

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE
MATERIAIS

CARLOS EDUARDO AIUB FERREIRA

**ESTUDO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA EM AMIDOS
TERMOPLÁSTICOS**

SÃO PAULO
2022

CARLOS EDUARDO AIUB FERREIRA

**ESTUDO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA EM AMIDOS
TERMOPLÁSTICOS**

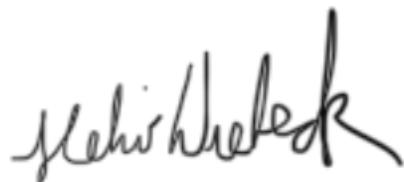
Trabalho de Formatura apresentado ao
Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
graduação em Engenharia de
Materiais

Orientador: Prof. Dr. Hélio Wiebeck
Co-orientador: Me. Manoel Lisboa da
Silva Neto

SÃO PAULO
2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Versão final revisada pelo orientador



Aprovado

Hélio Wiebeck

Catalogação-na-publicação

Ferreira, Carlos Eduardo Aiub

Estudo de Absorção de Água em Amidos Termoplásticos / C. E. A. Ferreira
– São Paulo, 2022.
63 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

1. Amido Termoplástico. 2. Polímero hidrofílico. 3. Absorção de água. 4. Revestimento hidrofóbico. 5. Biodegradabilidade. I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, dedico esse trabalho à minha família, em especial minha mãe e meu pai, Suzi e Orlando, que sempre investiram em minha educação e me apoiaram durante toda minha vida na minha trajetória acadêmica. Fico grato pela ajuda que tive ao longo desses anos de graduação, em especial da minha mãe, que oferecia suporte às minhas diversas dificuldades que passei durante algumas fases da minha vida. Essa formação é fruto da grande dedicação que recebi, devido a crença de que a educação é a principal ferramenta de evolução pessoal e profissional.

Agradeço, também, às pessoas próximas a mim: minha namorada Gabriela, meu primo Lucas e meus amigos formados no Ensino Médio, pela compreensão dos meus momentos de indisponibilidade devido às minhas responsabilidades acadêmicas e profissionais e pelo apoio quando necessitei.

À cada pessoa da Escola Politécnica que pude compartilhar momentos felizes e desafiadores, em especial os amigos que pude formar durante esses anos, que carregarei diversas experiências para a vida, além dos professores do Departamento de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, que contribuíram à minha formação como engenheiro e meu amadurecimento pessoal.

Por fim, dedico esse trabalho aos meus orientadores Prof. Dr. Hélio Wiebeck e ao Me. Manoel Lisboa que depositaram confiança em mim para condução desse trabalho e sem os quais não seria possível a elaboração do mesmo, além de sempre oferecerem suporte para que eu pudesse finalizar o Trabalho de Conclusão de Curso.

RESUMO

Nas últimas décadas, o consumo de polímeros aumentou mundialmente e, consequentemente, o descarte desse tipo de material. Tendo em vista isso, a utilização de polímeros biodegradáveis se apresenta como uma alternativa para atenuar o impacto ambiental, quando o mesmo não pode ser reciclado. Nesse contexto, o amido termoplástico (TPS) é um polímero biodegradável obtido de matéria prima natural. Esse material é altamente hidrofílico e esse atual trabalho tem o intuito de analisar como a composição e modo de processamento do polímero influenciam a absorção de água. Diferentes amostras de TPS em placas prensadas e em espuma, produzidas a partir de amidos de milho distintos, com a utilização de diferentes plastificantes, argilas e variação na força de prensagem, foram testadas a partir do gotejamento de água na superfície e medidas a sua variação de massa. Além disso, foi estudado a capacidade e aplicabilidade da cera de parafina, cera de abelha, cera de carnaúba, cera de revestimento e silicone de cobrirem a superfície do amido termoplástico de modo a impermeabilizar e inibir a infiltração de água nas amostras. Além da análise de absorção de água superficial, as espumas de TPS revestidas foram submersas em água, de modo a se determinar o tempo máximo suportado até ocorrer o amolecimento total da estrutura.

Palavras-chave:

Amido termoplástico, TPS, hidrofóbico, revestimento, absorção de água, biodegradabilidade, sustentabilidade, parafina, cera de abelha, cera de carnaúba, silicone

ABSTRACT

In the last decades, polymer consumption has increased worldwide and, consequently, the disposal of this type of material. With that in mind, the utilization of biodegradable polymers is presented as an alternative to mitigate the environmental impact, when it isn't possible to recycle it. In this context, thermoplastic starch (TPS) is a biodegradable polymer obtained from natural raw material. This material is highly hydrophilic and this current work has the intention of analyzing how the composition and processing method affects water absorption. Different TPS samples, in pressed plate and foam form, produced from distinct cornstarchs, with the use of different plasticizers, clays and prensing forces, were tested with the insertion of water into the polymer's surface and measured its mass variation. Furthermore, the capacity and applicability of paraffin wax, beeswax, carnauba wax, coating wax and silicone to cover the thermoplastic starch's surface was studied, in order to waterproof it and inhibit water infiltration. In addition to the surface water absorption analysis, the coated TPS foams were submerged in water, in order to determine the maximum time supported until the total softening of the structure occurs.

Palavras-chave:

Thermoplastic starch, TPS, hydrophobic, coating, water absorption, biodegradability, sustainability, paraffin wax, carnaba wax, silicone

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Consumo de produtos plásticos no Brasil, 1970 – 2014, Kg/hab	11
Figura 2: Representação das moléculas de Amilose e Amilopectina	15
Figura 3: Atuação da amilase na hidrólise do amido.....	16
Figura 4: Curva típica de torque em função do tempo de mistura, em um misturador de câmara interna.....	17
Figura 5: Estruturas do amido durante o processamento térmico	18
Figura 6: Estrutura química do Glicerol	20
Figura 7: Estrutura do monômero do Álcool Polivinílico	21
Figura 8: Estrutura molecular da sacarose.....	21
Figura 9: Estrutura molecular do sorbitol.....	22
Figura 10: Elongação dos filmes de amido plastificados com diferentes concentrações de glicerol (a) e sorbitol (b), dada diferentes atividades de água: (♦) 0,11; (■) 0,33; (▲) 0,58; (x) 0,75 e (o) 0,90	23
Figura 11: Propriedades mecânicas do TPS em função da umidade relativa ..	25
Figura 12: Influência da concentração de TPS na morfologia das blendas PE/TPS. Em frações mássicas, têm-se: (a) 30% TPS, (b) 41% TPS e (c) 49% TPS	27
Figura 13: Micrografias de MEV da seção transversal da superfície do TPS. (a) Sem revestimento, (b) 2% m/v PLA, (c) 4% m/v PLA e (d) 6% m/v PLA.....	29
Figura 14: Estrutura do silicone	30
Figura 15: Estrutura da cera de parafina	30
Figura 16: Equilíbrio de absorção de água do TPS e amostras de TPS com cera de abelha e parafina.....	31
Figura 17: Amostra de TPS em cilindros espiralados.....	33
Figura 18: Prensagem do Amido Termoplástico	34
Figura 19: Conjunto de amostras 1	35
Figura 20: Amostras de TPS com teor de argila variável. (Da esquerda para direita: A _{2%} , A _{5%} , A _{10%}).....	36
Figura 21: Amostras de TPS com argilas diferentes	37
Figura 22: Amostras de TPS em espuma. (Esp ₁₈₀ a esquerda; Esp ₂₂₀ a direita)	39
Figura 23: Parafina como revestimento nas amostras de TPS	44

Figura 24: Cera de Abelha como revestimento nas amostras de TPS	44
Figura 25: Cera de carnaúba como revestimento nas amostras de TPS	45
Figura 26: Cera de revestimento nas amostras de TPS.....	45
Figura 27: Silicone como revestimento nas amostras de TPS	46
Figura 28: Análise visual do ângulo de contato da água na superfície do TPS	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades dos principais amidos comerciais.....	14
Tabela 2: Amostras com diferentes amidos e plastificantes.....	35
Tabela 3:Amostras com diferentes teores de nano-argila	36
Tabela 4: Amostras de TPS com diferentes argilas em sua composição.....	37
Tabela 5: Amostras com diferentes forças de prensagem	37
Tabela 6: Amostras de TPS com diferentes revestimentos aplicados.....	38
Tabela 7: Amostras de TPS com diferentes revestimentos aplicados.....	39
Tabela 8: Massa das amostras e dos revestimentos aplicados	46
Tabela 9: Tempo para amolecimento das amostras de TPS submergidas em água destilada	47

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Absorção de água com TPS de amidos e plastificantes diferentes .	41
Gráfico 2: Absorção de água em TPS com variação de argila utilizada	42
Gráfico 3: Absorção de água em TPS por variação da força de prensagem ...	42
Gráfico 4: Absorção de água em placas de TPS com revestimento	43
Gráfico 5: Absorção de água em espumas de TPS	43

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	11
1.1.	Setor polimérico no Brasil e seus impactos ambientais.....	11
1.2.	Amido Termoplástico (TPS)	13
1.2.1	Plastificante.....	18
1.2.2	Comportamento hidrofílico do Amido Termoplástico.....	23
2.	OBJETIVO.....	32
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1.	Materiais.....	32
3.2.	Absorção de água	39
3.3.	Aplicação de revestimento	40
3.4.	Tempo de diluição em água	40
4.	RESULTADOS	41
4.1.	Absorção de água	41
4.2.	Aplicação de revestimento	43
4.3.	Tempo de diluição em água	47
5.	DISCUSSÃO.....	48
5.1.	Influência do TPS na absorção de água.....	48
5.2.	Influência dos Revestimentos.....	50
6.	CONCLUSÃO	56
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

1. INTRODUÇÃO

1.1. Setor polimérico no Brasil e seus impactos ambientais

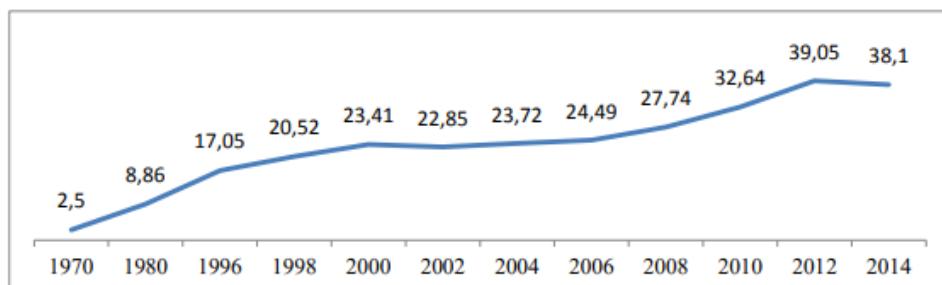
O advento e desenvolvimento da indústria polimérica nas últimas décadas trouxe consigo uma revolução na fabricação de diversos produtos relevantes ao cotidiano dos seres humanos. O uso desse tipo de material como substituto à metais e cerâmicas em diversas aplicações possibilitou diferentes vantagens. Logo, têm sido cada vez mais benéfico a busca por novas tecnologias e novos materiais poliméricos, tendo em vista às características das quais as peças produzidas serão expostas.

Dentre as vantagens que o uso de polímeros em diferentes aplicações garante, pode-se destacar (ALEX, 2006):

- Maior leveza, devido ao baixo peso específico.
- Possibilidade de confecção de diferentes formatos mais complexos.
- Capacidade de junção de diferentes peças.
- Boa resistência química e a corrosão.
- Facilidade na produção de polímeros de diversas cores ou com impressão superficial, muito úteis a embalagens.
- O barateamento do custo de produção.

No cenário nacional, observa-se um amadurecimento do setor industrial polimérico nas últimas décadas, o que implica em uma maior relevância econômica e uma elevação da produção de polímeros. Como consequência, observou-se um aumento significativo do consumo de produtos plásticos per capita entre os anos de 1970 e 2014, assim como ilustra a Figura 1.

Figura 1: Consumo de produtos plásticos no Brasil, 1970 – 2014, Kg/hab



Fonte: (SCHLICKMANN, 2014)

Este aumento do consumo de plásticos nos últimos anos gera consequências ambientais relevantes. Em estudo feito pelo Fundo Mundial para a Natureza (WWF, sigla em inglês) estimou-se que, em 2019, o Brasil produziu 11,3 milhões de toneladas de lixo plástico, sendo o 4º maior no mundo, atrás apenas de Estados Unidos, China e Índia.

Dentre esse total de lixo produzido, 7,7 milhões de toneladas são destinadas a aterros sanitários, 2,4 milhões são descartadas de forma irregular e apenas 145.043 toneladas são recicladas, ou seja, 1,2% do total brasileiro (TATIANA COELHO, 2019).

A problemática se agrava, uma vez que, de maneira geral, os polímeros duram centenas de anos na natureza, portanto é altamente relevante buscar soluções para atenuar as consequências negativas do descarte desses produtos. Dentre elas, destaca-se o desenvolvimento sustentável, que tem por objetivo garantir o desenvolvimento tecnológico e econômico, aliado a medidas sociais e ambientais. (ABNT, 2014)

Tendo em vista os polímeros, a maneira sustentável mais adequada de sua utilização é através do processo de reciclagem, podendo estender o ciclo de vida do material e assim reaproveitar seu valor econômico e energético. No entanto, em muitos casos, esse método não está disponível e/ou não é viável, devido às limitações tecnológicas e localização. Dessa forma, a utilização de polímeros biodegradáveis torna-se a melhor alternativa de contenção de impactos ambientais.

O uso de polímeros biodegradáveis vem sendo tema de estudos e de diversas substituições em aplicações de engenharia. Este tipo de material recebe esse nome por apresentam alta degradação por atividade biológica (principalmente enzimática) de microrganismos vivos encontrados no solo, como bactérias e fungos, que quebram os compostos orgânicos e os utilizam como fonte de energia. (ARAÚJO et al., 2021; CALIL, 2001; OLIVEIRA, 2016)

Apesar da melhoria contínua de propriedades que os polímeros biodegradáveis desenvolvidos vêm apresentando nos últimos anos, através de diversos avanços tecnológicos, ainda é notável a inferioridade entre propriedades térmicas e mecânicas dos polímeros convencionais e os

biodegradáveis para algumas utilizações. Além disso, outro aspecto que dificulta a implementação dos polímeros biodegradáveis é o custo, que em muitos casos não é competitivo. (BRITO et al., 2011; G. J. M. FECHINE, 2010)

Um dos métodos de avaliar a capacidade de biodegradabilidade de um determinado polímero é através do controle do crescimento de microrganismos responsáveis pela degradação, o consumo do polímero, as alterações nas características do material e o quanto de CO₂ é produzido no processo. (BRITO et al., 2011).

Estes tipos de polímeros podem ser englobados em duas categorias, de acordo com a matéria prima que os constituem. O primeiro grupo são os polímeros químicos sintéticos, obtidos de estruturas monômeras de origem petroquímica, como o álcool polivinílico (PVA) ou de matérias-primas renováveis, como o Poliácido láctico (PLA). A outra classe de polímero biodegradável são os polímeros naturais, obtidos por processos metabólicos existentes na natureza, a exemplo de diferentes polissacarídeos e proteínas (TEIXEIRA, 2007).

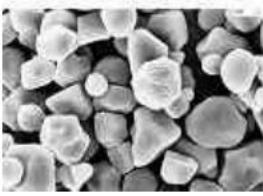
1.2. Amido Termoplástico (TPS)

Dentre os polímeros biodegradáveis que se enquadram na categoria de polímeros naturais, pode-se destacar o Amido Termoplástico (TPS), que é um material que pode ser obtido através da mistura de amido, derivado de diferentes alimentos, com algum plastificante, como água e glicerol (AVÉROUS, 2004).

O Amido termoplástico têm sido objeto de estudos devido a seu potencial como substituto de alguns polímeros tradicionais, como o poliestireno expandido (EPS), principalmente em embalagens de uso único de alimentos. Além disso, o TPS, por ser derivado do amido, é uma fonte de matéria prima renovável e amplamente disponível e de alto potencial econômico no Brasil, aliado ao fato que o amido é facilmente processado, através do processo de extrusão (BÉNÉZET et al., 2012; CINELLI et al., 2006).

O amido natural é uma das fontes mais abundantes de carboidratos na natureza, além da celulose. Como ele é armazenado nas plantas na forma de grânulos, haverá uma variação de formato, dimensão dos grãos e composição, de acordo com a origem orgânica, como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades dos principais amidos comerciais.

Fonte	Forma do granulo	Diametro (μm)	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho		5-26	28	72
Arroz		3-8	30	70
Mandioca		5-30	14-18	86-82
Batata		15-100	18-20	82-80

Fonte: (CORRADINI et al., 2007; GUINESI et al., 2006)

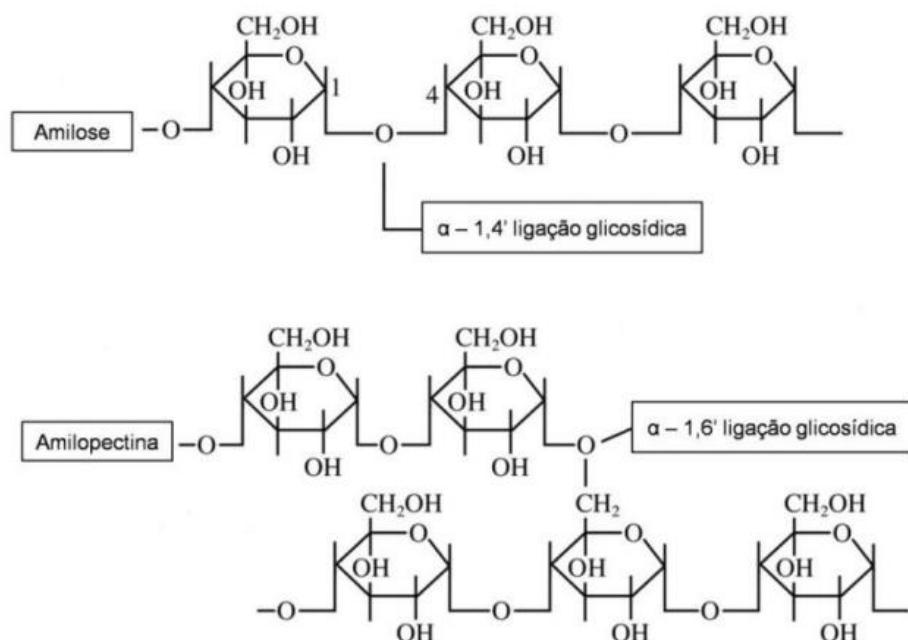
Nota-se, que os amidos de diferentes origens botânicas apresentam o mesmo padrão de constituição: a maior fração mássica composta por Amilopectina (acima de 70%), de 14% a 30% de Amilose e quantidades baixíssimas (<1%) de outras substâncias na superfície no grânulo, como proteínas, lipídeos ou alguns elementos. Essas duas moléculas possuem diferentes estruturas e propriedades.

A amilose é uma molécula altamente linear e possui uma massa molar da ordem de 10^5 a 10^6 g/mol e apresenta ligação α -1,4, e seu grau de polimerização médio é de 320 a 4920. Já a amilopectina é uma molécula muito maior e possui uma massa molar da ordem de 10^6 a 10^9 e grau de polimerização médio que varia entre 8000 e 13000. Além disso, a amilopectina apresenta uma cadeia ramificada com ligações α -1,6 e estrutura tridimensional em dupla hélice (GERRARD, 2003; TESTER; KARKALAS, 2001).

Observa-se, também, que os amidos apresentam um grau de cristalinidade de 20% a 45%, e isto se deve, principalmente, às regiões lineares da amilopectina. Já a parte amorfa se encontra na amilose e nos locais de conexão com a amilopectina (CHANDRA; RUSTGI, 1998).

Na figura 2, pode-se identificar ambas as estruturas das moléculas que compõe o amido:

Figura 2: Representação das moléculas de Amilose e Amilopectina

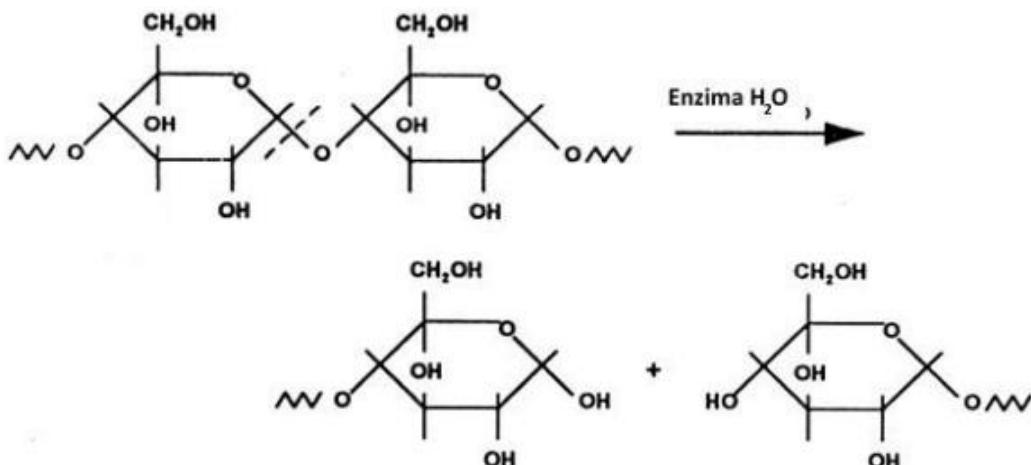


Fonte: (PIROSKI, 2019; SJÖÖ; NILSSON, 2017)

Nota-se, que nas duas moléculas, há a presença de grupos hidroxilas (OH), o que têm como consequência um comportamento de alta capacidade de absorção de água do amido. Vale destacar que o amido é insolúvel em água fria, devido a presença de ligações de hidrogênio na cadeia polimérica, do qual dificulta a separação e dissolução (CORRADINI et al., 2007).

O mecanismo de degradação do amido é dado pela quebra dessas duas moléculas, principalmente pela ação enzimática da amilase, que atua na ligação glicosídica α-1,4 das cadeias de amilose e amilopectina. A Figura 3 representa um esquema de como é feita a quebra da amilase, em meio aquoso que contém a enzima. No processo também há a liberação de CO₂ (OLIVEIRA, 2016).

Figura 3: Atuação da amilase na hidrólise do amido



Fonte: (CHANDRA; RUSTGI, 1998)

Apesar de sua insolubilidade em água fria, com a aplicação de calor em meio aquoso, observa-se a gelatinização do amido: começa a ocorrer a dissociação da amilose inicialmente, que se dissocia e se espalha para fora da estrutura granular do amido, enquanto a água se incorpora a estrutura do grânulo. Este processo, que ocorre entre 60°C a 75°C (dependendo da origem do amido) tem como consequência o aumento rápido da viscosidade da mistura, além da desestruturação dos grânulos do amido e da sua forma cristalina. (GERRARD, 2003; PENG; ZHONGDONG; KENNEDY, 2007).

A formação do amido termoplástico se dá com temperaturas ainda maiores (acima de 90°C até 180°C) com a aplicação de força de torque com uma mistura contendo um plastificante, a exemplo de água e/ou glicerol. Neste estado o amido se funde e o formato de grânulo do amido é totalmente desestruturado, de modo a apresentar uma estrutura difusa de amilose e amilopectina (AVÉROUS, 2004).

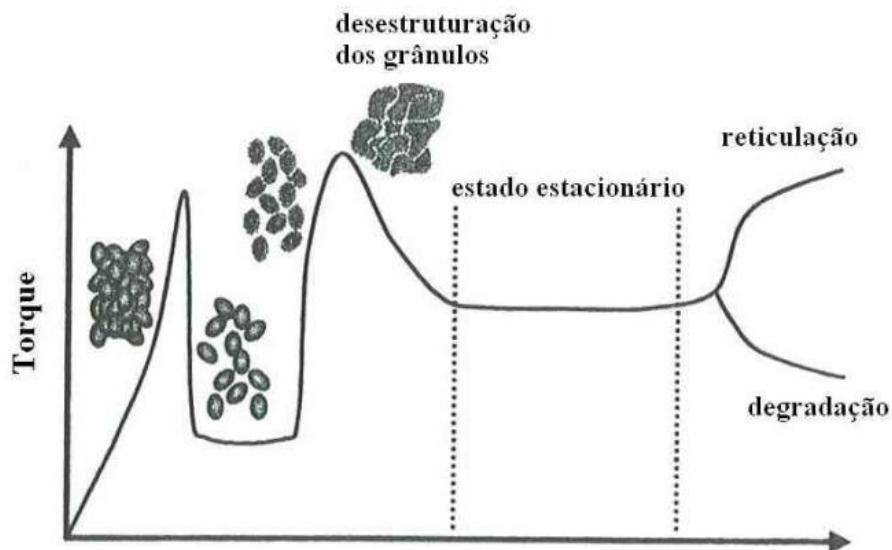
Observa-se, na Figura 4, como é dado a curva de torque exercido sobre uma mistura polimérica em um misturador de câmara interna sob aquecimento e pode-se estabelecer um paralelo com o processo de formação do TPS.

Inicialmente, há um aumento brusco do torque devido a introdução do material, que serve como resistência aos rotores. A partir desse pico inicial, há uma redução do torque por um tempo curto, da qual está ocorrendo o processo

de gelatinização do Amido e logo em sequência há outra elevação do torque, devido ao processo de amolecimento (fusão) do polímero.

Desse fenômeno em diante, ocorre uma redução e estabilização do torque, atingindo um estado estacionário, da qual a mistura fundida está mais homogênea. Por fim, podem ocorrer dois possíveis cenários: a degradação da cadeia polimérica, que irá diminuir a viscosidade da mistura e por consequência diminuir a resistência ao torque; ou a reticulação, processo do qual as cadeias poliméricas se interligam e assim endurecerá a mistura, gerando maior resistência ao torque (BOUSMINA; AIT-KADI; FAISANT, 1999).

Figura 4: Curva típica de torque em função do tempo de mistura, em um misturador de câmara interna



Fonte: (BOUSMINA; AIT-KADI; FAISANT, 1999)

A Figura 5 traz uma representação esquemática da estrutura da macromolécula do Amido Termoplástico durante essas transformações. Observa-se em (a) a estrutura inicial do amido, que quando exposta à temperatura e água ocorre o processo de gelatinização e há uma perda da forma cristalina de como a molécula se arranja. Além disso, há a ocorrência da formação de estruturas denominadas “bola de gel” causada pela incorporação de água na estrutura interna da Amilopectina (OLIVEIRA, 2016).

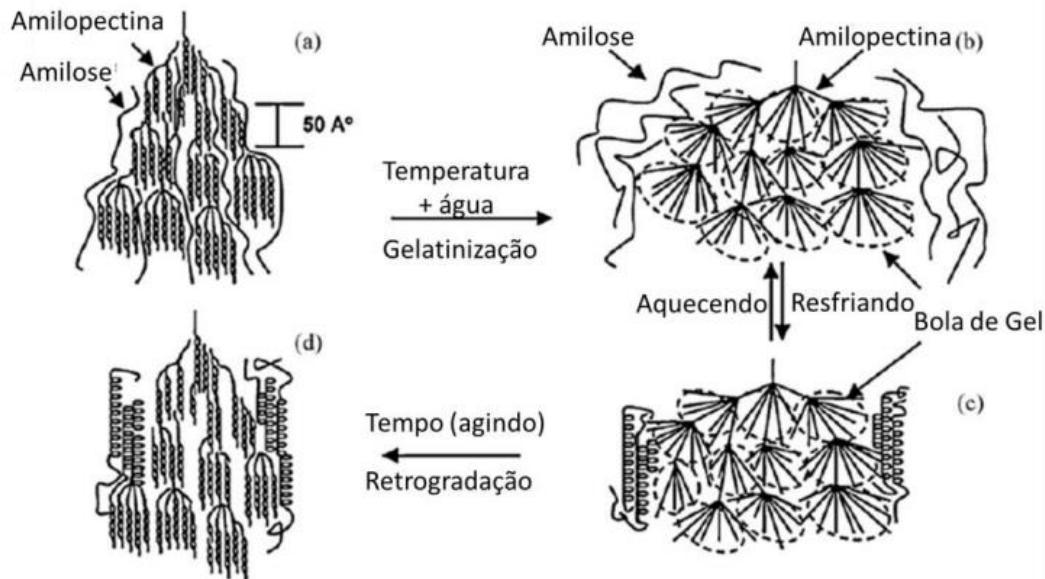
Em caso de resfriamento do amido, nota-se que ainda se mantém uma estrutura similar, com a presença de água incorporada na molécula, como pode

ser visto em (c). No entanto, o resfriamento tem como consequência a compactação das cadeias poliméricas de Amilopectina e principalmente de Amilose, que previamente estavam espalhadas na parte mais externa da macromolécula.

A estrutura (d) representa a estrutura do amido caso ocorrido a Retrogradação, fenômeno comum de quando o amido gelatinizado é armazenado e mantido a temperatura ambiente por uma quantidade maior de tempo. Durante esse processo, as moléculas de amido se enfraquecem energeticamente e as ligações de hidrogênio contidas se tornam mais fortes.

Com isso, têm-se como consequência a formação de estruturas de simples e duplas hélices, além do surgimento de zonas cristalinas, devido a junção entre as moléculas. Com o aumento da cristalinidade do amido, há um endurecimento do material, além da alteração no índice de refração à luz e assim o material torna-se mais opaco ou turvo como resultado (LELIEVRE, 1974).

Figura 5: Estruturas do amido durante o processamento térmico



Fonte: (LELIEVRE, 1974)

1.2.1 Plastificante

Como o amido tem a temperatura de degradação abaixo do ponto de fusão, o plastificante tem como intuito principal reduzir a temperatura de fusão (T_m) do material, permitindo assim que o processo ocorra. Além disso, o

plastificante garante maior flexibilidade ao polímero, ao passo que as moléculas dessa substância (seja água, glicerol ou outro) adentram as macromoléculas do substrato polimérico, de modo a gerar uma maior mobilidade dessas moléculas, por meio da interação física entre ambas as estruturas. Esta interação pode gerar na formação de cristalitos do amido plastificado, que podem auxiliar na reticulação do polímero formado, elevando o módulo de elasticidade e reduzindo o alongamento na ruptura, ou seja, tornando o material mais rígido (PIROSKI, 2019).

Portanto, é importante observar que, dependendo de como é conduzido o processamento térmico do amido irá influenciar diretamente em diversas propriedades mecânicas do polímero obtido, ao passo que tanto o plastificante utilizado como o teor dele, além do ambiente de condução do processo, irão afetar as características do Amido Termoplástico. (CORRADINI et al., 2007).

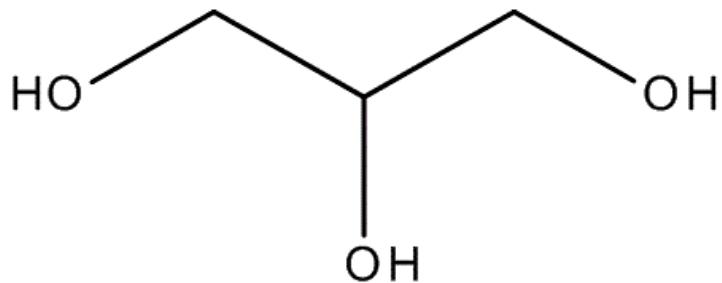
De modo geral, os principais plastificantes utilizados para formação do Amido Termoplástico a partir do amido são água e glicerol. Neste trabalho também será estudado o álcool polivinílico (PVOH), sacarose, sorbitol como plastificantes.

A água é a principal substância usada como plastificante para o amido, mas geralmente é acompanhada de outras, em prol da obtenção de melhores propriedades físicas e mecânicas, além de atenuar a retrogradação.

O mecanismo de atuação da água se dá pela incorporação nas moléculas do amido, e tem como consequência o aumento da viscosidade durante o processamento térmico do material, que em seguida, a partir do cisalhamento constante, irá desestruturar os grânulos do material, abaixando a viscosidade (PIROSKI, 2019).

Já o glicerol (também denominado como propano-1,2,3-triol ou glicerina) é um álcool que contém 3 hidroxilas em sua molécula, como pode ser visto na Figura 6.

Figura 6: Estrutura química do Glicerol



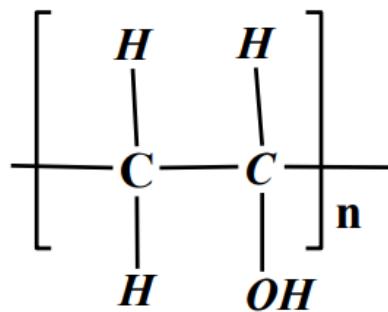
Fonte: (MERCK MILLIPORE, 2022)

Estudos anteriores em TPS derivados de amidos de mandioca mostraram que o aumento do teor de glicerol até 40% m/m no processo de polimerização do amido teve como consequência um aumento do alongamento relativo antes da ruptura (ϵ) e uma diminuição da rigidez, ou seja, o polímero resultante tinha menor resistência a tração, no entanto apresentava menor fragilidade. Isto ocorre, pois o plastificante, no caso o glicerol, em baixas concentrações, apenas interage com as macromoléculas poliméricas, mas não consegue aumentar a mobilidade molecular. (KACZMAREK et al., 2005; TEIXEIRA, 2007).

O álcool polivinílico (PVOH) é um polímero sintético biodegradável, altamente solúvel em água e uma substância capaz de modificar a viscosidade de uma mistura sólida. O álcool polivinílico é disponibilizado comercialmente em diferentes especificações de peso molecular, viscosidade e parcialmente ou totalmente hidrolisado (POCHTECA, 2021).

O PVOH apresenta uma estrutura granular, que quando misturado com água atua como plastificante, formando uma estrutura colóide. Este polímero é composto por monômeros que contém um grupo hidroxila, assim como mostra a Figura 7.

Figura 7: Estrutura do monômero do Álcool Polivinílico

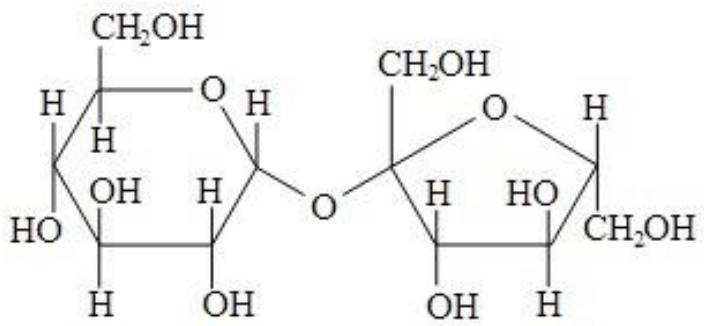


Fonte: (SALMAN; BAKR, 2018)

Não há registros de estudos feitos prévios com o PVOH como plastificante para a formação do Amido Termoplástico.

A sacarose, também conhecida como açúcar de mesa, é um dissacarídeo composto por uma molécula de glicose e uma de frutose, como pode ser observado na Figura 8. A sacarose é de origem vegetal, produzida através do processo de fotossíntese, e é encontrado em diversas plantas. No Brasil, esta substância é prioritariamente extraída da cana de açúcar, um dos produtos agrícolas mais produzidos no país, através da cristalização do caldo de cana (USBERCO SALVADOR, 2019).

Figura 8: Estrutura molecular da sacarose



Fonte: (CARDOSO, 2015)

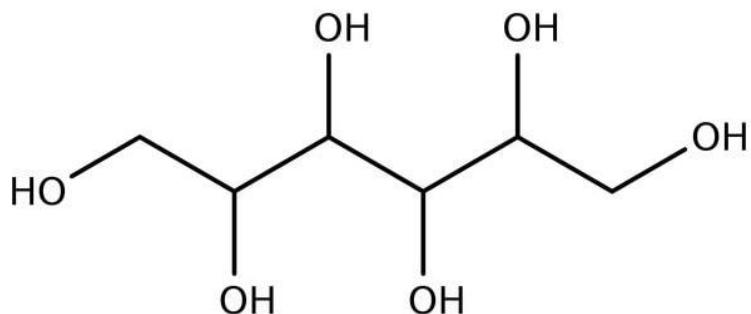
A sacarose já foi previamente estudada como plastificante em filmes poliméricos de amido de mandioca, adicionada com baixas quantidades de propilenoglicol, fosfato de sódio e óleo de soja, que foram misturadas em meio aquoso. Observou-se que o aumento da concentração de sacarose teve como

consequência a redução significativa da resistência à tração (σ) e um aumento do alongamento na ruptura (ϵ). Além disso, a cinética de absorção de água aumentou com o aumento da concentração da sacarose como plastificante (VEIGA-SANTOS et al., 2007).

Assim como o glicerol, o sorbitol é um tipo de álcool. Essa substância é derivada do açúcar e é considerada um poliol, devido a presença de múltiplos grupos hidroxilas em sua estrutura. Quando utilizado como plastificante em mistura com o amido, esses grupos hidroxilas interagem e têm como consequência o aumento da mobilidade molecular, e consequentemente, a flexibilidade do material polimérico (LA FUENTE et al., 2019).

Na Figura 9, pode ser observada a estrutura química desse material.

Figura 9: Estrutura molecular do sorbitol



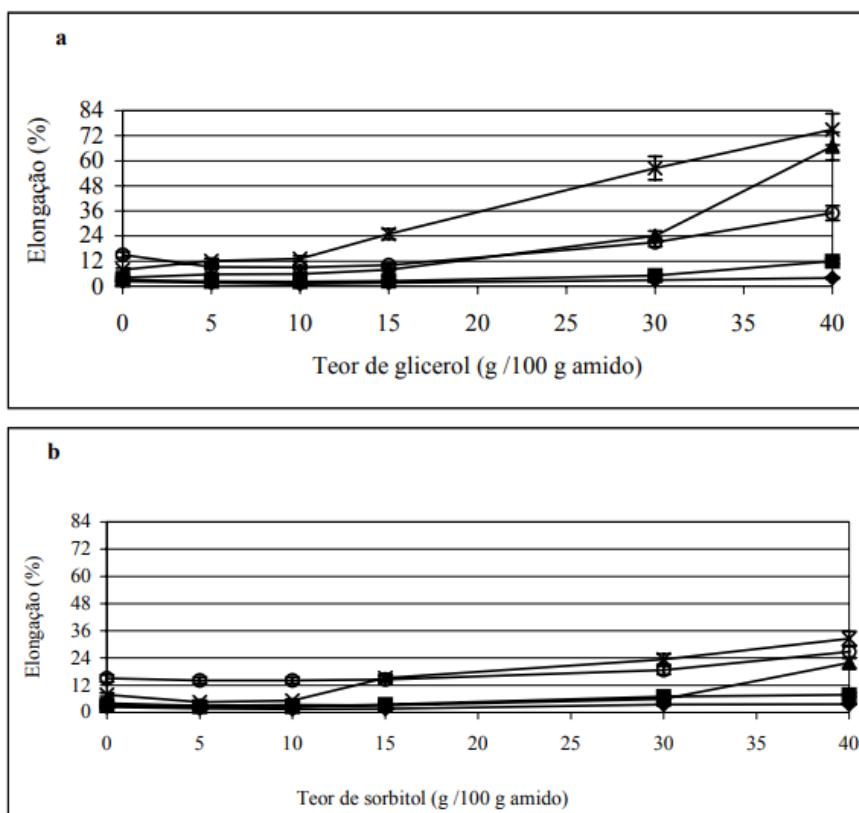
Fonte: (FISCHER, 2022)

Devido à similaridade estrutural e funcional entre sorbitol e glicerol, sua influência como plastificante para o Amido Termoplástico tende a apresentar o mesmo padrão. Ambas as substâncias, quando têm suas concentrações aumentadas, irão produzir um TPS de menor resistência a tração e maior capacidade alongamento.

A Figura 10, referente a um estudo comparativo entre aplicação de glicerol e sorbitol em filmes de amido, traz um gráfico da influência da concentração de ambos plastificantes utilizados, considerando diferentes cenários de atividade de água no meio, ou seja, de maior umidade relativa do ambiente.

Nela, pode-se perceber a mesma tendência de influência de ambos plastificantes, no entanto, o glicerol apresentou um plastificação bem mais efetiva, uma vez que garantiu um aumento percentual de elongação do polímero muito superior (LA FUENTE et al., 2019).

Figura 10: Elongação dos filmes de amido plastificados com diferentes concentrações de glicerol (a) e sorbitol (b), dada diferentes atividades de água: (◆) 0,11; (■) 0,33; (▲) 0,58; (x) 0,75 e (o) 0,90



Fonte: (LA FUENTE et al., 2019)

1.2.2 Comportamento hidrofílico do Amido Termoplástico

Uma das propriedades mais relevantes do Amido Termoplástico, que este trabalho irá estudar, é o seu comportamento altamente hidrofílico. Como citado anteriormente, a grande concentração de grupos hidroxila na amilose e amilopectina, produz uma alta afinidade com as moléculas de água, de modo a absorvê-las facilmente em sua estrutura.

Segundo a literatura, um material é tido como hidrofílico quando a água, em contato com a superfície do mesmo, forma um ângulo menor que 90° e hidrofóbico quando o ângulo de contato da água é superior a esse valor. Em

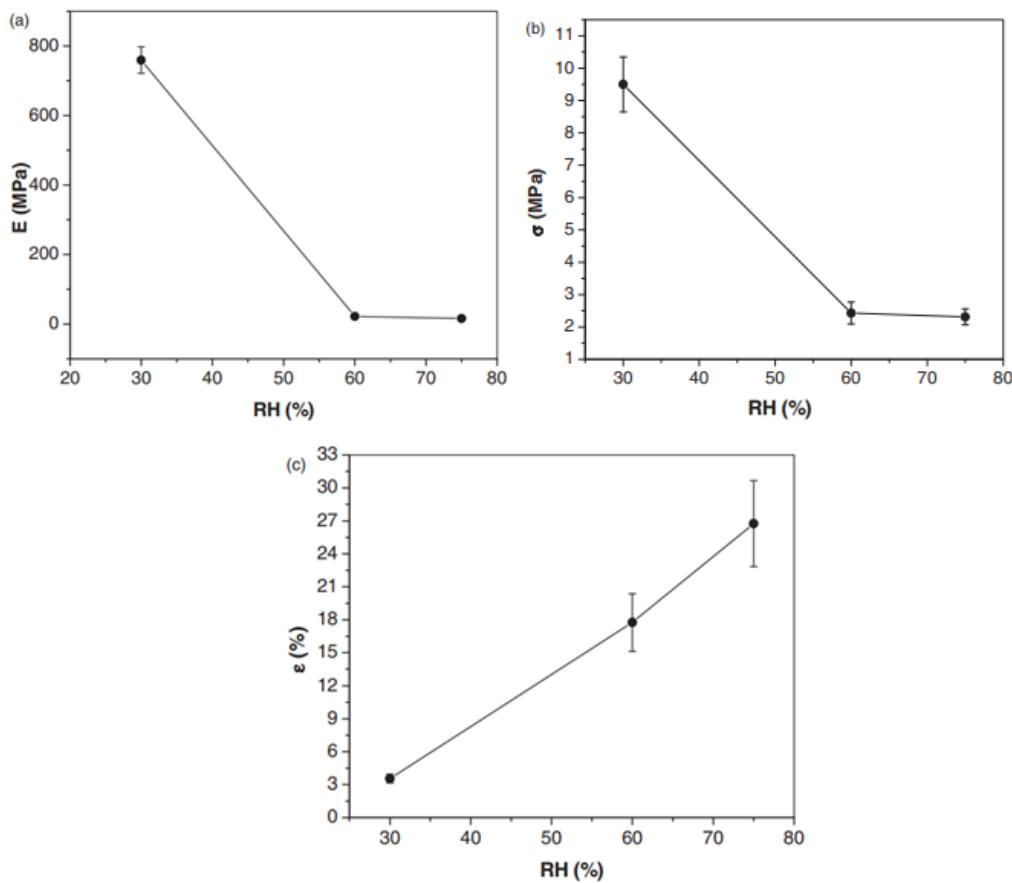
análise anterior, mediu-se que o contato da água, exposta na superfície do TPS, a base de amido de mandioca, por 3 minutos, apresentou um ângulo de contato de cerca de 60° (CHAIYASO et al., 2021; LAW, 2014).

Essa característica tende a limitar o uso do TPS em diferentes aplicações comerciais, como em embalagens, uma vez que, em contato com água ou umidade ambiente, o Amido Termoplástico sofre uma redução significativa de suas propriedades físicas e mecânicas, já que quando a água é incorporada no polímero, há um amolecimento das cadeias poliméricas retificadas (BERGEL; DA LUZ; SANTANA, 2018).

Na Figura 11, nota-se como a umidade relativa do ambiente influencia em algumas propriedades mecânicas do TPS de amido derivado de mandioca. É percebido em (a) que a elevação da umidade relativa de 30% a 60%, teve um impacto negativo no módulo de elasticidade do material (E), reduzindo em duas ordens de grandeza este valor.

Em (b) também ilustra uma queda brusca na resistência à tração (σ) com o aumento da umidade, em que o TPS, que tinha em média 9,5 MPa e passou a ter menos de 2,5 MPa de resistência a tração. Essas mudanças também afetam fortemente a capacidade de alongamento na ruptura (ϵ) do Amido Termoplástico, como pode ser visto em (c).

Figura 11: Propriedades mecânicas do TPS em função da umidade relativa



Fonte: (BERRUEZO et al., 2014)

Como forma de atenuar esse comportamento hidrofílico do TPS, várias estratégias vêm sendo aplicadas e estudadas e, dentre elas, destaca-se a formação de blendas com outros substratos ou a aplicação de revestimentos na superfície do Amido Termoplástico. Cada método inclui diferentes técnicas e vantagens e desvantagens, portanto, é importante entender por completo para qual finalidade se destina o TPS.

A formação de blendas poliméricas do TPS com outros polímeros é um método de grande potencial industrial de utilização do Amido Termoplástico, uma vez que pode suprir à inferioridade de algumas propriedades mecânicas e de alta absorção de água do amido de acordo com cada necessidade de aplicação, enquanto mantém, de maneira parcial, as vantagens que o TPS traz, como a facilidade de processamento do material, a ampla disponibilidade de matéria prima, que é renovável. No entanto, vale destacar que a biodegradabilidade do

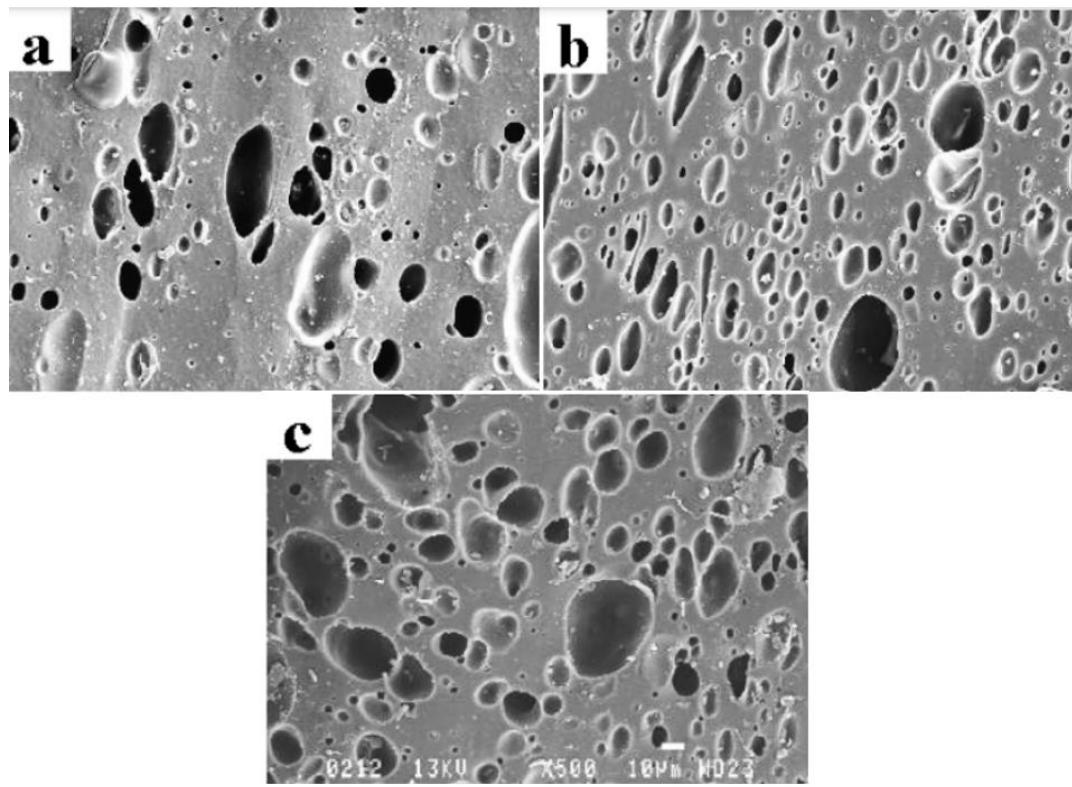
polímero pode ser prejudicada dependendo do tipo e da quantidade do polímero combinado ao amido termoplástico na blenda.

Diversos estudos foram realizados com diferentes configurações de blendas de PE/TPS, por exemplo. Constatou-se que os dois polímeros podem ser combinados facilmente, em diferentes configurações de fração volumétrica de cada um, através da inserção do Polietileno em uma mistura de amido-água-glicerol em uma extrusora de rosca simples (RODRIGUEZ-GONZALEZ; RAMSAY; FAVIS, 2003).

Houve uma compatibilidade muito boa entre as estruturas de Polietileno e o Amido Termoplástico. Na Figura 12, observa-se as microestruturas de diferentes amostras que contém Amido Termoplástico de composição mássica: 50% de amido, 20% glicerol e 30% de água. As seções (a), (b) e (c) representam diferentes concentrações de Polietileno e TPS.

Nota-se como o aumento na concentração do TPS resulta em uma ocorrência de mais estruturas esféricas referentes a este polímero, além de que, em condições de baixa concentração de glicerol, o TPS se dispersa na estrutura do Polietileno, sem haver alteração no formato da partícula, diferente de como foi observado com outras concentrações de glicerol (RODRIGUEZ-GONZALEZ; RAMSAY; FAVIS, 2003).

Figura 12: Influência da concentração de TPS na morfologia das blendas PE/TPS. Em frações mássicas, têm-se: (a) 30% TPS, (b) 41% TPS e (c) 49% TPS



Fonte: (RODRIGUEZ-GONZALEZ; RAMSAY; FAVIS, 2003)

Há também grande foco de desenvolvimento de obtenção de melhores propriedades para o Amido Termoplástico através da formação de blendas com poliésters alifáticos, a exemplo da Policaprolactona (PCL). Apesar disso, vale destacar que diversos estudos apontam certa incompatibilidade parcial entre os dois polímeros, que pode causar uma pequena redução na estabilidade dimensional da molécula (NAFCHI et al., 2013).

No entanto, foi constatado que a adição de pelo menos 10% de PCL na composição da blenda, foi responsável pela diminuição da sensibilidade à água, além de aumentar à resistência a impacto e diminuir o módulo de elasticidade do material, em caso de TPS com baixo teor de plastificantes, enquanto, apresentou comportamento inverso, caso o TPS possuir maior plastificação (AVEROUS et al., 2000; AVÉROUS; FRINGANT; MORO, 2001).

Outra maneira de se atenuar a sensibilidade à água do Amido Termoplástico é através da aplicação de filmes de revestimento de materiais

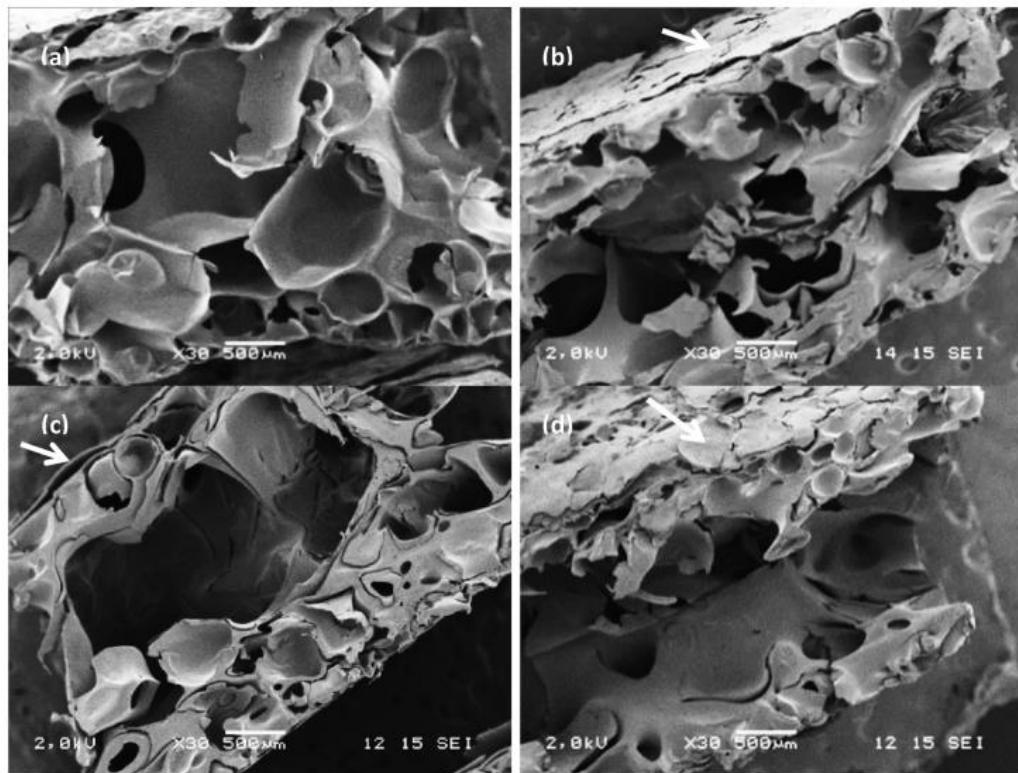
hidrofóbicos na superfície do TPS. Este método é uma alternativa rápida, fácil e efetiva de se obter tal propriedade. A eficiência do revestimento será dependente do fator de absorção de água deste material, além de como este interage molecularmente com o TPS (PHROMSOPHA; BAIMARK, 2021).

Diversos materiais foram aplicados como revestimento, como o ácido polilático (PLA) e o ácido poli-L-lático (PLLA), que são polímeros biodegradáveis e hidrofóbicos, amplamente utilizados em diferentes aplicações: embalagens, produtos médicos, produtos farmacêuticos, etc (LOGANATHAN et al., 2018; SADEGHI-AVALSHAHR et al., 2018).

Em estudo prévio, o PLA, quando aplicado como revestimento ao TPS de amido de batata, apresentou um ganho significativo em evitar a absorção de água do Amido Termoplástico, tanto pela inserção em água, quanto pelo condicionamento em ambientes com umidade relativa elevada (90% RH). Além disso, devido às propriedades físicas e mecânicas do PLA, sua adição como revestimento ao TPS, teve como consequência o aumento da densidade, do módulo de elasticidade e de resistência à tração, no entanto houve uma redução do alongamento na ruptura do polímero resultante (BERGEL; DA LUZ; SANTANA, 2018).

No entanto, não houve uma compatibilidade completa entre ambos os polímeros, devido a grande diferença de afinidade à água das moléculas, o que pode ter como consequência a separação completa entre as substâncias após um determinado período. Na Figura 13 é possível perceber, através da micrografia, como o aumento da concentração de PLA se sobrepõe em toda superfície do TPS e preenche os espaços vazios da estrutura do polímero, o que explica o aumento da densidade entre as diferentes amostras.

Figura 13: Micrografias de MEV da seção transversal da superfície do TPS. (a) Sem revestimento, (b) 2% m/v PLA, (c) 4% m/v PLA e (d) 6% m/v PLA.

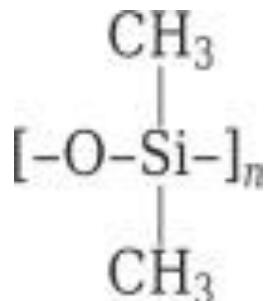


Fonte: (BERGEL; DA LUZ; SANTANA, 2018)

O atual trabalho testou diferentes substâncias como revestimento ao TPS, tanto com polímeros sintéticos, a exemplo do silicone, quanto materiais naturais, como diferentes ceras: cera de parafina, cera de revestimento (utilizadas em embalagens), de abelha e de carnaúba. Estas substâncias são potencialmente hidrofóbicas devido à estrutura de cada material.

O silicone, também conhecido como polissiloxano, é um polímero formado por monômeros de Si-O, como esquematizado na Figura 14. Este material polimérico é muito estável quimicamente e pouco reativo. Além disso, a ausência de grupos polares na estrutura da molécula tem como consequência o seu comportamento de baixa afinidade com a água (HENCH; JONES, 2005).

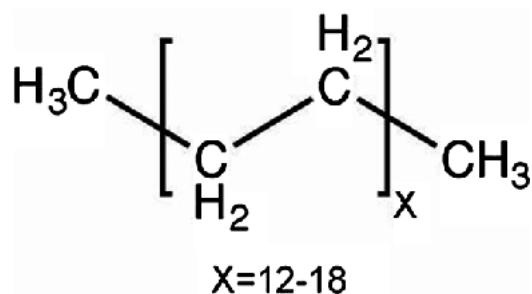
Figura 14: Estrutura do silicone



Fonte: (HENCH; JONES, 2005)

A cera de parafina é um sólido cristalino de cadeia contínua obtido a partir do tratamento do petróleo em conjunto com argila natural ou modificada. Sua estrutura (Figura 15) contém, em média, 30 átomos de carbono e é altamente apolar devido à presença apenas de hidrocarbonetos na molécula, de modo a reduzir sua afinidade com a água, motivo pela qual esse material é amplamente utilizado em aplicações hidrofóbicas (RAHA PARAFFIN CO, 2022).

Figura 15: Estrutura da cera de parafina



Fonte: (KING; LUSTER-TEASLEY; CLARK, 2021)

A cera de abelha é encontrada nos favos, que se encontram nas colmeias, produzidos pelas abelhas. Ela é constituída prioritariamente por ésteres, além de 13,5% de ácidos livres e 12,5% de hidrocarbonetos. O componente de maior quantidade que compõe a cera de abelha é o éster Palmitato de merissila.

A cera de carnaúba, extraída da palma (*Copernicia prunifera*) também apresenta padrão de composição similar, e o cerotato de merissila é o principal constituinte (FOGAÇA., 2022). A propriedade hidrofóbica dessas ceras é

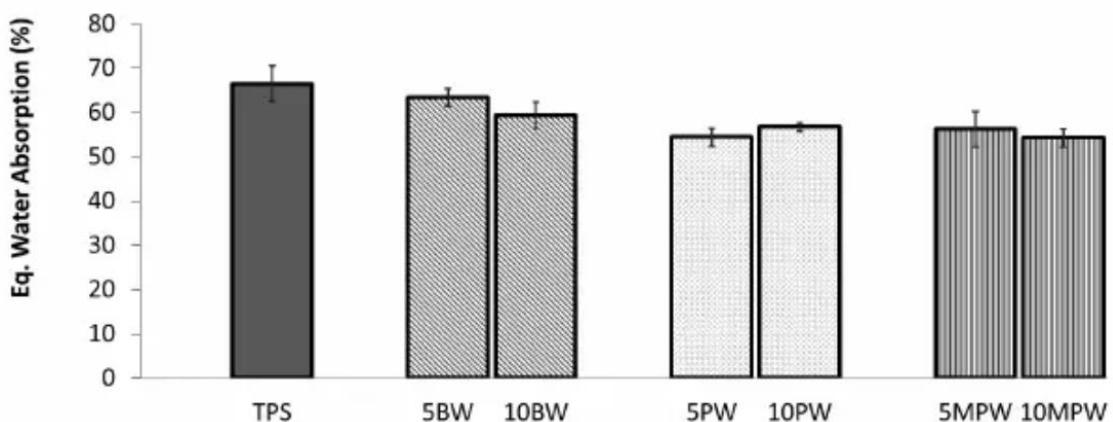
consequência da ocorrência das longas cadeias de ésteres de ácido graxo nas moléculas.

Em artigo científico publicado em 2014, a cera de abelha e parafina foram adicionadas como substratos de em diferentes quantidades à mistura de amido de milho e glicerol, de proporção mássica 100:45, além da adição de Anidrido Maleico em algumas amostras contendo parafina. Portanto, a cera de abelha e parafina atuaram como blendas poliméricas e não como revestimentos nesse estudo.

Foi observado, que a parafina aderiu mais facilmente à superfície do Amido Termoplástico em comparação com a cera de abelha, que interferiu parcialmente no processo de plastificação do TPS. Devido à essa diferença em compatibilidade química entre as duas ceras, a parafina apresentou maior eficácia na redução da absorção de água do TPS.

A influência na absorção de água do TPS pode ser observada na Figura 16. As amostras 5BW e 10BW representam o TPS misturado com cera de abelha com proporção 5:100 g de TPS e 10:100 g de TPS, respectivamente. Já as amostras 5PW, 10PW, 5MPW e 10MPW representam a adição de parafina na mesma proporção, sem e com adição de Anidrido Maleico. As blendas contendo parafina apresentaram até cerca de 20% na redução do equilíbrio de absorção de água dos polímeros (PERVAIZ; OAKLEY; SAIN, 2014).

Figura 16: Equilíbrio de absorção de água do TPS e amostras de TPS com cera de abelha e parafina.



Fonte: (PERVAIZ; OAKLEY; SAIN, 2014)

2. OBJETIVO

Este trabalho visa estudar as diferentes amostras de amido de milho, de modo a estabelecer comparações quanto às propriedades de absorção de água do polímero formado a partir de cada uma.

Para isso, serão utilizados diferentes tipos de amidos, plastificantes e argilas em diferentes concentrações, com o intuito de entender qual a influência dessas substâncias propriedade hidrofílica do TPS.

Além disso, o objetivo principal do trabalho é entender como alguns materiais, majoritariamente hidrofóbicos, quando aplicados ao TPS como revestimento, se comportam. Permite-se, portanto, entender sua eficiência como inibidor hídrico e inferir uma comparação sobre a compatibilidade entre TPS e revestimento, ou seja, facilidade de aderência, entre essas camadas de substâncias e a superfície do TPS.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Foram preparadas diferentes amostras de amido termoplástico, variando aspectos como sua composição, seu modo de processamento e o plastificante utilizado. As amostras foram fabricadas em formato de placa redonda e de espuma.

O processamento das amostras foi conduzido no laboratório de química da UFRGS e seguiu-se um processo deste padrão:

Inicialmente, foram preparadas as diferentes amostras através do processamento de diferentes amidos de milho a uma temperatura de 180°C a 220°C, em meio a uma mistura, da qual foi adicionada água, plastificante e nanoargila.

A mistura é posteriormente resfriada e dispõe-se o amido termoplástico em formato espiralado, conforme ilustra a Figura 17:

Figura 17: Amostra de TPS em cilindros espiralados



Este produto resultante passará pelo processo de prensagem, com o intuito de obter as placas de TPS a serem utilizadas nos experimentos. São seguidos os seguintes passos:

1. Seleção de 5g da amostra.
2. Transferência dessa quantidade de material para dentro do molde de prensagem.
3. Prensagem do produto por 10 segundos a uma força de 300 kN por padrão (Em algumas amostras, foram utilizadas forças de prensagem menores).

Figura 18: Prensagem do Amido Termoplástico



Assim foram obtidas diferentes amostras, de acordo com determinados aspectos a serem testados:

- Conjunto de amostras 1: Analisar influência do uso de diferentes plastificantes e amidos
- Conjunto de amostras 2: Analisar influência da argila presente na amostra
- Conjunto de amostras 3: Analisar influência da força de prensagem na amostra
- Conjunto de amostras 4: Analisar influência do uso dos revestimentos
- Conjunto de amostras 5: Analisar comportamento do TPS em espuma e influência de revestimentos

CA1: Analisar influência do uso de diferentes plastificantes e amidos

Para esse conjunto de amostras, foram elaboradas 12 amostras de placas de TPS diferentes. Utilizou-se uma mesma força de prensagem de 300 kN em

todas as amostras, além da mesma adição de 20% de água além da massa da mistura e 2% de nano-argila 20A em relação a mistura de amido/plastificante.

Quanto ao amido, ele compõe o polímero em 70% da mistura amido/plastificante, e são utilizados três diferentes tipos de amido no experimento: Amido A, Amido B e Amido C, que são amidos de milho propilado, amido de milho natural e amido de milho acetilado, respectivamente.

Já os plastificantes compõem os 28% restante da mistura. Os 4 plastificantes utilizados foram PVOH, Glicerol, Açúcar (Sacarose) e Sorbitol. Segue abaixo, na Tabela 2, a relação dessas amostras:

Tabela 2: Amostras com diferentes amidos e plastificantes

		Plastificante			
		PVOH	Glicerol	Açúcar	Sorbitol
Amido	Amido A	A _{pvo}	A _{gli}	A _{açu}	A _{sor}
	Amido B	B _{pvo}	B _{gli}	B _{açu}	B _{sor}
	Amido C	C _{pvo}	C _{gli}	C _{açu}	C _{sor}

Figura 19: Conjunto de amostras 1



CA2: Analisar influência de argila presente na amostra

No segundo conjunto de amostras, há três amostras de TPS, que são prensadas a 300 kN e compostas pela mesma adição de 20% de água, e de Amido A e pelo plastificante PVOH, em quantidades de 70% e 20 a 28%, respectivamente. O restante da composição é composto por nano-argilas 20A, com quantidades variáveis expostas na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3:Amostras com diferentes teores de nano-argila

Teor de nano-argila 20A

Amostras	2%	5%	10%
	A _{2%}	A _{5%}	A _{10%}

Figura 20: Amostras de TPS com teor de argila variável. (Da esquerda para direita: A_{2%}, A_{5%}, A_{10%})



Além disso, foram comparadas amostras com a utilização de outros tipos de argila. Para isso, mantiveram-se a formulação quanto ao amido, plastificante e água, variando-se apenas as argilas utilizadas como matéria prima na formação do polímero. Todas as amostras contêm a mesma quantidade de argila na composição do TPS (2% da massa total).

Tabela 4: Amostras de TPS com diferentes argilas em sua composição

Amostras	Tipos de argila			
	Nano-argila 20A	Argila Sódica	Argila Cáustica	Argila Natural
	A _{20A}	A _{AS}	A _{AC}	A _{AN}

Figura 21: Amostras de TPS com argilas diferentes



CA3: Analisar influência da força de prensagem na amostra

Para entender a influência da força de prensagem nas amostras, utilizou-se as amostras de amido termoplástico com as mesmas características das amostras A_{pvoh}/A_{2%}. Assim, foram produzidas 6 amostras a partir desse TPS como base, variando a força de prensagem de 5 t a 30 t (aproximadamente 50 kN a 300 kN). Segue a Tabela 5, com essas amostras:

Tabela 5: Amostras com diferentes forças de prensagem

Amostras	Forças de Prensagem (kN)					
	50	100	150	200	250	300
	A _{5t}	A _{10t}	A _{15t}	A _{20t}	A _{25t}	A _{30t}

CA4: Analisar influência do uso de revestimentos

Como tema principal deste trabalho, esse conjunto de amostras têm como intuito utilizar diferentes materiais como revestimento em volta da placa de TPS, de modo a impermeabilizar a superfície, tornando-a hidrofóbica.

Quanto aos revestimentos que foram aplicados ao Amido Termoplástico:

- Parafina 145 LT; da empresa Fenix Ceras e Produtos Derivados Ltda.
- Cera de Carnaúba T1; da empresa Fenix Ceras e Produtos Derivados Ltda.
- Cera de Abelha FP; da empresa Fenix Ceras e Produtos Derivados Ltda.
- Cera de revestimento GEFLEX 607 NO Wax, da empresa Brasceras
- Solução de silicone SQ6250/Silacat 100, da empresa Silaex Química Ltda.

Na Tabela 5, são expostas as amostras desse conjunto, sendo que todos os amidos termoplásticos são da amostra de controle: 70% Amido A, com 28% de PVOH como plastificante, 2% de nano-argila e adição de 20% de água.

Tabela 6: Amostras de TPS com diferentes revestimentos aplicados

Amostras	Revestimentos				
	Sem Revestimento	Cera de Parafina	Cera de Abelha	Cera de Carnaúba	Cera de Revestimento
	AsR	APa	ACA	Acc	Aco
					Asi

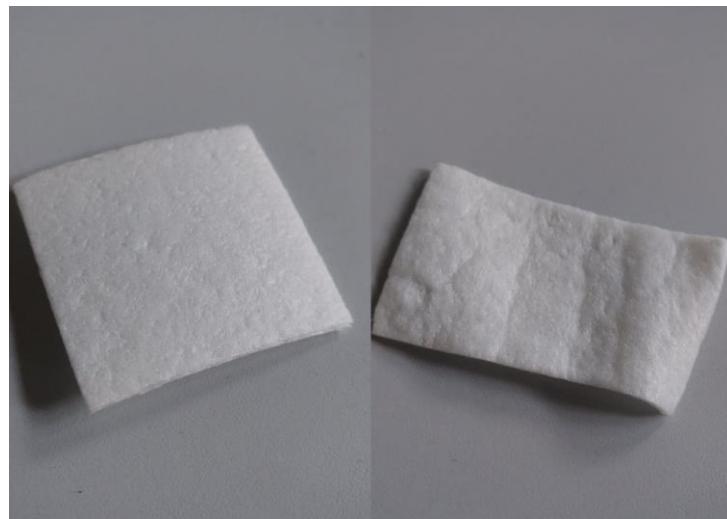
CA5: Analisar comportamento do TPS em espuma e influência de revestimentos

O último conjunto de amostras deste trabalho são os TPS processados em espuma e são baseados na mesma formulação de controle, que são tidas como padrão nos outros conjuntos. Para processamento em espuma, o amido termoplástico é inserido em uma extrusora e são processados a duas temperaturas diferentes:

- Amostra Esp₁₈₀: Processada a 180°C

- Amostra Esp₂₂₀: Processada a 220°C

Figura 22: Amostras de TPS em espuma. (Esp₁₈₀ a esquerda; Esp₂₂₀ a direita)



Além disso, com a amostra de TPS em espuma processada a 180°C foram aplicados os mesmos revestimentos utilizados no conjunto de amostras anterior. Dessa maneira, obteve-se as seguintes amostras.

Tabela 7: Amostras de TPS com diferentes revestimentos aplicados

Amostras	Revestimentos					
	Sem Revestimento	Parafina	Cera de Abelha	Cera de Carnaúba	Coating	Silicone
	Esp _{SR}	Esp _{Pa}	Esp _{CA}	Esp _{CC}	Esp _{Co}	Esp _{Si}

3.2. Absorção de água

As amostras de todos os conjuntos de amostras foram pesadas e posteriormente foram inseridas aproximadamente 0,2 g a 0,3 g de água, obtidas pelo auxílio de uma micropipeta, e pesadas para cada amostra.

Essas amostras ficaram com as gotas de água em sua superfície por 5 minutos. Após esse tempo, houve a remoção da água superficial em excesso, através de um lenço de papel. A partir disso, as amostras foram pesadas

novamente, de modo a se obter a quantidade, em massa, de água que adentrou o polímero.

As medidas de massa foram tomadas em uma balança de precisão UX620H e foram conduzidas a temperatura ambiente de 25°C.

3.3. Aplicação de revestimento

Para aplicação da cera de revestimento, parafina, cera de carnaúba, cera de abelha como revestimento nos conjuntos de amostras 4 e 5, inicialmente os materiais para revestimento foram inseridos em cadinhos de porcelana e colocados em estufa a 90°C por cerca de 30 minutos.

Em seguida, já com os materiais em estado viscoso, retira-se o cadinho da estufa e submerge-se as placas e espumas de TPS por inteiro, de modo a cobri-las totalmente e assim os revestimentos aderirem à superfície do polímero enquanto se solidificam.

Já o silicone foi preparado através da mistura do silicone SQ 6250 e de 10% do volume total em catalisador Silacat 100. A solução foi agitada e deixada em repouso por cerca de 5 minutos, de modo a apresentar uma coloração mais escura. Da mesma forma que os outros revestimentos, as amostras foram submersas na solução de silicone e deixadas em repouso por algumas horas. Após isso, as amostras foram colocadas em estufa a 70°C por cerca de 1 h.

Nesta seção do trabalho serão analisados diversos aspectos do revestimento: sua facilidade de aplicação à placa e à espuma de TPS, sua aderência à superfície do polímero, a massa de revestimento consumida, % da área superficial revestida e de demais observações pertinentes.

3.4. Tempo de submersão em água

Por fim, as diferentes amostras de amido foram inseridas em meio aquoso a temperatura ambiente de 25°C, de modo a determinar o tempo para que houvesse total perda de rigidez das espumas de amido.

Para esse experimento foram usadas o conjunto de amostras 5, logo, as amostras de TPS em espuma preparadas anteriormente foram utilizadas nesse ensaio.

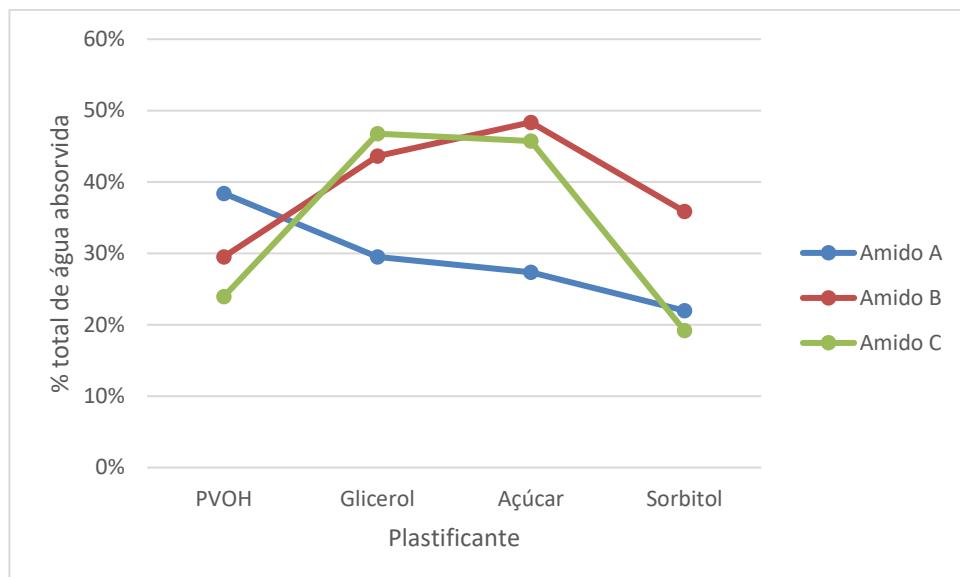
4. RESULTADOS

4.1. Absorção de água

O resultado dos diferentes conjuntos de amostra é apresentado a seguir, tendo em vista a quantidade total de água absorvida pela amostra após o período de 5 minutos, em relação a quantidade total de água inserida.

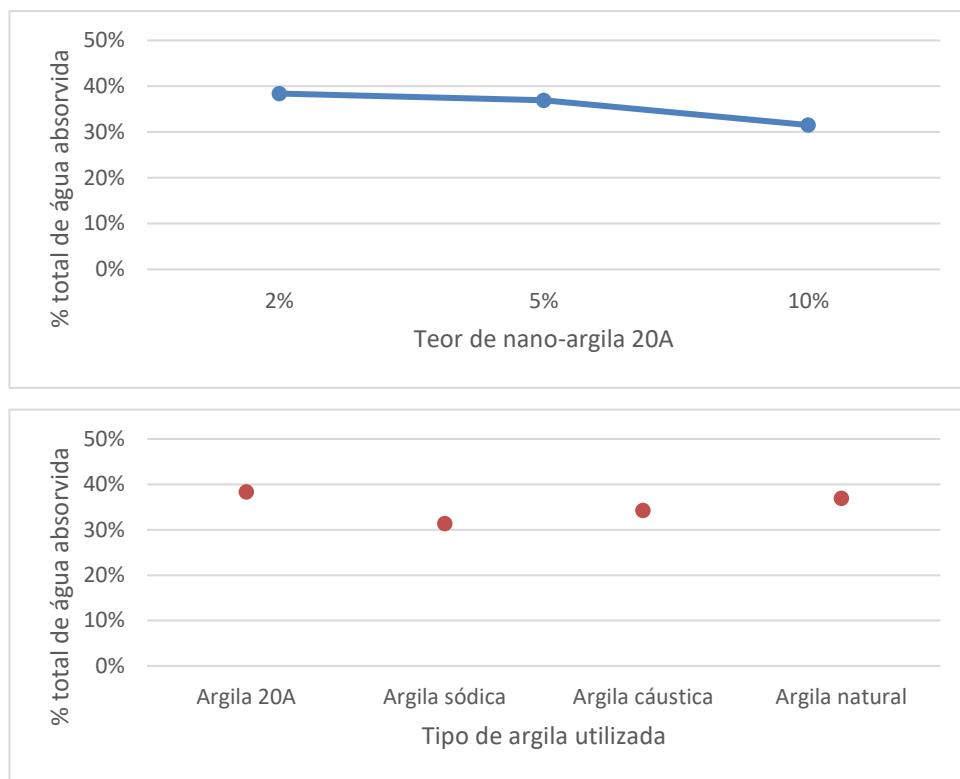
- Conjunto de amostras 1: Analisar influência do uso de diferentes plastificantes e amidos

Gráfico 1: Absorção de água com TPS de amidos e plastificantes diferentes



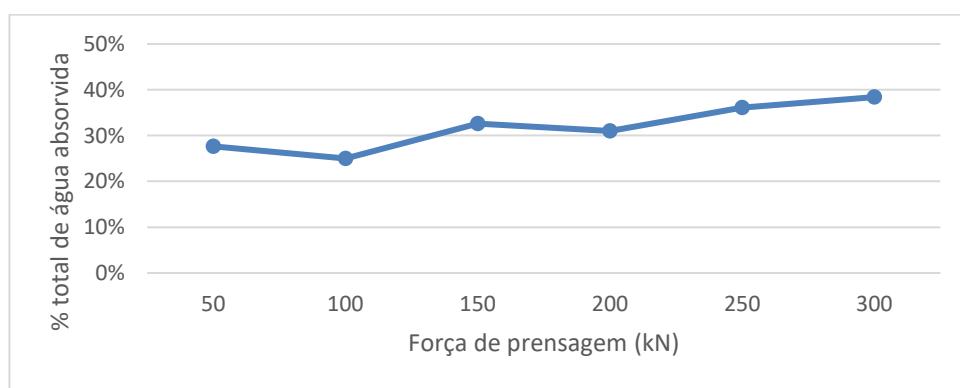
- Conjunto de amostras 2: Analisar influência da quantidade de argila presente na amostra

Gráfico 2: Absorção de água em TPS com variação de argila utilizada



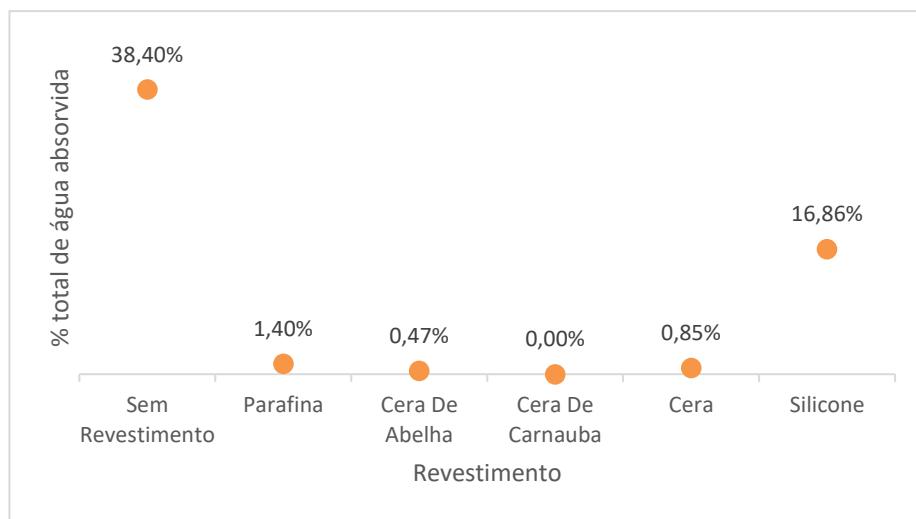
- Conjunto de amostras 3: Analisar influência da força de prensagem na amostra

Gráfico 3: Absorção de água em TPS por variação da força de prensagem



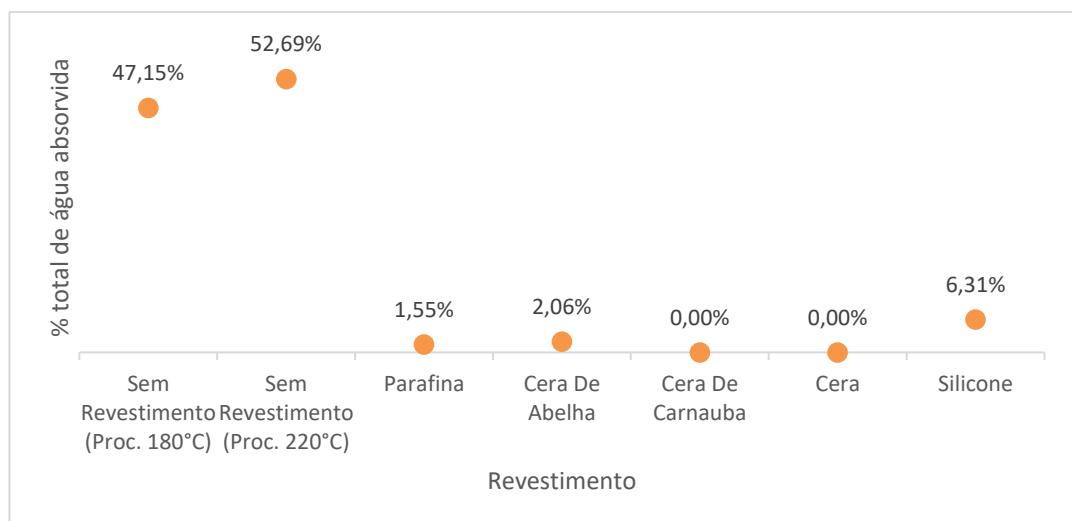
- Conjunto de amostras 4: Analisar influência do uso dos revestimentos

Gráfico 4: Absorção de água em placas de TPS com revestimento



- Conjunto de amostras 5: Analisar comportamento do TPS em espuma e influência de revestimentos

Gráfico 5: Absorção de água em espumas de TPS



4.2. Aplicação de revestimento

Os revestimentos especificados na seção anterior foram aplicados às placas e espumas de TPS do Conjunto de Amostras 4 e 5, e, apresentaram diferentes comportamentos de adesão à superfície.

As amostras revestidas por parafina (A_{Pa} e Esp_{Pa}) apresentaram uma boa afinidade superficial com o TPS juntamente com um tempo de solidificação

adequado, de modo a envolver toda a área externa do polímero homogeneamente, através de uma camada fina.

Figura 23: Parafina como revestimento nas amostras de TPS



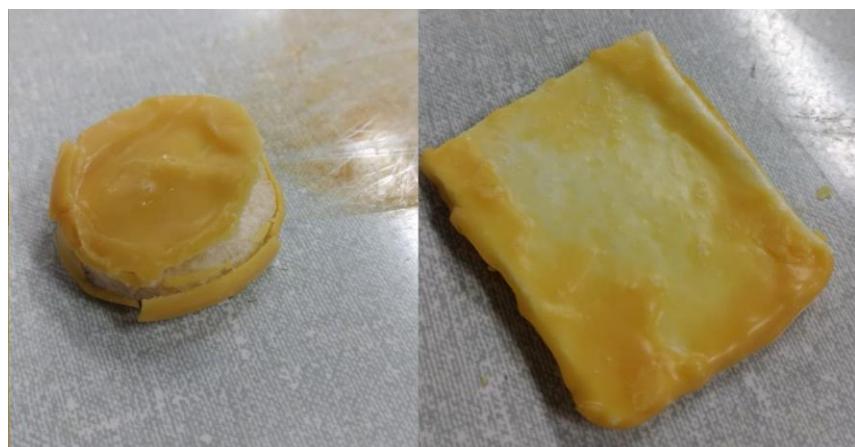
As amostras revestidas por cera de abelha (Acc e Espca) apresentaram comportamento similar ao da parafina, no entanto, pode-se perceber a formação de algumas bolhas e de mais irregularidades na espessura do revestimento.

Figura 24: Cera de Abelha como revestimento nas amostras de TPS



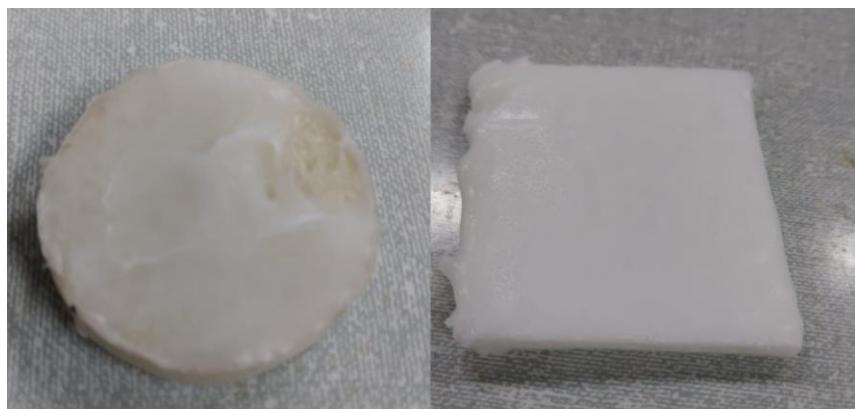
Quanto à cera de carnaúba (Acc e Espcc), houve pouca aderência à superfície do TPS e um tempo de solidificação rápido. Com isso, o revestimento se tornou bem sensível a fraturas e não cobriu partes do polímero, além de uma espessura maior quando comparado à cera de abelha e parafina.

Figura 25: Cera de carnaúba como revestimento nas amostras de TPS



Já a cera de revestimento (ACR e EspCR) apresentou um tempo maior até recuperar a viscosidade e uma espessura bem heterogênea, desde lacunas do revestimento até superfícies que apresentaram uma cobertura de com grande quantidade de cera.

Figura 26: Cera de revestimento nas amostras de TPS



As amostras com o silicone (Asi e EspSi) como revestimento apresentaram o maior tempo de fixação, sendo necessário o aquecimento da amostra em estufa durante o período de 1h. Diferentemente dos outros revestimentos, a solução de silicone não formou uma película superficial com espessura aparente, mas se aderiu, de maneira interna, ao polímero, como pode-se observar na Figura 30.

Figura 27: Silicone como revestimento nas amostras de TPS



Outra característica relevante que se pôde observar é referente à aplicação de revestimento nas espumas: notou-se uma perda significativa da flexibilidade inerente que as amostras possuíam, visto que o endurecimento do material na superfície do polímero tornou-o rígido e quebradiço, com exceção da cera de revestimento, de forma limitada, e do silicone, que mantiveram a flexibilidade da espuma.

Tabela 8: Massa das amostras e dos revestimentos aplicados

Amostras	Massa inicial (g)	Revestimento (g)	% de massa da amostra
A _{Pa}	5,14	0,39	7,6%
A _{CA}	5,09	1,06	20,8%
A _{CC}	5,05	1,54	30,5%
A _{CR}	5,00	1,46	29,2%
A _{Si}	5,1	0,22	4,3%
Esp _{Pa}	0,63	0,53	83,0%
Esp _{CA}	0,71	0,38	53,8%
Esp _{CC}	0,72	2,55	355,4%
Esp _{CR}	0,85	1,86	218,2%
Esp _{Si}	0,48	0,30	62,5%

Além disso, também foi registrado o contato da água na superfície de algumas amostras de espuma de TPS.

Figura 28: Análise visual do ângulo de contato da água na superfície do TPS



4.3. Tempo de submersão em água

As amostras em espuma foram colocadas em água destilada e seus tempos até atingirem um amolecimento completo das cadeias poliméricas retificadas do polímero foram medidos e são apresentados na Tabela 9: Tempo para amolecimento das amostras de TPS submersas em água destilada

Tabela 9: Tempo para amolecimento das amostras de TPS submersas em água destilada

Amostras	Tempo para amolecimento completo (min)
Esp _{SR}	0,5
Esp _{Pa}	30
Esp _{CA}	26
Esp _{CC}	15
Esp _{CR}	16
Esp _{Si}	7

5. DISCUSSÃO

5.1. Influência do TPS na absorção de água

Tendo em vista os resultados apresentados na seção anterior, pode-se inferir sobre a capacidade de absorção de água nos amidos termoplásticos, de acordo com seu processamento e sua composição.

No primeiro ensaio, foi analisado como a utilização de diferentes plastificantes e amidos impactam a capacidade de absorver a água superficial.

No gráfico exposto no Gráfico 1, nota-se que todas as amostras absorvem de 20% a 50% do total de água inserida na superfície do polímero. De maneira geral, as amostras de TPS feitas de Amido A absorveram, em média, menos quantidade de água em comparação ao Amido B e Amido C. O Amido B, que é o amido de milho natural, apresenta o comportamento intrínseco de absorção de água, devido às moléculas de amilopectina e amilose, conforme discutidas na seção introdutória desse trabalho.

Já o Amido C, baseado em amido de milho acetilado, em estudos anteriores, apresentou um aumento no poder de absorção de água de 13% em relação ao próprio amido natural. Esse aumento da capacidade de absorção de água pode ser atribuído ao grupo acetila, que facilita o acesso da água para a região amorfa pela distribuição de ligações de hidrogênio, efeito estérico e da desorganização granular (YADAV; PATKI, 2015).

Quanto aos plastificantes, infere-se, de modo geral, que o Sorbitol e o álcool polivinílico (PVOH) apresentaram menor absorção de água que o açúcar e o glicerol. Isso pode ser explicado pelo grau de plastificação que o TPS sofreu, ou seja, a capacidade do polímero ser formado a partir da mistura de polímero e plastificante.

É esperado que para os plastificantes a base de álcool (glicerol, sorbitol e PVOH) apresente uma relação inversa entre tamanho da molécula e grau de plastificação do TPS. Como o glicerol possui uma molécula menor que o sorbitol e o álcool polivinílico, a plastificação dos TPS a base de glicerol tende a ser mais completa e, portanto, o composto de glicerol absorve mais água, conforme foi observado nesse experimento e em estudos anteriores (ZUO et al., 2015).

Quanto ao açúcar, o motivo da maior absorção de água, em média, é dado pelo fato que a molécula de sacarose é composta por grande quantidade de

hidroxilas presente em sua estrutura, como pode ser observado na Figura 8. Dessa maneira, este plastificante tende a apresentar uma alta hidrofilicidade (TEIXEIRA et al., 2007).

No conjunto de amostras 2, denotado pelos resultados do Gráfico 2, nota-se a absorção de água tendo em vista a variação da quantidade e tipo de argila que compõe as amostras de TPS. Em suma, nota-se uma levea tendênciade decréscimo de absorção de água com o aumento do teor de argila, uma vez que a amostra A_{2%} apresentou cerca de 38% de absorção do peso total da água, a amostra A_{5%} apresentou cerca de 37% e a amostra A_{10%} apresentou em torno de 31%.

Esse tipo de comportamento já foi previamente observado em estudo anterior, do qual a formação de biocompósitos de TPS/argila 20A com maior teor de argila teve como consequência o aumento do comportamento hidrofóbico da superfície, ao passo que as moléculas de argila preenchem a estrutura do material e servem como inibidor da entrada de água. Isso pôde ser comprovado através da alteração do ângulo de contato da água, que aumentou para as amostras de maior quantidade de argila. Dessa forma, a incorporação de argila no polímero pode ampliar as aplicações do TPS no âmbito industrial, como por exemplo, para usos em embalagens (AOUADA; MATTOSO; LONGO, 2013).

Com relação ao tipo de argila utilizado, o estudo indicou uma leve tendênciade redução de absorção de água em argilas sódicas, também conhecidas como bentonita. Isso provavelmente pode ser explicado devido ao tamanho das partículas dessa argila ser maior em comparação com as outras, podendo ser um maior inibidor de absorção de água na superfície do composto polimérico.

O Gráfico 3 expõe os resultados do conjunto de amostras 3, da qual está presente as amostras de TPS de diferentes forças de prensagem, de 50 kN a 300 kN, respectivamente. Nela, é exposto uma elevação de absorção de água conforme a força de prensagem das amostras aumentam, a partir da força de 50 kN. Essa tendênciá é contrária ao esperado, uma vez que o aumento da compactação do polímero deveria inibir a infiltração de água pela superfície da estrutura. Assim sendo, estudos posteriores mais aprofundados podem ser

realizados, de modo a entender melhor como a prensagem pode afetar a absorção de água em amidos termoplásticos.

Outra comparação a ser traçada é quanto a diferença de absorção entre as amostras, de mesma composição, entre a amostra processada e prensada em forma de placa e a amostra processada em espuma. No Gráfico 4 e Gráfico 5, é exposto que a placa de TPS sem revestimento (A_{SR}) absorveu cerca de 38,4% de massa de toda água inserida em sua superfície, enquanto as espumas (Esp_{SR}) apresentaram por volta de 50% em média.

Evidencia-se, portanto, que o TPS, enquanto forma de espuma, absorveu cerca de 30% a mais de água. A principal justificativa dessa diferença de comportamento se dá pelo fato que o amido termoplástico, em espuma, apresente uma estrutura celular com maior incidência de vazios em comparação com o polímero prensado. Devido a isso, a água penetra com maior facilidade no polímero, ocupando essas lacunas internas.

Essa justificativa também é análoga ao comparar as amostras Esp_{180} e Esp_{220} , resultantes de diferentes temperaturas de processamento do amido termoplástico, pela extrusão. A Esp_{180} e Esp_{220} apresentaram uma pequena variação na absorção de água: a Esp_{180} absorveu cerca de 47,2% da massa de água superficial, enquanto a Esp_{220} absorveu cerca de 52,7%.

Com a utilização de uma maior temperatura de extrusão, o polímero de TPS processado a 220°C tende a apresentar uma densidade menor devido a um maior espaçamento entre as moléculas que compõe o TPS, o que têm como consequência a maior infiltração de água na estrutura do material.

Essa redução de densidade em espumas com o aumento da temperatura de extrusão é um comportamento típico em espumas de polímeros termoplásticos, a exemplo de estudos prévios com o poliuretano termoplástico (TPU) que, assim como o TPS, teve o aumento do tamanho das células de sua estrutura e, por consequência, a redução da densidade com o aumento da temperatura de processamento (SHABANI et al., 2021).

5.2. Influência dos Revestimentos

De maneira geral, pode-se notar que todos os revestimentos apresentaram uma redução significativa na absorção de água superficial, tanto

para as placas de TPS prensados, quanto para as espumas, quando comparados às respectivas amostras sem revestimentos. Além disso outros fatores como massa, capacidade de aderência, e o que for relevante para cada revestimento, será abordado nessa discussão, uma vez que exercem influência direta na aplicabilidade dos materiais estudados como revestimento hidrofóbico.

A parafina, utilizada como revestimento nas amostras A_{Pa} e Esp_{Pa} , apresentou uma eficácia próxima a 98,6% e 98,4% no total de água absorvida pelo TPS em placa e espuma, respectivamente. Apesar de não conseguir impedir a infiltração de toda água superficial, como outros revestimentos testados a parafina apresentou uma ótima eficiência de espessura e de massa, como representado pela Tabela 8, da qual a parafina se encontra em 2º e 3º lugar dos revestimentos mais leves inseridos.

Esse aspecto é derivado da sua fácil aderência durante sua aplicação à ambas as amostras de TPS, que além da boa performance em termos de massa, garantiu uma uniformidade da camada que cobria o TPS, de modo a impedir a formação de buracos superficiais dos quais a água podia penetrar com facilidade.

É devido a isso, portanto, que a Esp_{Pa} conseguiu suportar o maior tempo submerso em água (30 min), antes de amolecer por completo, uma vez que toda superfície externa do polímero estava coberta com o revestimento.

No entanto, vale destacar que a parafina pode ser limitada como revestimento em aplicações que demandem temperaturas abaixo de 10°C, uma vez que ela tende a cristalizar e se torna quebradiça, ou acima do seu ponto de fusão (de 52°C a 74°C), da qual ela começa a perder viscosidade (SPECIALCHEM, 2022).

A cera de abelha, que reveste A_{Ca} e Esp_{Ca} , teve um desempenho similar à parafina, ao passo que apresentou uma eficácia na absorção total de água superficial para as placas e espumas com a redução de 99,5% e 98%, respectivamente. O desempenho superior na placa comparado com a espuma, pode ser explicado pela maior espessura do revestimento aplicado na placa, comprovado pela maior massa utilizada (Tabela 8).

Assim como foi exposto nos resultados e como pode ser observado na Figura 24, a aderência da cera de abelha foi satisfatória para cobrir toda a

superfície das amostras, no entanto, não se apresentou de maneira tão homogênea quanto à parafina, uma vez que houve formação de bolhas internas e de áreas com espessuras mais e menos finas.

Além disso, a cera de abelha teve um desempenho pouco inferior da amostra EspCA no teste de submersão em água com o tempo total de amolecimento de 26 minutos.

Portanto, os resultados medidos e observados para a cera de abelha e parafina como revestimento superficial se equivalem ao registrado na literatura, do qual as ceras foram analisadas como componente de blenda polimérica com o TPS, conforme mencionados na seção introdutória desse trabalho e na Figura 16.

A parafina, por conter apenas hidrocarbonetos em sua estrutura (Figura 15) tende a ser mais eficiente tanto como material hidrofóbico, quanto na adesão à superfície, que a cera de abelha, composta de diversos grupos de éster em sua molécula, dentre eles, alguns são polares, de modo a gerar maior afinidade com a água e maior separação de fase na interface TPS/cera de abelha. (PERVAIZ; OAKLEY; SAIN, 2014).

Já a cera de carnaúba, quando comparada à cera de abelha, apresenta mais grupos apolares, uma vez que mais de 90% da sua estrutura é composta de éster de ácido graxo e álcool graxo, de modo a apresentar maior hidrofobicidade (HELMENSTINE, 2020). Assim sendo, a cera de carnaúba é, de maneira geral, mais hidrofóbica que a cera de abelha e que a parafina.

Essa tendência pôde ser comprovada pela eficiência de 100% na redução da água superficial inserida nas amostras Acc e Espcc (Gráfico 4 e Gráfico 5). Esse comportamento altamente repelente à água também pode ser inferido através da análise visual do ângulo de contato da água com a cera de carnaúba, na Figura 28. Corrobora-se, portanto, com estudos anteriores que indicaram que emulsão, em filme, de cera de carnaúba foi responsável pela redução da solubilidade em água e da permeabilidade e melhora da barreira de vapor d'água em amidos (SANTOS et al., 2014).

Apesar disso, a cera de carnaúba apresentou um desempenho abaixo da média dos outros revestimentos no ensaio de submersão da espuma,

suportando um tempo de 15 minutos, ante ao amolecimento completo das estruturas reticuladas do polímero.

O principal causador desse desempenho inferior da cera de carnaúba, apesar da sua característica hidrofóbica inerente ser maior, pode ser explicado pela adesão da cera com as amostras de amido termoplástico, que foi caracterizada pela cobertura incompleta da superfície, pela heterogeneidade da espessura do revestimento e pela alta quantidade de material utilizado.

Este fato é devido à natureza extremamente frágil e rígida do material, aliada a uma alta temperatura de fusão de cerca de 85°C (SANTOS et al., 2014). Dessa forma, evidencia-se que o uso da cera de carnaúba, de forma pura, é impossibilitado para esse tipo de revestimento.

Sendo assim, uma alternativa de maior viabilidade é o uso da cera de carnaúba em conjunto com outra cera de maior maleabilidade, de modo a combinar o ótimo aspecto hidrofóbico com uma maior capacidade de adesão e flexibilidade. A cera de abelha é um possível candidato a essa mistura e já vem sendo utilizada de maneira conjunta com a cera de carnaúba em algumas aplicações (MADHU, 2022).

A cera de revestimento GEFLEX 607, em contrapartida, apresenta o comportamento inverso da cera de carnaúba: notou-se que ela teve um tempo de solidificação mais demorado quando comparado aos revestimentos anteriores, o que indica que essa cera tem uma baixa temperatura de fusão.

Como inibidor da entrada de água a cera de revestimento apresentou eficiência de 99% e 100% nas amostras A_{CR} e E_{SPCR} de redução de toda água inserida superficialmente ao TPS. No entanto, não ficou evidente se essa eficiência de redução se deve ao bom comportamento hidrofóbico do material ou da sua espessura mais grossa, devido à maior quantidade de massa de revestimento, quando comparado à cera de parafina, abelha e ao silicone.

A respeito do teste de submersão, a amostra E_{SPCR} teve desempenho muito próximo a amostra E_{SPCC}, com um tempo total de amolecimento do polímero de 16 minutos. O motivo para esse desempenho também é o mesmo pelo que foi observado na cera de carnaúba: a existência de buracos na superfície do revestimento permitiu a entrada de água. Além disso, a cera de revestimento também se apresentou de maneira desigual na superfície do TPS.

Outro fator de relevância foi a capacidade da cera de revestimento reter, de forma altamente limitada, certa capacidade de flexibilidade do polímero. Portanto, esse material também se torna um possível candidato a compor o blend com a cera de carnaúba, sendo necessário a realização de estudos posteriores para comprovar a aplicabilidade dessa mistura.

Já a emulsão de silicone, como revestimento, se destoou do restante das amostras. Seu desempenho como barreira à passagem de água foi inferior aos outros materiais estudados: para A_{Si} houve uma eficácia de apenas 83,1% de toda água inserida na superfície, enquanto a Esp_{Si} teve uma redução mais aceitável de 92,7%.

Enquanto era esperado que as amostras de espuma absorvessem mais água do que as amostras de placas prensadas, devido ao modo de processamento do polímero, a amostra Esp_{Si} se apresentou mais eficiente, que pode ser explicado por como o revestimento de silicone se aderiu em ambas as amostras.

O silicone foi o revestimento de menor massa entre todas as amostras de placa, mas, como pode ser visto na Figura 27, percebeu-se que esse material não chegou a formar uma camada com espessura, mas infiltrou-se no polímero, tornando-o mais escuro. Dessa forma, a proteção superficial da entrada de água foi amplamente prejudicada, principalmente para a amostra de placa, que contém uma superfície mais rugosa que a espuma.

Percebe-se que esta composição de silicone não é adequada, portanto, ao uso como revestimento superficial devido a sua baixa performance e adesão interna ao polímero. No entanto, o silicone tem bom potencial, ao passo que é o material que apresentou menor massa, o que é desejável em todas as possíveis aplicações do TPS. Em estudos futuros, outras composições de silicone podem ser testadas, de modo a compreender sua aplicabilidade, de modo geral.

Quanto à aplicabilidade dos diferentes revestimentos, é de relevância o aspecto visual e óptico desses materiais. Em suma, percebeu-se que todos os revestimentos são opacos, o que é indesejado caso seja necessário a transparência ou translucidez do polímero. Além disso os revestimentos de silicone, cera de carnaúba e cera de abelha possuem uma coloração

amarelada/marrom, e assim intensificariam o impacto da absorção térmica pela luz.

Por fim, de modo a corroborar com o tema exposto nesse trabalho, vale entender como a adição desses revestimentos impactam a sustentabilidade do polímero, ou seja, se caso o modo de obtenção e o fim do ciclo de vida do produto são danosos ao ambiente.

Nota-se, que tanto a parafina e cera de revestimento são ceras naturais obtidas através do refino de matérias primas não renováveis, a exemplo do petróleo, de modo que sua extração a longo prazo possa ser prejudicada. Além disso, essas ceras não são facilmente degradadas na natureza e possuem compostos químicos nocivos que podem ser liberados. A reciclagem desse tipo de material também é dificultada, devido à sua natureza mais espessa e de alta adesão ao material que esta reveste. (SAVANNA STANFIELD, 2021a).

O silicone apresenta similaridades nas matérias primas do qual o material é derivado, por ser obtido de hidrocarbonetos derivados do petróleo, além de ser um material com certa dificuldade de ser reciclado (TAKEAWAY PACKAGING, 2020). No entanto, infere-se que o silicone, caso consiga uma boa capacidade de impermeabilização do TPS, terá menor impacto ambiental, quando comparado à cera de revestimento e parafina, devido à menor quantidade de massa utilizada.

Por fim, a cera de abelha e cera de carnaúba possuem características mais favoráveis no que se refere ao conceito de sustentabilidade do polímero e de redução de impacto ambiental, além de que ambas são facilmente degradadas na natureza (SAVANNA STANFIELD, 2021b)

A cera de carnaúba é uma cera natural extraída da planta típica da região nordeste brasileira. Sendo assim, sua matéria prima é renovável e seu fim de ciclo é de baixo impacto ecológico. No entanto, um aspecto a ser considerado é o modo de como é conduzido a extração do material, de modo a evitar a extração compulsória do material, que tendem a gerar desmatamento e consequências na fauna e flora local (SAVANNA STANFIELD, 2021b).

Já a cera de abelha, em sua forma pura, é inteiramente sustentável, ao passo que é obtida através da extração da cera diretamente produzida pelas abelhas e seu processo de retirada contribui ao ciclo de vida natural da colônia

de abelhas. Além disso o material também é altamente biodegradável (MEGAN, 2021).

6. CONCLUSÃO

Tendo em vista o escopo técnico desse trabalho e os resultados apresentados, percebe-se como a absorção de água nos amidos termoplásticos é um fenômeno a ser evitado, para garantir uma maior gama de aplicações do polímero no mercado, e entendimento de como certas características de composição e processamento podem influenciar essa propriedade do polímero.

Mostrou-se que a utilização de diferentes plastificantes e de diferentes amidos de milho para formação do amido termoplástico podem causar uma diferença significativa na capacidade de absorção de água superficial. Para o tipo de amido utilizado, houve, de modo geral, um aumento da absorção de água em amidos termoplásticos a base de amido de milho natural e amido de milho acetilado, quando comparado ao amido de milho propilado.

Quanto aos plastificantes utilizados, houve tendência de maior absorção de água para os polímeros a base de glicerol e de açúcar. Para o glicerol, a maior absorção de água é derivada da maior plastificação que o polímero sofreu, devido ao tamanho da molécula de glicerol ser inferior do que a molécula de sorbitol e de álcool polivinílico. Já as amostras com açúcar (sacarose) como plastificante apresentaram esse aumento de absorção de água devido a molécula de sacarose ser amplamente hidrofílica devido a hidroxilas na sua cadeia.

Este trabalho também mostrou como o aumento da composição da argila pode servir como inibidor da entrada de água superficial e beneficiar para redução de absorção de água superficial do polímero. Percebeu-se, também, que a prensagem do TPS em placas auxiliou a reduzir sua propriedade hidrofílica quando comparados com espumas, devido à estrutura celular mais compacta, que dificulta a entrada de água superficial no polímero, assim como a argila. Além disso, a redução da temperatura de extrusão do TPS de 220°C a 180°C também teve o mesmo resultado devido a formação de espumas mais densas e compactas.

No entanto, o aumento da compactação das placas passou a ter efeito oposto a partir de forças de prensagem superiores a 150 kN, fato que pode ser melhor compreendido com um estudo específico futuro, com foco na alteração estrutural que o amido termoplástico sofre com o aumento da força de prensagem.

Também foram estudados diferentes materiais aplicados como revestimentos nas amostras de placas e de espumas de TPS. Em suma, pode-se notar uma redução significativa na absorção de água para todos os revestimentos, a ser explicado pela impermeabilização exercida. No entanto, notou-se que suas aplicabilidades e eficiências são dependentes na sua capacidade de aderência ao polímero além da característica intrínseca de hidrofobicidade do material.

Portanto, nesse quesito, a cera de parafina e de abelha apresentaram melhor aderência ao polímero e menor espessura da camada protetora, a ser explicado devido à melhor maleabilidade dessas ceras, além de uma redução da absorção de 98% a 99% de toda água inserida na superfície do polímero. Devido às suas adesões e coberturas, esses revestimentos também foram os que garantiram maior longevidade no teste de submersão das espumas em água.

Já o silicone, cera de revestimento e cera de carnaúba apresentaram deficiências no aspecto de adesão que teve como consequência uma eficiência reduzida no teste de submersão, principalmente e de água superficial para as amostras de silicone, que, se infiltrou no polímero ao invés de cobri-lo superficialmente e assim não apresentou resultados desejáveis.

A cera de revestimento, de mesma natureza da parafina, teve sua adesão comprometida devido a sua lenta solidificação sobre o polímero, de modo a formar uma camada heterogênea e com buracos. O mesmo comportamento foi observado na cera de carnaúba, no entanto, causado por características opostas: a cera de carnaúba, em sua forma pura, tem alto ponto de fusão e é extremamente rígida e quebradiça em temperatura ambiente, o que impossibilita a cobertura do TPS.

Porém, tanto o silicone, quanto a cera de carnaúba tem amplo potencial de serem utilizados como revestimentos hidrofóbicos. O silicone, que apresentou o menor consumo de material, pode apresentar melhor resultado de aderência e

de inibição hídrica com a utilização de uma diferente formulação. Já a cera de carnaúba, de alta capacidade hidrofóbica, pode ter sua rigidez atenuada através da mistura com outras ceras, a exemplo da cera de abelha.

Por fim, de modo a ratificar o tema desse trabalho, a aplicabilidade desses revestimentos em um polímero biodegradável, como o amido termoplástico, irá depender do desempenho sustentável de cada um desses materiais, dos quais a cera de abelha e cera de carnaúba levam vantagem, ao passo que são extraídos de matérias primas renováveis e são rapidamente degradados na natureza em caso de descarte.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. **Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis. Parte I: Terminologia.** [s.l: s.n].
- ALEX, J. **Conversão de Peças de Metal para Plástico O Desafio da Seleção de Polímeros, Tendências e Exemplos.** São Paulo: [s.n.].
- AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C.; LONGO, E. Enhanced bulk and superficial hydrophobicities of starch-based bionanocomposites by addition of clay. **Industrial Crops and Products**, v. 50, 2013.
- ARAÚJO, B. A. et al. A aplicação de polímeros biodegradáveis como uma alternativa sustentável. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 9, p. e49010918248, 31 jul. 2021.
- AVEROUS, L. et al. Properties of thermoplastic blends: Starch-polycaprolactone. **Polymer**, v. 41, n. 11, 2000.
- AVÉROUS, L. **Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review.** **Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews**, 2004.
- AVÉROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. Starch-based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging. **Starch/Staerke**, v. 53, n. 8, 2001.

BÉNÉZET, J. C. et al. Mechanical and physical properties of expanded starch, reinforced by natural fibres. **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, 2012.

BERGEL, B. F.; DA LUZ, L. M.; SANTANA, R. M. C. Effect of poly(lactic acid) coating on mechanical and physical properties of thermoplastic starch foams from potato starch. **Progress in Organic Coatings**, v. 118, 2018.

BERRUEZO, M. et al. Preparation and characterization of polystyrene/starch blends for packaging applications. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, v. 30, n. 2, 2014.

BOUSMINA, M.; AIT-KADI, A.; FAISANT, J. B. Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data. **Journal of Rheology**, v. 43, n. 2, 1999.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, 2011.

CALIL, M. R. The effect of UV-B irradiation on the biodegradability of poly- β -hydroxybutyrate (PHB) and poly- ϵ -caprolactone (PCL). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 3, 2001.

CARDOSO, M. **Sacarose**. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/quimica/sacarose/>>. Acesso em: 10 jul. 2022.

CHAIYASO, T. et al. Sericin cocoon bio-compatibilizer for reactive blending of thermoplastic cassava starch. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, 2021.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 23, n. 7, 1998.

CINELLI, P. et al. Foamed articles based on potato starch, corn fibers and poly(vinyl alcohol). **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 5, 2006.

CORRADINI, E. et al. Amido Termoplástico. **EMBRAPA**, nov. 2007.

FISCHER. **D-Sorbitol, Molecular Biology Reagent, ≥98%, MP Biomedicals™**. Disponível em: <<https://www.fishersci.se/shop/products/d-sorbitol-98-1-mp-biomedicals-3/11476621>>. Acesso em: 11 jul. 2022.

FOGAÇA., J. R. V. **Composição química das ceras**. Disponível em: <<https://brasilescola.uol.com.br/quimica/composicao-quimica-das-ceras.htm>>. Acesso em: 12 jul. 2022.

G. J. M. FECHINE. A era dos Polímeros Biodegradáveis. **Revista Plástico Moderno**, 2010.

GERRARD, J. A. Food: The Chemistry of its Components by T. P. Coulte. **Australian Journal of Chemistry**, v. 56, n. 6, 2003.

GUINESI, L. S. et al. Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. **Thermochimica Acta**, v. 447, n. 2, 2006.

HELMENSTINE, A. M. **What Is Carnauba Wax**. Disponível em: <<https://www.thoughtco.com/what-is-carnauba-wax-607371>>. Acesso em: 24 nov. 2022.

HENCH, L. L.; JONES, J. R. **Biomaterials, artificial organs and tissue engineering**. [s.l: s.n.].

KACZMAREK, H. et al. Effect of short wavelength UV-irradiation on ageing of polypropylene/cellulose compositions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, n. 2, p. 189–198, maio 2005.

KING, N. S.; LUSTER-TEASLEY, S.; CLARK, C. J. Preliminary Analyses of Controlled Release of Potassium Permanganate Encapsulated in Polycaprolactone. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 13, n. 01, 2021.

LA FUENTE, C. I. A. et al. Plasticizing and antiplasticizing effects of glycerol and sorbitol on biodegradable cassava starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 141, 2019.

LAW, K. Y. **Definitions for hydrophilicity, hydrophobicity, and superhydrophobicity: Getting the basics right**. **Journal of Physical Chemistry Letters**, 2014.

LELIEVRE, J. Starch gelatinization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 18, n. 1, p. 293–296, jan. 1974.

LOGANATHAN, S. et al. Influence of linear and branched amine functionalization in mesoporous silica on the thermal, mechanical and barrier properties of sustainable poly(lactic acid) biocomposite films. **Polymer**, v. 148, 2018.

MADHU. **What is the Difference Between Carnauba Wax and Beeswax**. Disponível em: <<https://www.differencebetween.com/what-is-the-difference-between-carnauba-wax-and->>

beeswax/#:~:text=The%20key%20difference%20between%20carnauba,to%20make%20it%20less%20brittle.>. Acesso em: 24 nov. 2022.

MEGAN. Is Beeswax Sustainable? Everything You Need to Know. Disponível em: <<https://citizensustainable.com/beeswax-sustainable/>>. Acesso em: 13 nov. 2022.

MERCK MILLIPORE. **Glicerina.** Disponível em: <https://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Glycerol,MDA_CHEM-818709?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F>. Acesso em: 9 jul. 2022.

NAFCHI, A. M. et al. **Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. Starch/Staerke**, 2013.

OLIVEIRA, C. F. DE P. **Obtenção e caracterização de amido termoplástico e de suas misturas com polipropileno.** São Paulo: Universidade de São Paulo, 17 jun. 2016.

PENG, L.; ZHONGDONG, L.; KENNEDY, J. F. The study of starch nano-unit chains in the gelatinization process. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 2, 2007.

PERVAIZ, M.; OAKLEY, P.; SAIN, M. Development of Novel Wax-enabled Thermoplastic Starch Blends and Their Morphological, Thermal and Environmental Properties. **International Journal of Composite Materials**, v. 4, p. 204–212, jul. 2014.

PHROMSOPHA, T.; BAIMARK, Y. Study on phase compatibility and water resistance of thermoplastic starch foams coated with flexible poly(L-lactide)-b-polyethylene glycol-b-poly(L-lactide) bioplastics. **Materials Today Communications**, v. 26, 2021.

PIROSKI, C. S. **Avaliação da digestibilidade e características físicas e químicas das farinhas de milho e mandioca.** Ponta Grossa: Universidade Estadual de Ponta Grossa, 26 fev. 2019.

POCHTECA. **Álcool Polivinílico.** Disponível em: <<https://brasil.pochteca.net/alcool-polivinilico/>>. Acesso em: 9 jul. 2022.

RAHA PARAFFIN CO. **Paraffin Wax.** Disponível em: <<https://paraffinwaxco.com/paraffin-wax/>>. Acesso em: 3 nov. 2022.

RODRIGUEZ-GONZALEZ, F. J.; RAMSAY, B. A.; FAVIS, B. D. High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene. **Polymer**, v. 44, n. 5, p. 1517–1526, mar. 2003.

SADEGHI-AVALSHAHRI, A. et al. Effects of hydroxyapatite (HA) particles on the PLLA polymeric matrix for fabrication of absorbable interference screws. **Polymer Bulletin**, v. 75, n. 6, 2018.

SALMAN, S. A.; BAKR, N. A. Section C: Physical Sciences DSC and TGA Properties of PVA Films Filled with Na₂S₂O₃.5H₂O Salt. **Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences**, v. 8, n. March, 2018.

SANTOS, T. M. et al. Physical properties of cassava starch-carnauba wax emulsion films as affected by component proportions. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 49, n. 9, 2014.

SAVANNA STANFIELD. **Is Paraffin Wax Sustainable? What You Should Know**. Disponível em: <<https://citizensustainable.com/paraffin-wax-sustainable/>>. Acesso em: 11 nov. 2022a.

SAVANNA STANFIELD. **Is Carnauba Wax Sustainable? Interesting Facts**. Disponível em: <<https://citizensustainable.com/carnauba-wax/>>. Acesso em: 12 nov. 2022b.

SCHLICKMANN, P. H. **A PRODUÇÃO DE PRODUTOS PLÁSTICOS NO BRASIL: UMA PERSPECTIVA HISTÓRICA E GEOECONÔMICA 1**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.periodicos.rc.biblioteca.unesp.br/index.php/estgeo>>.

SHABANI, A. et al. Thermoplastic polyurethane foams: From autoclave batch foaming to bead foam extrusion. **Journal of Cellular Plastics**, v. 57, n. 4, 2021.

SJÖÖ, M.; NILSSON, L. **Starch in food: Structure, function and applications: Second edition**. [s.l: s.n.].

SPECIALCHEM. **Paraffin Waxes**. Disponível em: <<https://coatings.specialchem.com/product-categories/additives-waxes-paraffin-waxes>>. Acesso em: 4 nov. 2022.

TAKEAWAY PACKAGING. **Is Silicone an Eco-Friendly Material?** Disponível em: <<https://takeawaypackaging.co.uk/silicone-eco-friendly-material/#:~:text=Silicone%20isn't%20the%20most,it's%20just%20not%20the%20best.>>. Acesso em: 11 nov. 2022.

TATIANA COELHO. **Brasil é o 4º maior produtor de lixo plástico do mundo e recicla apenas 1%.** Disponível em: <<https://g1.globo.com/natureza/noticia/2019/03/04/brasil-e-o-4o-maior-produtor-de-lixo-plastico-do-mundo-e-recicla-apenas-1.ghtml>>. Acesso em: 1 jul. 2022.

TEIXEIRA, E. DE M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos.** São Carlos: Universidade de São Paulo, 7 ago. 2007.

TEIXEIRA, E. M. et al. The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 4, 2007.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J. The effects of environmental conditions on the structural features and physico-chemical properties of starches. **Starch/Staerke**, v. 53, n. 10, 2001.

USBERCO SALVADOR, J. **Química Volume Único.** 9. ed. São Paulo: Saraiva, 2019. v. Único

VEIGA-SANTOS, P. et al. Sucrose and inverted sugar as plasticizer. Effect on cassava starch-gelatin film mechanical properties, hydrophilicity and water activity. **Food Chemistry**, v. 103, n. 2, 2007.

YADAV, D. K.; PATKI, P. E. Effect of acetyl esterification on physicochemical properties of chick pea (*Cicer arietinum* L.) starch. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 7, 2015.

ZUO, Y. et al. Thermoplastic starch prepared with different plasticizers: Relation between degree of plasticization and properties. **Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition**, v. 30, n. 2, 2015.