



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

ANDRESSA LEIDIANE AZEVEDO CANTUÁRIA

**MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS PRODUZIDOS POR  
INJEÇÃO TERMOPLÁSTICA CONTENDO POLI  
(ÁCIDO LÁTICO) OU POLI (SUCCINATO DE  
BUTILENO) E RESÍDUOS DA MOAGEM DE TRIGO:  
PALHA E CASCA**

---

Londrina  
2024

ANDRESSA LEIDIANE AZEVEDO CANTUÁRIA

**MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS PRODUZIDOS POR  
INJEÇÃO TERMOPLÁSTICA CONTENDO POLI  
(ÁCIDO LÁTICO) OU POLI (SUCCINATO DE  
BUTILENO) E RESÍDUOS DA MOAGEM DE TRIGO:  
PALHA E CASCA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, nível Mestrado, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Patrícia Salomão Garcia  
Coorientador: Prof. Dr. Fabio Yamashita

Londrina  
2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL.

CANTUÁRIA, ANDRESSA L. A.

Materiais biodegradáveis produzidos por injeção termoplástica contendo poli (ácido láctico) ou poli (succinato de butileno) e resíduos da moagem de trigo: palha e casca / Andressa L. A. Cantuária. – Londrina, 2024. 87 f.

Orientador: Patrícia Salomão Garcia

Coorientador: Fabio Yamashita

Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós Graduação em Ciência de Alimentos, 2024.

CDU 641.1

ANDRESSA LEIDIANE AZEVEDO CANTUÁRIA

**MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS PRODUZIDOS POR  
INJEÇÃO TERMOPLÁSTICA CONTENDO POLI  
(ÁCIDO LÁTICO) OU POLI (SUCCINATO DE  
BUTILENO) E RESÍDUOS DA MOAGEM DE TRIGO:  
PALHA E CASCA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, nível Mestrado, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Ciência de Alimentos.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientadora: Dra. Patrícia Salomão Garcia  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -  
UTFPR

---

Profa. Dra. Alessandra Machado Baron  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -  
UTFPR

---

Profa. Dra. Lyssa Setsuko Sakanaka  
Universidade Federal do Paraná - UFPR

Londrina, 14 de agosto de 2024.

*"Dedico este trabalho a Deus, fonte de toda sabedoria e inspiração, cuja graça e orientação me sustentaram durante todo o processo.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, cuja presença e orientação foram fundamentais em cada etapa desta jornada acadêmica. Sua graça infinita e providência constante foram a fonte de força que me sustentou nos momentos de dificuldade e incerteza. Agradeço por me conceder sabedoria para enfrentar os desafios, discernimento para tomar decisões acertadas e perseverança para persistir até a conclusão deste trabalho.

À minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Patrícia Salomão, por ter aceito meu projeto de trabalho, cuja orientação e apoio foram fundamentais para a conclusão desta dissertação. Ao meu coorientador, Prof. Dr. Fabio Yamashita, suas sugestões e insights críticos não apenas enriqueceram este trabalho, mas também ampliaram minha compreensão no campo de estudo.

À minha família, agradeço pelo apoio em todas as direções, sempre solícito em tudo o que foi necessário. Também agradeço por sempre incentivarem os estudos e darem o suporte necessário desde sempre.

À minha grande mãe, Márcia Azevedo, por ser minha fonte constante de inspiração e por me proporcionar um lar onde a educação sempre foi valorizada. Obrigado por seus sacrifícios, paciência e por acreditar em mim incondicionalmente.

Ao meu companheiro de vida João Paulo Pozzer, por ser meu maior apoiador e por sempre acreditar em mim, mesmo nos momentos mais desafiadores, seu incentivo e paciência foram essenciais para o meu crescimento acadêmico e pessoal.

Às minhas amigas gostaria de expressar minha sincera gratidão, cujo apoio e amizade foram essenciais ao longo desta jornada acadêmica. Em especial à minha amiga/irmã Luciana Bonezi, suas palavras de encorajamento, conselhos valiosos e o suporte incondicional foram fundamentais para que eu pudesse superar obstáculos e seguir em frente com determinação.

Aos professores, funcionários e alunos do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos (DCTA) pelos ensinamentos durante esta jornada acadêmica e profissional. A coordenação do departamento, por todo o auxílio e direcionamento durante esse percurso. Em especial, aos meus colegas do Laboratório de Biotecnologia (DCTA): Fabíola de Carvalho e Samuel Camilo, que compartilharam comigo ideias, debates enriquecedores e experiências de aprendizado. Suas contribuições foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Por fim, agradeço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para este trabalho e para o meu crescimento acadêmico e pessoal.

CANTUÁRIA, A. L. A. **Materiais biodegradáveis produzidos por injeção termoplástica contendo poli (ácido lático) ou poli (succinato de butileno) e resíduos da moagem de trigo: palha e casca** - 2024. 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2024.

## RESUMO

As embalagens desenvolvidas a partir de polímeros sintéticos de fontes não renováveis são amplamente utilizadas devido ao seu custo reduzido, simplicidade de processamento, ótimas características mecânicas e aplicabilidade elevada. Entretanto, quando descartadas indevidamente causam um grande impacto ambiental, pois não se degradam e geram os chamados “microplásticos”. Alternativas para um desenvolvimento sustentável aliado à preservação do meio ambiente envolve o uso de polímeros biodegradáveis para a obtenção de embalagens e materiais para diferentes aplicações que sejam eco amigáveis. O uso do amido (polímero renovável) na fabricação de embalagens biodegradáveis apresenta custo baixo, sendo uma opção para a substituição, ao menos parcial, dos polímeros sintéticos. As blendas de amido com polímeros biodegradáveis e reforçados com resíduos agroindustriais como os gerados na moagem de trigo (casca e palha) também podem ser vantajosas na obtenção de materiais com melhores propriedades. Este trabalho teve como objetivo desenvolver materiais biodegradáveis utilizando matérias-primas de baixo custo, abundantes e biodegradáveis, como a casca e palha do trigo, amido de milho, poliésteres biodegradáveis (PLA e PBS) e glicerol. O resíduo de trigo (RT) é rico em fibra (27,91%) sendo a principal fibra insolúvel, 46,48% de celulose em sua composição. Seis formulações com amido, poliésteres (PLA e PBS) e RT (20 e 40%) foram produzidos empregando a técnica de extrusão para produção dos pellets com perfil de temperatura de 100/110/110/90°C para mistura contendo PBS e 90/150/150/130°C com PLA em 40 rpm. Os peletes foram processados por injeção termoplástica com perfil de temperatura de 130/150/150°C, moldado em forma de ‘osso de cachorro’ (corpo de prova tipo IV). Os compósitos foram caracterizados quanto às suas propriedades morfológicas (MEV), estruturais (DR-X e FTIR-ATR), térmicas (TGA), mecânicas e físico-químicas. A MEV revelou melhor compatibilidade química nos compósitos contendo 20% de RT com PLA. A presença do RT nas formulações aumentou as zonas cristalinas dos compósitos na análise de DR-X e apresentou interações químicas em todas as formulações através da análise de FTIR-ATR. Uma maior estabilidade térmica foi observada através da análise TGA com a adição de 40% de RT nos compósitos de amido/PLA. Por outro lado, conforme o aumento do RT nas formulações, aumentou a perda de massa em água (até 41,907 % a mais) e reduziu a resistência a tração (0,860 à 0,858 MPa) e alongamento de ruptura (4,842 à 8,590 %) dos materiais. Já o módulo de elasticidade ou de Young indicou um melhor equilíbrio entre a matriz amido/PBS e RT (20 e 40%). Com o aumento do teor de RT, os compósitos apresentaram coloração mais escuras, com luminosidade ( $L^*$  entre 32,664 a 39,166 e densidade 1,274 a 1,352 g cm<sup>-3</sup>). Esses materiais exibiram boa processabilidade, mesmo com alta porcentagem de RT. Isto representa um caminho promissor para o desenvolvimento e produção em larga escala de materiais mais baratos e biodegradáveis de forma ecologicamente correta.

**Palavras-chave:** Resíduo agroindustrial; Biodegradável; Eco amigáveis; Polímeros; PBS; PLA; Moagem de trigo.

CANTUÁRIA, A. L. A. **Biodegradable materials produced by thermoplastic injection containing poly (lactic acid) or poly (butylene succinate) and wheat milling residue: straw and husk** - 2024. 87 p. Dissertation (Master's in Food Science) - State University of Londrina, Londrina. 2024.

## ABSTRACT

Packaging developed from synthetic polymers from non-renewable sources is widely used due to its low cost, simple processing, excellent mechanical characteristics and high applicability. However, when improperly discarded, it causes a major environmental impact, as it does not degrade and generates so-called "microplastics". Alternatives for sustainable development combined with environmental preservation involve the use of biodegradable polymers to obtain packaging and materials for different applications that are eco-friendly. The use of starch (a renewable polymer) in the manufacture of biodegradable packaging has a low cost, being an option for at least partial replacement of synthetic polymers. Blends of starch with biodegradable polymers and reinforced with agro-industrial waste such as that generated in wheat milling (husk and straw) can also be advantageous in obtaining materials with better properties. This work aimed to develop biodegradable materials using low-cost, abundant and biodegradable raw materials, such as wheat husk and straw, cornstarch, biodegradable polyesters (PLA and PBS) and glycerol. Wheat residue (WR) is rich in fiber (27.91%) with the main insoluble fiber, 46.48% cellulose in its composition. Six formulations with starch, polyesters (PLA and PBS) and WR (20 and 40%) were produced using the extrusion technique to produce pellets with a temperature profile of 100/110/110/90°C for a mixture containing PBS and 90/150/150/130°C with PLA at 40 rpm. The pellets were processed by thermoplastic injection with a temperature profile of 130/150/150°C, molded in the shape of a 'dog bone' (type IV test specimen). The composites were characterized according to their morphological (SEM), structural (DR-X and FTIR-ATR), thermal (TGA), mechanical and physicochemical properties. SEM revealed better chemical compatibility in the composites containing 20% WR with PLA. The presence of WR in the formulations increased the crystalline zones of the composites in the DR-X analysis and presented chemical interactions in all formulations through the FTIR-ATR analysis. A greater thermal stability was observed through the TGA analysis with the addition of 40% WR in the starch/PLA composites. On the other hand, as the WR in the formulations increased, the mass loss in water increased (up to 41.907% more) and reduced the tensile strength (0.860 to 0.858 MPa) and elongation at break (4.842 to 8.590%) of the materials. The Young's modulus of elasticity indicated a better balance between the starch/PBS matrix and WR (20 and 40%). With the increase in WR content, the composites presented darker coloration, with luminosity ( $L^*$ ) between 32.664 and 39.166 and density of 1.274 to 1.352 g cm<sup>-3</sup>. These materials exhibited good processability, even with a high percentage of RT. This represents a promising path for the development and large-scale production of cheaper and biodegradable materials in an environmentally friendly manner.

**Keywords:** Agroindustrial residue; Biodegradable; Eco-friendly; Polymers; PBS; PLA; Wheat milling.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Estrutura Parcial da: (a) Amilose e (b) Amilopectina.....	18
<b>Figura 2</b> - Estrutura parcial do PLA.....	21
<b>Figura 3</b> - Isômeros do ácido láctico.....	21
<b>Figura 4</b> - Unidades monoméricas do PBS: (a) butanodiol e (b) ácido succínico.....	22
<b>Figura 5</b> - Estrutura química do Glicerol.....	25
<b>Figura 6</b> - Corte longitudinal de um grão de trigo.....	29
<b>Figura 7</b> - Produtos biodegradáveis com farelo de trigo da Biotrem.....	31
<b>Figura 8</b> - Representação esquemática de uma extrusora mono rosca.....	35
<b>Figura 9</b> - Esquema de uma rosca com três zonas de aquecimento.....	35
<b>Figura 10</b> - Representação esquemática de uma injetora termoplástica.....	36
<b>Figura 11</b> - Fluxograma para obtenção do resíduo do trigo (casca e palha).....	39
<b>Figura 12</b> - a) resíduo extraído da pré-limpeza b) resíduo moído.....	40
<b>Figura 13</b> - Representação esquemática e dimensões corpos de prova tipo (IV).....	43
<b>Figura 14</b> - Micrografia da <i>superfície</i> dos compósitos com PLA na magnitude de 400x: (a) PLA (sem RT), (b) PLA 20 e (c) PLA 40.....	49
<b>Figura 15</b> - Micrografia da <i>fratura</i> dos compósitos com PLA na magnitude de 400x: (a) PLA (sem RT), (b) PLA 20, (c) PLA 40 e (d) PLA 20 com 800x de magnitude.....	50
<b>Figura 16</b> - Micrografia da superfície dos compósitos com PBS na magnitude de 400x: (a) PBS (sem RT), (b) PBS 20 e (c) PBS 40.....	51
<b>Figura 17</b> - Micrografia da <i>fratura</i> dos compósitos com PBS na magnitude de 400x: (a) PBS (sem RT), (b) PBS 20, (c) PBS 40 e (d) PBS 20 com 800x de magnitude.....	52
<b>Figura 18</b> - Difrátogramas de Raios - X e Índice de Cristalinidade (IC) das formulações de PBS e PLA puros e nos compósitos com resíduos da moagem de trigo (casca e palha).....	53
<b>Figura 19</b> - Termogramas e Derivadas dos Termogramas dos compósitos com PLA: a) PLA (sem RT), (b) PLA 20 e (c) PLA 40.....	55
<b>Figura 20</b> - Termogramas e Derivadas dos Termogramas dos compósitos com PBS: a) PBS (sem RT), (b) PBS 20 e (c) PBS 40.....	57
<b>Figura 21</b> - FT-IR das formulações de PBS e PLA puros e nos compósitos com resíduos da moagem de trigo (casca e palha) .....	59

<b>Figura 22</b> - Análise de cor dos compósitos de amido com PLA contendo 20 e 40% de RT.....	66
<b>Figura 23</b> - Análise de cor dos compósitos de amido com PLA contendo 20 e 40% de RT.....	67

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1</b> - Categorias de polímeros biodegradáveis.....	16
---	----

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Características de alguns amidos comerciais.....	17
<b>Tabela 2</b> - Classificação dos grãos de trigo destinados a moagem e a outras finalidades.....	33
<b>Tabela 3</b> - Composição dos materiais biodegradáveis.....	42
<b>Tabela 4</b> - Composição do resíduo de trigo (casca e palha) e outros resíduos agroindustriais.....	47
<b>Tabela 5</b> - Densidade dos compósitos de amido com PLA ou PBS contendo 20 e 40% de RT.....	61
<b>Tabela 6</b> - PMA dos compósitos de amido com PLA ou PBS contendo 20 e 40% de RT.....	62
<b>Tabela 7</b> - Propriedades mecânicas: RT (MPa), Elongação (%) e Módulo de Young (MPa) dos compósitos de amido com PLA ou PBS contendo 20 e 40% de RT.....	64

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>12</b>
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>14</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>15</b>
3.1. IMPORTÂNCIA DOS MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS.....	15
3.2. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	16
3.2.1. Amido.....	17
3.2.2. Amido Termoplástico (ATp).....	19
3.2.3. Poliésteres Biodegradáveis.....	20
3.2.3.1. Poli (ácido láctico) – PLA.....	21
3.2.3.2. Poli (succinato de butileno) – PBS.....	22
3.3. BLENDA POLIMÉRICAS.....	23
3.4. AGENTES PLASTIFICANTES.....	24
3.4.1. Glicerol.....	25
3.5. MATERIAIS DE REFORÇO PARA MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS.....	26
3.5.1. Resíduos agroindustriais.....	27
3.5.1.1. Resíduos do processamento da moagem de trigo.....	28
3.6. PRODUÇÃO DE MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS.....	33
3.6.1. Extrusão.....	34
3.6.2. Injeção termoplástica.....	36
3.7. CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS.....	37
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>39</b>
4.1. MATERIAL.....	39
4.2. MÉTODOS.....	39
4.2.1. Obtenção do resíduo da moagem de trigo.....	39
4.2.2. Caracterização do resíduo.....	40
4.2.2.1. Composição centesimal.....	40
4.2.2.2. Teor de Celulose e Hemicelulose.....	40
4.2.2.3. Teor de Lignina Insolúvel.....	41
4.2.3. Produção dos materiais biodegradáveis.....	42
4.2.4. Caracterização dos materiais biodegradáveis.....	43

4.2.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	43
4.2.4.2. Difração de Raios - X (DRX).....	43
4.2.4.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-UATR).....	44
4.2.4.4. Análise Termogravimétrica (TGA).....	44
4.2.4.5. Densidade.....	44
4.2.4.6. Perda de massa em água (PMA).....	45
4.2.4.7. Propriedades mecânicas .....	45
4.2.4.8. Avaliação da cor.....	46
4.2.5. Análises estatísticas.....	46
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>47</b>
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE TRIGO.....	47
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS.....	48
5.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	48
5.2.2. Difração de Raios - X (DRX).....	53
5.2.3. Análise Termogravimétrica (TGA).....	55
5.2.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-.....	58
5.2.5. Densidade.....	60
5.2.6. Perda de massa em água (PMA).....	61
5.2.7. Propriedades mecânicas.....	63
5.2.8. Avaliação de cor.....	66
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>69</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>71</b>

## 1. INTRODUÇÃO

As embalagens de alimentos, geralmente produzidas a partir de polímeros sintéticos oriundos de fontes não renováveis, como o petróleo, foram desenvolvidas com o objetivo de preservar a qualidade dos produtos alimentícios, atuando como um sistema de proteção contra a deterioração química, física e biológica, com a função de também prolongar a durabilidade desses produtos (ABRE, 2023).

Os plásticos derivados de petróleo são materiais de fonte não renovável e em geral não biodegradável, criando problemas ambientais produzindo enormes quantidades de resíduos pós-consumo. Quando incinerados ou queimados, emitem várias substâncias tóxicas, que podem ter efeito carcinogênico (ROCHA, 2000).

Embora as embalagens de vidro, celulósicas e metálicas sejam bastante empregadas na indústria de alimentos, o plástico é o material mais utilizado como embalagem. A reciclagem de embalagens plásticas tem sido uma preocupação mundial, diante do crescente volume de utilização e proporcionam danos ao meio ambiente. No entanto, a maior limitação para a reciclagem é a coleta seletiva dos resíduos gerados, devido à grande diversidade de plásticos empregados, criando uma dificuldade na separação e reaproveitamento dos mesmos (PLASTIVIDA, 2023).

Desta forma, os materiais biodegradáveis são uma alternativa aos materiais sintéticos. Sua degradação no meio ambiente ocorre primariamente pela ação de microrganismos, tais como bactérias e fungos de ocorrência natural (GOULD et al., 1990). Polímeros como os polissacarídeos e as proteínas, bem como alguns lipídios, podem ser empregados na formulação de materiais biodegradáveis (MOURA, 2008). O amido é um dos polissacarídeos que se destaca devido ao seu potencial de construção de uma matriz contínua e de custo reduzido, abundante, renovável e disponível em diferentes matérias-primas (MALI et al., 2004; ALVES, 2007). No entanto, materiais compostos apenas de amido apresentam alta hidrofiliabilidade e baixa flexibilidade. Assim, necessitam de alguns tratamentos como: adição de aditivos e/ou de fibras para melhorar suas propriedades mecânicas (SCHIMDT; LAURINDO, 2010; MALI et al., 2010).

O poli (ácido lático) - PLA e o poli (butileno succinato) - PBS são produzidos por meio da fermentação de carboidratos de fontes renováveis com alto rendimento. São poliésteres alifáticos, biodegradáveis, hidrofóbicos e compostáveis, sendo uma

alternativa promissora para reduzir o problema de descarte de resíduos sólidos.

Possuem baixa toxicidade, tornando o material final adequado para embalagens de alimentos e produtos de consumo, porém com custo elevado (LIM; AURAS; RUBINO, 2008; PEREIRA, 2010), o que justifica sua mistura para formação de blendas com polímeros naturais, de baixo custo, abundantes e renováveis como o amido

A aplicação de fibras como reforço em matrizes poliméricas a base de amido vem sendo estudado por muitos pesquisadores, pois apresentam vantagens como baixo custo, aparência natural, decréscimo da rigidez e melhora na biodegradabilidade do material, dentre outras (SILVA et. al, 2020; CARVALHO et. al., 2021; MOISER et. al., 2022; BORTOLATTO; BITTENCOURT; YAMASHITA, 2022).

O Brasil é um grande gerador de resíduos agroindustriais lignocelulósicos, como o resíduo da moagem de trigo oriundos da limpeza do trigo (casca e palha). A utilização adequada destes resíduos pode amenizar os problemas ambientais e gerar produtos com relevantes aplicações na indústria (MUSSATTO; DRAGONE; ROBERTO, 2006). Neste sentido, o desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitem o aproveitamento de resíduos agroindustriais como fonte de matéria-prima para outros produtos vem contribuir com o meio ambiente e promover a sustentabilidade (SILVA et al., 2009).

Considerando o elevado volume de resíduos provenientes da moagem de trigo, a proposta do presente trabalho foi desenvolver materiais biodegradáveis à base de amido, poliésteres biodegradáveis como o poli (ácido lático) - (PLA) ou o poli (butileno succinato) – PBS, e resíduos da moagem de trigo (casca e palha). Os materiais foram produzidos por extrusão e injeção termoplástica, semelhantes aos processos utilizados pela indústria de plásticos convencionais. O desenvolvimento de materiais biodegradáveis obtidos de fontes renováveis visa reduzir o impacto ambiental gerado pelos materiais plásticos não biodegradáveis e pelos resíduos provenientes da indústria de moagem de trigo.

## **2. OBJETIVO**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

Desenvolver e caracterizar um material biodegradável (compósito) produzido por extrusão e injeção termoplástica utilizando blenda de amido de milho, poliésteres biodegradáveis, poli (ácido láctico) - PLA e o poli (butileno succinato) - PBS e glicerol, reforçados com resíduos oriundos da moagem de trigo: casca e palha.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Caracterizar o resíduo da moagem de trigo quanto a sua composição: umidade, cinzas, proteína, lipídio, fibra total, celulose, hemicelulose e lignina.
- Produzir os compósitos a partir de amido e poliésteres (PLA ou PBS) contendo resíduo da moagem do trigo por extrusão e injeção termoplástica.
- Caracterizar os compósitos quanto às propriedades morfológicas (MEV), estruturais (DR-X e FTIR), térmicas (TGA), propriedades mecânicas e físico-químicas (cor, perda de massa em água e densidade).

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. IMPORTÂNCIA DOS MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS**

Os materiais plásticos derivados de petróleo são amplamente utilizados na produção de embalagens devido às boas propriedades mecânicas e de barreira, juntamente com seu baixo custo (SCAFFARO; SUTERA; BOTTA, 2018). Porém, o alto consumo dessas embalagens tornou-se um grande problema ambiental nos últimos anos devido ao uso de matérias primas não renováveis e a não biodegradabilidade, que causam grandes danos ao meio ambiente (MELLO; MALI, 2014).

Segundo o panorama da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), a geração de resíduos plásticos nas cidades brasileiras foi de 13,7 milhões de toneladas em 2022, ou 64 quilos por pessoa no ano. De acordo com a pesquisa, é o tipo de poluente mais encontrado nos corpos hídricos do planeta, que corresponde a 48,5% dos materiais que vazam para os mares (ABRELPE, 2022).

As embalagens biodegradáveis produzidas a partir de fontes renováveis são uma alternativa às embalagens plásticas convencionais derivadas do petróleo. Os materiais biodegradáveis fazem parte de uma geração de plásticos com o potencial de reduzir em grandes proporções o impacto ambiental em termos de consumo energético e de volume de resíduos produzidos, ou seja, se comportam como plásticos tradicionais em termos de função, porém com o diferencial de serem totalmente biodegradáveis (GROSS; KALRA, 2002).

De acordo com a American Society of Testing and Materials (ASTM), biodegradável é definido como: "Capaz de sofrer decomposição em dióxido de carbono, metano, água, compostos inorgânicos ou biomassa, na qual o mecanismo predominante é a ação enzimática de microrganismos, que pode ser medida por teste padronizado em um específico período de tempo" (ASTM D5488-94, 2002).

A indústria de alimentos é uma área onde os materiais biodegradáveis podem encontrar muitas aplicações, por exemplo, em redes de "fast food", onde o tempo de uso das embalagens antes da disposição é muito curto, ou como embalagens ativas, carregando componentes antimicrobianos ou antioxidantes (ZANELA, 2016).

### 3.2. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Os polímeros biodegradáveis normalmente são degradados por um mecanismo de hidrólise seguida de um processo de oxidação. Primeiro ocorre a desintegração, depois a quebra em moléculas de tamanho menor, formando produtos finais, como CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono) em condições aeróbicas ou CH<sub>4</sub> (metano) em condições anaeróbicas, água e energia para os microrganismos (KRZAN et al., 2006). A cinética de biodegradação dos polímeros é dependente do tipo de polímero utilizado (massa molecular, cristalinidade e estrutura) e dos aditivos incorporados (por exemplo, plastificante, compatibilizante, fibras), bem como do ambiente em que esse material foi disposto, a citar um aterro sanitário ou corpo hídrico (GUILBERT; GONTARD, 2005).

De acordo com Averous (2004) e Vilpoux e Averous (2004) materiais biodegradáveis podem ser divididos em quatro categorias principais, conforme Quadro 1. Dentre as quais somente três (1, 2 e 3) são obtidas a partir de recursos renováveis.

**Quadro 1** – Categorias de polímeros biodegradáveis

CATEGORIA	NOME	OBTENÇÃO	EXEMPLO
1	Polímeros agrícolas	Fracionamento de biomassa.	Amido e celulose
2	Polímeros microbianos	Por meio do metabolismo de Microrganismos.	PHA's
3	Mono ou oligômeros	A partir do produto de fermentação de matérias primas agrícolas.	PLA e PBS
4	Derivados por síntese	Obtidos da indústria petroquímica por via sintética clássica.	PBAT

**Fonte:** Vilpoux e Averous (2004)

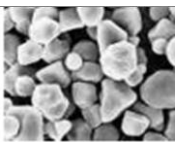
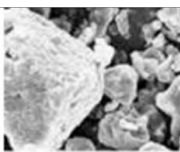
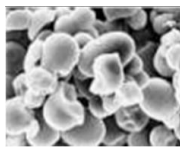
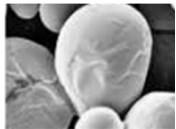
O alto custo dos polímeros sintéticos biodegradáveis ainda é um empecilho para a ampla utilização como substitutos dos polímeros petroquímicos convencionais. Pesquisas com produtos alternativos como amido, fibras vegetais em misturas com os polímeros sintéticos biodegradáveis demonstram a possibilidade de redução de custos finais de produção, sendo mais competitivos frente aos polímeros petroquímicos convencionais (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; ZANELA, et. al., 2021).

### 3.2.1. Amido

Agropolímeros são alternativas para reduzir o custo de produção de blendas e/ou compósitos, mesclando polímeros comercialmente disponíveis com custo elevado aos polímeros de custo reduzido e fontes renováveis (ALVES, 2007). Polímeros oriundos de plantas compreendem a família dos polissacarídeos (ex. amido, celulose, ligninas) e proteínas.

Junto com a celulose, o amido é um dos carboidratos mais abundantes encontrados nos alimentos, originado nas células de plantas como tubérculos, folhas, grãos, troncos, sementes, frutas e pólen, também pode ser sintetizado por diversos microrganismos (SAKANAKA, 2007). É constituído por uma mistura de dois homopolímeros de glicose denominados amilose e amilopectina, em proporções que variam entre as diferentes espécies vegetais, conforme exemplificado na Tabela 1 (CORRAINI, et al., 2007).

**Tabela 1** - Características de alguns amidos comerciais

FONTE	GRÂNULO	DIÂMETRO ( $\mu\text{m}$ )	AMILOSE (%)	AMILOPECTINA (%)
Milho		5-26	28	72
Arroz		3-8	30	70
Mandioca		5-30	18	82
Batata		15-100	20	80

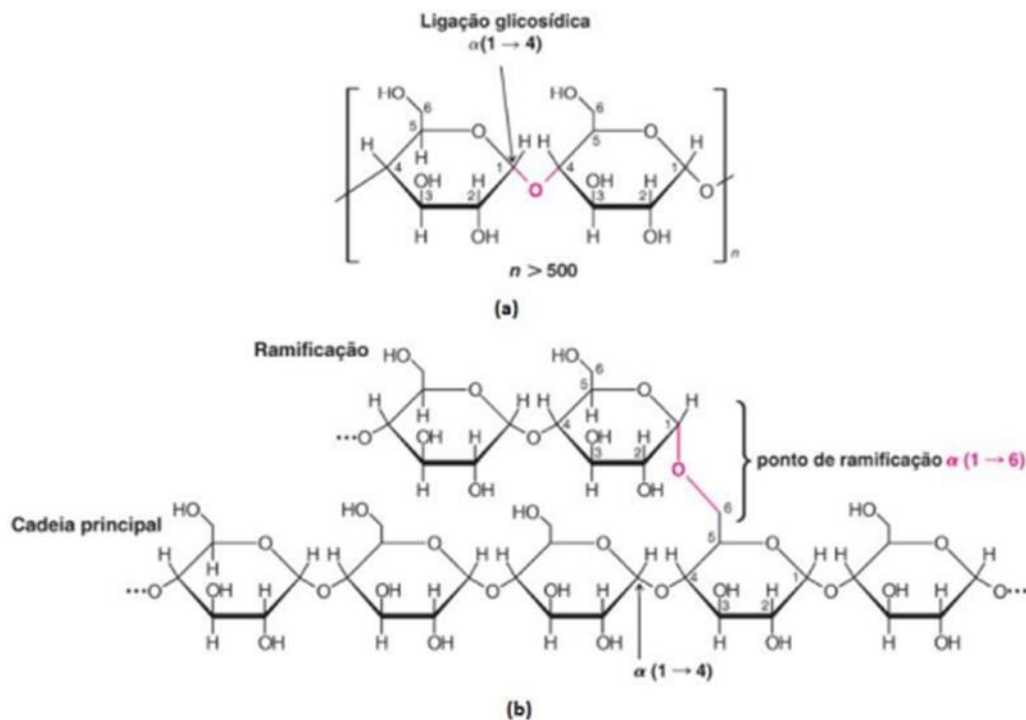
Fonte: Adaptado CORRADINI, et al., 2007.

A amilose é um polímero constituído por longas cadeias essencialmente lineares, onde as unidades de D-glucopiranosose estão unidas por ligações glicosídicas

$\alpha$  (1-4) (Figura 1a), podendo conter algumas ramificações que correspondem apenas 0,3-0,5% do total das ligações existentes (BEMILLER; WHISTLER, 1996). Sua massa molar é  $10^5$ - $10^6$   $\text{g mol}^{-1}$  e o seu grau de polimerização médio é de 324 a 4920 (COULTATE, 2002).

A amilopectina é um polímero altamente ramificado, contendo unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas  $\alpha$  (1-4) (Figura 1b), além das ligações  $\alpha$  (1-6) nos pontos de ramificação, localizadas a cada 25 a 30 unidades de glicose (BEMILLER; WHISTLER, 1996). Os pontos de ramificações constituem em 4-5% do total de ligações, possui massa molar de  $10^7$  a  $5 \times 10^8$   $\text{g mol}^{-1}$ , sendo classificada entre as maiores macromoléculas existentes na natureza (COULTATE, 2002).

**Figura 1** - Estrutura Parcial da: (a) Amilose e (b) Amilopectina



Fonte: SOLOMONS; FRYHLE, 2012.

Por ser um polímero natural abundante, o amido tem muitas propriedades atraentes, como biodegradabilidade e biocompatibilidade, versátil e de baixo custo, com propriedades químicas e biológicas polifuncionais, não é tóxico e apresenta boa reatividade química, sendo amplamente utilizado em alimentos e muitas aplicações industriais (SONG; THIO; DENG, 2011). De acordo com Ladislau (2009), nos anos 70 ocorreram os primeiros estudos sobre o uso do amido em embalagens

biodegradáveis, com a substituição parcial da matriz polimérica sintética por amido.

As moléculas de amilose presentes no amido contribuem para a formação de filmes com propriedades de alongamento na ruptura e resistência à tração superiores, enquanto a estrutura ramificada da amilopectina geralmente leva a formação de filmes com propriedades mecânicas diferenciadas como, por exemplo, menor resistência mecânica (ALVES, 2007). O conhecimento das propriedades, características e comportamento do amido durante o processamento, tem-se mostrado de grande importância no desenvolvimento de amidos termoplásticos e em suas numerosas aplicações (AYOUB; RIZVI, 2009). Assim, vários produtos podem ser desenvolvidos, estabelecendo-se um vasto campo para a pesquisa e desenvolvimento tecnológico.

### 3.2.2. Amido Termoplástico (ATp)

O grânulo de amido sozinho não consegue formar polímeros termoplásticos com adequadas propriedades mecânicas, devido às interações de hidrogênio entre os grupamentos hidroxilas das cadeias, responsáveis por sua cristalinidade e elevada temperatura de fusão (superior à sua temperatura de decomposição) (KALAMBUR; RIZVI, 2006).

No entanto, na presença de plastificantes, pressão, cisalhamento e temperatura na faixa de 90-180°C o amido se transforma em um material fundido, onde as cadeias de amilose e amilopectina estão intercaladas, e a estrutura semicristalina original do grânulo é destruída (AVÉROUS, 2004). Esse material é denominado amido termoplástico, amido desestruturado ou amido plastificado, permitindo seu uso em equipamentos de extrusão e/ou injeção, convencionalmente empregados na produção de plásticos sintéticos (VILPOUX; AVEROUS, 2004).

A utilização do amido termoplástico (ATp) como polímero biodegradável é uma alternativa muito interessante para substituir parcialmente os polímeros sintéticos em aplicações que não se requer um tempo longo de uso, como: embalagens, potes para plantio, pratos e talheres descartáveis (WANG; YANG; WANG, 2003). Em relação aos demais polímeros biodegradáveis, o uso do amido termoplástico apresenta a vantagem de ser proveniente de fontes renováveis, biodegradáveis, de baixo custo, grande disponibilidade e pode ser processado em equipamentos comuns de plásticos convencionais (TEIXEIRA, 2007).

Apesar do ATp apresentar vários atributos favoráveis à sua utilização como

um material semelhante aos dos plásticos tradicionais, sua aplicabilidade fica limitada pelas propriedades mecânicas deficientes e sensibilidade à umidade (AVÉROUS; FRINGANT, 2001). Alguns métodos com a finalidade de produzir alterações físicas ou químicas na molécula de amido têm sido propostos para superar essas características, assim como a produção de blendas com polímeros sintéticos que possuem características mecânicas e de barreira que superem as limitações apresentadas com o uso somente do amido termoplástico (REN et al., 2009).

### 3.2.3. Poliésteres Biodegradáveis

Dentre os polímeros sintéticos biodegradáveis que podem ser utilizados para obtenção de materiais biodegradáveis, os poliésteres representam uma ampla família. Estão no mercado desde 1973, quando a poli (caprolactona) – PCL, um material polimérico que possui sua degradação acelerada em ambientes bioativos como o solo, foi produzida e apresentada ao estudo acadêmico. Desde então, vários outros poliésteres com características biodegradáveis estão em desenvolvimento (AZEVEDO et al., 2016).

Os poliésteres biodegradáveis podem ser classificados em dois grandes grupos de acordo com sua origem: os agrícolas (obtidos naturalmente, quimicamente ou por fermentação de fontes renováveis) e os poliésteres oriundos de reações químicas do petróleo (AVÉROUS, 2004). Em razão da presença de grupos ésteres hidrolisáveis, a biodegradabilidade destes polímeros é uma característica independente da sua origem.

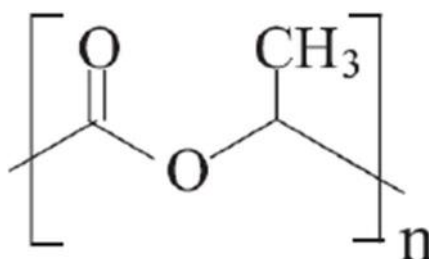
Dentre os compostos de alta massa molar que apresentam biodegradabilidade os poliésteres biodegradáveis se destacam. Isso acontece principalmente porque as estruturas desses materiais são atacadas com grande facilidade por microrganismos que hidrolisam as ligações ésteres. Os poliésteres podem ser classificados em poliésteres aromáticos e poliésteres alifáticos (DE PAOLI, 2009).

Os poliésteres aromáticos possuem propriedades mecânicas excelentes e resistem bem ao ataque de microrganismos. Entretanto, os poliésteres alifáticos são, em sua maioria, biodegradáveis, mas exibem propriedades mecânicas inferiores, limitando suas aplicações (VIEIRA, 2010).

### 3.2.3.1. Poli (ácido láctico) – PLA

O PLA é um poliéster alifático, termoplástico, semicristalino ou amorfo, biocompatível e biodegradável, sintetizado a partir do ácido láctico obtido de fontes renováveis (Figura 2) (BRITO, et al., 2011; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; CASTRO-AGUIRRE et al., 2016).

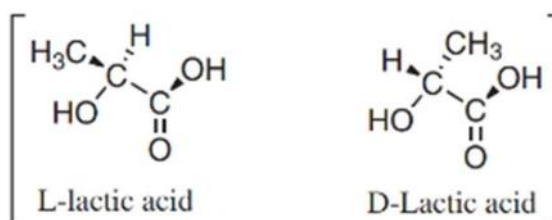
**Figura 2** - Estrutura parcial do PLA



**Fonte:** Franchetti e Marconato (2006).

O ácido láctico é uma molécula quiral existente como dois estereoisômeros, L- e D- ácido láctico, que pode ser biológica ou quimicamente sintetizado (Figura 3). É proveniente de fontes naturais renováveis contendo amido de diferentes fontes (milho, trigo, batata) ou açúcar (cana-de-açúcar, beterraba) . Além disso, o PLA possui boa resistência mecânica, rigidez e excelentes propriedades de barreira à água e ao oxigênio (BRITO, et al., 2011; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; CASTRO-AGUIRRE et al., 2016).

**Figura 3** - Isômeros do ácido láctico



**Fonte:** Franchetti e Marconato (2006).

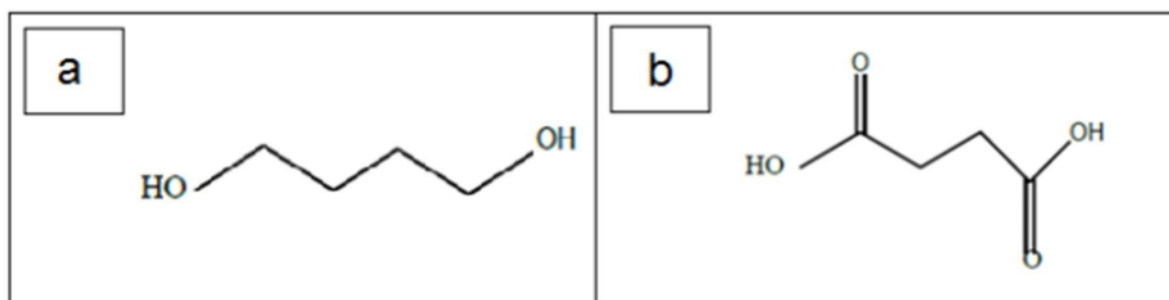
O PLA apresenta propriedades mecânicas comparáveis com as dos polímeros provenientes de fontes fósseis, especialmente, elevado módulo de elasticidade, rigidez, transparência, comportamento termoplástico, biocompatibilidade e boa

capacidade de moldagem. Também apresenta diversas formas, similar ao polietileno tereftalato – PET. Suas propriedades térmicas e mecânicas são superiores à dos outros poliésteres alifáticos biodegradáveis, como o polibutileno succinato – PBS, o polihidroxitirato – PHB e a policaprolactona – PCL (BRITO et al., 2011), sendo muito utilizado para produzir materiais biodegradáveis, tais como: filmes, talheres, pratos, copos, canudos, bandejas e garrafas (FORTUNATI et al., 2012; REIS, 2017).

### 3.2.3.2. Poli (succinato de butileno) - PBS

O PBS também pertence à família dos poliésteres biodegradáveis alifáticos. É um polímero branco, termoplástico e semicristalino. Possui densidade de  $\cong 1,25 \text{ g cm}^{-3}$ . Sua síntese química ocorre por meio da policondensação do 1,4-butanodiol com o ácido succínico (Figura 4). Esses monômeros podem ser de origem renovável, ou seja, biomônmeros. Isso permite que o PBS apresente menor custo de produção em relação aos produtos similares obtidos a partir de monômeros derivados do petróleo. Tanto o butanodiol quanto o ácido succínico podem ser produzidos a partir de fontes petroquímicas ou por fontes biológicas. O interesse é que, cada vez mais, o bio-ácido succínico e o bio-butanodiol sejam utilizados, com o objetivo de reduzir o consumo de matérias-primas não renováveis derivadas do petróleo (FERREIRA et al., 2014; ADAMOPOULOU, 2012).

**Figura 4** - Unidades monoméricas do PBS: (a) butanodiol e (b) ácido succínico.



Fonte: ADAMOPOULOU, 2012.

A primeira empresa a produzir o PBS com propriedades comercialmente interessantes foi a Showa Denko em 1993. Desde então, a empresa, que é uma das maiores produtoras de PBS, vem fornecendo o Bionolle 1001, nome comercial apresentado ao mercado e com desempenho melhorado. (SHOWA DENKO, 2015). O PBS é um polímero que possui boa biodegradabilidade e por isso, juntamente com

outras propriedades favoráveis, vem atraindo interesse constante, tanto na indústria quanto no meio acadêmico (ADAMOPOULOU, 2012).

O PBS possui propriedades vantajosas, como boa resistência térmica (estável até aproximadamente 200°C) e química (estabilidade a solventes e outros produtos químicos) e ainda, uma excelente processabilidade (FERREIRA, et al. 2014). Quando comparado com PLA, o PBS pode ser caracterizado como um material duro e resistente. Já em comparação ao poli (succinato de etileno) - PES, o PBS possui menor módulo de elasticidade, maior limite de resistência à tração e maior alongamento na ruptura (ADAMOPOULOU, 2012). Dessa forma, representa uma opção interessante a diversas aplicações, como materiais biomédicos, filmes agrícolas, embalagens, produtos espumados e até materiais para a indústria automobilística.

### 3.3. BLENDA POLIMÉRICAS

O amido termoplástico (ATp) ganhou uma grande atenção entre os polímeros biodegradáveis, pois é um material de fonte renovável, apresenta baixo custo comparado aos demais polímeros desta classe, uma vez que o amido por ser extraído de fontes naturais e o ATp obtido pelo seu processamento com plastificantes. Quando utilizado apenas o ATp para produção desses materiais, suas aplicações são reduzidas principalmente como embalagens, devido a suas características hidrofílicas. Essa característica que promove a biodegradabilidade, é um fator que prejudica outras propriedades como o aumento na permeabilidade ao vapor de água. Neste contexto, diversas tecnologias vêm sendo utilizadas no melhoramento de materiais biodegradáveis dentre as quais as blendas poliméricas (MENDES et al., 2017; MICHALSKA-SIONKOWSKA et al., 2018; SUN; XIONG, 2014).

Blendas poliméricas são definidas, de acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), como uma mistura macroscopicamente homogênea de dois ou mais polímeros de natureza diferentes (WORK et al., 2004). O desenvolvimento de materiais biodegradáveis a partir de blendas poliméricas de amido e polímeros sintéticos biodegradáveis, é de grande interesse principalmente na redução de custos e no melhoramento das propriedades do amido termoplástico (BILCK, 2010).

Existem diversos estudos de blendas de amido com diferentes polímeros,

como o poli (ácido lático) (PLA); poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT); poli (succinato de butileno) (PBS); polihidroxicanoatos (PHA); e álcool polivinílico (PVA) (SHIRAI, 2013; BERTOTTO, 2022; BELUCI, 2023; LOUREIRO; ESTEVES; VIANA; 2010; ZANELA, 2016).

A principal razão para o crescente desenvolvimento da pesquisa em blendas poliméricas é seu potencial de aplicação nos setores industriais (JASSO-GASTINEL; KENNY, 2017). Blendas poliméricas resultam em materiais com propriedades menos hidrofílicas, a fim de diminuir a permeabilidade ao vapor de água e aumentar a rigidez, produzindo um material com propriedades de permeabilidade e mecânicas adequadas para utilização do ATP como produção de materiais biodegradáveis (BILCK, 2010).

#### 3.4. AGENTES PLASTIFICANTES

Independente da base polimérica utilizada para produção de materiais biodegradáveis faz-se necessário o uso de plastificantes que melhoram a processabilidade do material. Materiais produzidos apenas com amido são pouco flexíveis e muito quebradiços, apresentando baixa processabilidade, ou seja, não se adequam aos processamentos convencionais para a produção de embalagens, sendo necessária a introdução de aditivos às matrizes poliméricas. Para superar essa fragilidade e melhorar sua elasticidade e manuseio, plastificantes são adicionados à matriz polimérica, que formam o amido termoplástico sob condições de alta temperatura e cisalhamento (GARCIA et al. 2011).

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA presente na Resolução RDC nº 17, de 17 de março de 2008, os aditivos, como os plastificantes, podem ser utilizados na produção de embalagens plásticas onde entrarão em contato direto com produtos alimentícios, assim como suas concentrações e limites de migração permitidos, de forma a não afetar a saúde do consumidor (ANVISA, 2023).

Ao utilizar um plastificante é necessário verificar sua compatibilidade com o biopolímero e os mais estudados em combinação com os compósitos de amido são os polióis: glicerol e sorbitol. Em razão dos grupos hidroxilas, essa classe de plastificantes interagem melhor com as cadeias de amido, aumentando a mobilidade molecular e a flexibilidade dos materiais. Outro efeito é o aumento da hidrofílicidade e permeabilidade ao vapor de água dos materiais plastificados, já que a maioria dos plastificantes empregados tem caráter hidrofílico (SHIMAZU; MALI; GROSSMANN,

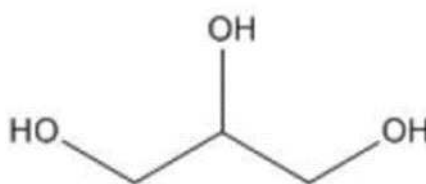
2007).

Os plastificantes são geralmente adicionados na proporção de 10 a 60 g/100g matéria seca, dependendo do grau de rigidez do material (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993). Entretanto, dependendo da concentração em que são empregados, podem causar um efeito chamado antiplastificante, ou seja, ao invés de aumentar a flexibilidade, o material torna-se mais rígido (GAUDIN et al. 2000).

### 3.4.1. Glicerol

Comercialmente conhecido como glicerina ou quimicamente como 1,2,3-propanotriol (Figura 5), o glicerol é um subproduto proveniente da produção do biodiesel (cerca de 10%). No Brasil, a produção de glicerol mostra que a oferta é maior que a demanda, para cada 90m<sup>3</sup> de biodiesel produzidos pela reação de transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal, são gerados cerca de 10m<sup>3</sup> de glicerina, resultando na queda do preço e o armazenamento sem destinação adequada. Portanto, torna necessária a busca por tecnologias que possibilitem o aproveitamento da glicerina, agregando valor à cadeia produtiva do Biodiesel (GARCIA, 2010; NUNES; NASCIMENTO; SERRA, 2021; SCHEID, 2019).

**Figura 5** - Estrutura química do Glicerol



Fonte: GARCIA, 2010

O glicerol é um composto orgânico líquido à temperatura ambiente, higroscópico, inodoro, viscoso e de sabor adocicado, o nome glicerol deriva da palavra grega glykys, doce (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011). Atua como um plastificante que permite maior flexibilidade da matriz do amido, fornece sítios ativos por exposição dos grupos hidroxilas (hidrofílicos), onde a água pode ser adsorvida atuando como um potencializador de mobilidade molecular, devido a sua baixa massa molar, e assim, melhorar a manuseabilidade e processabilidade do material final (GARCIA, 2010; RESTA; MALI, 2019).

O glicerol vem sendo utilizado como plastificante por vários pesquisadores na produção de materiais biodegradáveis de amido de milho (NUNES; NASCIMENTO; SERRA, 2021; SILVA, 2021), amido de mandioca (ALVES, 2007; SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007) e concentrado proteico de soro (SHAW et al., 2002).

### 3.5. MATERIAIS DE REFORÇO PARA MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS

Atualmente, vários pesquisadores vêm estudando alternativas para melhorar as propriedades dos materiais biodegradáveis a base de amido. Dentre os materiais de reforço mais empregados em matrizes poliméricas, estão as fibras vegetais que apresentam algumas vantagens, tais como, fragmentação dos compostos poliméricos descartados, redução da quantidade de polímero utilizado em sua fabricação e consequente redução de custos já que muitas são provenientes de resíduos industriais, uma vez que proporciona melhorias na resistência mecânica e estabilidade térmica (SILVA et al., 2009).

Quanto à origem, as fibras podem ser classificadas como de fonte primária ou fonte secundária, dependendo da forma de utilização principal da planta. As fontes primárias são aquelas em que as plantas são cultivadas com o objetivo de produzir fibras, como por exemplo, o sisal. As fontes secundárias são aquelas em que as fibras são um coproduto da produção, como por exemplo fibras de milho ou aveia (FARUK et al., 2012).

Na seleção de materiais para reforço, é imprescindível considerar vários fatores como: custo e disponibilidade, efeito sobre as características de fluidez do polímero, propriedades físicas, estabilidade térmica, resistência química, abrasividade ou desgaste, biodegradabilidade, toxicidade, reciclabilidade, molhabilidade e compatibilidade com a matriz polimérica (GIRONÈS et al., 2012).

Quando são utilizadas fibras naturais em uma matriz de amido termoplástico, é esperado um aumento da resistência do compósito resultante, isso acontece devido à similaridade química entre o amido e as fibras que contém alto conteúdo celulósico, garantindo assim boa compatibilidade química entre o amido e a fibra (MA; YU; KENNEDY, 2005).

Fibras oriundas de produtos agrícolas como palha e cascas de trigo, arroz, caules ou sabugos de milho dentre outras espécies são boas fontes de fibras celulósicas. Devido à grande disponibilidade desses resíduos agroindustriais de baixo

custo, essas fibras naturais se fazem adequadas para produção de materiais biodegradáveis (PANTHAPULAKKAL; ZERESHKIAN; SAIN, 2006).

### 3.5.1. Resíduos agroindustriais

Caules, folhas, cascas, sementes, polpa e bagaço são considerados resíduos agroindustriais e importantes fontes de nutrientes (carboidratos, fibras, vitaminas e minerais), apesar de sua composição valiosa são matérias-primas geradas pelas indústrias de alimentos e agricultura pouco utilizadas e/ou reaproveitadas (SANTOS; SILVA; PINTADO, 2022; SILVA, 2022).

O uso adequado desses resíduos ajuda a minimizar os problemas ambientais e energéticos e pode gerar produtos relevantes com aplicações nas indústrias farmacêutica e alimentícia (CHIELLINI ET AL., 2009; MELLO; MALI, 2014). Nas últimas duas décadas, a comunidade científica vem discutindo esse problema buscando estratégias e soluções tecnológicas para utilizar esses resíduos, além da alimentação animal ou adubação orgânica como substitutos promissores para os plásticos convencionais.

Estudos mostram que a cana de açúcar possui a maior disponibilidade agrônômica, seguida da soja, arroz, milho, laranja, trigo, algodão, mandioca e tabaco. A utilização de resíduos agroindustriais pode trazer benefícios para o setor agrícola, pois pode ser uma fonte adicional de lucro para os produtores e ajudar na diversificação da agroindústria (SANTOS et al., 2013).

A composição química dos resíduos agroindustriais pode variar de acordo com a sua origem, em geral, são resíduos lignocelulósicos, compostos por celulose, hemiceluloses e lignina, podendo apresentar outros constituintes, tais como cinzas, proteínas e pectina (BEHERA et al., 2014; LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014).

A agroindústria brasileira gera muitas fontes que não são devidamente aproveitadas, transformando-as em resíduos industriais, dentre os quais, alguns resíduos lignocelulósicos, como a casca de soja (resíduo do processamento do óleo de soja), o farelo e impurezas: palha e casca (resíduo do processamento da farinha de trigo), a casca da aveia (resíduo do processamento da aveia), o bagaço de malte (resíduo fibroso da cervejaria), a casca do arroz (resíduo do beneficiamento do arroz), o bagaço de mandioca (resíduo de fecularias), a fibra de bananeira (resíduo resultante da cultura da banana), dentre outros. Desta forma, é muito vantajoso o aproveitamento

destes materiais com as mais diferentes propostas de utilização no sentido de reduzir o seu acúmulo e não aproveitamento pela indústria (DEBIAGI, 2017).

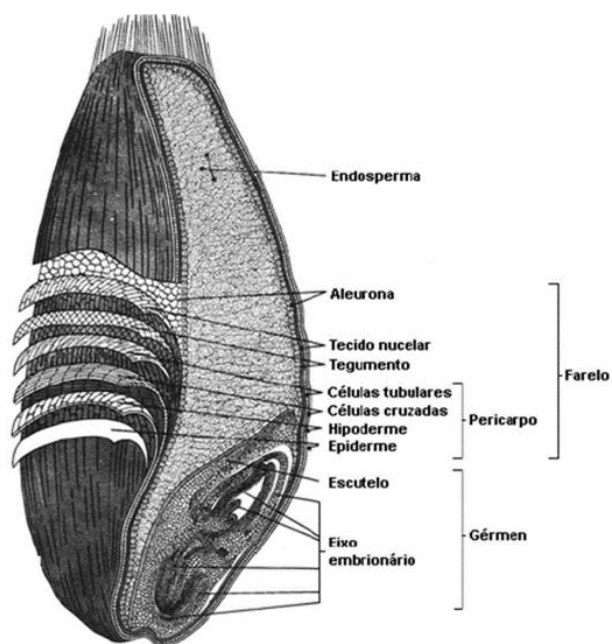
#### 3.5.1.1. Resíduos do processamento da moagem de trigo

Cerca de 30% da produção mundial de grãos é representada pelo trigo, sendo o segundo grão mais consumido pela humanidade. O Brasil é o 8º maior importador de trigo do mundo, mas esta posição pode mudar nos próximos anos. Nos últimos cinco anos, a produção brasileira cresceu 76%. Os resultados de 2022 mostram a maior safra de trigo da história do Brasil, chegando aos 9,5 milhões de toneladas de grãos (EMBRAPA, 2023).

Na década de 1970 foram intensificadas as pesquisas com o trigo no Brasil, a produção tritícola nacional era incipiente, com cultivares de baixo rendimento e inexistência de tecnologias agrícolas apropriadas. Nessa evolução, a média de produtividade das lavouras brasileiras saiu de 800 quilos por hectares (kg/ha) em 1970 para um rendimento superior a 3000 kg/ha em 2022. Seu crescimento em produtividade foi, em média, de 3,5% ao ano, entre 1970 e 2022 (EMBRAPA, 2023; CONAB, 2023).

O trigo constitui uma das principais fontes de nutrientes na dieta, fornecendo quantidades apreciáveis de carboidratos (amido), proteína, minerais, gordura, vitaminas e fibra (WRIGLEY, 2009). Do ponto de vista tecnológico, o grão do trigo possui três partes importantes: o endosperma (83%), o pericarpo (14%) e o gérmen (3%). Entre estes três constituintes do grão, o endosperma é o que mais se destaca, por dar origem a farinha de trigo branca (Figura 6) (ATWELL, 2001).

**Figura 6** - Corte longitudinal de um grão de trigo



**Fonte:** adaptado de Delcour e Hosney (2010)

Da produção total de trigo, 65% são consumidos por humanos, principalmente na forma de farinha branca (72-80% de extração) usada na produção de pães, massas alimentícias, bolos, biscoitos ou como ingrediente na elaboração de inúmeros produtos alimentares. Cerca de 20% são usados para alimentação animal e os restantes 15% são usados como semente e em usos industriais. Uma pequena, mas significativa proporção é perdida durante manuseio e processamento pós-colheita (BELLUCO, 2014).

Segundo a Instrução Normativa Nº 8, de 2005, publicado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, define como farinha de trigo o produto obtido da trituração ou moagem de grãos de trigo do gênero *Triticum*, principalmente da espécie *T. aestivum* L., com exceção do *T. durum* L. (BRASIL, 2005).

A transformação do trigo em farinha é um processo que envolve apenas transformações físicas do grão. Em uma moagem tradicional, o trigo é selecionado em uma série de equipamentos, que realizam a limpeza do grão e removem todo material estranho que esteja presente no meio, como por exemplo, pedras, pedaços de terra, fragmentos de metais, entre outros (PINTO, 2010).

De forma simplificada, pode-se dizer que o processo de moagem se divide em quatro etapas principais:

- Recepção e armazenagem do grão;
- Limpeza e preparo do trigo para moagem;
- Moagem do trigo e produção de farinha;
- Envase e armazenamento dos produtos finalizados.

Ao ser recebido, o trigo é descarregado em uma moega, passando pela máquina de pré-limpeza para retirada de impurezas, onde é transportado, com auxílio de elevadores de canecas, roscas/redlers ou correia transportadora até os silos de armazenamento (GERMANI, 2008). Os equipamentos de limpeza utilizam uma ou mais propriedades físicas dos grãos, como tamanho, forma e densidade, para separar as impurezas, matérias estranhas e defeitos do grão. Elas incluem peneiras vibratórias, insuflação ou aspiração de ar, cilindros, separadores de peso específico, separadores eletrostáticos, separadores pneumáticos, entre outros (BELLUCO, 2014). Os resíduos provenientes desta etapa do processo são definidos pela Instrução Normativa Nº 38 de 2010 como: impurezas, matérias estranhas e defeitos (BRASIL, 2010).

Concluído o processo de limpeza, é iniciado o diagrama de moagem. O primeiro objetivo do processo de moagem é isolar o endosperma de maneira que possa ser moído e convertido em farinha, sem contaminação de farelo e gérmen. É precisamente com este objetivo que o antigo método dos moinhos de pedra foi substituído por moinhos de cilindros. Em um moinho de porte médio é possível obter 40 tipos de farinhas com características diferentes, em diferentes porcentagens do endosperma (BELLUCO, 2014).

O processamento de farinha de trigo pela moagem gera dois tipos de resíduos agroindustriais: farelo (casca, gérmen e triguilho) e impurezas (casca e palha), ambos com ótima composição química.

O farelo de trigo é considerado como um subproduto da moagem convencional do trigo e é largamente comercializado, porém como produto de baixo valor agregado, em alimentação animal e compostagens, apenas uma pequena fração é utilizada pela indústria alimentícia (SWENNEN et al., 2006). Constitui uma boa fonte de proteínas e minerais, além de ser uma fonte rica de fibra alimentar (SHENOY; PRAKASH, 2002). Devido à sua rica composição, vários estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de utilizar este resíduo para o desenvolvimento de produtos com alto valor agregado.

Uma empresa polonesa de tecnologia fundada em 2012, a Biotrem, desenvolveu um processo inovador de produção de utensílios de mesa de base biológica (BIOTREM, 2023). Os objetos são biodegradáveis e compostáveis.

A tecnologia, protegida por patentes internacionais, permite a fabricação de louças descartáveis biodegradáveis a partir de matérias-primas orgânicas sustentáveis, como farelo de trigo, farelo de milho, subprodutos da mandioca e até algas junto com poli (ácido lático) - PLA. A principal linha de produtos inclui pratos, tigelas e talheres descartáveis que, além de biodegradáveis, também são comestíveis (Figura 7). A partir de 1 tonelada de farelo de trigo puro e comestível, a empresa produz até 10.000 unidades de pratos ou tigelas, e por meio da compostagem, os produtos se degradam em apenas 30 dias (BIOTREM, 2023).

**Figura 7** - Produtos biodegradáveis com farelo de trigo da Biotrem



**Fonte:** Biotrem (2023)

No Brasil, a Orquídea Alimentos, produtora de massas, biscoitos e misturas para alimentos, também pensou em uma alternativa para aproveitar o resíduo de seu principal ingrediente de produção, o farelo de trigo, que sobra do processo de farinha de trigo. A inovação surgiu na empresa em 2018 por um colaborador, com o projeto “Fome de Ideias” para incentivar colaboradores a trazerem ideias para a melhoria de processos. Ao longo de quatro anos, após investimento próprio de R\$ 500.000,00 (quinhentos mil reais), a equipe da Orquídea trabalhou internamente para desenvolver maquinário e chegar à receita perfeita para a criação das embalagens biodegradáveis a partir de farelo de trigo (SILVA, 2022; ORQUÍDEA, Eco, 2023).

A empresa submeteu um pedido ao Instituto Nacional da Propriedade Intelectual (INPI) para o registro de patente. O projeto também recebeu um investimento da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) de R\$ 4.000.000,00

(quatro milhões de reais). Os produtos biodegradáveis ainda não chegaram ao mercado, e o investimento será feito justamente para ampliar a sua linha de produção e garantir competitividade a este novo produto. Segundo a empresa, em comparação com o plástico, hoje, na escala que é possível produzir os eco pratos, o preço ainda ficaria de quatro a cinco vezes mais elevado, apesar da matéria-prima ter custo menor que os polímeros plásticos convencionais. O farelo custa em torno de R\$ 1.000,00 (um mil reais) por tonelada, enquanto a matéria-prima do plástico sai por R\$ 6.000,00 (seis mil reais). A diferença está na tecnologia que permite a produção em larga escala, onde a empresa está trabalhando no momento (SILVA, 2022; ORQUÍDEA, Eco, 2023).

A pré-limpeza realizada antes da primeira limpeza do processo de moagem para produção de farinha de trigo, geram os seguintes resíduos: palha e casca, denominados como impurezas, proveniente da lavoura ou cooperativas.

Dentre as diferentes biomassas que compõem os materiais lignocelulósicos, a palha e casca de trigo constitui um resíduo agrícola abundante, com três principais componentes: celulose, hemicelulose e lignina (CANILHA, 2002).

Aguiar (2010) afirma que ambos apresentam uma alternativa interessante para a bioconversão em etanol e pode ser utilizada como matéria-prima para papel e produção de bioenergia, através da combustão, já que se encontra entre os principais materiais lignocelulósicos. Ferreira-Leitão et al. (2010) relata que a palha é o principal resíduo da safra de trigo, correspondente a 50% da massa da planta e, usualmente, utilizada no solo (matéria orgânica) como uma forma de fertilizante ou como cama para instalação de animais.

A casca de trigo, citada acima como impureza, é proveniente da lavoura e do processo de recebimento e classificação do trigo, não se refere a mesma casca obtida durante o processo de moagem, onde o grão é submetido a umidade e pressão (cilindros) controlados para a separação do endosperma (farinha branca). Essa casca é transformada em farelo de trigo e vendida comercialmente pelos moinhos.

A Instrução Normativa (IN) N° 38 de 2010, publicada pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, que define o padrão oficial de classificação do trigo, estabelece o limite máximo de impurezas que pode estar presente no trigo destinados à moagem e a outras finalidades (Tabela 2) (BRASIL, 2010).

**Tabela 2** - Classificação dos grãos de trigo destinados a moagem e a outras finalidades

<b>Tipo</b>	<b>Peso hectolitro (valor mín.)</b>	<b>Matérias Estranhas e Impurezas (% máx.)</b>	<b>Danificados por insetos (% máx.)</b>	<b>Danificados pelo Calor, Mofados e Ardidos (% máx.)</b>	<b>Chochos, Triguilhos e Quebrados (% máx.)</b>	<b>Total de Defeitos (% Máx.)</b>
1	78	1,00	0,50	0,50	1,50	2,00
2	75	1,50	1,00	1,00	2,50	3,50
3	72	2,00	2,00	2,00	5,00	7,00
Fora de tipo	Menor que 72	Maior que 2,00	Maior que 2,00	10,00	Maior que 5,00	Maior que 7,00

**Fonte:** Brasil (2010)

De acordo com os valores limites de impurezas estabelecidos pela IN 38 de 2010, o máximo é de 2,00% para ser considerado um trigo adequado para a moagem de farinha de trigo e consumo humano (BRASIL, 2010). Em 2022, a produção brasileira de trigo foi de 9,5 milhões de toneladas de grãos (EMBRAPA, 2023). Considerando-se um coeficiente técnico de 2,0% (máximo) de impurezas que podem estar presentes, a estimativa de resíduos provenientes do trigo através da limpeza no processo de moagem seria de aproximadamente 19 milhões de toneladas de resíduos.

Com relação aos resíduos provenientes da pré-limpeza do trigo para o processo de moagem, ainda não se tem estudos sobre a utilização desse material para a produção de materiais ou embalagens biodegradáveis. Uma grande e importante oportunidade, visto que a grande maioria dos moinhos descartam esse resíduo em aterro sanitário como material orgânico, apresenta grande produção a cada safra de trigo e uma composição rica em lignocelulósicos.

### 3.6. PRODUÇÃO DE MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS

Para a produção de materiais biodegradáveis várias técnicas de moldagem podem ser empregadas. O processo consiste em fundir o material à elevada temperatura e pressão, para que ocorra a gelatinização / fusão do amido, evaporação da água, expansão, secagem do material e transporte através de uma rosca até um molde/matriz com o formato do produto a ser fabricado (SHOGREN et al., 2003;

ABIPLAST, 2023).

O processo de fabricação deve transformar o material sem causar danos ao produto. Para a escolha do processo adequado deve-se considerar as propriedades desejadas, tais como tamanho e forma dos compósitos, características da matéria-prima processada, a velocidade e o custo de fabricação (BRITO et al., 2011). A técnica mais utilizada é a extrusão (65%) seguida da injeção (33%) (ABIPLAST, 2023).

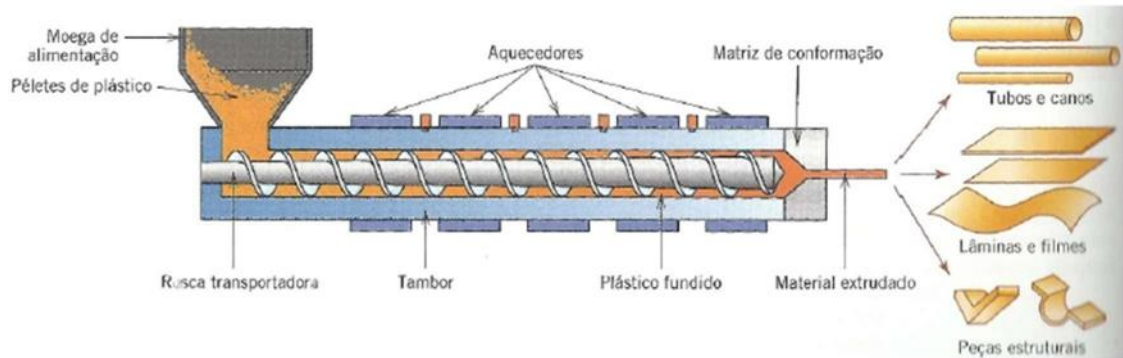
### 3.6.1. Extrusão

A extrusão termoplástica é um processo térmico, que pela combinação de calor, umidade e trabalho mecânico provoca mudanças substanciais nas matérias-primas, alterando suas formas, estruturas e características funcionais. Considerada uma tecnologia contínua de produção, versátil, de baixo custo operacional e menor espaço por unidade de operação (SHIRAI, 2013). Amplamente utilizada no processamento de materiais poliméricos como plásticos, processamento de alimentos como snacks e cereais matinais, alimentos instantâneos, processamento de rações animais e na modificação de amidos para diferentes fins (SOUSA, 2012).

Durante o processo de extrusão ocorre a mistura e o transporte do material por meio de uma rosca sem-fim. O movimento da rosca é capaz de fundir, homogeneizar e plastificar o polímero. Devido a este movimento, e consequente cisalhamento sobre o material, uma extrusora monorosca gera cerca de 80% da energia térmica e mecânica necessária para transformar os polímeros, sendo que o restante da energia é obtido por meio de aquecedores externos (MANRICH, 2005). O processo ocorre sem a utilização de grande quantidade de água, apresentando a vantagem de não gerar efluentes, sendo considerado de baixo impacto ambiental (SCAPIM, 2009).

Uma extrusora mono rosca é um equipamento constituído basicamente de um alimentador, um canhão ou cilindro encamisado, uma rosca sem-fim, uma matriz de saída do material e um sistema de corte (Figura 8) (CARVALHO, 2019; ZANELA, 2016).

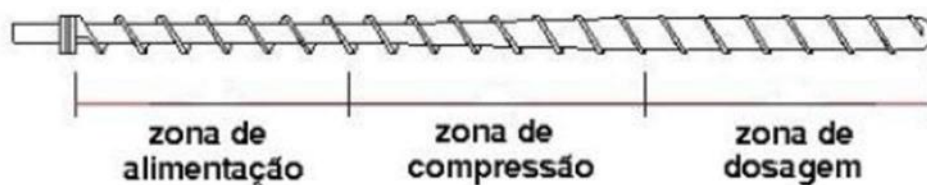
**Figura 8** - Representação esquemática de uma extrusora mono rosca.



**Fonte:** CALLISTER; RETHWISCH, 2012.

O material a ser processado, que pode ser na forma de pó, grânulo ou pellet, é introduzido na extrusora pelo alimentador. A moega de alimentação deve ser equipada com um agitador ou rosca para manter um fluxo contínuo de alimentação e permitir um bom funcionamento, evitando flutuações de temperatura e das características dos produtos extrudados. A rosca transportadora é a parte central e principal do equipamento e sua geometria influencia diretamente no processo (SOUSA, 2012; CARVALHO, 2019). Segundo Mervier (1994), o tipo de rosca mais utilizada é o sistema de três zonas que é apresentado esquematicamente na Figura 9. A primeira é a zona de entrada ou alimentação (função de transporte do material), a segunda é a zona de compressão (promovendo a compactação e fusão do material devido ao atrito entre as cadeias poliméricas com a rosca e o barril) e a última é a zona de calibragem ou de dosagem onde o material é homogeneizado e elevado à temperatura de processamento desejado (MERVIER, 1994).

**Figura 9** - Esquema de uma rosca com três zonas de aquecimento.



**Fonte:** MERVIER, 1994.

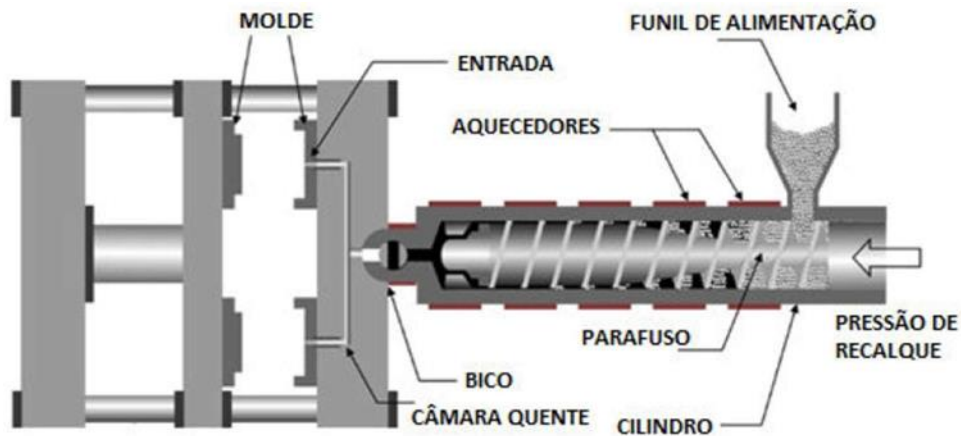
Para evitar que o material saia distorcido ou espiralado, devido ao movimento da rosca, é necessário que haja uma restrição para gerar pressão, podendo ser a própria matriz ou uma grelha, com ou sem telas filtrantes. No cabeçote (conjunto que

fica à frente da rosca) se encontra a matriz, que é responsável pelo perfil do extrudado. A ação da passagem do material em estado fundido pela matriz, em conjunto com o trabalho da linha de acabamento (tracionadores, bobinas e injeção de ar comprimido) são fatores importantes para as formas e propriedades do produto final (CARVALHO, 2019; ZANELA, 2016).

### 3.6.2. Injeção termoplástica

Outra forma de processar materiais poliméricos é pela moldagem por injeção, que consiste no aquecimento do material termoplástico acima da sua temperatura de fusão, por meio de uma extrusora, e injetá-lo sob pressão em uma matriz para a produção de uma peça moldada. Um pistão a ar ou um mecanismo de rosca pressiona o polímero em estado fundido para dentro da matriz (LIM; AURAS; RUBINO, 2008). A Figura 10 apresenta um esquema de uma injetora de termoplásticos, onde é possível visualizar suas principais partes.

**Figura 10** - Representação esquemática de uma injetora termoplástica.



Fonte: CASTRO-AGUIRRE et al., 2016.

Uma característica positiva dessa técnica é a alta velocidade na qual as peças podem ser produzidas. Os tempos de ciclo são curtos, na ordem de 10 a 30 segundos e para materiais termoplásticos, a solidificação da carga injetada é quase imediata (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Oréfice (2012) também cita algumas vantagens da moldagem por injeção, tais como baixo custo com mão-de-obra por unidade, possibilidade de utilizar automação nos equipamentos, produção de peças com tamanhos e formas variadas. Já para as desvantagens do método, o autor cita o custo

elevado dos moldes e equipamentos de injeção e o controle de processo e qualidade dos produtos finais, que é dependente de capacitação técnica.

Quando comparado aos processos por sopro em balão ou calandragem, a injeção termoplástica é cíclica e não contínua como os outros dois processos mencionados (CARVALHO, 2019).

### 3.7. CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS

Após a produção de novos materiais biodegradáveis, os mesmos devem ser caracterizados quanto às suas propriedades físicas, químicas, estruturais, térmicas e mecânicas, a fim de entender os mecanismos de interação entre os componentes da blenda (polímeros e/ou outros aditivos) e propor uma aplicação para o material final obtido (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Além disso, a caracterização dos materiais biodegradáveis serve como base de comparação com embalagens que são produzidas a partir de polímeros sintéticos originados de fontes não renováveis.

A análise das propriedades mecânicas de blendas poliméricas é fundamental para prever o comportamento do material quanto à flexibilidade, resistência à ruptura, abrasão e demais reações que poderão ocorrer na embalagem que afetarão a sua eficiência (MATZINOS et al., 2002). As propriedades mecânicas de embalagens biodegradáveis são características importantes para sua utilização como embalagem para alimentos devido ao manuseio a que estão sujeitos os produtos durante a distribuição e comercialização. Assim dependem da composição química dos polímeros biodegradáveis, compatibilidade entre os polímeros e aditivos e parâmetros de processamento do material (GONTARD; GUILBERT, 1993; ALVES, et al., 2007).

Conhecer as características físico-químicas e estruturais dos materiais desenvolvidos é muito importante, pois isso afeta seu desempenho durante o transporte e o armazenamento do produto. Através das análises Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR) é possível avaliar a sua microestrutura e obter informações sobre a superfície do material biodegradável (RIGO, 2006).

Na análise de MEV, pode-se obter informações sobre a superfície, seção transversal, homogeneidade, além de detectar a presença de rupturas e falhas nos materiais (RIGO, 2006; ALMEIDA et al., 2013). Já a técnica de FTIR é utilizada para obter espectros que permitem a identificação de grupos funcionais específicos

presentes nos componentes das blendas poliméricas (SALIBA et al., 2009; PAVIA et al., 2010).

O método de Difração de Raios-X (DRX) é uma técnica que permite determinar a estrutura cristalina, das cadeias poliméricas existentes na amostra (SANTOS, 2012). A técnica de DRX se baseia no fato de que os polímeros podem formar cristais da mesma maneira que os compostos inorgânicos. Os polímeros não cristalizam de maneira fácil, é necessário que existam algumas condições como um alto nível de organização dos monômeros. Portanto a geometria da unidade monomérica de partida está diretamente relacionada à organização da macromolécula como um todo. Polímeros com ramificações de várias dimensões têm dificuldade de se cristalizar (SANTOS, 2012).

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. MATERIAL

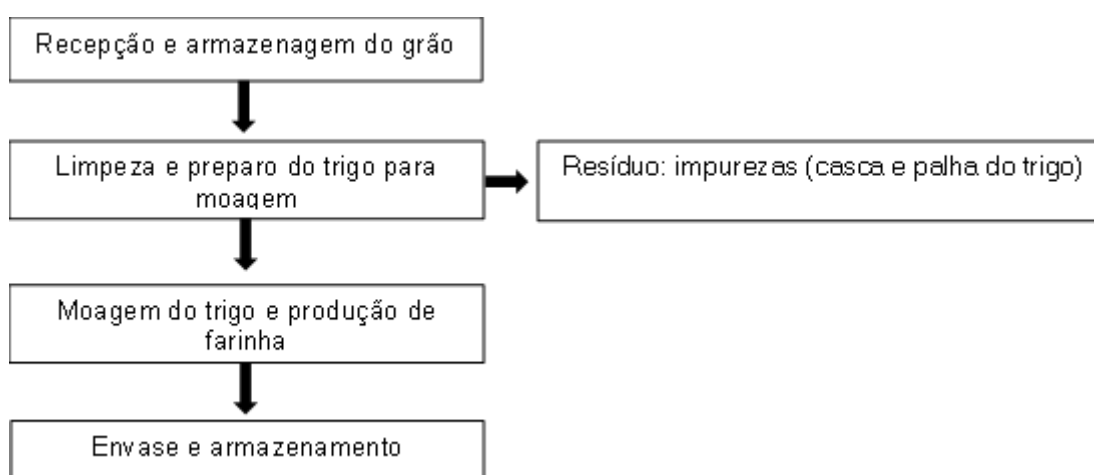
Para produção dos materiais biodegradáveis (compósitos) foi utilizado o amido de milho (Apti, Brasil), dois poliésteres: poli (succinato de butileno) - (PBS) (Tiken, China) e poli (ácido lático) - PLA (Ingeo, EUA). Reforçados com o resíduo obtido do processo de moagem de trigo composto por palha e casca de trigo. O plastificante empregado foi o glicerol em grau técnico (Dinâmica Ltda, Brasi).

### 4.2. MÉTODOS

#### 4.2.1. Obtenção do resíduo da moagem de trigo

O resíduo oriundo da moagem de trigo foi cedido por um moinho de trigo da região de Londrina. Esse resíduo foi extraído do processo de limpeza do trigo antes de entrar para a moagem (Figura 11). Conhecido dentro da indústria moageira como a pré- limpeza, esta etapa é onde são retiradas todas as impurezas presentes no trigo, que são indesejáveis ao processo de moagem, como a casca e palha (Figura 12a).

**Figura 11** – Fluxograma para obtenção do resíduo do trigo (casca e palha)



**Fonte:** arquivo pessoal

Após a separação, o resíduo foi submetido ao processo de moagem em um moinho de disco e tamisado em um peneira de 28 mesh (600  $\mu\text{m}$ ), para obter uma amostra com granulometria e homogeneização padronizada para posterior processo de caracterização do resíduo e produção dos compósitos (Figura 12b).

**Figura 12 – a)** resíduo extraído da pré-limpeza **b)** resíduo moído.



Fonte: arquivo pessoal

#### 4.2.2. Caracterização do Resíduo

##### 4.2.2.1. Composição centesimal

A composição centesimal (umidade, cinzas, proteínas, lipídios e fibra alimentar total) do resíduo de trigo moído e tamisado foi determinada de acordo com os métodos da Association of Official Analytical Chemists - AOAC (2003). Todas as determinações foram realizadas em triplicata pelo Laboratório de Análise de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina.

##### 4.2.2.2. Teor de Celulose e Hemicelulose

Os teores de celulose e hemicelulose foram determinados, em triplicata, de acordo com a metodologia proposta por Van Soest (1965) com modificações, a partir das determinações de fibra em detergente neutro (FDN) e fibra em detergente ácido (FDA). Foram pesadas 0,5 g da amostra em Erlenmeyers de 100 mL e adicionados 50 mL de reagente (detergente neutro ou detergente ácido). Os Erlenmeyers foram tampados com papel alumínio e colocados em banho-maria por 1 hora, cada amostra foi lavada e filtrada a vácuo até que parasse de espumar e, uma última lavagem foi realizada com 40 mL de acetona. Cada amostra foi seca em estufa a 60 °C por 24

horas e pesada. Após a pesagem, cada amostra passou por outra secagem em estufa a 105 °C por 1 hora e foi pesada novamente. Os resultados de cada pesagem, em ambos os procedimentos, foram utilizados para o cálculo das porcentagens em FDN e FDA (Equação 1 e 2, respectivamente).

$$\%FDN = \text{Peso da amostra} / \text{Peso da amostra inicial (BS)} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\%FDA = \text{Peso da amostra final} / \text{Peso da amostra inicial (BS)} \quad (\text{Eq. 2})$$

O teor de hemicelulose foi calculado por (% FDN - % FDA). E o teor de celulose por (% FDA - % Lignina).

#### 4.2.2.3. Teor de Lignina Insolúvel

O teor de lignina insolúvel foi determinado em triplicata, de acordo com metodologia proposta por GOUVEIA et al. (2009). Cerca de 2 g das amostras secas em estufa a 80 °C por 12 h foram transferidas para béqueres de 100 mL e tratadas com 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72 % (v / v) em banho-maria a 45 °C, por 7 min sob agitação vigorosa. Em seguida, as amostras foram transferidas quantitativamente para Erlenmeyers de 500 mL e adicionado 275 mL de água destilada. Os frascos foram fechados com papel alumínio, autoclavados por 30 min sob temperatura de 121 °C e resfriados à temperatura ambiente.

A fração sólida foi separada por filtração a vácuo em papel filtro qualitativo, previamente seco e pesado. O material retido no papel filtro foi lavado com 1000 mL de água destilada e seco em estufa com circulação de ar, sob temperatura de 105 °C até peso constante. A porcentagem de lignina insolúvel foi calculada de acordo com a Equação 3:

$$\% L_{Ki} = (M_K - M_C) / M_A \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

$L_{Ki}$  = Lignina Klason insolúvel;

$M_K$  = massa de lignina insolúvel seca;

$M_C$  = massa de cinzas;

$M_A$  = massa da amostra seca.

#### 4.2.3. Produção dos materiais biodegradáveis

Para a produção dos compósitos à base dos poliésteres PLA ou PBS, foram utilizados amido de milho, glicerol e resíduo de trigo nas concentrações descritas na Tabela 3, com base no estudo de Samuel et al. (2022). A concentração de PLA e PBS foi fixada em 20% referente à mistura total. A concentração de glicerol foi mantida em 24% nos 70% de ATp presente na formulação controle. A proporção do resíduo de trigo foi padronizada em F1: 20% e F2: 40% nos 56% de amido da formulação controle. Para produção dos compósitos, a quantidade de RT adicionada foi descontada do total de amido da formulação controle.

**Tabela 3** - Composição dos materiais biodegradáveis

FORMULAÇÃO	CONCENTRAÇÃO (% m/m)			
	PLA ou PBS	Amido	Glicerol	RT*
Controle	20,00	56,00	24,00	0
F1	20,00	36,00	24,00	20,00
F2	20,00	16,00	24,00	40,00

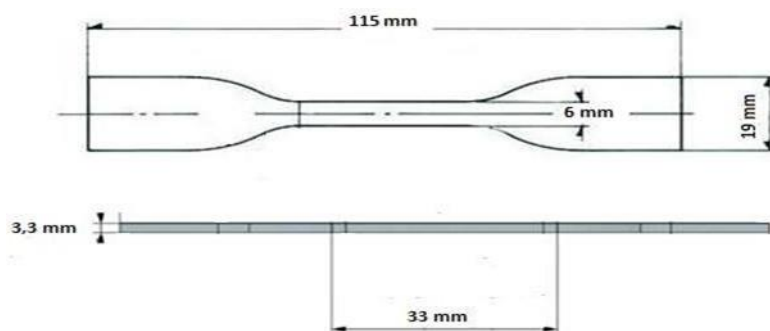
\*RT – Resíduo de Trigo

**Fonte:** autoria própria

Todos os componentes (poliésteres, amido de milho, glicerol e resíduo de trigo) foram misturados manualmente totalizando 1000 g de mistura. A mistura foi processada em uma extrusora monorosca (modelo EL-75, BGM, Brasil), com rosca de 25 mm de diâmetro e 700 mm de comprimento. O perfil de temperatura para produção dos pellets foi de 100/110/110/90°C para mistura contendo PBS e 90/150/150/130°C com PLA nas respectivas quatro zonas de aquecimento, com velocidade da rosca de 40 rpm.

Os pellets foram processados em uma injetora de escala laboratorial AX16 III (AX-Plásticos, Brasil), com perfil de temperatura de 130/150/150°C do alimentador ao bico, moldado em forma de ‘osso de cachorro’ (corpo de prova tipo IV), de acordo com a ASTM D638-14 (2014), tendo 115 mm de comprimento, 6 mm de largura e 33 mm no comprimento da seção estreita no corpo de prova, 19 mm de largura das extremidades, além de possuir 3,3 mm de espessura, conforme a Figura 13.

**Figura 13** - Representação esquemática e dimensões corpos de prova tipo (IV)



**Fonte:** Adaptado de Reddy, Krishna e Shanker (2017).

#### 4.2.4. Caracterização dos Materiais Biodegradáveis

##### 4.2.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias de superfície e de fratura dos compósitos foram registradas usando um microscópio eletrônico de varredura (FEI Quanta 200, EUA). As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido (fratura criogênica), acondicionadas em dessecador sob 0% de umidade relativa com cloreto de cálcio por 7 dias a 25 °C. Em seguida, eles foram fixados em suportes de alumínio e revestidos com ouro (Sputter Coater BAL-TEC SCD 050, Alemanha) (40-50 nm de espessura) a 25 °C sob uma pressão de 2.105 Torr e 180 s. As amostras foram analisadas usando uma tensão de acelerador de 30 kV. Os aumentos utilizados para obtenção das micrografias estão expressos no título das Figuras 14, 15, 16 e 17 do item de Resultados e Discussões.

##### 4.2.4.2. Difração de Raios - X (DRX)

Os corpos de prova foram moídos e acondicionados em dessecador sob 0% de umidade relativa por 7 dias a 25 °C. A análise foi realizada com um Difratorômetro Panalytical X'Pert PRO MRD (Holanda) usando radiação  $K\alpha$  de cobre ( $\lambda = 1,5418$  angstrom), uma tensão de 30 kV e uma corrente operacional de 20 mA. As medidas de intensidade de difração foram realizadas entre  $2\theta = 2^\circ$  e  $2\theta = 60^\circ$ , a temperatura ambiente. As medições de intensidade de difração foram realizadas entre  $2\theta = 5$  a  $60^\circ$ , em temperatura ambiente. O índice de cristalinidade relativa (ICR) foi obtido de acordo com o método de subtração de halo amorfo, onde um ajuste de linha de base foi aplicado ao espectro de materiais amorfos usando o software OriginPro 8.0. Assim,

depois de subtrair o espectro amorfo ou vítreo do espectro original, nenhuma parte do espectro resultante contém um sinal negativo. O índice de cristalinidade relativa (IC) foi estimado a partir das áreas relativas de regiões cristalinas e amorfas, de acordo com a Equação 4 (MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2011):

$$IC = \frac{Ac}{Ac + Aa} \quad (Eq. 4)$$

Onde:

Ac = área cristalina

Aa = área amorfa

#### 4.2.4.3. Espectroscopia no Infravermelho com Refletância Total Atenuada Universal (FTIR - UATR)

Os compósitos, previamente cortados, foram secos em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro (CaCl<sub>2</sub>) antes da realização das análises. Os espectros de FT-IR foram obtidos com auxílio de espectrofotômetro FT-IR (Varian, modelo 640-IR, São Paulo, Brasil) provido de um módulo para leitura de Refletância Total Atenuada Universal (UATR) Pike Miracle HATR com base de cristal diamante/ZnSe e tripla reflexão. As análises foram realizadas na região do infravermelho médio com Transformada de Fourier, abrangendo número de onda de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução espectro de 4 cm<sup>-1</sup>. Foram realizadas doze varreduras em cada amostra.

#### 4.2.4.4. Análise termogravimétrica (TGA)

Os corpos de prova dos compósitos foram moídos, acondicionados em dessecador sob umidade relativa de 0% com cloreto de cálcio por 7 dias a 25 °C e analisados em equipamento Shimadzu, modelo TGA-50 (Japão). As amostras foram aquecidas entre 30 a 600 °C a 10 °C min<sup>-1</sup> sob atmosfera de nitrogênio (20 mL min<sup>-1</sup>). As derivadas das curvas TG, as DTG, foram obtidas utilizando o software Origin 8.0 (OriginLab, EUA) para verificar a temperatura de degradação máxima.

#### 4.2.4.5. Densidade

A densidade foi calculada a partir da determinação da massa por gravimetria em uma balança semi-analítica (com precisão de três casas decimais) e da medição

da área utilizando um paquímetro. Cinco corpos de prova de cada formulação foram primeiramente posicionados em dessecador por uma semana com umidade relativa de 53% de URE (solução saturada de Nitrato de Magnésio), e então foram pesados e medidos, obtendo a massa, espessura, comprimento e largura (SILVA, 2021).

#### 4.2.4.6. Perda de massa em água (PMA)

Os corpos de provas de cada formulação foram secos primeiramente em dessecadores com umidade relativa de 0% com cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) por uma semana à temperatura ambiente, em seguida pesada as massas iniciais ( $M_i$ ) e logo as amostras foram imersas em água destilada, mantendo-se uma proporção 30:1 (m:m) de água e amostra respectivamente, durante 48h em temperatura ambiente. Em seguida, as amostras passaram por uma secagem a  $105^\circ\text{C}$  por 4h para determinar a massa final ( $M_f$ ). Cada análise foi realizada em triplicata (SILVA, 2021). Para o cálculo da perda de massa em água foi utilizada a Equação 5:

$$\text{Perda de massa em água (\%)} = \frac{M_i - M_f}{M_i} \quad (\text{Eq.5})$$

Onde:

$M_i$  = massa inicial (g);

$M_f$  = massa final (g).

#### 4.2.4.7. Propriedades mecânicas

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados de acordo com as normas ASTM D638-14 (2014). O ensaio foi baseado na aplicação de uma carga uniaxial no corpo de prova de maneira crescente até seu rompimento, realizando medições quanto à resistência do material através das variações em suas dimensões durante a análise de tração. Os corpos de prova foram condicionados, de acordo com as normas ASTM D618-13 (2013) com algumas modificações, à temperatura ambiente sob umidade relativa ( $53 \pm 2\%$  - solução saturada de nitrato de magnésio -  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ) durante uma semana antes da análise. Após o condicionamento, os corpos de prova foram presos às garras da Máquina Universal de Ensaio (EMIC, modelo DL 2000, Brasil), realizando o ensaio até o rompimento do material, obtendo-se o módulo de Young (MPa) referente a rigidez do material, resistência à tração (MPa), medindo à

capacidade máxima de um material de suportar uma força externa antes de sofrer quebra ou ruptura se mantida esta mesma força e o alongamento na ruptura (%) avaliando sua ductilidade, por meio de dez medidas para cada formulação. Os ensaios foram realizados em intervalos de tempo entre 0,5 e 5 minutos para a ruptura de cada corpo de prova, conforme estabelecido pela norma ASTM D638-14.

#### 4.2.4.8. Avaliação da cor

A cor foi medida conforme ASTM D2244-09b (2010), usando um colorímetro Minolta CR 400 (Japão), com um iluminante D65 (luz do dia). Os corpos de prova foram colocados em uma placa padrão branca, e as coordenadas CIELAB ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) foram registradas em cinco amostras para cada formulação.

#### 4.2.5. Análises estatísticas

Todos os dados obtidos foram avaliados por meio de análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey a um nível de 5% de significância ( $p \leq 0,05$ ) utilizando o software Statistica, versão 7.0 (StatSoft, EUA).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE TRIGO

A Tabela 4 são apresentados uma comparação na composição do resíduo de trigo ( casca e palha), utilizado no presente trabalho para a produção dos compósitos com os resultados determinados por Silva et al. (2022) em três resíduos agroindustriais, casca de aveia, soja e café.

**Tabela 4** - Composição do resíduo de trigo (casca e palha) e outros resíduos agroindustriais

COMPOSIÇÃO (%)	RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS			
	Casca e Palha de Trigo (Autoria própria)	Casca de Aveia (SILVA, et al. 2022)	Casca de Soja (SILVA, et al. 2022)	Casca de Café (SILVA, et al. 2022)
Umidade	10,45	10,4	11,2	8,2
Cinzas	11,47	4,5	3,8	2,4
Lipídios	1,27	4,5	7,5	1,6
Proteína Bruta	8,58	3,0	15,7	4,1
Fibra Total	27,91	82,5	63,1	86,9
Lignina	27,65	27,3	2,6	26,8
Hemicelulose	30,67	35,5	19,2	12,5
Celulose	46,48	26,3	38,8	50,4

**Fonte:** Autoria própria; SILVA, et al. 2022.

A casca e a palha de trigo usadas neste trabalho apresentaram elevado teor de fibra total (27,91%) e baixo teor de proteína bruta (1,27%). O que torna pouco atraente como ração animal, mas possui excelentes características como reforçador ou enchimento para compósitos devido ao seu alto teor de fibra. As mesmas características foram observadas no estudo de Silva et al. (2022) para os resíduos de casca de aveia, soja e café referente à concentração de fibra total 82,5%, 63,1% e 86,9%, respectivamente.

Por apresentar baixa umidade (10,45%) a casca e a palha de trigo não precisam passar por nenhum pré-tratamento de secagem antes da produção dos compósitos, o mesmo acontece com os outros resíduos apresentados na Tabela 4. Por outro lado, o alto teor de cinzas (11,45%) pode danificar a extrusora por abrasão durante o processo de extrusão das formulações contendo o resíduo, conforme

observado no trabalho de SILVA, et al. 2022.

Os teores de lignina, hemicelulose e celulose foram de 27,65, 30,67 e 46,48%, respectivamente no resíduo de trigo, e são responsáveis pelas características térmicas e mecânicas dos materiais. É de extrema importância a determinação das quantidades de cada um desses componentes presentes nos materiais de reforço em produção de materiais biodegradáveis.

A celulose presente em grande concentração (46,48%) possui muitos grupos hidroxila ao longo de sua cadeia, o que proporciona grande capacidade de interação com o amido e/ou glicerol por meio de ligações de hidrogênio. De modo geral, a inserção de celulose em amido termoplástico promove reforço estrutural e aumento na rigidez do material (COELHO et al, 2020).

## 5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS

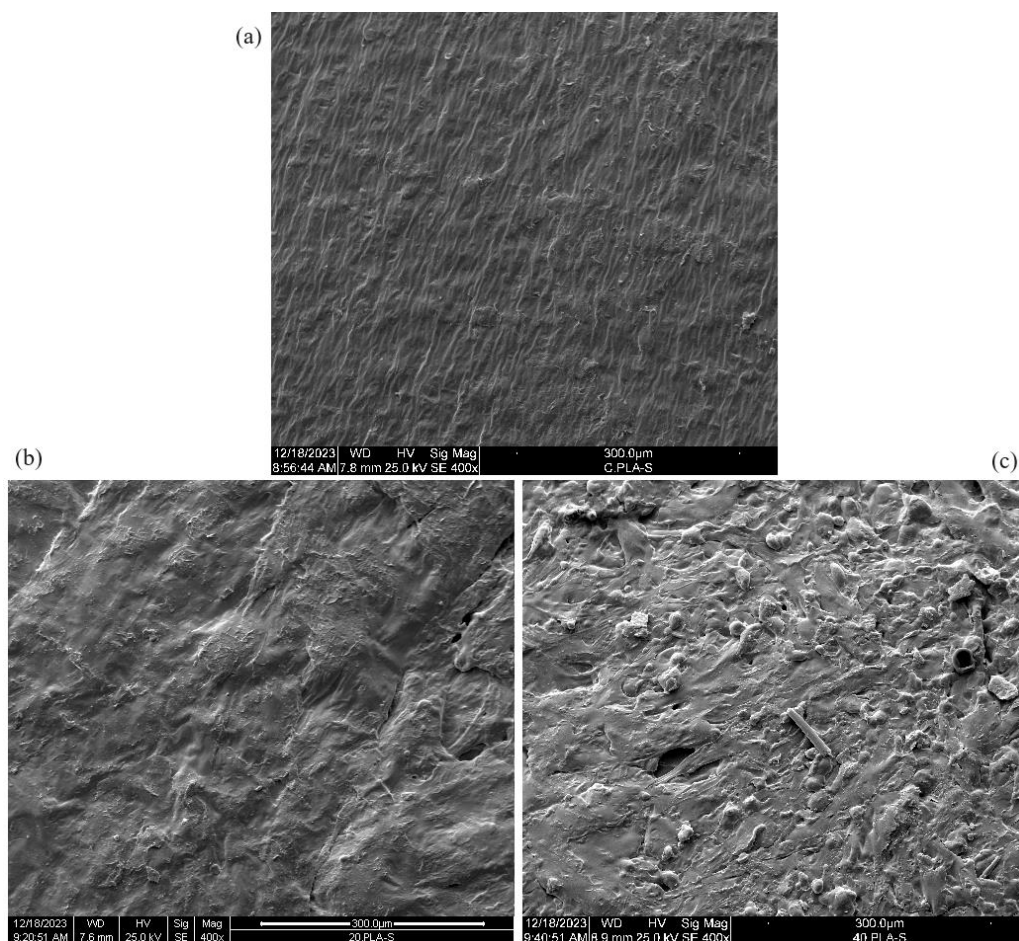
### 5.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica importante na caracterização de materiais em razão de sua capacidade de fornecer imagens de alta resolução e detalhamento da superfície e fratura (mais interno) (ALMEIDA et al., 2013). Entre as caracterizações possíveis destacam-se: I) morfologia do material, II) caracterização de superfície com, ou sem, incidência de falhas e, uma das mais interessantes para o desenvolvimento de novos materiais a partir de blendas poliméricas III) interação entre as fases em um compósito (AYU et al., 2020).

O estudo da interação entre as fases poliméricas de um compósito fornece informações importantes sobre as demais características do material final, como por exemplo, propriedades mecânicas e térmicas, por isso, no presente trabalho a caracterização morfológica dos compósitos produzidos é apresentada no começo do item de Caracterização dos Compósitos. Entende-se que uma observação detalhada da estrutura da superfície e do interior do material permite melhor compreensão das demais propriedades de compósitos poliméricos (MOCHANE et al., 2021).

Nas Figuras 14 e 15 são apresentadas as micrografias de superfície e fratura para os compósitos com PLA, respectivamente. Enquanto que as micrografias de superfície e fratura para os compósitos contendo PBS estão apresentadas nas Figuras 16 e 17, respectivamente.

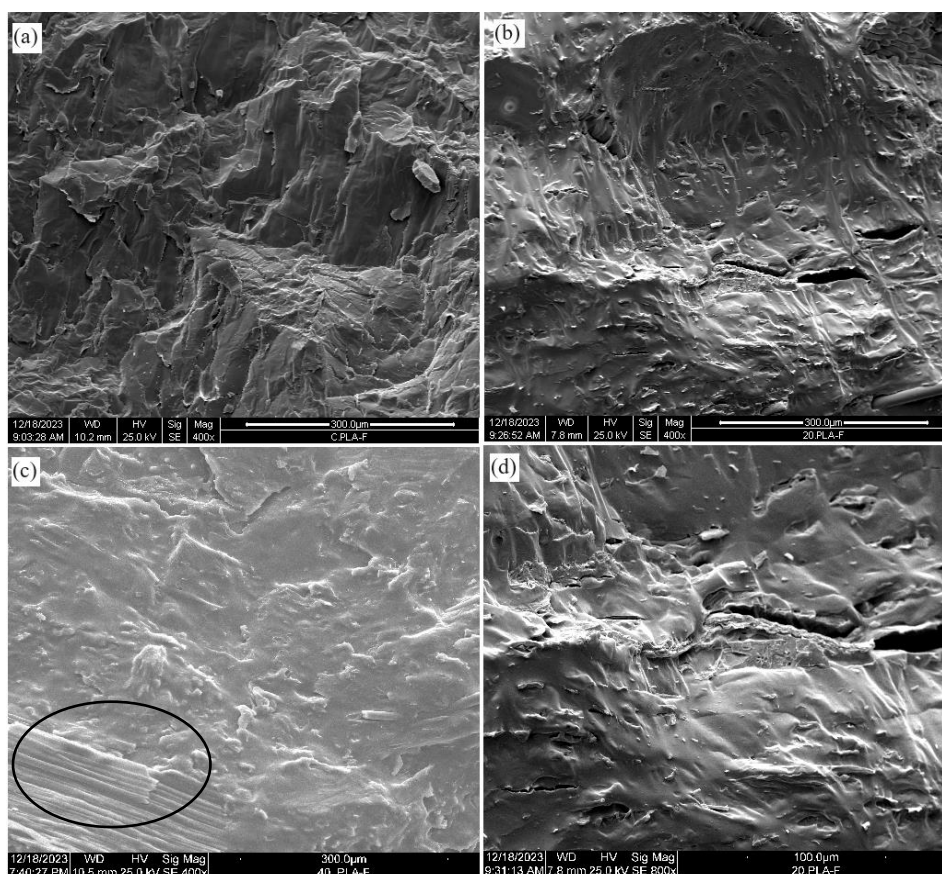
**Figura 14** - Micrografia da *superfície* dos compósitos com PLA na magnitude de 400x: (a) PLA (sem RT), (b) PLA 20 e (c) PLA 40.



Fonte: Autoria própria

Tanto as micrografias dos compósitos controle (PLA - Figura 14a) quanto do compósito com 20 de RT (PLA 20 - Figura 14b) apresentam estruturas mais homogêneas e uniformes. Na micrografia da Figura 14c (PLA 40), no entanto, é possível observar uma superfície mais rugosa com a presença de alguns grânulos de amido intactos e também algumas hastes, possivelmente em decorrência da estrutura fibrosa da celulose e hemicelulose presente no resíduo de trigo (Tabela 4).

**Figura 15** - Micrografia da *fratura* dos compósitos com PLA na magnitude de 400x: (a) PLA (sem RT), (b) PLA 20, (c) PLA 40 e (d) PLA 20 com 800x de magnitude.



Fonte: Autoria própria

Na Figura 15 onde estão apresentadas as micrografias de fratura dos compósitos com PLA, o compósito PLA 40 (Figura 15c) apresenta no canto inferior esquerdo (destacado na micrografia) longas estruturas que podem ser as fibras de celulose e hemicelulose do resíduo de trigo incorporado à matriz de amido e poliéster. Estas estruturas não foram observadas no compósito PLA 20 (Figura 15b), possivelmente em razão da baixa concentração de resíduo de trigo nesta última.

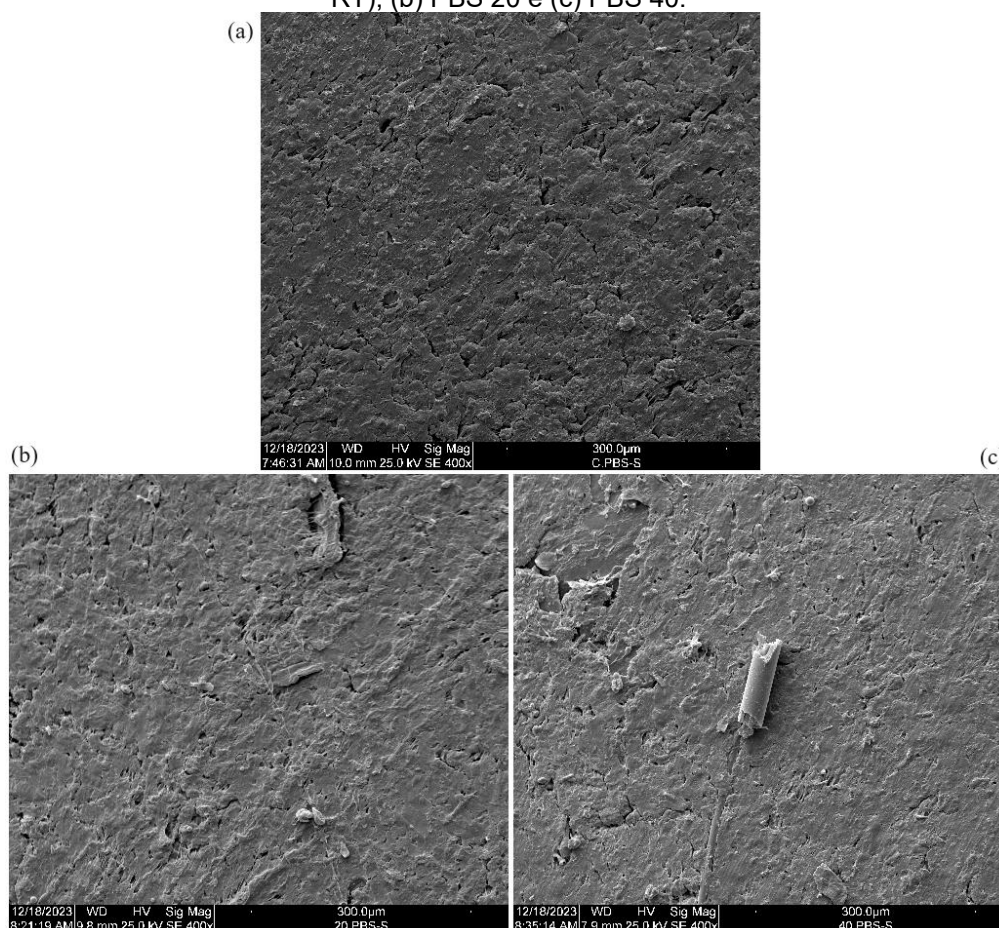
Carvalho et al. (2021) produziu biocompósitos de PLA / amido / bagaço de mandioca por injeção termoplástica, e conforme o aumento da concentração de fibra na formulação também observou superfícies e fraturas ásperas, vazias e fragmentos de fibras devido à fraca interação/adesão entre matriz e fibra.

A mistura de amido e PBS aparentemente não possui boa compatibilidade química a julgar pela característica morfológica da superfície dos compósitos apresentada nas micrografias da Figura 16a e 16b. A incorporação de resíduos de trigo não melhorou a interação interfacial na superfície do material, e, ainda algumas estruturas de fibras não dispersas adequadamente na blenda polimérica de amido e

poliéster podem também ser observadas na micrografia da Figura 16c (PBS 40). Em qualquer proporção de fibras adicionadas à matriz (inclusive amostra controle, com 0% de RT - Figura 16a), a mistura de amido e poliéster é pouco miscível a nível molecular, ou seja, estes polímeros apresentam baixa compatibilidade química. Observações semelhantes foram feitas por Silva et al. (2023).

A estrutura química hidrofílica do amido (rico em grupos hidroxila) e a cadeia majoritariamente alifática do PBS hidrofóbico (rico em ligações apolares C-H) podem justificar a baixa adesão interfacial entre as fases poliméricas e, conseqüentemente, a formação de blendas com pouca compatibilidade (RAJ et al., 2021).

**Figura 16** - Micrografia da *superfície* dos compósitos com PBS na magnitude de 400x: (a) PBS (sem RT), (b) PBS 20 e (c) PBS 40.



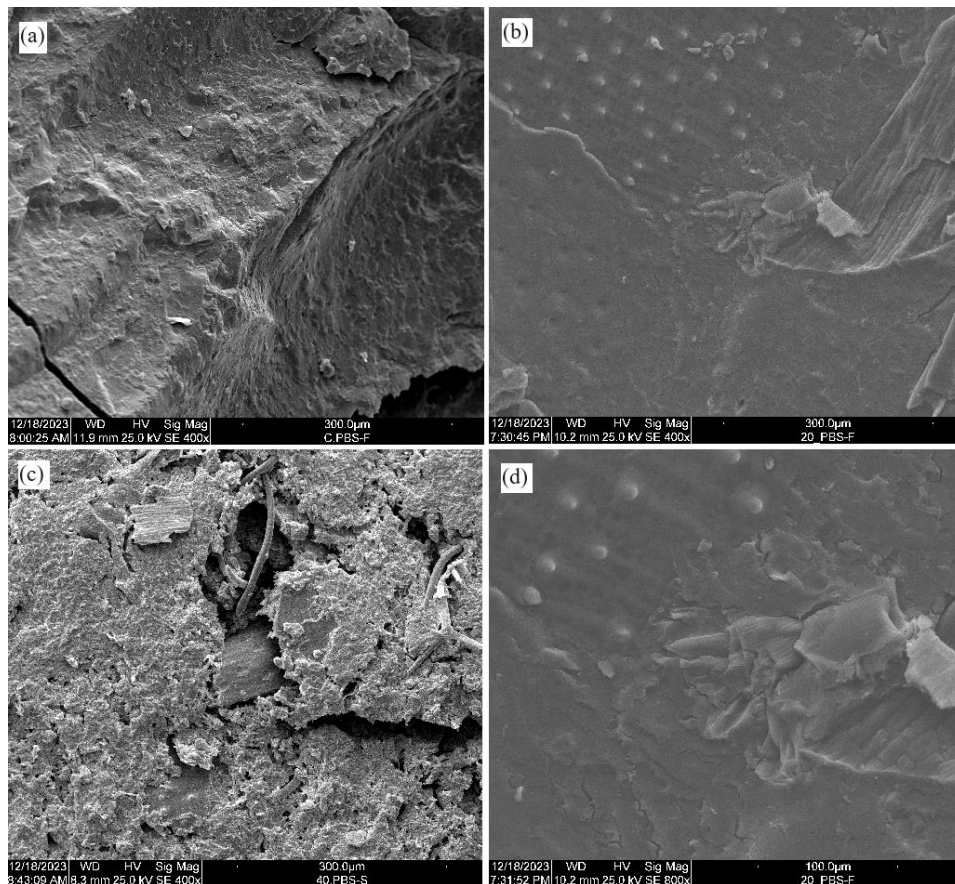
**Fonte:** Autoria própria

As micrografias de fratura dos compósitos contendo PBS, com ou sem incorporação de RT estão apresentadas na Figura 17. É possível observar a presença de grânulos de amido intactos na micrografia da Figura 17b. Estes grânulos foram aproximados na micrografia da Figura 17d (800x de aumento).

Cabe ressaltar que conforme descrito na metodologia, as temperaturas de processamento da primeira etapa (extrusão - produção dos pellets) para os compósitos com PBS foram menores (100/110/110/90°C) do que as empregadas na produção dos compósitos com PLA (90/150/150/130°C), com exceção da temperatura de alimentação do funil.

Em temperaturas mais baixas, possivelmente não houve a ruptura dos grânulos de amido, o que pode explicar as características morfológicas apresentadas na Figura 17 e a baixa compatibilidade entre as fases poliméricas de amido e poliéster, discutidas acima em relação à Figura 16.

**Figura 17** - Micrografia da *fratura* dos compósitos com PBS na magnitude de 400x: (a) PBS (sem RT), (b) PBS 20, (c) PBS 40 e (d) PBS 20 com 800x de magnitude.



Fonte: Autoria própria

### 5.2.2. Difração de Raio - X (DRX)

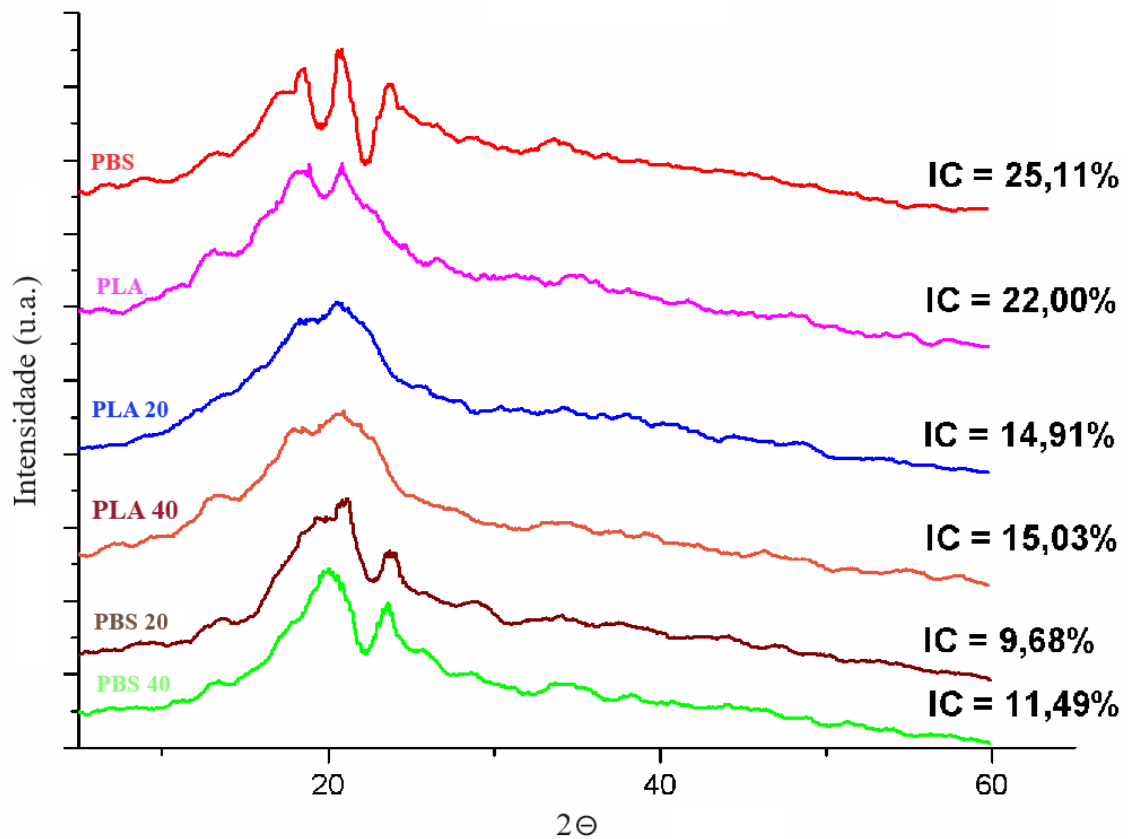
Os materiais poliméricos, compósitos, produzidos no presente trabalho tem como base os polímeros amido e poliésteres (PLA e PBS) com incorporação de resíduos de trigo como agentes de reforço.

O amido é um polímero semicristalino e por essa razão, técnicas como a Difração de Raio-X são importantes para determinação da estrutura do material final obtido (MALI et al., 2010).

Na técnica de DR-X, a radiação incidente sobre os átomos de um material cristalino é dispersa de maneira ordenada, gerando um padrão de difração que pode ser analisado para obter informações sobre a estrutura atômica e molecular do material (FONSECA FILHO; LOPES, 2013). E apesar de a DR-X ser uma técnica mais empregada para materiais cristalinos, ela também pode fornecer informações importantes em materiais com estruturas menos ordenadas (PICCOLI, et al., 2006).

Na Figura 18 estão apresentados os difratogramas dos compósitos produzidos no presente trabalho.

**Figura 18** – Difratogramas de Raio-X dos compósitos de amido com PLA ou PBS contendo 20 e 40% de RT.



Fonte: Autoria Própria.

Assim como observado no trabalho de Beluci et al. (2023), os difratogramas do presente trabalho também apresentaram formatos semelhantes para todas as formulações, com picos de cristalinidade na região de  $2\theta$  que vão de  $19$  à  $23^\circ$ , aproximadamente.

Os picos referentes ao amido que normalmente devem aparecer na região de  $2\theta$  de  $15$ ,  $17-18$  e  $22-23^\circ$ , estão fortemente presentes nas formulações sem resíduo de trigo (PBS e PLA - Figura 18). Os picos típicos de amido nas regiões mencionadas normalmente desaparecem quando o amido é processado, principalmente via extrusão, na presença de um plastificante, como o glicerol (FLOREZ et al., 2019). Por isso, em todas as formulações estes picos não estão muito nítidos quando os difratogramas são observados na Figura 18.

Apenas as formulações com PBS (com ou sem RT) apresentaram pico na região de  $2\theta$  em  $22-23^\circ$ , quando comparada às formulações com PLA onde este pico esteve ausente, com ou sem a adição de RT.

No entanto, conforme descrito por Beluci et al. (2023), o PBS tem picos característicos na região de  $2\theta$  em  $20^\circ$ ,  $22^\circ$ ,  $23^\circ$  e  $29^\circ$ , o que explicaria a ausência do pico em  $23^\circ$  nas formulações sem PBS, ou seja, com PLA.

No que se refere ao índice de cristalinidade (IC) apresentado na Figura 18, é possível observar que compósitos com PLA apresentaram IC aparentemente maiores ( $14$  e  $15\%$ ) que aqueles produzidos com PBS ( $9$  e  $11\%$ ).

A presença de uma cadeia alifática de carbonos saturados maior na estrutura do PBS garante a este polímero uma estrutura química com menor compatibilidade tanto pelo amido quanto pelo RT (DE MATOS COSTA et al., 2020). Essa menor compatibilidade pode gerar regiões mais amorfas no material, o que explicaria os menores índices de cristalinidade para os compósitos com PBS (BILCK et al., 2021).

Há de se considerar ainda que, em menor concentração de RT ( $20\%$ ) tanto para os compósitos com PLA quanto para os com PBS o índice de cristalinidade foi menor quando comparado com a concentração de  $40\%$  de RT.

Como as concentrações de PLA e PBS não foram alteradas de uma formulação para outra, a presença de mais RT pode ter aumentado as zonas cristalinas do material em função de uma maior interação, principalmente com o amido termoplástico presente em maior proporção que os poliésteres qualquer que seja a formulação.

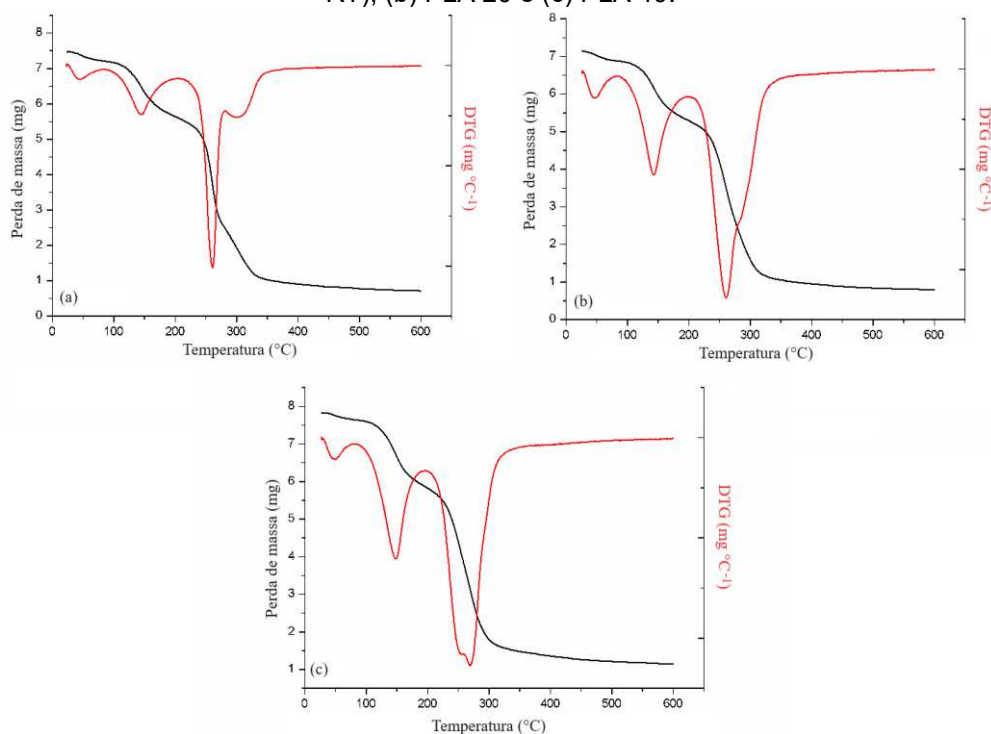
### 5.2.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

Quando um material é submetido a variações de massa em função do tempo e/ou da temperatura, tem-se uma técnica analítica conhecida como Análise TermoGravimétrica (TGA). Os dados obtidos são representados por meio de um gráfico denominado de termograma (BLÁZQUEZ et al., 2019). Em um termograma, a perda de massa (ou ganho) é plotada versus temperatura (ou tempo), conforme os termogramas dos compósitos com PLA e PBS apresentados nas Figuras 19 e 20, respectivamente.

Da análise de um termograma é possível obter informações valiosas como: a) perda de massa (decomposição, desidratação, sublimação, oxidação); b) estabilidade térmica (temperatura em que a amostra inicia o processo de decomposição); c) composição em termos de componentes voláteis, resíduos e cinzas e d) endotérmicas ou exotérmicas que levam a variações de massa (POSTAWA et al., 2022).

Nos termogramas das Figuras 19 e 20, os picos de Termogravimetria Derivada (DGA) abaixo de 100°C correspondem a volatilização de moléculas pequenas, como água (umidade do próprio material) e glicerol, empregado como plastificante em todas as formulações, com ou sem RT.

**Figura 19** - Termogramas e Derivadas dos Termogramas dos compósitos com PLA: a) PLA (sem RT), (b) PLA 20 e (c) PLA 40.



Fonte: Autoria Própria.

Para os compósitos com PLA (Figura 19), foram observados dois eventos térmicos acima de 100°C. O evento térmico próximo a 150°C corresponde à fase rica em amido, enquanto aquele que acontece entre 250 e 275°C corresponde à fase rica de PLA nos compósitos.

A presença do agente de reforço, RT, provocou mudanças no termograma das blendas de amido/PLA (Figura 19b e 19c), a julgar pelo alargamento do evento térmico entre 300 e 350 °C observado apenas no termograma da Figura 21a (PLA sem RT).

É importante ressaltar que nas análises termogravimétricas de blendas poliméricas, o surgimento e/ou desaparecimento de picos que sinalizam eventos térmicos podem indicar possíveis alterações/modificações, incluindo interações entre os componentes da blenda (BLÁZQUEZ et al., 2019).

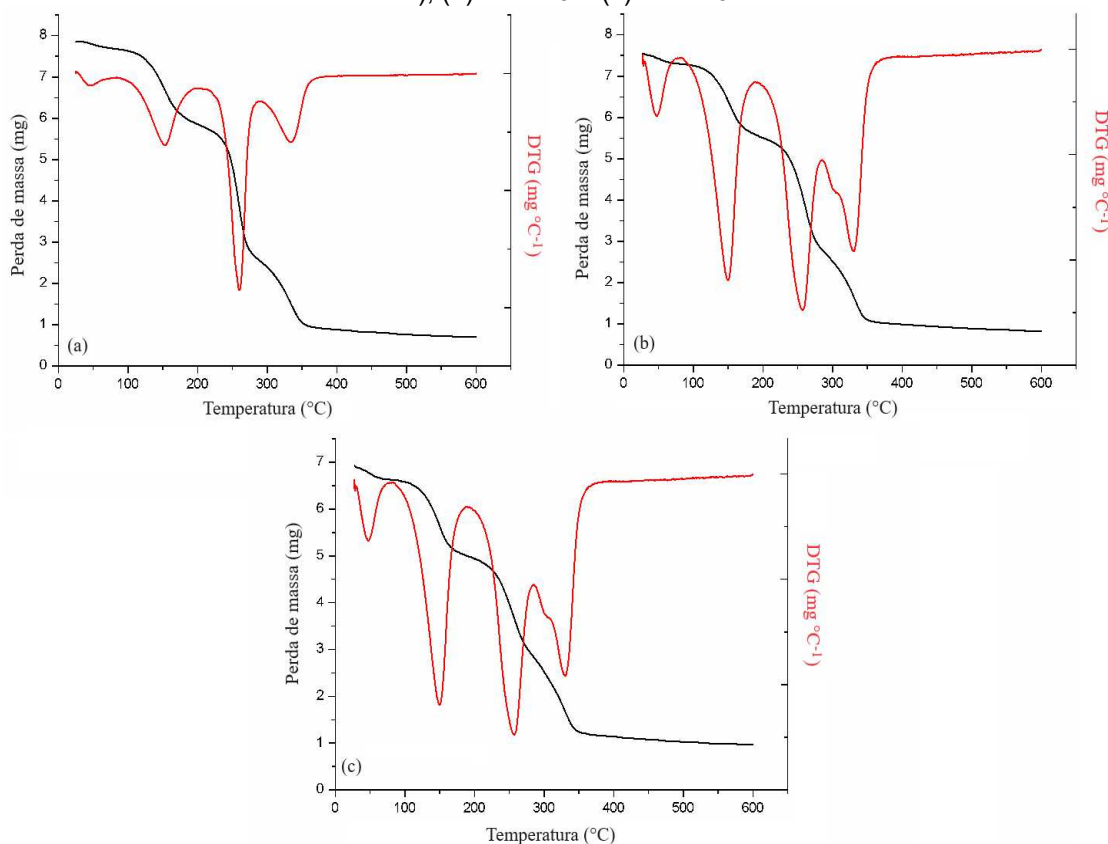
Além disso, mesmo que seja considerado como um agente de reforço, o resíduo de trigo possui em sua maior parte cadeias poliméricas de celulose e hemicelulose (Tabela 4), podendo nas proporções utilizadas, principalmente 40%, atuar como uma terceira fase polimérica.

Com PLA, a incorporação (PLA 20) ou mesmo o aumento (PLA 40) na proporção do resíduo de trigo sugere maior número de interações entre o RT e os demais componentes da blenda, o que pode explicar o desaparecimento do pico anteriormente citado.

De forma geral, a adição de 40% de RT nos compósitos de amido/PLA plastificadas com glicerol (Figura 21c) aumentou ligeiramente a estabilidade térmica do material, quando comparado com as formulações PLA e PLA 20.

Carvalho e colaboradores (2021) relataram que a introdução de agente de reforço (bagaço da mandioca) em blendas de amido/PLA reduziu a estabilidade térmica dos biocompósitos. Resultados semelhantes foram observados para biocompósitos de PLA reforçados com fibras de coco (DONG et al., 2014).

**Figura 20** - Termogramas e Derivadas dos Termogramas dos compósitos com PBS: a) PBS (sem RT), (b) PBS 20 e (c) PBS 40.



**Fonte:** Autoria Própria.

Para os compósitos contendo PBS, são nítidos três eventos térmicos acima de 100°C independente da presença ou não de RT, conforme observado na Figura 20.

Tal como para os compósitos com PLA, o evento térmico próximo a 150°C corresponde à fase rica em amido, enquanto que a fase rica em PBS gera um evento térmico próximo a 250 e 275°C.

Tanto PLA como PBS são ésteres alifáticos (Figuras 2 e 4), o que poderia explicar a semelhança dos termogramas nas temperaturas de 25°C à ~275°C. A longa cadeia de carbonos saturados alifáticos no PBS (e ausente no PLA) poderia explicar o terceiro evento de degradação térmica observado nos termogramas da Figura 20 na região de 350°C (YOKOHARA e YAMAGUCHI, 2009).

Considerando uma natureza mais polar das cadeias do RT, é possível que mais interações tenham ocorrido entre o resíduo de trigo e o PLA (também polar, apesar da ramificação metila apolar) do que com PBS (com quatro grupos metilenos separando um grupo éster de outro) (JAMSHIDIAN, et al., (2010) e RAFIQAH, et al.,

(2021)). Alcanos são pouco reativos e a característica apolar das ligações C-H sugerem baixa compatibilidade com os demais componentes das blendas (amido e mesmo o RT), altamente hidrofílicos (MOCHANE et al., 2021).

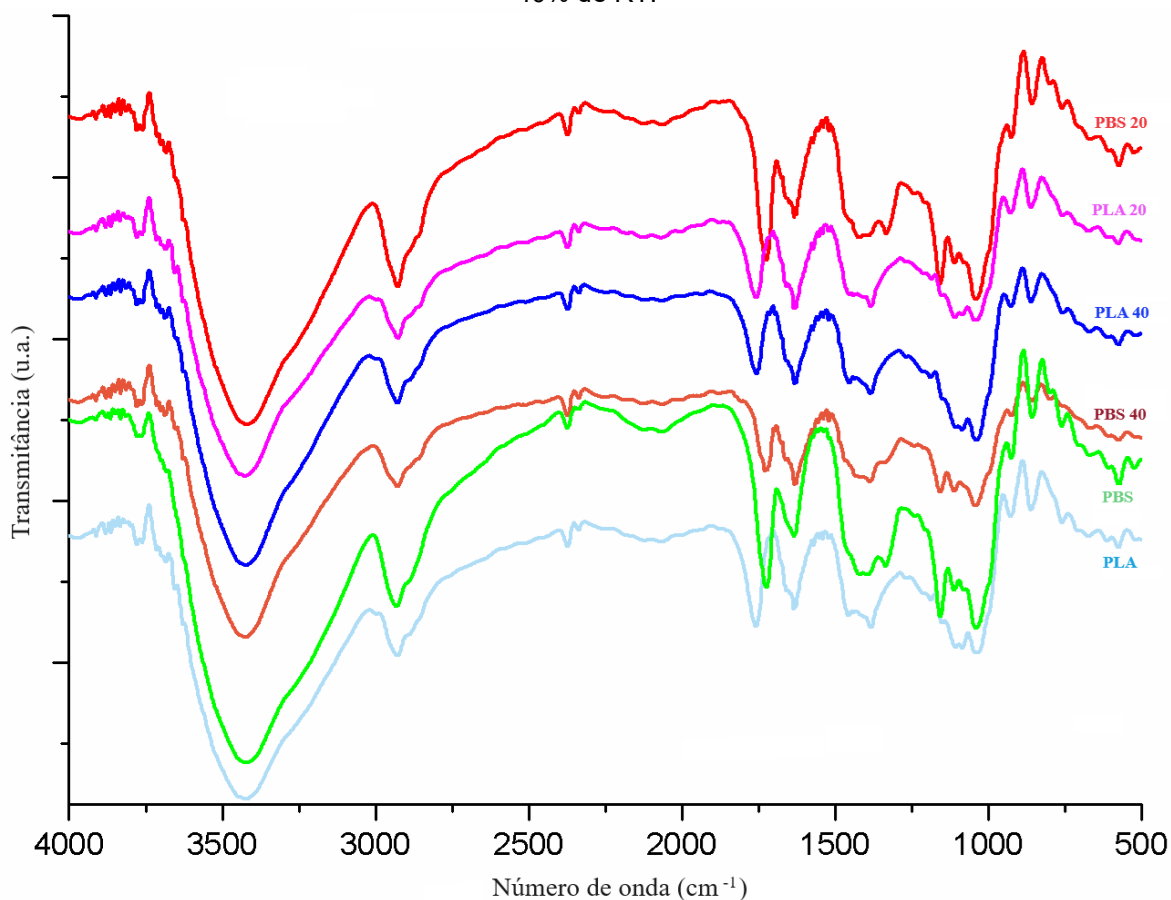
#### 5.2.4. Espectroscopia no Infravermelho com Refletância Total Atenuada Universal (FTIR - UATR)

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica analítica que se baseia na interação da radiação eletromagnética com compostos orgânicos e inorgânicos. Quando a radiação eletromagnética incide sobre a matéria formada por átomos e ligações químicas, estas ligações vibram em determinada região de frequência, denominada de número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) (BERTHOMIEU e HIENERWADEL, 2009). Por ocorrer em regiões diferentes, cada vibração é única para um tipo de ligação química permitindo assim determinar entre outras características, o grupo funcional ao qual um determinado composto pertence (FRANCA e OLIVEIRA, 2011).

Em polímeros, a espectroscopia no infravermelho é bastante utilizada na região do infravermelho médio, que abrange frequências de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (BARBOSA, 2011). De maneira semelhante ao TGA, o surgimento ou desaparecimentos de determinadas bandas, e até mesmo deslocamentos de algumas outras podem ser utilizadas para o monitoramento de reações químicas e/ou interações (BLÁZQUEZ et al., 2019).

A Figura 21 apresenta os espectros de infravermelho dos compósitos contendo PLA e PBS. Cabe lembrar que este material foi produzido a partir de blendas de amido, PLA ou PBS, plastificados com glicerol e incorporados de resíduos de trigo (casca e palha) na proporção de 20 e 40 % para cada poliéster.

**Figura 21** - Espectros de Infravermelho dos compósitos de amido com PLA ou PBS contendo 20 e 40% de RT.



**Fonte:** Autoria Própria.

Nos espectros de todos os compósitos produzidos neste trabalho foram observadas bandas fortes e alargadas na região de 3800 a 3300  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento de ligações O-H, do amido e do glicerol, presente na composição de todas as formulações. A característica alargada desta banda deve-se principalmente às interações intermoleculares, via interações de hidrogênio que ocorrem entre os diversos grupos hidroxilas presentes tanto no amido quanto no glicerol (BLANES et al., 2016). O que indica que as ligações de hidrogênio das moléculas de amido foram enfraquecidas durante o processamento, favorecendo as interações entre os componentes da formulação (HUANG et al., 2004).

A banda fraca em aproximadamente 2800  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento das ligações C-H de carbonos com hibridização  $\text{sp}^3$  (saturado) (XU et al., 2020).

Bandas semelhantes foram encontradas por Santos (2022), que observaram uma larga banda de absorção atribuída à vibração de estiramento do grupo O-H entre

3600 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  e estiramento da ligação C-H ao longo da região entre 3000 a 2800  $\text{cm}^{-1}$ .

O estiramento das ligações C=O (carbonila), presente em todas as formulações, sejam os compósitos produzidos com PLA quanto os com PBS ocorreu na região de número de onda próximo a 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta região, e dadas as características estruturais do PLA e do PBS, estas bandas referem-se à presença de grupos ésteres alifáticos (principal característica funcional do PLA e PBS) (YOKOHARA e YAMAGUCHI, 2009).

Nos espectros apresentados na Figura 21, as bandas de carbonila de éster dos compósitos com PBS aparecem levemente deslocadas para frequências menores que 1700  $\text{cm}^{-1}$  quando comparadas às bandas de carbonila dos compósitos com PLA, assim como observado no trabalho de Beluci et al. (2023). Pode ser uma característica da própria estrutura química do PBS com cadeias alifáticas mais longas quando comparadas às cadeias do PLA (BHATIA, et al., 2007).

As bandas referentes à ligação C-O também estão presentes na região de número de onda próximo à 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Estas ligações estão presentes em todos os componentes das misturas que originaram os compósitos, amido, PLA (ou PBS), glicerol e até mesmo o resíduo de trigo utilizado como agente de reforço.

Em geral, em todos os espectros, quer sejam com PLA ou com PBS, não foram observados surgimentos de novas bandas, tampouco deslocamento de bandas quando o RT foi adicionado em qualquer uma das concentrações avaliadas (20 ou 40%).

#### 5.2.5. Densidade

A densidade dos materiais biodegradáveis (compósitos) variou de 1,274 a 1,352  $\text{g cm}^{-3}$ , e observou-se que não houve diferença significativa com a adição do resíduo de casca e palha do trigo nas formulações (Tabela 5) independente do poliéster empregado para a produção dos compósitos.

**Tabela 5** – Densidade dos compósitos de amido com PLA ou PBS contendo 20 e 40% de RT.

<b>AMOSTRAS</b>	<b>DENSIDADE (g/cm<sup>3</sup>)</b>
C PLA	1,291 <sup>a</sup> (± 0,035)
PLA 20	1,274 <sup>a</sup> (± 0,047)
PLA 40	1,305 <sup>a</sup> (± 0,030)
<b>AMOSTRAS</b>	<b>DENSIDADE (g/cm<sup>3</sup>)</b>
C PBS	1,354 <sup>a</sup> (± 0,033)
PBS 20	1,362 <sup>a</sup> (± 0,020)
PBS 40	1,358 <sup>a</sup> (± 0,015)

**Fonte:** Autoria própria

Média ± desvio padrão. Letras minúsculas diferentes apresentam diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) entre as médias na mesma coluna (teste de Tukey).

Apesar de não ter apresentado uma densidade inferior significativa aos dos polímeros puros (C PLA e C PBS), as formulações contendo fibra de reforço ainda se mostraram mais densas. Baixas densidades são desejáveis, pois diminuem os custos de produção destes materiais (SILVA, et al. 2023) e no presente trabalho pode ser justificada pela baixa compatibilidade polimérica entre os componentes da mistura conforme discutido na MEV.

A densidade pode ser influenciada pela cristalinidade do material ou da blenda, visto que nas regiões cristalinas há grandes cadeias moleculares compactadas de maneira densa em um arranjo ordenado (KANNAN; THANGARAJU, 2022), o que corrobora com as discussões da análise de DR-X supracitada. Assim, uma das principais vantagens da adição de fibras naturais em estruturas poliméricas é a redução do peso e da densidade do material.

#### 5.2.6. Perda de Massa em Água (PMA)

O ensaio de PMA teve como objetivo mensurar quanto do material se dispersa em água ao final de 48h. Os resultados de PMA dos compósitos com diferentes composições são apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6** – PMA dos compósitos de amido com PLA ou PBS contendo 20 e 40% de RT.

<b>AMOSTRAS</b>	<b>PMA (%)</b>
C PLA	29,235 <sup>c</sup> (± 0,560)
PLA 20	32,482 <sup>b</sup> (± 0,993)
PLA 40	41,907 <sup>a</sup> (± 1,318)
<b>AMOSTRAS</b>	<b>PMA (%)</b>
C PBS	28,634 <sup>b</sup> (± 0,302)
PBS 20	29,997 <sup>a,b</sup> (± 0,952)
PBS 40	30,508 <sup>a</sup> (± 0,443)

**Fonte:** Autoria própria

Média ± desvio padrão. Letras minúsculas diferentes apresentam diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) entre as médias na mesma linha (teste de Tukey).

Nas formulações contendo o resíduo de trigo observou-se um aumento na perda de massa em função do acréscimo do teor de resíduo, de modo que as formulações contendo 40% de RT (PLA 40 e PBS 40) apresentaram a maior PMA (41,907 e 30,508% respectivamente).

Esse aumento gradual de PMA sugere dois fenômenos envolvidos: interação fraca do resíduo com o amido termoplástico e a grande hidrofiliçidade da celulose (48,46%) presente na composição da casca e palha do trigo.

No primeiro fenômeno as moléculas de água agem quebrando as interações intermoleculares mais fracas e permeiam o material, solubilizando a parte solúvel e, por consequência, dispersando as partículas insolúveis. O fato de haver alto teor de celulose na composição do resíduo de trigo, que são altamente hidrofílicos, pode também ter contribuído para aumentar a afinidade do material com a água. Um material altamente hidrofílico pode apresentar defeitos como formação de bolhas, alteração nas propriedades mecânicas, variação na fluidez e principalmente troca de umidade com alimentos, em aplicações de embalagens (OTHMAN et. al., 2019).

Bortolatto e colaboradores (2022) produziram compósitos com amido de milho, poli (álcool vinílico) – PVA e casca de soja. Os materiais contendo a casca de soja tiveram um aumento de 2,9% na PMA conforme o teor de resíduo aumentou, em relação à amostra apenas com o PVA na composição. A autora também relata em seu trabalho a relação entre a interação fraca do resíduo com o amido termoplástico e a alta hidrofiliçidade da celulose no aumento da PMA dos compósitos.

Carvalho e colaboradores (2021) desenvolveram compósitos injetados de

PLA / ATp e reforçados com a fibra do bagaço da mandioca. Quanto maior o teor da fibra adicionada, maior foi a PMA. Os autores atribuíram o aumento da solubilidade devido ao alto teor de amido presente no bagaço de mandioca, que se torna hidrofílico e solúvel em água após tratamento térmico (extrusão e injeção).

Também foi possível observar por meio dos resultados apresentados na Tabela 8, uma diferença menor em PMA nas formulações contendo o poliéster PBS e resíduo de trigo (29,997 e 30,508%), comparado com as amostras de PLA mais resíduo (32,482 e 41,907%). Não apresentando diferença significativa com o aumento da concentração do resíduo. Essa menor interação com a água pode ser devido à estrutura mais hidrofóbica do PBS em comparação com outros componentes da mistura, conforme também discutido em MEV, TGA e FTIR-ATR. Resultados semelhantes foram relatados por Silva e colaboradores (2023), que produziram blendas de amido, PBS e casca de aveia.

Boas propriedades de resistência à água são essenciais para materiais a serem utilizados em aplicações alimentícias, pois a água pode ser prejudicial à vida útil, como crescimento de microrganismos e alterações sensoriais. Por outro lado, uma alta solubilidade dos materiais biodegradáveis é importante para acelerar o processo de biodegradação quando os materiais são descartados.

#### 5.2.7. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos materiais biodegradáveis são relevantes para o seu uso e estão atreladas ao formato do corpo de prova, à carga aplicada e tempo de duração do ensaio, estrutura química do material, condições de armazenamento e processamento, dentre outras (GARCIA et al., 2018).

Conforme apresentado na Tabela 7, três propriedades foram analisadas nos ensaios mecânicos: resistência à tração (MPa), alongamento na ruptura (%) e módulo de elasticidade ou de Young (MPa), com o intuito de mostrar, se houve compatibilidade ou não entre os componentes da mistura (Atp + PLA/PBS + Resíduo).

**Tabela 7** - Propriedades mecânicas: RT (MPa), Elongação (%) e Módulo de Young (MPa) dos compósitos de amido com PLA ou PBS contendo 20 e 40% de RT.

AMOSTRAS	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	$\Sigma$ (MPa)
C PLA	1,714 <sup>a</sup> ( $\pm$ 0,379)	8,642 <sup>a</sup> ( $\pm$ 4,915)	52,236 <sup>a</sup> ( $\pm$ 7,285)
PLA 20	1,835 <sup>a</sup> ( $\pm$ 0,138)	8,590 <sup>a</sup> ( $\pm$ 4,036)	48,332 <sup>a</sup> ( $\pm$ 14,204)
PLA 40	0,858 <sup>b</sup> ( $\pm$ 0,402)	4,874 <sup>a</sup> ( $\pm$ 2,077)	31,270 <sup>b</sup> ( $\pm$ 15,435)
AMOSTRAS	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	$\Sigma$ (MPa)
C PBS	0,950 <sup>a</sup> ( $\pm$ 0,032)	9,190 <sup>a</sup> ( $\pm$ 2,593)	12,862 <sup>b</sup> ( $\pm$ 5,081)
PBS 20	0,880 <sup>b</sup> ( $\pm$ 0,034)	6,517 <sup>b</sup> ( $\pm$ 1,708)	16,971 <sup>a,b</sup> ( $\pm$ 5,616)
PBS 40	0,860 <sup>b</sup> ( $\pm$ 0,046)	4,842 <sup>b</sup> ( $\pm$ 2,098)	21,825 <sup>a</sup> ( $\pm$ 9,670)

**Fonte:** Autoria própria

Média  $\pm$  desvio padrão. Letras minúsculas diferentes apresentam diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) entre as médias na mesma coluna (teste de Tukey).

Com a adição do resíduo da moagem de trigo (casca e palha) às formulações, a resistência à tração (RT) reduziu em função do aumento de concentração do resíduo. Quando comparado com a amostra controle, contendo apenas o ATp (70%) e poliésteres (C PLA = 1,714 MPa e C PBS = 0,950 MPa) a maior queda do RT foi nas amostras com 40% adição de resíduo (PLA 40 = 0,858 MPa e PBS 40 = 0,860 MPa). Provavelmente isso ocorreu devido à limitada adesão interfacial entre a casca e palha do trigo com a matriz polimérica. A interação entre a matriz polimérica (PLA / PBS) e o resíduo da moagem de trigo pode ser um processo complexo, principalmente devido à natureza hidrofílica e mais polar das fibras naturais, que possuem grupos hidroxila (MOHAMED, et. al.,2015). De acordo com Mochane et al. (2021) essa característica hidrofílica das fibras naturais pode afetar a adesão interfacial, particularmente quando a matriz polimérica são de natureza hidrofóbica, como é o caso do PLA e do PBS.

O alongamento na ruptura também apresentou queda gradual conforme a adição de resíduo nas formulações. Os resultados variaram de 8,642 a 9,190% nas amostras controle (C PLA e C PBS respectivamente). Já as amostras com adição do resíduo o alongamento variou de 4,842 a 8,590%. A maior queda do valor de alongamento também foi nas amostras com 40% adição de resíduo (PLA 40 = 4,874 % e PBS 40 = 4,872 %) comparado à amostra controle (sem adição de resíduo), indicando que o material tornou-se mais dúctil, conforme também observado pelo Módulo de Young (Tabela 9) principalmente para os compósitos com PLA. Porém os resultados mostram que não houve diferença significativa entre os materiais com 20

e 40% de fibra.

Resultados semelhantes foram observados por Silva et al. (2023) que produziu compósitos de PBS e casca de aveia por injeção termoplástica, e encontraram uma ligeira redução no alongamento dos compósitos em comparação ao PBS puro, o material com 20% de casca de aveia apresentou alongamento aproximadamente 7 % menor que o material controle. De Carvalho e colaboradores (2021) produziu biocompósitos de PLA/amido/bagaço de mandioca por moldagem de injeção e observaram que o alongamento dos compósitos diminuiu até 41,5 % em comparação ao controle.

O módulo de elasticidade ou de Young dos compósitos aumentou com o adição de 20 e 40% do resíduo nas formulações contendo o PBS (16,971 e 21,825 MPa respectivamente) quando comparado com a amostra controle (12,862 Mpa), provavelmente devido a um equilíbrio entre a matriz polimérica e o resíduo de trigo (CARVALHO et al., 2021).

O PBS vem sendo utilizado em vários estudos como matriz de agentes para reforços lignocelulósicos. Picard et al. (2020) utilizou bagaço de maçã em matriz de PBS e verificou um aumento do módulo elástico. Foi observado o mesmo resultado por Nanni et al. (2021), utilizando diferentes quantidades do talo da uva associado a matriz de PBS. Em ambos estudos, a rigidez de materiais lignocelulósicos depende das quantidades dos seus constituintes químicos. Uma vez que segundo os mesmos autores, a celulose é muito mais rígida que a hemicelulose, enquanto a lignina age como ligante entre celulose e hemicelulose. Dessa forma, o alto teor de celulose, pode explicar o aumento da rigidez dos compósitos nos trabalhos destes pesquisadores e também sobre os resultados apresentados neste trabalho.

Shoja e colaboradores (2020) produziram compósitos extrudados e moldados de ATp contendo palha de arroz moída. De acordo com os autores, a incorporação de 20% de palha também aumentou o módulo de Young em 3,6 vezes cada em relação ao ATp, tornando o material mais resistente e rígido por causa da adição da palha de arroz.

Quando o módulo de elasticidade ou de Young dos materiais contendo o PLA, observa-se que o oposto pode acontecer. Com a adição gradual do resíduo 20 e 40% na formulação, a elasticidade do material diminui (48,332 e 31,270 MPa respectivamente) quando comparado com a amostra controle sem adição do resíduo (52,236 MPa). Como o módulo elástico é proporcional à rigidez do material, verifica-


se que a inserção do resíduo promoveu a redução do módulo elástico.

A principal desvantagem de combinar fibras naturais com polímero é a baixa adesão interfacial entre a fibra hidrofílica e alguma matriz de polímero hidrofóbico. Vários métodos vêm sendo usados para melhorar a adesão interfacial, o processo mais proeminente e útil é a modificação de superfície (tratamento físico ou químico) (DE CARVALHO, et. al., 2021). Outra técnica para melhorar a compatibilidade da fibra natural com a matriz de polímero é usar compatibilizador, que pode reagir com os grupos funcionais da fibra e da matriz (DA SILVA, et. al., 2022).

#### 5.2.8. Avaliação de cor

Os parâmetros de cor ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) dos materiais biodegradáveis produzidos neste trabalho estão apresentados nas Figuras 22 e 23.


**Figura 22** - Análise de cor dos compósitos de amido com PLA contendo 20 e 40% de RT.

AMOSTRAS	C PLA	PLA 20	PLA 40
ASPECTO VISUAL			
$L^*$	$51,880^a \pm 0,738$	$36,172^b \pm 0,530$	$32,664^c \pm 0,672$
$a^*$	$-0,900^c \pm 0,110$	$3,006^a \pm 0,193$	$2,330^b \pm 0,320$
$b^*$	$6,960^a \pm 0,796$	$0,070^b \pm 0,209$	$-2,564^c \pm 0,839$

**Fonte:** Autoria própria

Média  $\pm$  desvio padrão. Letras minúsculas diferentes apresentam diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) entre as médias na mesma linha (teste de Tukey).

**Figura 23** – Análise de cor dos compósitos de amido com PBS contendo 20 e 40% de RT.

AMOSTRAS	C PBS	PBS 20	PBS 40
ASPECTO VISUAL			
L*	53,278 <sup>a</sup> ± 0,814	39,166 <sup>b</sup> ± 2,433	37,002 <sup>b</sup> ± 2,154
a*	-0,994 <sup>b</sup> ± 0,203	2,916 <sup>a</sup> ± 0,197	2,838 <sup>a</sup> ± 0,095
b*	4,888 <sup>a</sup> ± 0,131	1,416 <sup>b</sup> ± 0,804	0,126 <sup>b</sup> ± 1,313

**Fonte:** Autoria própria

Média ± desvio padrão. Letras minúsculas diferentes apresentam diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) entre as médias na mesma linha (teste de Tukey).

Os resultados apresentados nas Figuras 22 e 23 mostram que a amostra controle (C PLA e C PBS) apresentaram a maior luminosidade ( $L^* = 51,880$  e  $53,278$  respectivamente) quando comparadas com as amostras contendo o resíduo da moagem de trigo, variando entre 32 e 39. Esta redução indica o quão escuro o material ficou após a adição da fibra com o processamento via extrusão e injeção termoplástica.

A diminuição da luminosidade pode ser atribuída à natureza opaca da casca e palha do trigo, o que pode influenciar muito na cor e parâmetros de luminosidade.

O parâmetro  $a^*$  também foi influenciado com a adição do resíduo do trigo nas formulações e mostraram uma tendência à cor castanha quando comparadas às amostras controle. Foi possível observar essa mudança conforme se elevou a concentração de resíduos nas formulações, onde as amostras PLA 20 e PBS 20 apresentaram o maior valor para  $a^*$  ( $3,006$  e  $2,916$  respectivamente), valores superiores aos das amostras controles (C PLA =  $-0,900$  e C PBS =  $-0,994$ ) contendo apenas ATP, poliésteres e glicerol, sem a presença do resíduo de trigo.

O aspecto amarelado foi determinado pelo parâmetro  $b^*$ , característica presente nas amostras controles (C PLA =  $6,960$  e C PBS =  $4,88$ ). Conforme aumentou

a concentração de resíduo na formulação diminuiu a coloração amarelada, variando entre -2,564 e 1,416.

Resultados semelhantes foram observados por Silva et al. (2023) que produziu biocompósitos de PBS/amido/casca de aveia por moldagem de injeção e observaram que o  $L^*$  e  $b^*$  diminuiu com o aumento da quantidade de resíduo adicionado e o parâmetro  $a^*$  aumenta.

Reações diversas como Maillard, caramelização, hidrólise, pirólise, oxidação e degradação do pigmento podem ocorrer durante os processos de extrusão e moldagem, que podem afetar a cor dos materiais finais, devido ao uso de altas temperaturas (90–110°C) (DE CARVALHO, et. al., 2021)

## 6. CONCLUSÃO

O resíduo da moagem de trigo (RT) empregado neste trabalho apresentou como componente majoritário a fibra (27,91%), sendo maior parte do tipo insolúvel, com 46,48% de celulose, 27,65% de lignina e 30,67% de hemicelulose. De modo geral, a inserção de celulose em amido termoplástico é uma estratégia bastante utilizada para melhorar as propriedades mecânicas e estruturais do material.

Os materiais biodegradáveis (compósitos) à base de ATp, PLA/PBS e resíduo da moagem de trigo produzidos por injeção termoplástica apresentaram boa processabilidade mesmo com alta porcentagem de RT.

O MEV revelou melhor compatibilidade química nos compósitos contendo 20% de RT com PLA. Já os compósitos contendo o PBS, não apresentou uma boa compatibilidade em ambas as formulações (PBS 20 ou PBS 40), inclusive na blenda apenas com amido/PBS, sem RT.

A presença do RT nas formulações aumentou as zonas cristalinas dos compósitos, com picos na região de  $2\theta$  que vão de 19 à 23°. Indicando uma maior interação, principalmente com o amido termoplástico presente em maior proporção.

A análise por FTIR-ATR apresentou interações entre os componentes presentes em todas as formulações, em especial, ligação de hidrogênio, uma característica dos materiais hidrofílicos. Não foram observados surgimentos de novas bandas, tampouco deslocamento de bandas quando o RT foi adicionado nas formulações.

Por meio do TGA, foi observado uma maior estabilidade térmica com a adição de 40% de RT nos compósitos de amido/PLA.

Com a adição do RT, os compósitos apresentaram uma menor resistência a tração e alongamento da ruptura, independente do poliéster empregado. Já a propriedade de módulo de elasticidade ou de Young apresentaram um aumento significativo com adição de 20 e 40% de RT na blenda de amido/PBS, indicando um maior equilíbrio entre a matriz polimérica e o resíduo, apesar de a morfologia não indicar boa compatibilidade química entre estes dois polímeros.

Em relação a densidade dos compósitos, não foi observada diferença estatística entre as formulações com ou sem RT. Por outro lado, a adição do RT de 20 para 40% nas formulações de amido/poliéster, aumentou a perda de massa em água dos compósitos.

A adição do RT tornou os materiais biodegradáveis mais escuros que os produzidos exclusivamente com amido/poliésteres, devido aos componentes do resíduo e algumas reações que foram potencializadas em razão do processamento térmico via extrusão e injeção termoplástica.

De forma geral, os resultados deste trabalho fornecem perspectivas e direção para o desenvolvimento de materiais biodegradáveis econômicas com potencial para serem produzidas em larga escala usando equipamentos industriais convencionais.

## REFERÊNCIAS

- ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico. Disponível em: <[https://www.abiplast.org.br/wpcontent/uploads/2019/08/PERFIL\\_2018\\_Versa%CC%83o\\_Web.pdf](https://www.abiplast.org.br/wpcontent/uploads/2019/08/PERFIL_2018_Versa%CC%83o_Web.pdf)>. Acesso em: 20 jun. 2023.
- ABRE. **Associação Brasileira de Embalagem**. Disponível em: <<https://www.abre.org.br/>>. Acesso em: 6 jun. 2023.
- ABRELPE. **Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil. 2022**. Disponível em: <<https://abrelpe.org.br/download-panorama-2022/>>. Acesso em: 10 mai. 2023.
- ADAMOPOULOU, E. **Poly (butylene succinate): a promising biopolymer**. 2012. 137 f. Tese - School of Chemical Engineering, Department of Industrial Management and Tecnology. Athens, 2012.
- AGUIAR, Caroline Mariana de et al. **Hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulasas produzidas pelo fungo *Aspergillus niger***. 2010. 106f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus Toledo. Centro de Engenharia e Ciências Exatas. Toledo, 2010.
- ALMEIDA, D. M., PRESTES, R. A., PINHEIRO, L. A., WOICIECHOWSKI, A. L., WOSIACKI, G. Propriedades Físicas, Químicas e de Barreira em Filme Formados por Blenda de Celulose Bacteriana e Fécula de Batata. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 4, p. 538–546, 2013.
- ALVES, V. D. **Produção e caracterização de biomateriais a partir de fibras naturais e amidos com polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT)**. 2007. 185f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. Londrina, 2007.
- ALVES, V. D.; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 3, p. 941-946, 2007.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. (ASTM). **ASTM D2244-09b**. Standard practice for calculation of color tolerances and color differences from instrumentally measured color coordinates. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010. doi: 10.1520/D2244-09B
- AMERICAN SOCIETY STANDARD TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D618-13**. Standard practice for conditioning plastics for testing. ASTM Standard. ASTM International: West Conshohocken PA, 2013.
- AMERICAN SOCIETY STANDARD TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D638-14** Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.

AMERICAN SOCIETY STANDARD TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D5488--94d**. Standard terminology of environmental labeling of packing material and packages. Philadelphia: ASTM, 2002.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Regulamento Técnico sobre “Lista positiva para materiais e plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos**. RDC Nº. 17, DE 17 de março de 2008.

AOAC - Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of Analysis**. Washington, D. C., 2003.

ATWELL, W.A. Wheat flour. **Saint Paul: Eagan Press**, 2001. 134 p. (Handbook Series).

AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. *In: Journal of Macromolecular Science-Polymer*. V. C24, p. 231-274, 2004.

AVÉROUS, L; FRINGANT, C. Association between plasticized starch and polyesters: processing and performance of injected biodegradable systems. *In: Polymer Engineering and Science*. v. 41, n. 5, p. 727-734, maio 2001.

AYOUB, A. S; RIZVI, S. S. H. An Overview on the Technology of Cross-Linking of Starch for Nonfood Applications. *In: Journal of Plastic Film and Sheeting*, v. 25, p. 25- 44, 2009.

AYU, Rafiqah S. et al. Characterization study of empty fruit bunch (EFB) fibers reinforcement in poly (butylene) succinate (PBS)/starch/glycerol composite sheet. **Polymers**, v. 12, n. 7, p. 1571, 2020.

AZEVEDO, Joyce B. et al. Avaliação da Biodegradação em Compósitos com Fibras Naturais através de Perda de Massa e Produção de CO<sub>2</sub>. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 4, p. 1115-1129, 2016.

BARBOSA, H.P. et al. Triguilho na alimentação de suínos. **Concórdia: EMBRAPA – CNPSA**, 1990. p.1-3. (Comunicado técnico).

BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos, 1. ed. Viçosa: editora UFV, 2011, p. 1-189.

BEATRIZ, Adilson; ARAÚJO, Yara JK; LIMA, Dênis Pires de. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, p. 306-319, 2011.

BEHERA, S. et al. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. *In: Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 36, p. 91–106, ago. 2014.

BELLUCO, Bruna. **Distribuição de desoxinivalenol nas frações de trigo obtidas no processo de moagem**. 2014. 99f. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba, 2014.

- BELUCI, N. D. C. L., DOS SANTOS, J., DE CARVALHO, F. A., & YAMASHITA, F. Reactive biodegradable extruded blends of thermoplastic starch and polyesters. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 5, p. 100274, 2023.
- BEMILLER, J. N., e WHISTLER, R.L., Issue 4: Carbohydrate. *In: Food Chemistry*. 3 ed. V.76, p. 191-204, 1996.
- BERTHOMIEU, CATHERINE; HIENERWADEL, RAINER. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. **Photosynthesis research**, v. 101, p. 157-170, 2009.
- BERTOTTO, Carlize et al. Development of a biodegradable plastic film extruded with the addition of a Brazilian propolis by-product. **LWT**, v. 157, p. 113124, 2022.
- Bhatia, A., Gupta, R. K., Bhattacharya, S. N., & Choi, H. J. Compatibility of biodegradable poly (lactic acid)(PLA) and poly (butylene succinate)(PBS) blends for packaging application. **Korea-Aust. Rheol. J**, 19(3), 125-131, 2007
- BILCK, A. P. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis para cobertura de solo, ensacamento de frutos e sacos para mudas**. 2010. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2010.
- BILCK, A. P., YAMASHITA, F., & MARZANO-BARREDA, L. A. Characterization and application of starch/polyester packaging produced by blown extrusion. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, 2, 100088, 2021.
- BIOTREM. Innovative Products. Disponível em: < <http://biotrem.pl/en/>>. Acesso em: 28 mai. 2023.
- BLANES, P. S.; BORDONI, M. E.; GONZÁLEZ, J. C.; GARCÍA, S. I.; ATRIA, A. M.; SALA, L. F.; BELLÚ, S.E. Application of soy hull biomass in removal of Cr(VI) from contaminated waters. Kinetic, thermodynamic and continuous sorption studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, 2016.
- BLÁZQUEZ, G.; PÉREZ, A.; IÁÑEZ-RODRÍGUEZ, I.; MARTÍNEZ-GARCÍA, M.; CALERO, M. Study of the kinetic parameters of thermal and oxidative degradation of various residual materials, **Biomass and Bioenergy** 124 (2019) 13–24
- BORTOLATTO, Rubiane; BITTENCOURT, Paulo Rodrigo Stival; YAMASHITA, Fabio. Biodegradable composites of starch/polyvinyl alcohol/soybean hull (Glycine max L.) produced by thermoplastic injection. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 139, n. 23, p. 52288, 2022.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA. Instrução Normativa nº8, de 2 de junho de 2005. **Regulamento Técnico de identidade e qualidade da farinha de trigo**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 03 jun. 2005. Seção 1, n. 105, p. 91.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento -MAPA. Instrução Normativa nº 38, de 30 de novembro de 2010. **Regulamento Técnico do trigo**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 01 dez. 2010. Seção 1, n. 29, p. 2.
- BRITO, G. F. AGRAWAL, P., ARAÚJO, E.M., MÉLO, T.J.A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *In: Revista de Materiais e Processos*. V.62. pp. 127-139. 2011.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CANILHA, L. **Aproveitamento do hidrolisado de palha de trigo para produção de xilitol por via microbiana**. 2002. 81F. Dissertação de Mestrado. Departamento de Biotecnologia, Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Lorena, 2002.

CARVALHO, Fabíola Azanha de. **Biocompósitos de poli (ácido láctico) e bagaço de mandioca produzidos por injeção termoplástica**. 2019.180 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. Londrina, 2019.

CARVALHO, F. A. DE, MOREIRA, A. A., DE OLIVEIRA, A. L. M., & YAMASHITA, F. Biodegradation of poly (lactic acid)—cassava bagasse composites produced by injection molding. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 28, p. 50667, 2021

CASTRO-AGUIRRE, E., INIGUEZ-FRANCO, F., SAMSUDIN, H., FANG, X., AURAS, R. (2016). Poly (lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. **Advanced drug delivery reviews**, 107, 333-366.

CHIELLINI, E., CINELLI, P., ILIEVA, V.I., IMAM, S.H., LAWTON, J.L. **Environmentally compatible foamed articles based on potato starch, corn fiber, and poly (vinyl alcohol)**. *J. Cell. Plast.* 45, 17–32. 2009.

COELHO, C. C. S.; SILVA, R. B. S.; CARVALHO, C. W. P.; ROSSI, A. L.; TEIXEIRA, J. A.; FREITAS-SILVA, O.; CABRAL, L. M. C. Cellulose nanocrystals from grape pomace and their use for the development of starch-based nanocomposite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 159, 2020.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Séries históricas das safras**. Disponível em: < <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras>>>. Acesso em: 26 mai. 2023.

COULTATE, T. P. Food: The chemistry of its components. *In: London: Royal Society of Chemistry*. 2002. p. 43-45.

CORRADINI, Elisângela et al. **Amido termoplástico**. 2007.

DA SILVA, SC, SIMÕES, BM, YAMASHITA, F., DE CARVALHO, FA. Compatibilizantes para materiais biodegradáveis de amido e poli (ácido láctico) produzidos por injeção termoplástica. **Pesquisa, Sociedade e Desenvolvimento**, v. 11, n. 14, pág. e476111436521-e476111436521, 2022.

DEBIAGI, Flávia. **Aproveitamento de resíduos lignocelulósicos da agroindústria pela combinação de processos físicos e químicos**. 2017. 129f. Tese (Doutorado em Biotecnologia). Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Biotecnologia. Londrina, 2017.

DE BRUM, P. A. R.; ALBINO, L. F. T.; PIENIZ, L. C. Utilização do triguilho em rações para frangos de corte. **Embrapa Suínos e Aves**. 2f. 1998.

- DE CARVALHO, Fabíola Azanha et al. Biodegradação de poli(ácido láctico)— Compósitos de bagaço de mandioca produzidos por moldagem por injeção. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 28, pág. 50667, 2021.
- DELCOUR, J.A.; HOSENEY, R.C. Structure of cereals. In: **Principles of cereal science and technology**. 3rd ed. Saint Paul: AACC International, 2010. chap.1, p. 1- 22.
- DE MATOS COSTA, A. R., CROCITTI, A., HECKER DE CARVALHO, L., CARROCCIO, S. C., CERRUTI, P., & SANTAGATA, G. Properties of biodegradable films based on poly (butylene succinate)(PBS) and poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT) blends. **Polymers**, 12(10), 2317, 2020.
- DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. Instituto de Química de São Carlos. Material de Apoio Curso Teórico/Prático da Universidade de São Paulo (USP) em São Carlos, 2012.
- DE PAOLI, Marco Aurélio. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2009. 286 p.
- DONG, Y.; GHA0TAURA, A.; TAKAGI, H.; HAROOSH, H. J.; NAKAGAITO, A. N.; LAU, K-T. Polylactic acid (PLA) biocomposites reinforced with coir fibres: Evaluation of mechanical performance and multifunctional properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. v. 63, p. 76-84, 2014. doi: 10.1016/j.compositesa.2014.04.003
- DOS SANTOS GONZALEZ, Beatriz et al. Estudo da influência do ácido cítrico e limoneno na blenda de PEBD/ATP/Study of the influence of citric acid and limonene on the LDPE/ATP blend. *In: Brazilian Journal of Development*, v. 6, n. 4, p. 22414-22425, 2020.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Trigo, uma safra para ficar na história**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/77085844/trigo-uma-safra-para-ficar-na-historia>>. Acesso em: 26 mai. 2023.
- FARUK, O., BLEDZKI, A. K., FINK, H. P., SAIN, M. 2012. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. *Progress In: Polymer Science*, 37(11), 1552–1596.doi:10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003.
- FERREIRA, L. P. et al. Preparo de nanocompósitos de poli (succinato de butileno) (PBS) e argila motmorilonita organofílica via polimerização. *In: Polímeros: ciência e tecnologia*, São Carlos, v.24, n. 5, p. 604-611, 2014.
- FERREIRA-LEITAO, Viridiana et al. Resíduos de biomassa no Brasil: disponibilidade e usos potenciais. **Valorização de Resíduos e Biomassa**, v. 1, p. 65-76, 2010.
- FLOREZ, J. P., FAZELI, M., & SIMÃO, R. A. Preparation and characterization of thermoplastic starch composite reinforced by plasma-treated poly (hydroxybutyrate) PHB. **International Journal of Biological Macromolecules**, 123, 609–621, 2019. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2018.11.070>
- FONSECA FILHO, H. D.; LOPES, G. A. C. Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de Raios-X. **Estação Científica (UNIFAP)**, v. 3, n. 1, p. 31-45, 2013.

FORTUNATI, E.; ARMENTANO, I.; ZHOU, Q.; IANNONI, A.; SAINO, E.; VISAI, L.; BERGLUND, L. A.; KENNY, J. M. Multifunctional bionanocomposite films of poly (lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. *In: Carbohydrate Polymers*, v. 87, p. 1596-1605, 2012.

FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S., Potential Uses of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). *In: Food Processing and Engineering* In: F. Columbus (Ed.) Advances in Food Engineering, Nova Publishers, New York, 2011, p.1-47.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros Biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir quantidade de resíduos plásticos. *In: Química Nova*, v.29, n. 4, p. 811-816, 2006.

GARCIA, P. S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; MALI, S., DALL'ANTONIA, L. H.; BARRETO, W. J. Citric acid as multifunctional agent in blowing films of starch/PBAT. *In: Química Nova*, v. 34, n. 9, p. 1507-1510, 2011.

Garcia, P. S., Baron, A. M., Yamashita, F., Mali, S., Eiras, D., & Grossmann, M. V. E. (2018). Compatibilization of starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blown films using itaconic acid and sodium hypophosphite. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(33), 46629. <https://doi.org/10.1002/APP.46629>

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; FORSELL, P. M.; COLONNA, P. Antiplasticisation and oxygen permeability of starch-sorbitol films. *In: Carbohydrate Polymers*, v.43, p.33-37, 2000.

GERMANI, R. Características dos grãos e farinhas de trigo e avaliações de suas qualidades. Rio de Janeiro: **EMBRAPA, CTAA**, 2008. 121 p.

GIRONÈS, J.; LÓPEZ, J. P.; MUTJÉ, P.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; VILASECA, F. Natural fiber-reinforced thermoplastic starch composites obtained by melt processing. *In: Composites Science and Technology*. v. 72, n. 7, p. 858–863, 2012. doi: 10.1016/j.compscitech.2012.02.019.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *In: Journal of Food Science*, v.58, n.1, p.206-211, 1993.

GOULD, J. M.; GORDON, S. H.; DEXTER, L. B.; SWANSON, C. L. **Biodegradation of starch-containing plastics**. ACS Symp. Ser. Am. Chem. Soc., v. 433, p. 65-75, 1990.

GOUVEIA, E. R.; NASCIMENTO, R. T.; SOUTO-MAIOR, A. M.; ROCHA, G. J. M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana de açúcar. *Química Nova*. v. 32, n. 6, p. 1500-1503, 2009.

GUILBERT, S.; GONTARD, N. Agro-polymers for edible and biodegradable films: review of agricultural polymeric materials, physical and mechanical characteristics. *In: HAN, J. Innovations in Food Packaging*. Londres: **Elsevier**, 2005. p. 263 – 276.

GROSS, R. A.; KALRA, B. Biodegradable polymers for the environment. *In: Science*, v. 297, p. 803-807, 2002.

HUANG, M. F.; YU, J. G.; MA, X. F.; Studies on the properties of montmorillonite reinforced thermoplastic starch composites. **Polymer**, v. 45; n. 20, p. 7017–7023; 2004.

Instituto Adolfo Lutz. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo, 2008. 1020f.

JAMSHIDIAN, M., TEHRANY, E. A., IMRAN, M., JACQUOT, M., & DESOBRY, S. Poly-lactic acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, 9(5), 552-571, 2010.

JASSO-GASTINEL C. F.; KENNY, J.M. Modification of Polymer Properties. **Elsevier**, Cambridge, Edição 1, 2017.

KALAMBUR. S. RIZVI. S.S.H. An Overview of Starch-Based Plastic Blends from Reactive Extrusion. *In: Journal of Plastic film & Sheeting*. v.22, p.39-56, 2006.

KANNAN, Gokul; THANGARAJU, Rajasekaran. Recent progress on natural lignocellulosic fiber reinforced polymer composites: A review. **Journal of Natural Fibers**, v. 19, n. 13, p. 7100-7131, 2022.

KIM, E.; SHIN. W.; YOO K.; CHUNG. S. Characteristics of heterogeneous titanium alkoxide catalysts for ringopening polymerization of lactide to produce polylactide. *In: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 298, p. 36-39, 2009.

KRZAN, A., HEMJINDA, S., MIERTUS, S., CORTI, A., & CHIPELLINI, E. (2006). Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. *In: Polymer Degradation and Stability*, 91(12), 2819–2833.

LADISLAU, Décio Escobar Oliveira. **Biofilmes de diferentes fontes de amido**. Jul.2009. Disponível em: <<http://bioplasticnews.blogspot.com/2009/07/biofilmes-dediferentes-fontes-de-amido.html>>. Acesso em: 15 mar. 2023.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *In: Progress in Polymer Science*, v. 39, n. 7, p. 1266–1290, 2014.

LEVER, TREVOR, HAINES, PETER, ROUQUEROL, JEAN, CHARLESLEY, EDWARD L., VAN ECKEREN, PAUL AND BURLETT, DONALD J.. "ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014)" *Pure and Applied Chemistry*, vol. 86, no. 4, 2014, pp. 545-553. <https://doi.org/10.1515/pac-2012-0609>

LIM, L. -T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly (lactic acid). *In: Progress in Polymer Science*. v. 33, p. 820-852, 2008.

LOUREIRO, N. C.; ESTEVES, J. L.; VIANA, J. C. Caracterização mecânica de misturas PLA/PHA. **Proceedings of ENMEC**, 2010.

MA, Xiaofei; YU, Jiugao; KENNEDY, John F. Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites. *In: Carbohydrate Polymers*, v. 62, n. 1, p. 19-24, 2005.

MALI, S.; DEBIAGI, F. GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F. Starch, sugarcane bagasse fibre and polyvinyl alcohol effects on extruded foam properties: A mixture design approach. *In: Industrial Crops and Products*, v. 32, p. 353–359, 2010.

MALI, S., GROSSMANN, M.V.E., GARCÍA, M.A., MARTINO, M.M.; ZARITZKY, N.E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. *In: Carbohydrate Polymers*, v. 56, p. 129-135, 2004.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

MANRICH, S. Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes. **São Paulo: Artliber Editora**, 2005.

MATZINOS, P. TSERKI, V. KONTOYIANNIS, A. PANAYIOTOU, C. Processing and characterization of starch/polycaprolactone products. **Polymer Degradation and Stability**, v. 77, p. 17-24, 2002.

MELLO, Léa RPF; MALI, Suzana. Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch. *In: Industrial Crops and Products*, v. 55, p. 187-193, 2014.

MENDES, F. R. S.; BASTOS, M. S. R.; MENDES, L. G.; SILVA, A. R. A.; SOUSA, F. D.; MONTEIRO-MOREIRA, A. C. O.; MOREIRA, R. A. Preparation and evaluation of hemicellulose films and their blends. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 181-190, 2017.

MERVIER, C. Coment aborder La cussion-extrusion. *In: Collona, P.; Valle, G.D. La cuisson – extrusion*. Paris: Technique & Documentation, p. 3 – 11, 1994.

MICHALSKA-SIONKOWSKA, M.; KACZMAREK, B.; WALCZAK, M.; SIONKOWSKA, A. Antimicrobial activity of new materials based on the blends of collagen/chitosan/hyaluronic acid with gentamicin sulfate addition. **Materials Science and Engineering: C**, v. 86, p. 103-108, 2018.

MOCHANE, Mokgaotsa J. et al. A review on green composites based on natural fiber-reinforced polybutylene succinate (PBS). **Polymers**, v. 13, n. 8, p. 1200, 2021.

MOHAMMED, Layth et al. Uma revisão sobre compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais e suas aplicações. **Revista internacional de ciência de polímeros**, v. 2015, n. 1, pág. 243947, 2015.

MOISER, R. G., BILCK, A. P., YAMASHITA, F., CHIES, L. G., PRESUMIDO, P. H., MENESES, R. M., ... & DAL BOSCO, T. C. Biodegradable material formulated with oat hulls in the composting process of household organic waste and tree pruning. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales. Investigación, desarrollo y práctica**, 15(2), 773-788, 2022.

MOURA, W. de S. **Extração e caracterização do amido do Hedychium coronarium e elaboração de filmes biodegradáveis**. 2008. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) –Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2008.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starchbased films. **Industrial Crops and Products**. v. 33, n. 3, p. 605-610, 2011.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. Brewers' spent grains: generation, Characteristics and potencies' applications. *In: Journal of CentralScience*. v. 4, p. 1-14, 2006.

NANNI, A.; CANCELLI, U.; MONTEVECCHI, G.; MASINO, F.; MESSORI, M.; ANTONELLI, A. Functionalization and use of grape stalks as poly(butylene succinate) (PBS) reinforcing fillers. **Waste Management**. v. 126, p. 538–548, 2021.

NUNES R. S. B. NASCIMENTO A. A. SERRA J. C. V. Obtaining and characterization of biodegradable polymeric composites produced with agroenergetic waste (sugar cane bagass, corn starch and glycerol). *In: Acta Ambiental Catarinense*. Unochapecó. Vol. 18, N. 1 2021.

ORÉFICE, R. L. Materiais poliméricos – ciência e aplicação como biomateriais. In: Oréfice, R. L.; Pereira, M. M.; Mansur, H. S. **Biomateriais: Fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, p. 87 – 155, 2012.

ORQUIDEA, Eco. Conheça a linha Orquídea ECO. Disponível em: <<https://orquideaeco.com.br/>>. Acesso em: 28 mai. 2023.

OTHMAN, Siti Hajar et al. Tapioca starch films reinforced with microcrystalline cellulose for potential food packaging application. **Food Science and Technology**, v. 39, p. 605-612, 2019.

PANTHAPULAKKAL, S., ZERESHKIAN, A., & SAIN, M. (2006). Preparation and characterization of wheat straw fibers for reinforcing application in injection molded thermoplastic composites. *In: Bioresource Technology*, 97(2), 265–272.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PEREIRA, I. **Estudo da degradação de compósitos reforçados com fibras biodegradáveis para aplicações biomédicas**. 2010. 206 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal. 2010.

PICARD, M. C.; RODRIGUEZ-URIBE, A.; THIMMANAGARI, M.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Sustainable Biocomposites from Poly(butylene succinate) and Apple Pomace: A Study on Compatibilization Performance. **Waste and Biomass Valorization**. v. 11, n. 7, p. 3775–3787, 2020.

PICCOLI, R., MEXIAS, A., FIGUEIRA, R., MONTEDO, O., & BERTAN, F. Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de materiais, **17º CBECImat**, Foz do Iguaçu, nov., 2006.

PINTO, Raquel Redivo. **Balanco de massa do processo de produção de farinha de trigo**. 2010. 29 f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química, Porto Alegre, 2010.

PLASTIVIDA. **Instituto Sócio Ambiental dos Plásticos**. Disponível em: <<http://www.plastivida.org.br/index.php?lang=pt>>. Acesso em: 6 jun. 2023.

POSTAWA, K. et al. Analyzing the kinetics of waste plant biomass pyrolysis via thermogravimetry modeling and semi-statistical methods, **Bioresource Technology**, V. 344, Part B, 2022, 126181.

RAFIQAH, S. A., KHALINA, A., HARMAEN, A. S., TAWAKKAL, I. A., ZAMAN, K., ASIM, M., LEE, C. H. A review on properties and application of bio-based poly (butylene succinate). **Polymers**, 13(9), 1436, 2021.

RAJ, Sonia S. Raj; DHAS, J. Edwin Raja; JESUTHANAM, C. P. Challenges on machining characteristics of natural fiber-reinforced composites—A review. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 40, n. 1-2, p. 41-69, 2021.

REDDY, G.; KRISHNA, V.; SHANKER, K. Tensile and water absorption properties of FRP composite laminates without voids and with voids. **Procedia engineering**, v. 173, p. 1684-1691, 2017.

REIS, Mônica Oliveira. **Desenvolvimento de bandejas biodegradáveis de amido e poli (ácido láctico) para embalagem de alimentos**. Londrina, 2017. 109 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos. Londrina, 2017.

REN, J. et al. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-coterephthalate). *In: Carbohydrate Polymers*, v. 77, p. 576-582, 2009.

RESTA V. G. MALI S. Desenvolvimento de filmes orodispersíveis biopoliméricos à base de amido e gelatina com diferentes plastificantes. *In: Iniciação Científica CESUMAR* - jan./jun. 2019, v. 21, n. 1, p. 15-25.

RIGO. L. N. **Desenvolvimento e caracterização de filmes comestíveis**. 2006. 130p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim. 2006.

ROCHA, A. J. Papel vs. **Plástico. A batalha da proteção do ambiente**. Revista Ciências, n. 14, mar./abr. 2000.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. A. **Poli (Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem**. Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem, Instituto de Química, Unicamp. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 19, nº 2, 121-132 p, 2009.

SAKANAKA, L.S. **Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)**. 2007. Tese (Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

SALIBA E. O. S. de; OLIVEIRA M. C. de; FARIA E. P.; RODRIGUEZ N. M.; RIBEIRO L. G. P; BORGES I.; MOREIRA G. R. Avaliação da concentração de amido na raiz de genótipos de mandioca através das técnicas enzimáticas, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIV) e análise particular por difração a laser (Partica). **46ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Zootecnia**. Maringá- PR, p.1-3, 2009.

- SANTOS, A.F. **Efeito da irradiação por feixe de elétrons sobre as propriedades físicas e químicas de uma resina de polipropileno (tese de doutorado)**. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2011. p56-58.
- SANTOS, C. M., NALEVAIKO, F. K. S., SILVA, P. M. L. & CARVALHO, P. A. (2015). Métodos analíticos aplicados pela granotec/granolab ao trigo e a farinha de trigo. 1<sup>o</sup> Edição, Curitiba. **Granolab Brasil**, 2015.
- SANTOS, R. M. DOS et al. Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste. *In: Industrial Crops and Products*, v. 50, p. 707–714, out. 2013.
- SANTOS, D., SILVA, J. A. L., & PINTADO, M. Fruit and vegetable by products' flours as ingredients: A review on production process, health benefits and technological functionalities. *In: LWT-Food Science and Technology*, 154, Article 112707. doi: 10.1016/j.lwt.2021.112707,2022.
- SATYANARAYANA, Kestur G.; ARIZAGA, Gregorio GC; WYPYCH, Fernando. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview. **Progress in polymer science**, v. 34, n. 9, p. 982-1021, 2009.
- SCAFFARO, R.; SUTERA, F.; BOTTA, L. Biopolymeric bilayer films produced by co-extrusion film blowing. *In: Polymer Testing*, v.65, p.35-43, 2018.
- SCAPIM, M. R. S. **Produção, caracterização, aplicação e biodegradabilidade de filmes de blendas de amido e poli (butileno adipato co-tereftalato) produzidos por extrusão**. 2009. 98f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2009.
- SCHMIDT, V. C. R.; LAURINDO, J. B. Characterization of foams obtained from cassava starch, cellulose fibres and dolomitic limestone by a thermopressing process. *Brazilian Archives of. Biology and Technology*, v. 53, n., 1, p. 185-192, 2010.
- SCHEID C. M. Estudo de nanoestruturas de titanato como catalisadores heterogêneos aplicados na síntese de carbonato de glicerol. 2019. 88f. Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, 2019.
- SHAW, N. B; MONAHAN, F. J; O'RIORDAN, E. D; O'SULLIVAN, M. Physical properties of WPI films plasticized with glycerol, xylitol, or sorbitol. *In: Journal of Food Science*, v. 67, p. 164-167, 2002.
- SHENOY H, A.; PRAKASH, Jamuna. **Farelo de trigo (*Triticum aestivum*): composição, funcionalidade e incorporação em pão ázimo**. 2002.
- SHIMAZU, Angélica Aimoto; MALI, Suzana; GROSSMANN, Maria Victória Eiras. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. *In: Semina: Ciências Agrárias*, v. 28, n. 1, p. 79-88, 2007.

SHIRAI, M. A. **Desenvolvimento de materiais biodegradáveis a base de amido e poli (ácido lático) produzidos por extrusão termoplástica**. 2013. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2013.

SHOGREN, R. L.; DOANE, W. M.; GARLOTTA, D.; LAWTON, J. W.; WILLETT, J. L. Biodegradation of starch/polylactic acid/poly(hydroxyester-ether) composite bars in soil. **Polymer Degradation and Stability**. v. 79, n. 3, p. 405-411, 2003.

SHOJA, M.; MOHAMMADI-ROSHANDEH, J.; HEMMATI, F.; ZANDI, A.; FARIZEH, T. Plasticized starch-based biocomposites containing modified rice straw fillers with thermoplastic, thermoset-like and thermoset chemical structures. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 157, 2020.

SHOWA DENKO. **Bionolle: biodegradable aliphatic polyester**. Tokyo, 2015

SIGNOR, Arcangelo Augusto et al. Triguilho na alimentação da tilápia do nilo (*Oreochromis niloticus* L.): digestibilidade e desempenho. **Ciência Rural**, v. 37, p. 1116-1121, 2007.

SILVA, D. L., PAULISTA, L. O., PRESUMIDO, P. H., BERTOZZI, J., YAMASHITA, F., BILCK, A. P., & DAL BOSCO, T. C. Influence of oat hulls on biodegradation of biopolymer from polylactic acid. **U. Porto Journal of Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1-10, 2020.

SILVA, Jaquellyne BMD et al. Fiber-rich ingredients obtained from agroindustrial residues through combined hydrothermal-chemical processes. **Food Chemistry Advances**, v. 1, p. 100149, 2022.

SILVA, Rebecca. Empresa investe em ideia de funcionário e cria embalagem biodegradável de farelo de trigo. 2022. **Revista PEGN**. Disponível em: <<https://revistapegn.globo.com/Um-So-Planeta/noticia/2022/10/empresa-investe-em-ideia-de-funcionario-e-cria-embalagem-biodegradavel-de-farelo-de-trigo.html>>. Acesso em: 28 mai. 2023.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. Aplicações de fibra lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**. v. 32, N° 3, p. 661-671, 2009.

SILVA S. C. **Compatibilizantes para materiais biodegradáveis de amido e poli (ácido lático) produzidos por extrusão e injeção termoplástica**. 2021.75f. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2021.

SILVA, Samuel Camilo; CARVALHO, Fabíola Azanha; YAMASHITA, Fabio. Biodegradable Materials of Oat Hulls, Starch, and Polybutylene Succinate Produced by Thermoplastic Injection. 2023.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química orgânica**. 10. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2012. 2v.

- SONG, Delong; THIO, Yonathan S.; DENG, Yulin. Starch nanoparticle formation via reactive extrusion and related mechanism study. **Carbohydrate polymers**, v. 85, n. 1, p. 208-214, 2011.
- SOUSA, G. M. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis ativos e aplicação na conservação de massa alimentícia fresca**. 2012. 88f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia. 2012.
- SOUZA, G. B.; NOGUEIRA, A. R. A.; SUMI, L. M.; BATISTA, L. A. R. Método alternativo para a determinação de fibra em detergente neutro e detergente ácido. **Embrapa Pecuária Sudeste, Boletim de Pesquisa** 4. n. 4, 21 p., 1999.
- SUN, Q.; XIONG, C. S. L. Functional and pasting properties of pea starch and peanut protein isolate blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 1134-1139, 2014.
- SWENNEN, Quirine et al. Termogênese induzida pela dieta e oxidação da glicose em frangos de corte: influência do genótipo e da composição da dieta. **Poultry Science**, v. 85, n. 4, pág. 731-742, 2006.
- TEIXEIRA, E. M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. 2007. 201 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Carlos. São Carlos, 2007.
- VAN SOEST, P. J. **Use detergents in analysis of fibrous feeds.3. Study of effects of heating and drying on yield of fiber and lignin in forages**. Journal of the association of official agricultural chemists, v. 48, p. 785 - 790, 1965.
- VIEIRA, M. M. G. **Desenvolvimento de compostos poliméricos biodegradáveis modificados com cargas e fibras naturais vegetais**. 2010. 198 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2010.
- VILPOUX, Olivier; AVEROUS, Luc. Starch-based plastics. **Technology, use and potentialities of Latin American starchy tubers**, p. 521-553, 2004.
- VINK, E. T. H.; RÁBAGO, K. R.; GLASSNER, D. A.; GRUBER, P. R. Applications of life cycle assessment to NatureWorks TM polylactide (PLA) production. *In: Polymer Degradation and Stability*, v. 80, p. 403-419, 2003.
- WANG, X. L.; YANG, K. K.; WANG, Y.Z. Properties of starch blends with biodegradable polymers. *In: Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews*, [S. l.], v. C43, p. 385- 409, 2003.
- WITT, U. et al. Biodegradation of aliphatic – aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. *In: Chemosphere*, v. 44, p. 289-299, 2001.
- WORK, W. J., HORIE, K., HESS, M., & STEPTO, R. F. T. (2004). Definitions of terms relate to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials. *In: Pure and Applied Chemistry*, 76(11), 1985–2007.
- WRIGLEY, C.W. Wheat: a unique grain for the world. *In: KHAN, K.; SHEWRY, P.R., Wheat: chemistry and technology*. 4th ed. Saint Paul: American Association of Cereal Chemists, 2009. chap. 1, p. 1-17.

XU, F.; ZHANG, X.; ZHANG, F.; JIANG, L.; ZHAO, Z.; LI, H. TG-FTIR for kinetic evaluation and evolved gas analysis of cellulose with different structures. **Fuel**, v. 268, 2020.

YOKOHARA, Tadashi; YAMAGUCHI, Masayuki. Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 3, p. 677-685, 2008.

ZANELA, Juliano. **Blendas poliméricas de amido e poli (vinil álcool) – PVA : Efeitos do tipo de PVA, amidos modificados e uso de fibras no desenvolvimento de materiais biodegradáveis**. 2016. 192 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. Londrina, 2016.

ZANELA, J., CASAGRANDE, M., RADAELLI, J. C., DIAS, A. P., WAGNER JÚNIOR, A., MALFATTI, C. R. M., & YAMASHITA, F. Active biodegradable packaging for foods containing *Baccharis dracunculifolia* leaf as natural antioxidant. *In: Food and Bioprocess Technology*, v.14, p.1301-1310. 202