Kaur, B., Ariffin, F., Bhat, R., & Karim, A. A. (2012). Progress in starch modification in the last decade. *Food Hydrocolloids*, 26(2), 398–404. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.02.016>

- Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., & Wagenknecht, W. (2004). Comprehensive Cellulose Chemistry. In *Comprehensive Cellulose Chemistry* (Vol. 2). <https://doi.org/10.1002/3527601937.fmatter>
- Larotonda, F. D. S., Matsui, K. N., Soldi, V., & Laurindo, J. B. (2004). Biodegradable films made from raw and acetylated cassava starch. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 47(3), 477–484. <https://doi.org/10.1590/S1516-89132004000300019>
- Lawton, J. W., Shogren, R. L., & Tiefenbacher, K. F. (1999). Effect of batter solids and starch type on the structure of baked starch foams. *Cereal Chemistry*, 76(5), 682–687. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.1999.76.5.682>
- Lawton, J. W., Shogren, R. L., & Tiefenbacher, K. F. (2004). Aspen fiber addition improves the mechanical properties of baked cornstarch foams. *Industrial Crops and Products*, 19(1), 41–48. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(03\)00079-7](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(03)00079-7)
- Lehmann, A., & Volkert, B. (2011). Preparing esters from high-amylose starch using ionic liquids as catalysts. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1529–1533. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.10.002>
- Lima, B. N. B., Cabral, T. B., Roberto, P., Neto, C., Tavares, M. I. B., & Pierucci, A. P. T. (2012). Estudo do Amido de Farinhas Comerciais Comestíveis. *Polímeros*, 22(5), 486–490. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000062>
- Liu, H., Ramsden, L., & Corke, H. (1998). Physical properties and enzymatic digestibility of acetylated ae, wx, and normal maize starch. *Cereal Chemistry*, 34(1997), 283–289. [https://doi.org/10.1016/s0144-8617\(97\)00130-6](https://doi.org/10.1016/s0144-8617(97)00130-6)
- Liu, W., Liu, S., Liu, T., Liu, T., Zhang, J., & Liu, H. (2019). Eco-friendly post-consumer cotton waste recycling for regenerated cellulose fibers. *Carbohydrate Polymers*, 206(July 2018), 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.046>

- Lopez-Gil, A., Silva-Bellucci, F., Velasco, D., Ardanuy, M., & Rodriguez-Perez, M. A. (2015). Cellular structure and mechanical properties of starch-based foamed blocks reinforced with natural fibers and produced by microwave heating. *Industrial Crops and Products*, 66, 194–205.  
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.12.025>
- López, O. V., Castillo, L. A., Garcia, M. A., Villar, M. A., & Barbosa, S. E. (2015). Food packaging bags based on thermoplastic corn starch reinforced with talc nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, 43, 18–24.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.04.021>
- López, O. V., Zaritzky, N. E., Grossmann, M. V. E., & García, M. A. (2013). Acetylated and native corn starch blend films produced by blown extrusion. *Journal of Food Engineering*, 116(2), 286–297.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.12.032>
- Loy, D. A., Baugher, B. M., Baugher, C. R., Schneider, D. A., & Rahimian, K. (2000). Substituent effects on the sol-gel chemistry of organotrialkoxysilanes. *Chemistry of Materials*, 12(12), 3624–3632.  
<https://doi.org/10.1021/cm000451i>
- Lu, D. R., Xiao, C. M., & Xu, S. J. (2009). Starch-based completely biodegradable polymer materials. *Express Polymer Letters*, 3(6), 366–375.  
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.46>
- Machado, C. M., Benelli, P., & Tessaro, I. C. (2017). Sesame cake incorporation on cassava starch foams for packaging use. *Industrial Crops and Products*, 102, 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.03.007>
- Machado, C. M., Benelli, P., & Tessaro, I. C. (2020). Effect of acetylated starch on the development of peanut skin-cassava starch foams. *International Journal of Biological Macromolecules*, 165, 1706–1716.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.048>
- Mai, Z., Xiong, Z., Shu, X., Liu, X., Zhang, H., Yin, X., Zhou, Y., Liu, M., Zhang, M., Xu, W., & Chen, D. (2018). Multifunctionalization of cotton fabrics with polyvinylsilsesquioxane/ZnO composite coatings. *Carbohydrate Polymers*,



199(July), 516–525. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.052>

Maiti, S., Ray, D., & Mitra, D. (2012). Role of Crosslinker on the Biodegradation Behavior of Starch/Polyvinylalcohol Blend Films. *Journal of Polymers and the Environment*, 20(3), 749–759. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0433-6>

Mali, S., Debiagi, F., Grossmann, M. V. E., & Yamashita, F. (2010). Starch, sugarcane bagasse fibre, and polyvinyl alcohol effects on extruded foam properties: A mixture design approach. *Industrial Crops and Products*, 32(3), 353–359. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.05.014>

Martínez-Sanz, M., Pettolino, F., Flanagan, B., Gidley, M. J., & Gilbert, E. P. (2017). Structure of cellulose microfibrils in mature cotton fibres. *Carbohydrate Polymers*, 175, 450–463. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.07.090>

Martins, A. B., & Santana, R. M. C. (2016). Effect of carboxylic acids as compatibilizer agent on mechanical properties of thermoplastic starch and polypropylene blends. *Carbohydrate Polymers*, 135, 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.074>

Masina, N., Choonara, Y. E., Kumar, P., du Toit, L. C., Govender, M., Indermun, S., & Pillay, V. (2017). A review of the chemical modification techniques of starch. *Carbohydrate Polymers*, 157, 1226–1236. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.094>

Matsuda, D. K. M., Verceheze, A. E. S., Carvalho, G. M., Yamashita, F., & Mali, S. (2013). Baked foams of cassava starch and organically modified nanoclays. *Industrial Crops and Products*, 44, 705–711. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.08.032>

Mello, L. R. P. F., & Mali, S. (2014). Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch. *Industrial Crops and Products*, 55, 187–193. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.02.015>

Miladinov, V. D., & Hanna, M. A. (1999). Physical and Molecular Properties of

- Starch Acetates Extruded with Water and Ethanol †. *Ind. Eng. Chem.*, *38*, 3892–3897. <https://doi.org/10.1021/ie990255p>
- Miladinov, V. D., & Hanna, M. A. (2000). Starch esterification by reactive extrusion. *Industrial Crops and Products*, *11*, 51–57.
- Milošević, M., Krkobabić, A., Radoičić, M., Šaponjić, Z., Radetić, T., & Radetić, M. (2017). Biodegradation of cotton and cotton/polyester fabrics impregnated with Ag/TiO<sub>2</sub> nanoparticles in soil. *Carbohydrate Polymers*, *158*, 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.12.006>
- Mitrus, M., & Moscicki, L. (2014). Extrusion-cooking of starch protective loose-fill foams. *Chemical Engineering Research and Design*, *92*(4), 778–783. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.10.027>
- Moad, G. (2011). Chemical modification of starch by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, *36*(2), 218–237. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.11.002>
- Montagna, L. S., Catto, A. L., Camargo Forte, M. M. de, & Campomanes Santana, R. M. (2016). Biodegradation of PP films modified with organic pro-degradant: Natural ageing and biodegradation in soil in respirometric test. *Polyolefins Journal*, *3*(1), 59–68.
- Morais, J. P. S., Rosa, M. de F., de Souza Filho, M. de sá M., Nascimento, L. D., do Nascimento, D. M., & Cassales, A. R. (2013). Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. *Carbohydrate Polymers*, *91*(1), 229–235. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2012.08.010>
- Mormann, W., & Wagner, T. (1997). Silylation of cellulose and low-molecular-weight carbohydrates with hexamethyldisilazane in liquid ammonia. *Macromolecular Rapid Communications*, *18*(6), 515–522. <https://doi.org/10.1002/marc.1997.030180610>
- Muhamedbegović, B., Šubarić, D., Babić, J., Ačkar, D., Jašić, M., Keran, H., Budimlić, A., & Matas, I. (2012). Modification of potato starch. *Technologica*

*Acta*, 5, 1–6.

Nair, L. S., & Laurencin, C. T. (2007). Biodegradable polymers as biomaterials. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 32(8–9), 762–798.

<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.017>

Nevoralová, M., Koutný, M., Ujčič, A., Horák, P., Kredatusová, J., Šerá, J., Růžek, L., Růžková, M., Krejčíková, S., Šlouf, M., & Kruliš, Z. (2019). Controlled biodegradability of functionalized thermoplastic starch based materials. *Polymer Degradation and Stability*, 170.

<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.108995>

Paquet-Durand, O., Zettel, V., & Hitzmann, B. (2015). Optimal experimental design for parameter estimation of the Peleg model. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 140, 36–42.

<https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2014.10.006>

Park, C. H., Kang, Y. K., & Im, S. S. (2004). Biodegradability of cellulose fabrics. *Journal of Applied Polymer Science*, 94(1), 248–253.

<https://doi.org/10.1002/app.20879>

Peleg, M. (1988). An Empirical Model for the Description Moisture Sorption Curves. *Journal of Food Science*, 53(4), 1216–1217.

Petzold, K., Koschella, A., Klemm, D., Heublein, B., & Jena, D.-. (2003). Silylation of cellulose and starch – selectivity, structure analysis and subsequent reactions. *Cellulose*, 10, 251–269.

Picchio, M. L., Linck, Y. G., Monti, G. A., Gugliotta, L. M., Minari, R. J., & Alvarez Igarzabal, C. I. (2018). Casein films crosslinked by tannic acid for food packaging applications. *Food Hydrocolloids*, 84(June), 424–434.

<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.06.028>

Pickering, K. L., Abdalla, A., Ji, C., McDonald, A. G., & Franich, R. A. (2003). The effect of silane coupling agents on radiata pine fibre for use in thermoplastic matrix composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 34(10), 915–926. <https://doi.org/10.1016/S1359->

- Pornsuksomboon, K., Holló, B. B., Szécsényi, K. M., & Kaewtatip, K. (2016). Properties of baked foams from citric acid modified cassava starch and native cassava starch blends. *Carbohydrate Polymers*, 136, 107–112. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.019>
- Pornsuksomboon, K., Szécsényi, K. M., Holló, B., & Kaewtatip, K. (2014). Preparation of native cassava starch and cross-linked starch blended foams. *Standardization News*, 66(9–10), 818–823. <https://doi.org/10.1002/star.201400031>
- Prachayawarakorn, J., Sangnitdej, P., & Boonpasith, P. (2010). Properties of thermoplastic rice starch composites reinforced by cotton fiber or low-density polyethylene. *Carbohydrate Polymers*, 81(2), 425–433. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.02.041>
- Preechawong, D., Peesan, M., Supaphol, P., & Rujiravanit, R. (2004). Characterization of starch/poly( $\epsilon$ -caprolactone) hybrid foams. *Polymer Testing*, 23(6), 651–657. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2004.01.011>
- Preechawong, D., Peesan, M., Supaphol, P., & Rujiravanit, R. (2005). Preparation and characterization of starch/poly(l-lactic acid) hybrid foams. *Carbohydrate Polymers*, 59(3), 329–337. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.10.003>
- Pushpadass, Heartwin A., Weber, R. W., Dumais, J. J., & Hanna, M. A. (2010). Biodegradation characteristics of starch-polystyrene loose-fill foams in a composting medium. *Bioresource Technology*, 101(19), 7258–7264. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.039>
- Pushpadass, Heartwin Amaladhas, Babu, G. S., Weber, R. W., & Hanna, M. A. (2008). Extrusion of Starch-based Loose-fill Packaging Foams: Effects of Temperature, Moisture and Talc on Physical Properties. *Packaging Technology and Science*, 21(February), 171–183. <https://doi.org/10.1002/pts.809>

- Qi, Q., Wu, Y., Tian, M., Liang, G., Zhang, L., & Ma, J. (2006). Modification of starch for high performance elastomer. *Polymer*, *47*(11), 3896–3903. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.03.095>
- Qiao, D., Li, S., Yu, L., Zhang, B., Simon, G., & Jiang, F. (2018). Effect of alkanol surface grafting on the hydrophobicity of starch-based films. *International Journal of Biological Macromolecules*, *112*, 761–766. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.205>
- Qu, J., & He, L. (2013). Synthesis and properties of silane-fluoroacrylate grafted starch. *Carbohydrate Polymers*, *98*(1), 1156–1164. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.015>
- Rajeshwari, A., Roy, B., Chandrasekaran, N., & Mukherjee, A. (2016). Cytogenetic evaluation of gold nanorods using *Allium cepa* test. *Plant Physiology and Biochemistry*, *109*, 209–219. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.10.003>
- Raquez, J. M., Nabar, Y., Srinivasan, M., Shin, B. Y., Narayan, R., & Dubois, P. (2008). Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. *Carbohydrate Polymers*, *74*(2), 159–169. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.01.027>
- Rhim, J. W., Lee, J. H., & Ng, P. K. W. (2007). Mechanical and barrier properties of biodegradable soy protein isolate-based films coated with polylactic acid. *LWT - Food Science and Technology*, *40*(2), 232–238. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2005.10.002>
- Rizvi, G. M., Park, C. B., & Guo, G. (2008). Strategies for processing wood plastic composites with chemical blowing agents. *Journal of Cellular Plastics*, *44*(2), 125–137. <https://doi.org/10.1177/0021955X07082184>
- Robles, E., Csóka, L., & Labidi, J. (2018). Effect of reaction conditions on the surface modification of cellulose nanofibrils with aminopropyl triethoxysilane. *Coatings*, *8*(4). <https://doi.org/10.3390/coatings8040139>
- Roesser, D. S., McCarthy, S. P., Gross, R. A., & Kaplan, D. L. (1996). Effects of substitution site on acetyl amylose biodegradability by amylase enzymes.

*Macromolecules*, 29(1), 1–9. <https://doi.org/10.1021/ma950470r>

- Ruggero, F., Carretti, E., Gori, R., Lotti, T., & Lubello, C. (2020). Monitoring of degradation of starch-based biopolymer film under different composting conditions, using TGA, FTIR and SEM analysis. *Chemosphere*, 246, 125770. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125770>
- Saartrat, S., Puttanlek, C., Rungsardthong, V., & Uttapap, D. (2005). Paste and gel properties of low-substituted acetylated canna starches. *Carbohydrate Polymers*, 61(2), 211–221. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.05.024>
- Sabeen, M., Mahmood, Q., Ahmad Bhatti, Z., Faridullah, Irshad, M., Bilal, M., Hayat, M. T., Irshad, U., Ali Akbar, T., Arslan, M., & Shahid, N. (2020). Allium cepa assay based comparative study of selected vegetables and the chromosomal aberrations due to heavy metal accumulation. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 27(5), 1368–1374. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2019.12.011>
- Salazar Mercado, S. A., Quintero Caleño, J. D., & Rojas Suárez, J. P. (2020). Cytogenotoxic effect of propanil using the Lens culinaris Med and Allium cepa L test. *Chemosphere*, 249. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126193>
- Salgado, P. R., Schmidt, V. C., Molina Ortiz, S. E., Mauri, A. N., & Laurindo, J. B. (2008). Biodegradable foams based on cassava starch, sunflower proteins and cellulose fibers obtained by a baking process. *Journal of Food Engineering*, 85(3), 435–443. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.08.005>
- Sanhawong, W., Banhalee, P., Boonsang, S., & Kaewpirom, S. (2017). Effect of concentrated natural rubber latex on the properties and degradation behavior of cotton-fiber-reinforced cassava starch biofoam. *Industrial Crops and Products*, 108(June), 756–766. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.07.046>
- Santos, T. M., Souza Filho, M. de S. M., Caceres, C. A., Rosa, M. F., Morais, J. P. S., Pinto, A. M. B., & Azeredo, H. M. C. (2014). Fish gelatin films as

- affected by cellulose whiskers and sonication. *Food Hydrocolloids*, 41, 113–118. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.04.001>
- Schimidt, V. C. R., & Laurindo, J. B. (2009). Water Absorption and Mechanical Properties of Starch Foam Trays Impregnated With Starch Acetate. *Brazilian Journal of Food Technology*, 12(1), 34–42. <https://doi.org/10.4260/BJFT2009260700005>
- Seligra, P. G., Medina Jaramillo, C., Famá, L., & Goyanes, S. (2016). Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch-glycerol with citric acid as crosslinking agent. *Carbohydrate Polymers*, 138, 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.041>
- Shey, J., Imam, S. H., Glenn, G. M., & Orts, W. J. (2006). Properties of baked starch foam with natural rubber latex. *Industrial Crops and Products*, 24(1), 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2005.12.001>
- Shogren, R. L., Lawton, J. W., Doane, W. M., & Tiefenbacher, K. F. (1998). Structure and morphology of baked starch foams. *Polymer*, 39(25), 6649–6655. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)10303-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)10303-2)
- Shogren, R. L. (1996). Preparation , thermal properties , and extrusion of high-amylose starch acetates. *Carbohydrate Polymers*, 29(1), 57–62.
- Shogren, R. L., Lawton, J. W., & Tiefenbacher, K. F. (2002). Baked starch foams: Starch modifications and additives improve process parameters, structure and properties. *Industrial Crops and Products*, 16(1), 69–79. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(02\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(02)00010-9)
- Shogren, R. L., Lawton, J. W., Tiefenbacher, K. F., & Chen, L. (1998). Starch-poly (vinyl alcohol) foamed articles prepared by a baking process. *Journal of Applied Polymer Science*, 68(13), 2129–2140. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980627\)68:13<2129::AID-APP9>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980627)68:13<2129::AID-APP9>3.0.CO;2-E)
- Shogren, Randal L., & Biswas, A. (2006). Preparation of water-soluble and water-swellaable starch acetates using microwave heating. *Carbohydrate*

- Polymers*, 64, 16–21. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.10.018>
- Šimkovic, I. (2013). Unexplored possibilities of all-polysaccharide composites. *Carbohydrate Polymers*, 95(2), 697–715.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.040>
- Simsek, S., Ovando-Martínez, M., Whitney, K., & Bello-Pérez, L. A. (2012). Effect of acetylation, oxidation and annealing on physicochemical properties of bean starch. *Food Chemistry*, 134(4), 1796–1803.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.03.078>
- Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., & Rosa, M. D. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science and Technology*, 19(12), 634–643. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.07.003>
- Sjoqvist, M., Boldizar, a., & Rigdahl, M. (2010). Processing and Water Absorption Behavior of Foamed Potato Starch. *Journal of Cellular Plastics*, 46(6), 497–517. <https://doi.org/10.1177/0021955X10377802>
- Soares, F. C., Yamashita, F., Müller, C. M. O., & Pires, A. T. N. (2013). Thermoplastic starch/poly(lactic acid) sheets coated with cross-linked chitosan. *Polymer Testing*, 32(1), 94–98.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.09.005>
- Soares, F. C., Yamashita, F., Müller, C. M. O., & Pires, A. T. N. (2014). Effect of cooling and coating on thermoplastic starch/poly(lactic acid) blend sheets. *Polymer Testing*, 33, 34–39.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.11.001>
- Sopade, P. A., Xun, P. Y., Halley, P. J., & Hardin, M. (2007). Equivalence of the Peleg, Pilosof and Singh-Kulshrestha models for water absorption in food. *Journal of Food Engineering*, 78(2), 730–734.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.10.007>
- Soykeabkaew, N., Supaphol, P., & Rujiravanit, R. (2004). Preparation and characterization of jute- and flax-reinforced starch-based composite foams. *Carbohydrate Polymers*, 58(1), 53–63.



<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.06.037>

Soykeabkaew, N., Thanomsilp, C., & Suwantong, O. (2015). A review: Starch-based composite foams. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 78, 246–263.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.014>

Staroszczyk, H. (2009). Microwave-assisted silication of potato starch. *Carbohydrate Polymers*, 77(3), 506–515.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.01.025>

Staroszczyk, H., & Janas, P. (2010). Microwave-assisted preparation of potato starch silicated with silicic acid. *Carbohydrate Polymers*, 81(3), 599–606.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.017>

Staroszczyk, H., Tomasik, P., Janas, P., & Poreda, A. (2007). Esterification of starch with sodium selenite and selenate. *Carbohydrate Polymers*, 69(2), 299–304.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.10.009>

Stelte, W., & Sanadi, A. R. (2009). Preparation and characterization of cellulose nanofibers from two commercial hardwood and softwood pulps. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(24), 11211–11219.

<https://doi.org/10.1021/ie9011672>

Stoffel, F., Weschenfelder, E. F., Camassola, M., Piemolini-Barreto, L. T., & Zeni, M. (2019). Influence of Plasticizers in Enzymatic Degradation and Water Resistance of Starch Foam Trays Obtained by Thermal Expansion. *Journal of Polymers and the Environment*, 0(0), 0.

<https://doi.org/10.1007/s10924-019-01387-1>

Tay, S. H., Pang, S. C., & Chin, S. F. (2012). Facile synthesis of starch-maleate monoesters from native sago starch. *Carbohydrate Polymers*, 88(4), 1195–1200.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.01.079>

Teodoro, A. P., Mali, S., Romero, N., & De Carvalho, G. M. (2015). Cassava starch films containing acetylated starch nanoparticles as reinforcement: Physical and mechanical characterization. *Carbohydrate Polymers*, 126, 9–

16. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.021>
- Tester, R. F., Karkalas, J., & Qi, X. (2004). Starch - Composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*, 39(2), 151–165.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcs.2003.12.001>
- Theivasanthi, T., Anne Christma, F. L., Toyin, A. J., Gopinath, S. C. B., & Ravichandran, R. (2018). Synthesis and characterization of cotton fiber-based nanocellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, 109, 832–836. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2008.11.001>
- Trela, V. D., Ramallo, A. L., & Albani, O. A. (2020). Synthesis and characterization of acetylated cassava starch with different degrees of substitution. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 63, 1–13.  
<https://doi.org/10.1590/1678-4324-2020180292>
- Uslu, M. K., & Polat, S. (2012). Effects of glyoxal cross-linking on baked starch foam. *Carbohydrate Polymers*, 87(3), 1994–1999.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.10.008>
- Vercelheze, A. E. S., Fakhouri, F. M., Dall, L. H., Urbano, A., Youssef, E. Y., & Yamashita, F. (2012). Properties of baked foams based on cassava starch , sugarcane bagasse fibers and montmorillonite. *Carbohydrate Polymers*, 87(2), 1302–1310. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.09.016>
- Vercelheze, A. E. S., Oliveira, A. L. M., Rezende, M. I., Müller, C. M. O., Yamashita, F., & Mali, S. (2013). Physical Properties , Photo- and Bio-degradation of Baked Foams Based on Cassava Starch , Sugarcane Bagasse Fibers and Montmorillonite. *Journal of Polymers and the Environment*, 21(1), 266–274. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0455-0>
- Verma, S., & Srivastava, A. (2018). Morphotoxicity and cytogenotoxicity of pendimethalin in the test plant *Allium cepa* L. - A biomarker based study. *Chemosphere*, 206, 248–254.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.177>
- Viswanathan, A. (1999). Effect of degree of substitution of octenyl succinate

- starch on enzymatic degradation. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 7(4), 185–190. <https://doi.org/10.1023/A:1022878631495>
- Volkert, B., Lehmann, A., Greco, T., & Nejad, M. H. (2010). A comparison of different synthesis routes for starch acetates and the resulting mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, 79(3), 571–577. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.09.005>
- Wang, W., Guan, L., Seib, P. A., & Shi, Y. (2018). Settling volume and morphology changes in cross-linked and unmodified starches from wheat , waxy wheat , and waxy maize in relation to their pasting properties. *Carbohydrate Polymers*, 196(April), 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.05.009>
- Wegner, T. H., & Jones, P. E. (2006). Advancing cellulose-based nanotechnology. *Cellulose*, 13(2), 115–118. <https://doi.org/10.1007/s10570-006-9056-1>
- Wei, B., Sun, B., Zhang, B., Long, J., Chen, L., & Tian, Y. (2016). Synthesis, characterization and hydrophobicity of silylated starch nanocrystal. *Carbohydrate Polymers*, 136, 1203–1208. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.025>
- Willett, J. L., & Shogren, R. L. (2002). Processing and properties of extruded starch/polymer foams. *Polymer*, 43(22), 5935–5947. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00497-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00497-4)
- Wokadala, O. C., Emmambux, N. M., & Ray, S. S. (2014). Inducing PLA/starch compatibility through butyl-etherification of waxy and high amylose starch. *Carbohydrate Polymers*, 112, 216–224. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.095>
- Wu, Y. P., Qi, Q., Liang, G. H., & Zhang, L. Q. (2006). A strategy to prepare high performance starch/rubber composites: In situ modification during latex compounding process. *Carbohydrate Polymers*, 65(1), 109–113. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.12.031>

- Xie, F., Yu, L., Liu, H., & Chen, L. (2006). Starch modification using reactive extrusion. *Starch/Staerke*, 58(3–4), 131–139.  
<https://doi.org/10.1002/star.200500407>
- Xie, K., Yu, Y., & Shi, Y. (2009). Synthesis and characterization of cellulose/silica hybrid materials with chemical crosslinking. *Carbohydrate Polymers*, 78(4), 799–805. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.06.019>
- Xie, Q., Li, F., Li, J., Wang, L., Li, Y., Zhang, C., Xu, J., & Chen, S. (2018). A new biodegradable sisal fiber–starch packing composite with nest structure. *Carbohydrate Polymers*, 189(August 2017), 56–64.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.063>
- Xie, Y., Hill, C. A. S., Xiao, Z., Militz, H., & Mai, C. (2010). Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(7), 806–819.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.03.005>
- Xiong, Z., Ma, S., Fan, L., Tang, Z., Zhang, R., Na, H., & Zhu, J. (2014). Surface hydrophobic modification of starch with bio-based epoxy resins to fabricate high-performance polylactide composite materials. *Composites Science and Technology*, 94, 16–22.  
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.01.007>
- Xu, Y., & Hanna, M. A. (2005). Physical , Mechanical , and Morphological Characteristics of Extruded Starch Acetate Foams. *Journal of Polymers and the Environment*, 13(3). <https://doi.org/10.1007/s10924-005-4757-3>
- Xu, Y. X., Dzenis, Y., & Hanna, M. A. (2005). Water solubility, thermal characteristics and biodegradability of extruded starch acetate foams. *Industrial Crops and Products*, 21(3), 361–368.  
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.05.004>
- Yadav, A., Raj, A., Purchase, D., Ferreira, L. F. R., Saratale, G. D., & Bharagava, R. N. (2019). Phytotoxicity, cytotoxicity and genotoxicity evaluation of organic and inorganic pollutants rich tannery wastewater from a Common Effluent Treatment Plant (CETP) in Unnao district, India using

Vigna radiata and Allium cepa. *Chemosphere*, 224, 324–332.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.124>

Yates, M. R., & Barlow, C. Y. (2013). Life cycle assessments of biodegradable, commercial biopolymers - A critical review. *Resources, Conservation and Recycling*, 78, 54–66. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.06.010>  
Review

Yu, H. Y., Chen, R., Chen, G. Y., Liu, L., Yang, X. G., & Yao, J. M. (2015). Silylation of cellulose nanocrystals and their reinforcement of commercial silicone rubber. *Journal of Nanoparticle Research*, 17(9), 1–13. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3165-4>

Yu, L., Dean, K., & Li, L. (2006). Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 31(6), 576–602. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.03.002>

Yun, Y. H., Wee, Y. J., Byun, H. S., & Yoon, S. Do. (2008). Biodegradability of chemically modified starch (RS4)/PVA blend films: Part 2. *Journal of Polymers and the Environment*, 16(1), 12–18. <https://doi.org/10.1007/s10924-008-0084-9>

Zhang, C., Zhu, B., Li, D., & Lee, L. J. (2012). Extruded polystyrene foams with bimodal cell morphology. *Polymer*, 53(12), 2435–2442. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.04.006>

Zhang, Z., Sèbe, G., Rentsch, D., Zimmermann, T., & Tingaut, P. (2014). Ultralightweight and flexible silylated nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water. *Chemistry of Materials*, 26(8), 2659–2668. <https://doi.org/10.1021/cm5004164>

Zhang, Z., Tingaut, P., Rentsch, D., Zimmermann, T., & Sèbe, G. (2015). Controlled Silylation of Nanofibrillated Cellulose in Water: Reinforcement of a Model Polydimethylsiloxane Network. *ChemSusChem*, 8(16), 2681–2690. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500525>

Zhou, J., Ma, Y., Ren, L., Tong, J., Liu, Z., & Xie, L. (2009). Preparation and

- characterization of surface crosslinked TPS/PVA blend films. *Carbohydrate Polymers*, 76(4), 632–638. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.11.028>
- Zollfrank, C. (2001). Silylation of solid beech wood. *Wood Science and Technology*, 35(1–2), 183–189. <https://doi.org/10.1007/s002260000071>
- Zuo, Y., Gu, J., Yang, L., Qiao, Z., Tan, H., & Zhang, Y. (2013). Synthesis and characterization of maleic anhydride esterified corn starch by the dry method. *International Journal of Biological Macromolecules*, 62, 241–247. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.08.032>
- Zuo, Y., Gu, J., Yang, L., Qiao, Z., Tan, H., & Zhang, Y. (2014). Preparation and characterization of dry method esterified starch/polylactic acid composite materials. *International Journal of Biological Macromolecules*, 64, 174–180. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.11.026>
- Zuo, Y., Gu, J., Yang, L., Qiao, Z., & Zhang, Y. (2016). Study on the preparation of maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 29(3), 397–409. <https://doi.org/10.1177/0892705713518809>
- Zuo, Y., Wu, Y., Gu, J., & Zhang, Y. (2017). The UV aging properties of maleic anhydride esterified starch/polylactic acid composites. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 32(4), 971–977. <https://doi.org/10.1007/s11595-017-1698-3>

