



UNIVERSIDADE
ESTADUAL de LONDRINA

RUBIANE BORTOLATTO

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS
CONTENDO AMIDO E CASCA DE SOJA (*Glycine max* (L.))
PRODUZIDOS POR INJEÇÃO TERMOPLÁSTICA**

Londrina
2021

RUBIANE BORTOLATTO

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS
CONTENDO AMIDO E CASCA DE SOJA (*Glycine max* (L.))
PRODUZIDOS POR INJEÇÃO TERMOPLÁSTICA**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina como requisito à obtenção do Título de Doutor em Ciência de Alimentos

Orientador: Prof. Dr. Fábio Yamashita
Coorientador: Prof. Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt

Londrina
2021

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

BORTOLATTO, RUBIANE.

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS CONTENDO AMIDO E CASCA DE SOJA (*Glycine max* (L.)) PRODUZIDOS POR INJEÇÃO TERMOPLÁSTICA / RUBIANE BORTOLATTO. - Londrina, 2021.
101 f.

Orientador: Fabio Yamashita.

Coorientador: Paulo Rodrigo Stival Bittencourt.

Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, 2021.

Inclui bibliografia.

1. Desenvolvimento de compósitos biodegradáveis de amido termoplástico; - Tese. 2. Aproveitamento de cascas de soja na produção de materiais compósitos; - Tese. 3. Extração de fibras de celulose a partir de cascas de soja. - Tese. I. Yamashita, Fabio . II. Bittencourt, Paulo Rodrigo Stival. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. IV. Título.

CDU 641.1

RUBIANE BORTOLATTO

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS
CONTENDO AMIDO E CASCA DE SOJA (*Glycine max* (L.))
PRODUZIDOS POR INJEÇÃO TERMOPLÁSTICA**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina como requisito à obtenção do Título de Doutor em Ciência de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Fabio Yamashita
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Dr. Juliano Zanela
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

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

Profa. Dra. Michele Rigon Spier
Universidade Federal do Paraná - UFPR

Profa. Dra. Suzana Mali de Oliveira
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 21 de julho de 2021.

*Dedico este trabalho ao
meu marido Fábio e à
minha filha Melissa.
Sempre unidos em todas
as empreitadas.*

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor Deus agradeço por Ele ser quem é, perfeito, atencioso, gentil, compreensivo, longânimo. Ao meu amado Jesus, por ser meu grande amigo, conduzindo meus passos, pelo valor que tenho aos olhos dEle. Ao meu amado Espírito Santo, meu grande companheiro, tutor, que ouve tudo o que falo, e me aconselha, e me alerta e me corrige em amor, do jeitinho sensível e compreensivo que Ele tem. O que seria de mim sem ti Senhor Deus? Muito obrigada por me deixar ter parte entre os seus filhos, por ter me conduzido em segurança todas as vezes. Muito obrigada.

Professor Fábio Yamashita, orientador, agradeço a ti primeiramente por ter me concedido carta de aceite para que eu pudesse ingressar no doutorado, lhe sou muito grata por isso. Depois, muito lhe agradeço pela sua orientação e pelo seu profissionalismo e compreensão, por me deixar ter liberdade nas decisões da pesquisa. Obrigada por consertar a injetora que quebrei, e nem me cobrou por isso. No que precisar, conte comigo, professor.

Ao marido Fábio Mocelin, agradeço por apoiar-me neste projeto, pelas palavras de incentivo, sempre compreensivo e otimista. À filha Melissa, agradeço por aguentar firme longe de mim quando precisei me ausentar, e pelos cartões carinhosos de boas vindas e com muitos corações que recebi em cada retorno para casa. Vocês são a alegria da minha vida.

Aos pais, Rogério e Beatriz, agradeço pelo apoio em todas as direções, sempre solícitos em tudo o que foi necessário. Também agradeço por sempre incentivarem os estudos e darem o suporte necessário desde sempre.

Minha querida amiga Daiane Dias Lopes, aluna de pós-doutorado, que muito me auxiliou nas reservas de equipamento e reagentes, e companheira de passeios no shopping. Obrigada pela sua amizade, por me receber em sua casa. Você é muito competente em tudo o que faz, torço por ti amiga.

Fabíola Azanha de Carvalho, agradeço pelo auxílio no laboratório, me ensinando a manusear os equipamentos, tirando dúvidas inúmeras vezes. Obrigada também pelas dicas valiosas que me deu nos trabalhos. Ao Bruno Matheus Simões agradeço pela solicitude, muito me auxiliou em laboratório. Ao técnico Nelson Heitor Fuzinato, agradeço por se dispor a me ensinar a manusear a extrusora nas primeiras vezes.

Marci Ewerling, técnica de laboratório na UTFPR - MD, obrigada pelo teu auxílio. Muito me ajudou no acesso aos laboratórios, vidrarias, reagentes, reservas de equipamentos. Obrigada pela solicitude. Também agradeço aos demais técnicos que vieram depois, especialmente o Crystian Rocha e a Paula.

Patrícia Sambatti, técnica de laboratório da UEL, obrigada por sua disposição em tudo o que precisei. Também agradeço aos demais técnicos pelos auxílios necessários.

Professora Elisa Yoko Hirooka, obrigada pelos seus ensinamentos, por nos ensinar a ter visão analítica na pesquisa. Gosto de ouvi-la falar com seu sotaque único. Vou sempre lembrar com carinho de suas aulas e seu esforço em passar seu conhecimento para os alunos.

Professora Sandra Helena Prudêncio, agradeço com carinho seu suporte e apoio em sala de aula. Professora Thais de Souza Rocha, agradeço por ter me aceitado como sua aluna no estágio de docência. Foi um prazer.

Amada amiga Daneysa, obrigada pela sua amizade e pelos auxílios que me deu, inclusive pelas dicas para ingressar no doutorado. Anderson Massaro Takihara, obrigada pelas quebradas de galho em laboratório.

Agradeço à SL Alimentos por ceder cascas de soja para uso nesta pesquisa, e também à colega de doutorado Cristiane Fiorentin, que intermediou a entrega dos sacos de casca. Sempre competente. Obrigada Cris.

Ao professor Paulo Bittencourt, coorientador, obrigada pelo suporte e por me conceder o acordo de cooperação entre universidades, e que me permitiu simplificar muitas idas para Londrina.

Bárbara Vicenzi, saudades de ti moça de sotaque gaúcho, agradeço pelos passeios no shopping, no hipermercado, no jardim botânico e na Havan. Somamos forças para aguentar o período longe da família.

Aos meus colegas que ingressaram comigo no doutorado, Nathalia Hata (sentirei saudades de ti, com seu jeitinho sempre calmo), Cris Fiorentin, Gervásio Saito, Maria Thereza, Rodrigo Gomes, Julyene e Bruna Gerônimo, agradeço pela caminhada juntos. Também agradeço aos demais colegas de orientador, cada qual pelo seu auxílio, Beatriz, Bruno, Samuel, Fabíola. Foi um prazer conhecer a todos.

À Capes agradeço pelo suporte financeiro da bolsa de doutorado.

*Quando durmo, lá estás.
Quando acordo, também lá Tu
estás.
E quando me demoro para levantar
e ir ter contigo em oração,
suavemente me despertas e me
lembras de que esperas pela minha
presença.
Ah, Senhor Deus! Um dia minhas
mãos serão limpas e com elas
tocar-te-ei o rosto, e saberei como
são os teus olhos.
Sim, pessoalmente agradecer-te-ei.
E pelo que irei agradecer-te?
Por simplesmente tudo.*

BORTOLATTO, Rubiane. **Desenvolvimento de materiais biodegradáveis contendo amido e casca de soja (*Glycine max* (L.)) produzidos por injeção termoplástica**. 2021. 107 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2021.

RESUMO

Tendo em vista a importância de se desenvolver materiais biodegradáveis para substituir os produzidos com plásticos convencionais, e o fato de a casca de soja ser um resíduo agroindustrial abundante no Brasil e no mundo, com potencial para uso em larga escala, o objetivo deste trabalho foi estudar o uso de casca de soja moída (CS) e fibras de celulose extraídas da casca de soja (FC) na composição de materiais de amido termoplástico (ATp) e de ATp + álcool polivinílico (PVA). Foram desenvolvidas 20 formulações e 2 controles, e os materiais foram produzidos por extrusão seguida de injeção termoplástica, para produção de corpos-de-prova rígidos. As formulações foram divididas em 5 grupos: ATp + CS (4 a 19%); ATp + 6% de PVA + CS (4 a 19%); ATp + FC (4 a 19%); ATp + 6% de PVA + FC (4 a 19%). A formulação dos materiais controles foram de ATp e ATp + 6% de PVA. A casca de soja e as fibras de celulose foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os corpos-de-prova foram analisados por FTIR, ensaios mecânicos, perda de massa em água e variação dimensional após injeção. A adição de CS ao amido termoplástico não diminuiu a processabilidade do material. Teores de FC acima de 10% dificultaram a injeção do material, deixando-o quebradiço. O uso de PVA nas formulações melhorou o acabamento dos corpos-de-prova. Tanto a FC quanto a CS reduziram a capacidade de alongamento dos materiais em relação aos seus controles, e a formulação contendo ATp + 6% PVA + 19% FC apresentou a mais baixa capacidade de alongamento (39,8%), 74,9% menor que o controle e a mais alta resistência à tração (3,9 MPa), 22% maior que o controle. Tanto a CS quanto a FC diminuíram a variação dimensional dos materiais quando comparado com os controles, e quanto maior a concentração menor a variação. Materiais contendo PVA apresentaram maior estabilidade dimensional, principalmente com teores mais altos (15 e 19%) de CS ou FC. A adição de CS e FC aumentou a rigidez dos materiais em relação aos controles. ACS apresentou efeito reforçador nos materiais nas concentrações entre 8% e 15%, e a FC, na concentração de 11%, e a FC associada ao PVA, nas concentrações de 11% e 19%. A casca de soja não diminuiu a processabilidade dos materiais produzidos com ATp e ATp + PVA, além de não precisar de tratamento prévio como as fibras de celulose. Desta forma, os materiais biodegradáveis rígidos de amido termoplástico contendo casca de soja moída têm um excelente potencial para serem produzidos por extrusão e injeção termoplástica em escala comercial.

Palavras-chave: extrusão; álcool polivinílico; fibra de celulose.

BORTOLATTO, Rubiane. **Development of biodegradable materials containing starch and soybean hull (*Glycine max* (L.)) produced by thermoplastic injection**. 2021. 107 p. Thesis (Doctorate in Food Science) – State University of Londrina, Londrina. 2021.

ABSTRACT

Considering the importance of developing biodegradable materials to replace those produced with conventional plastics and the fact that soybean hull is an abundant agro-industrial residue in Brazil and worldwide, with potential for large-scale use, the objective of this work was to study ground soybean hull (SH) and cellulose fiber extracted from soybean hull (CF) in the composition of thermoplastic starch (TpS) and TpS + polyvinyl alcohol (PVA) materials. 20 formulations and 2 controls were developed, and the materials were produced by extrusion and thermoplastic injection to produce rigid specimens. The formulations were divided into 5 groups: TpS + SH (4 to 19%); TpS + 6% PVA + SH (4 to 19%); TpS + CF (4 to 19%); TpS + 6% PVA + CF (4 to 19%). The formulations of the control materials were TpS and TpS + 6% PVA. Soybean hull and cellulose fibers were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The specimens were analyzed by FTIR, mechanical testing, mass loss in water, and dimensional variation after injection. The addition of soybean hull to thermoplastic starch did not reduce the material's processability. CF contents above 10% made it difficult to inject the material, leaving it brittle. The use of PVA in the formulations improved the finish of the specimens. Both cellulose fiber and soybean hull reduced the elongation capacity of the materials compared to their control ones, and the formulation containing TpS + 6% PVA + 19% CF had the lowest elongation capacity (39.8%), 74.9% lower than the control material and the highest tensile strength (3.9 MPa), 22% higher than the control material. Both SH and CF decreased the dimensional variation of materials compared to the control ones, and the higher the concentration, the smaller the variation. Materials containing PVA showed greater dimensional stability, especially with higher contents of SH or CF (15 and 19%). The addition of SH and CF increased the stiffness of the materials compared to the control ones. SH had a reinforcing effect on materials at concentrations between 8% and 15%, CF at a concentration of 11%, and CF associated with PVA at concentrations between 11% and 19%. Soybean hull did not reduce the processability of TpS and TpS + PVA materials and did not need prior treatment like cellulose fibers. Thus, rigid biodegradable thermoplastic starch materials containing ground soybean hull have an excellent potential to be produced by thermoplastic extrusion and injection on a commercial scale.

Keywords: extrusion; polyvinyl alcohol; cellulose fiber.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1 – REVISÃO DA LITERATURA

- Figura 1** - Estrutura química de (a) amilose, e (b) amilopectina com um ponto de ramificação na posição O6.....19
- Figura 2** - Em (a) estrutura de um grânulo de amido, seção transversal do grânulo visto por micrografia eletrônica de varredura. Em (b) micrografia eletrônica de transmissão de amido de milho ceroso tratado com ácido.....20
- Figura 3** - Ilustração esquemática das fases de um compósito.....23
- Figura 4** - Mecanismos de adesão na interface do compósito fibra-matriz. Em (a) adesão mecânica, (b) adesão eletrostática, (c) adesão química, onde R e X são grupos químicos compatíveis, (d) adsorção, onde A e B representam agentes de acoplamento, (e) interdifusão entre polímeros.25
- Figura 5** - Casquinha de soja in natura (a) e na forma de pellets (b).....27
- Figura 6** - Estrutura molecular da celulose.....28
- Figura 7** - Reações de obtenção do álcool polivinílico (PVA).....31

CAPÍTULO 2 - COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO/ÁLCOOL POLIVINÍLICO/CELULOSE EXTRAÍDA DA CASCA DE SOJA (GLYCINE MAX L.) PRODUZIDOS POR INJEÇÃO TERMOPLÁSTICA

- Figura 1** - Da esquerda para a direita: casquinha de soja, celulose sem branqueamento, celulose branqueada.....51
- Figura 2** - Micrografias da casca de soja moída por microscopia eletrônica de varredura. À esquerda, aumento de 400x, à direita, de 1500x.52
- Figura 3** - Micrografias de MEV de fibra de celulose moída extraída da casca de soja. À esquerda, (a) e (c), aumento de 400x, à direita, (b) e (d), de 12000x.....53
- Figura 4** - Corpos de prova injetados das formulações contendo entre 4 e 19% de fibra de celulose. Todas contêm 6% de PVA. Controle COPVA: amido termoplástico + 6% de PVA.54

Figura 5 -	Espectros de infravermelho (FTIR – ATR) para casca de soja e fibra de celulose extraída da casca, ambas moídas. Dados normalizados.....	56
Figura 6 -	Espectros de infravermelho para as formulações de amido termoplástico contendo fibra de celulose. Controle: amido termoplástico. Dados normalizados.	57
Figura 7 -	Espectros de infravermelho para as formulações de amido termoplástico contendo fibra de celulose e 6% de PVA. Controle COPVA: amido termoplástico + 6% de PVA. Dados normalizados.....	58
Figura 8 -	Ensaio mecânico das formulações de ATP adicionado de fibra de celulose. Em (a), resistência à tração (MPa); em (b), alongamento na ruptura (%); em (c), módulo de elasticidade (mpa). Ensaio realizado em decuplicata. Controle: ATP. Diferença entre médias por TUKEY a 5% de probabilidade.....	61
Figura 9 -	Ensaio mecânico das formulações de ATP adicionado de fibra de celulose e PVA 6%. Em (a), resistência à tração (MPa); em (b), alongamento na ruptura (%); em (c), módulo de elasticidade (MPa). Ensaio realizado em decuplicata. Controle: ATP e PVA 6% (COPVA). Diferença entre médias por TUKEY a 5% de probabilidade.....	63
Figura 10 -	Variação nas dimensões dos corpos de prova após diferentes tempos de armazenagem (zero, 24 h, 1 semana após injeção).....	66
Figura 11 -	Variações nas dimensões dos corpos de prova após diferentes tempos de armazenagem (zero, 24 h, 1 semana após injeção).....	69

CAPÍTULO 3 - COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO/ÁLCOOL POLIVINÍLICO/CASCA DE SOJA (GLYCINEMAX L.) PRODUZIDOS POR INJEÇÃO TERMOPLÁSTICA

Figura 1 -	Corpos de prova injetados a partir das formulações contendo entre 4 e 19% de casca de soja. Todas contêm 6% de PVA.	85
Figura 2 -	Espectros de infravermelho para as formulações de amido termoplástico contendo casca de soja moída. Controle: ATP.	86

Figura 3 -	Espectros de infravermelho para as formulações de amido termoplástico contendo casca de soja moída e 6% de PVA. Controle: COPVA (ATP + 6% de PVA).	88
Figura 4 -	Propriedades mecânicas dos materiais de ATP contendo casca de soja (4 a 19%). Em (a) resistência à tração, em (b), alongamento na ruptura, em (c), módulo de elasticidade.....	91
Figura 5 -	Propriedades mecânicas dos materiais de ATP + 6% de PVA contendo casca de soja (4 a 19%). Em (a) resistência à tração, em (b), alongamento na ruptura, em (c), módulo de elasticidade.	94
Figura 6 -	Perda de massa dos materiais biodegradáveis de ATP+ 6% de PVA contendo casca de soja. Em (a), controle de ATP. Em (b), controle de ATP + 6% de PVA. Diferença entre médias por teste de TUKEY (5%)......	96
Figura 7 -	Variação nas dimensões dos corpos de prova dos materiais biodegradáveis injetados de ATP + casca de soja em função do tempo de armazenagem.	100
Figura 8 -	Variação nas dimensões dos corpos de provados materiais biodegradáveis injetados de ATP + 6% de PVA + casca de soja em função do tempo de armazenagem.....	101

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2 - COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO/ÁLCOOL POLIVINÍLICO/CELULOSE EXTRAÍDA DA CASCA DE SOJA (GLYCINE MAX L.) PRODUZIDOS POR INJEÇÃO TERMOPLÁSTICA

Tabela 1 - Composição da casca de soja	43
Tabela 2 - Composição das formulações de materiais produzidos por extrusão e injeção termoplástica	46
Tabela 3 - Concentração de alfa-celulose e holocelulose nas fibras de celulose sem branqueamento	50
Tabela 4 - Parâmetros de cor CIELAB das fibras de celulose após branqueamento	50
Tabela 5 - Diferenças na retração do comprimento dos corpos de prova de materiais com e sem PVA, e iguais teores de fibra de celulose	71

CAPÍTULO 3 - COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO/ÁLCOOL POLIVINÍLICO/CASCA DE SOJA (GLYCINEMAX L.) PRODUZIDOS POR INJEÇÃO TERMOPLÁSTICA

Tabela 1 - Códigos e composição das formulações.....	81
Tabela 2 - Comparação dos ensaios mecânicos para amido termoplástico (ATP) e ATP adicionado de PVA	89

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	16
OBJETIVOS	18
OBJETIVO GERAL	18
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
CAPÍTULO 1 - REVISÃO DA LITERATURA	19
1.1 AMIDO	19
1.2 COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS	22
1.3 CASCA DE SOJA (GLYCINE MAX L.)	26
1.4 CELULOSE	27
1.5 ÁLCOOL POLIVINÍLICO (PVA)	30
1.6 REFERÊNCIAS	33
CAPÍTULO 2 - COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO/ÁLCOOL POLIVINÍLICO/FIBRA DE CELULOSE EXTRAÍDA DA CASCA DE SOJA (Glycinemax L.) PRODUZIDOS POR INJEÇÃO TERMOPLÁSTICA	39
1 INTRODUÇÃO	40
2 EXPERIMENTAL	42
2.1 MATERIAL	42
2.2 MÉTODOS	42
2.2.1 Caracterização da Casca de Soja	42
2.2.2 Extração das Fibras de Celulose	43
2.2.3 Determinação dos Teores de Holocelulose e Alfa-Celulose	44
2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	45
2.2.5 Extrusão e Injeção dos Materiais	45
2.2.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)	47
2.2.7 Ensaios Mecânicos	47

2.2.8	Estabilidade Dimensional dos Materiais	47
2.2.9	Análise Estatística	48
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
3.1	EXTRAÇÃO DAS FIBRAS DE CELULOSE	49
3.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	51
3.3	EXTRUSÃO E INJEÇÃO DOS MATERIAIS	53
3.4	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR-ATR)	55
3.5	ENSAIOS MECÂNICOS	59
3.6	ESTABILIDADE DIMENSIONAL DOS MATERIAIS INJETADOS	64
4	CONCLUSÕES	72
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

**CAPÍTULO 3 - COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO
TERMOPLÁSTICO/ÁLCOOL POLIVINÍLICO/CASCA DE SOJA
(Glycinemax L.) PRODUZIDOS POR INJEÇÃO TERMOPLÁSTICA...77**

1	INTRODUÇÃO	78
2	MATERIAL E MÉTODOS	80
2.3	MATERIAL	80
2.4	MÉTODOS	80
2.4.1	Processamento das Formulações	80
2.4.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)	82
2.4.3	Ensaio Mecânico	82
2.4.4	Perda de Massa por Imersão em Água	82
2.4.5	Estabilidade Dimensional dos Materiais Injetados	83
2.4.6	Análise Estatística	83
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	84

3.1	PROCESSAMENTO DAS FORMULAÇÕES	84
3.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR-ATR).....	85
3.3	ENSAIOS MECÂNICOS	88
3.4	PERDA DE MASSA POR IMERSÃO EM ÁGUA.....	95
3.5	ESTABILIDADE DIMENSIONAL DOS MATERIAIS INJETADOS.....	97
4	CONCLUSÕES	102
	CONCLUSÕES GERAIS.....	106

INTRODUÇÃO

Desde o advento dos plásticos, há mais de um século, eles se tornaram parte da composição de uma infinidade de produtos fabricados para uso do ser humano. O uso corrente destes materiais em produtos de vida curta e uso frequente, como utensílios descartáveis e embalagens diversas, tem levado à geração e acúmulo de volumes grandes de lixo na natureza. Devido à degradação extremamente lenta dos plásticos, ainda que se interrompesse o seu uso hoje, o impacto no ambiente se estenderia por muito tempo.

Devido à não biodegradabilidade destes materiais, o seu descarte contínuo na natureza tornou-se fonte de preocupação para a sociedade, o que abriu caminho, já há algumas décadas, para o desenvolvimento de componentes poliméricos que possam substituir os polímeros sintéticos tradicionais na fabricação de produtos plásticos de vida curta. Como exemplo destes polímeros biodegradáveis temos o poli(ácido láctico) (PLA) (MAZUKI et al, 2020), poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) (HERNÁNDEZ-LÓPEZ et al, 2019), policaprolactonas (PCL) (MATTA et al, 2014) e o amido termoplástico (ATp) (FOURATI et al, 2021).

Este trabalho intenta desenvolver um material baseado em matriz biodegradável e de fonte renovável - o amido termoplástico (ATp). O amido tem sido o polímero de enfoque em inúmeras pesquisas pelo mundo (ALI et al, 2018; NOSHIRVANI et al, 2018; MONTERO et al, 2017), e isso se deve ao fato de ser matéria-prima renovável, abundante na natureza, de baixo custo e processável nos mesmos equipamentos usados para processar plásticos convencionais na indústria, características que o tornam visado para uso em escala industrial.

Fibras de celulose e seus derivados vêm sendo testados como componentes estruturais em matrizes poliméricas na tentativa de aumentar a resistência destes materiais a esforços mecânicos (FAZELI et al, 2018; KUMAR et al, 2018; ZHANG et al, 2017). A origem das fibras de celulose aplicadas em pesquisas é de fontes diversas, e há o forte apelo ecológico e econômico relacionado ao aproveitamento de resíduos lignocelulósicos agroindustriais, o que direciona muitos estudos no sentido de encontrar aplicação para estes subprodutos.

Além de fibras de celulose, há a possibilidade de inserção de outros polímeros ao amido termoplástico com o intuito de melhorar as características do

material. No presente trabalho, o álcool polivinílico (PVA) foi usado em conjunto com o ATP, pois sua estrutura apresenta semelhança química com os demais componentes. Outros trabalhos publicados apontam compatibilidade entre ATP e PVA, demonstrando vantagens no uso desta blenda associada a fibras de celulose na produção de compósitos (ESTEVEZ-ARECO et al, 2020; KAHVAND, FASIHI, 2020; PRIYA et al, 2014; CASTANÕ et al, 2012; DEBIAGI et al, 2011).

Neste trabalho se fez uso da casca de soja, um resíduo agroindustrial gerado durante o processamento do grão na produção de óleo vegetal. É um subproduto disponível em abundância no Brasil, pois o país é o segundo maior produtor de soja do mundo, tendo projeção para tornar-se o primeiro neste ano de 2020 (WAP, 2020). O enfoque do trabalho foi viabilizar mais uma forma de aproveitamento para a casca de soja. A casca de soja, além de estar em grande oferta no Brasil, se trata de um material lignocelulósico, ou seja, de estrutura composta por celulose, hemicelulose e lignina, apresentando-se como boa opção de matéria-prima para extração de fibras de celulose, cujo teor na casca encontra-se em torno de 30 a 40% (BARROS et al, 2020; MERCI et al, 2015; CORREDOR et al, 2008). Neste trabalho, a casca de soja foi usada diretamente nas formulações dos compósitos, e foram extraídas fibras de celulose da mesma, também para uso nos compósitos.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Desenvolver materiais biodegradáveis à base de amido de milho, glicerol e poli (álcool vinílico) (PVA), com adição de casca de soja ou fibra de celulose extraída da casca de soja, empregando-se os processos de extrusão e de injeção termoplástica.

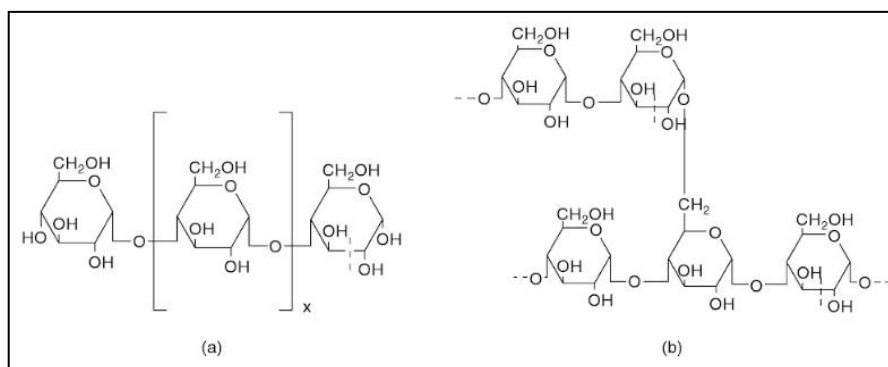
OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Extrair fibras de celulose da casca de soja e caracterizá-las quanto aos teores de holocelulose e alfacelulose;
- II. Avaliar a influência da adição da casca de soja e da celulose extraída da casca de soja sobre as propriedades dos materiais biodegradáveis produzidos a partir do amido termoplástico;
- III. Avaliar a influência da adição do PVA aos materiais biodegradáveis produzidos a partir do amido termoplástico.

CAPÍTULO 1 - REVISÃO DA LITERATURA

1.1 AMIDO

O amido é um carboidrato de reserva de origem vegetal e de fonte botânica diversa. É encontrado na forma de grânulos no parênquima das plantas, sendo composto basicamente pelos polissacarídeos amilose e amilopectina. Os dois polissacarídeos que o compõem são formados pela união entre unidades de D-glicopiranosil ($C_6H_{12}O_6$, forma cíclica da D-glicose), mas com arranjos estruturais diferentes. A amilose é composta por unidades de D-glicopiranosil conectadas por ligações α (1 \rightarrow 4), resultando em uma macromolécula de arranjo linear (Figura 1). A amilopectina resulta da interconexão entre unidades de D-glicopiranosil por ligações α (1 \rightarrow 4) e β (1 \rightarrow 6). Este último tipo de ligação, com apenas 5% de predominância entre as ligações glicosídicas na amilopectina, confere à molécula arranjo rico em ramificações (DAMODARAN et al, 2010).

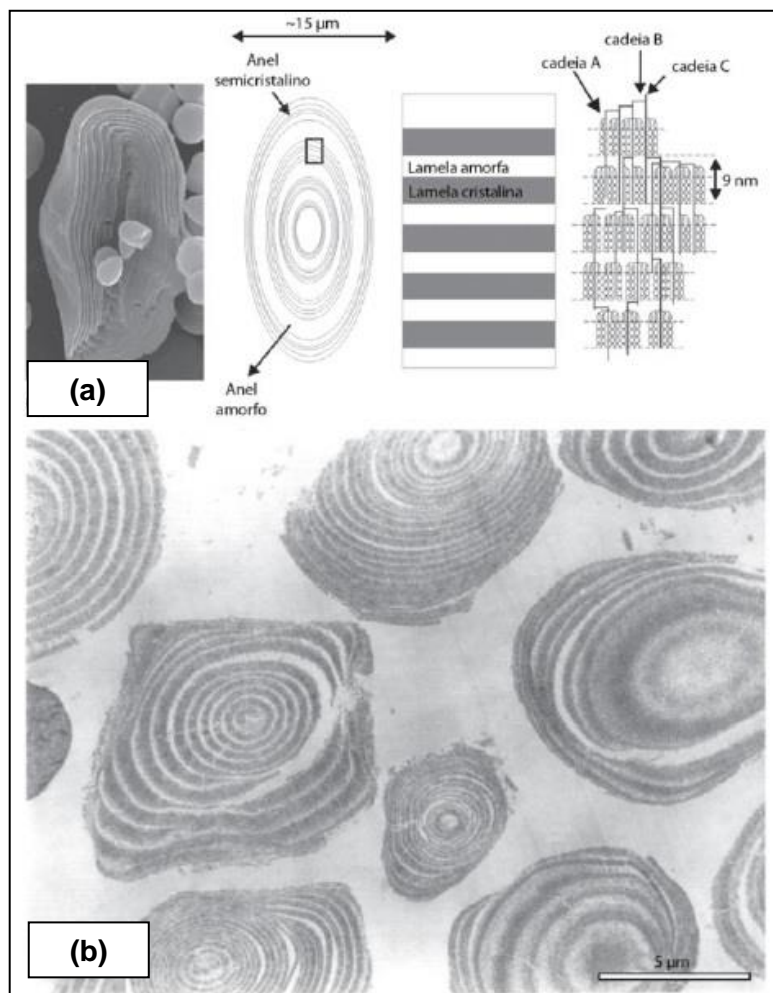


Fonte: Bemiller, Whistler (2009).

Figura 1 - Estrutura química de (a) amilose, e (b) amilopectina com um ponto de ramificação na posição O6.

No interior do grânulo de amido, a amilose e amilopectina se organizam de modo radial, resultando em regiões cristalinas e amorfas em camadas alternadas, conferindo ao grão como um todo um arranjo semicristalino (Figura 2). As regiões de interação entre amilose e amilopectina são amorfas. As regiões cristalinas são

formadas pela interação entre trechos de ramificação da amilopectina, que se agrupam e se empacotam formando pequenas lamelas cristalinas.



Fonte: Ahmed et al (2012).

Figura 2 - Em (a) estrutura de um grânulo de amido, seção transversal do grânulo visto por micrografia eletrônica de varredura. Em (b) micrografia eletrônica de transmissão de amido de milho ceroso tratado com ácido.

A presença de grupos hidroxila nas cadeias de amilose e amilopectina confere ao amido uma natureza altamente hidrofílica, embora os grânulos de amido sejam insolúveis, hidratando-se muito pouco em água fria. A insolubilidade dos grânulos de amido em água fria se deve às muitas ligações de hidrogênio que

mantêm as moléculas unidas. Porém, quando aquecidos em água, os grânulos incham (absorvem água), desfazendo-se a ordem molecular que existe no seu interior, com lixiviação da amilose pela água e ruptura dos grânulos, o que ocorre especialmente sob ação de força cisalhante. Tal processo é chamado de gelatinização do amido, e a temperatura de ocorrência varia em função da fonte do amido, ficando entre 62 e 80 °C para o amido de milho comum.

No caso descrito da gelatinização, a água tem um papel plastificante (lubrificante) sobre as cadeias que compõem o amido, proporcionando mobilidade para as moléculas, as quais se tornam separadas umas das outras e solvatadas (DAMODARAN et al, 2010). Para uso em aplicações fora da área alimentícia, como na composição de materiais, por exemplo, outros agentes podem e devem ser usados como plastificantes do amido, além da água. O amido plastificado somente pela água já se mostrou ser um material frágil devido à volatilização da água (AHMED et al, 2012). A adição desses agentes torna-se necessária para contornar a inerente fragilidade do amido, pois reduzem a interação entre as cadeias poliméricas do amido, semelhantemente à água, melhorando a mobilidade entre as cadeias e, por consequência, a flexibilidade do material (MALI et al, 2010).

O amido passa a ser chamado de termoplástico, ou plastificado, ou, ainda, desestruturado, após aquecimento na presença de agente plastificante, sob alta temperatura (~120°C) e forças de cisalhamento. Neste estágio o amido é transformado num termoplástico moldável (AHMED et al, 2012). Após a plastificação, torna-se possível processar o amido por processos convencionais aos polímeros sintéticos, como injeção e extrusão.

Em geral, os plastificantes são compostos cujas moléculas são de pequeno tamanho e pouco voláteis, e são adicionados aos polímeros de alta massa molecular para reduzir sua temperatura de transição vítrea durante o processamento, ou para conferir à matriz polimérica flexibilidade desejável. No caso do amido nativo, este inicia o processo de degradação em uma temperatura em torno de 240 °C (PINEDA-GÓMEZ et al, 2014). O fato de o amido degradar termicamente, ao invés de fundir, dificulta a sua processabilidade. A adição de um agente plastificante proporciona, então, ao amido uma temperatura de fusão inferior à de degradação térmica.

Um detalhe importante com relação ao glicerol, um poliálcool de uso bem-aceito na produção do amido termoplástico, é a sua oferta no mercado brasileiro ser muito maior que a demanda pelo seu consumo por aqui. O glicerol é um subproduto

da transesterificação de óleos e graxas para produção de biodiesel. Por conta desta fonte de coprodução, há um excedente de glicerol no mercado mundial e também no brasileiro, o que pede a busca por novas demandas do produto (VASCONCELOS, 2012).

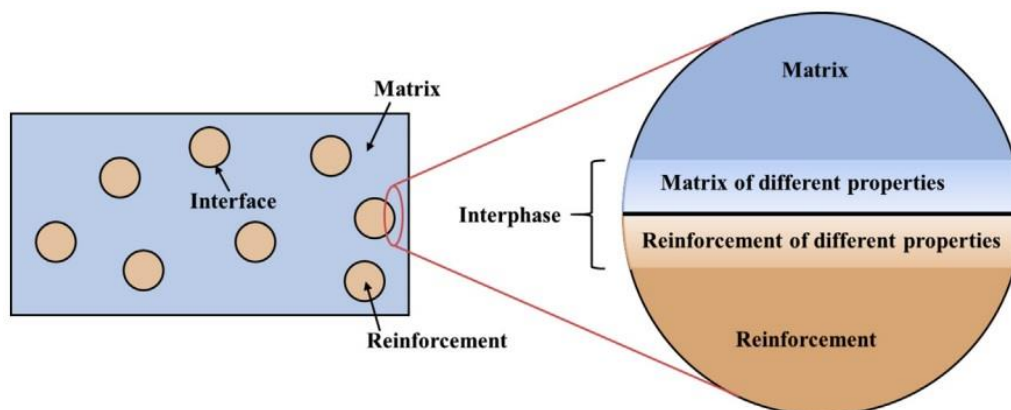
O amido é reconhecido como um ingrediente barato, extraído de fontes renováveis, sendo abundante na natureza, e é completamente biodegradável, ou seja, se decompõe naturalmente no meio ambiente. Tais características o tornam interessante como matéria-prima na indústria de plásticos. Entretanto há dois limitantes para o uso do amido em materiais plásticos: (1) a sua alta sensibilidade à umidade (RYDZ et al, 2018), e (2) suas propriedades mecânicas inadequadas para uso comercial (AHMED et al, 2012). Na tentativa de contornar estas limitações, tenta-se a inserção de agentes de reforço na matriz de amido termoplástico, ou combiná-lo com outros polímeros formando blendas, e com ou sem a inserção de agentes de reforço. Há ainda a mistura de amido termoplástico com outros polímeros sintéticos para melhorar o processamento e, quiçá, a biodegradabilidade do material sintético.

1.2 COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS

Os compósitos são obtidos pela combinação de dois ou mais materiais de modo a obter propriedades resultantes daquelas oriundas de seus componentes individuais. A fase contínua é chamada de matriz, e envolve a outra fase, de reforço, chamada de fase dispersa (Figura 3). A superfície de fronteira entre as duas fases é chamada de interface, e é onde se observa a descontinuidade de uma ou mais propriedades do material (ROCCA, 2014). São classificados como fibrosos quando fibras compõem a fase dispersa, e podem possuir propriedades isotrópicas¹ ou anisotrópicas², dependendo da orientação das fibras na matriz.

¹ Materiais cujas propriedades físicas não variam em função da direção considerada.

² Materiais cujas propriedades físicas dependem da direção em que são medidas.



Fonte: Sethi, Ray (2015).

Figura 3 – Ilustração esquemática das fases de um compósito.

Nesta região de interface a carga pode ser transferida da matriz às fibras com base na compatibilidade das deformações. Se esta interface falhar prematuramente durante um esforço de tensão, significa que a tensão (ou deformação) da matriz não é compatível com a da fibra, e neste caso a carga não pode ser transferida do componente fraco (matriz) para o componente forte (fibra). Em outras palavras, o efeito de reforço das fibras na matriz polimérica não pode ser alcançado. No entanto, a compatibilidade na região de tensão (interface) é um tanto difícil de ser alcançada sob condição de esforço mecânico devido às diferentes propriedades mecânicas (por exemplo, módulo de elasticidade) e físicas (por exemplo, taxa de dilatação) das fibras e da matriz. A concentração de estresse ocorre mais provavelmente na interface do material, ao invés de ocorrer nas fibras ou na matriz, por essa razão as microfissuras são mais propensas de serem geradas na interface fibra/matriz. À medida que as microfissuras se propagam, a capacidade de transporte de carga do material compósito diminui (HUANG et al, 2021).

Callister (2000, p. 363) relata que as propriedades mecânicas de um compósito reforçado com fibras dependem não somente das propriedades da fibra ou da matriz, mas também da intensidade em que se dá a ligação interfacial entre fibra e matriz, pois isso ditará a extensão da transmissão de carga entre uma e outra. A matriz aderida à superfície das fibras as mantém em sua posição, de modo que a matriz polimérica e as fibras de reforço atuam conjuntamente em situações de esforço mecânico. Para que essa atuação seja de fato conjunta, o contato interfacial entre ambas deve ser adequado.

Rocca (2014) cita que a adesão entre reforço e matriz é dependente de cinco mecanismos de interação na interface (representados na Figura 4): adesão mecânica, atração eletrostática, adesão química, adsorção e interdifusão:

a) Adesão mecânica – não há ligações químicas entre reforço e matriz. O que ocorre é um ancoramento mecânico na interface, ou seja, a junção entre as faces ocorre pela penetração de uma fase na outra por meio de poros, fissuras e rugosidades. Normalmente a resistência desse tipo de interface não é grande, e a resistência do material dependerá do grau de rugosidade do reforço (NETO, PARDINI, 2016);

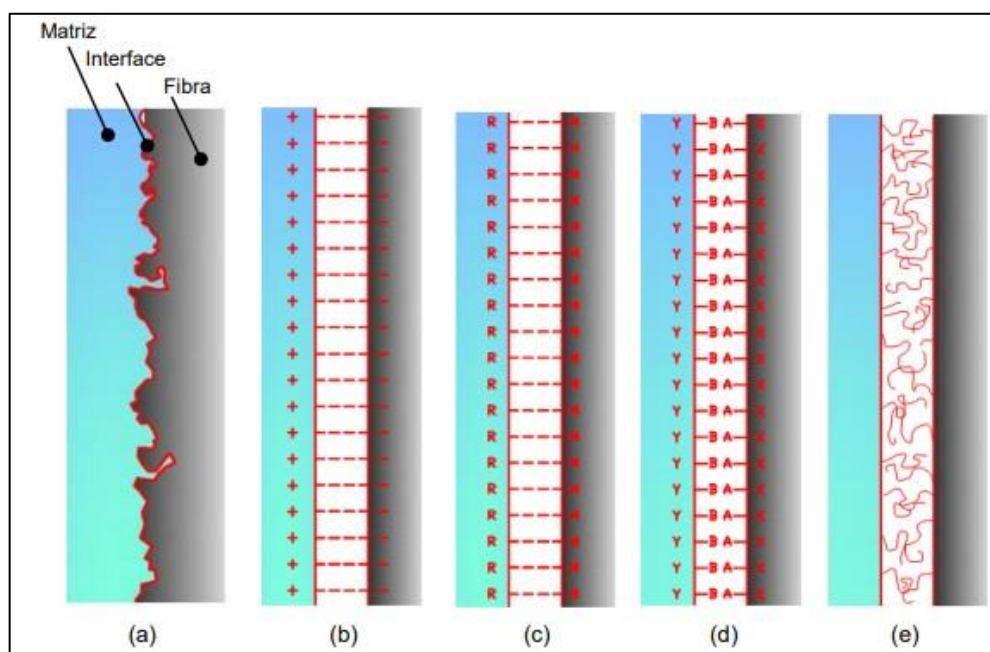
b) Atração eletrostática – para ocorrer adesão eletrostática entre reforço e matriz, uma das superfícies deve estar carregada negativamente e a outra, positivamente. Tal diferença de polaridade gera atração entre as cargas opostas de ambas as superfícies. Essas interações são de curto alcance e, por isso, eficazes em pequenas distâncias, da ordem de dimensões atômicas, e a resistência da interface dependerá da densidade das cargas elétricas (HUANG et al, 2021);

c) Adesão química – é a forma de adesão mais eficiente, onde grupos químicos interagem por meio de interações químicas entre si, estas interações agem como ponte entre matriz e reforço. A resistência desse tipo de interação depende do tipo e do número de interações químicas por área de interface. Como exemplo destas ligações cita-se as ligações de hidrogênio (NETO, PARDINI, 2016);

d) Adsorção – promove o recobrimento da superfície do reforço pela matriz, e depende das tensões superficiais dos componentes. Quanto maior a afinidade química, melhor será a adsorção da matriz na fase de reforço. Neste mecanismo, a molhabilidade tem papel essencial, pois determina o quanto uma fase se espalhará na outra. Podem ser usados agentes de acoplamento para melhorar a adsorção, que são aditivos de caráter químico que se assemelha à natureza química das duas fases do compósito (HUANG et al, 2021);

e) Interdifusão – também chamada de adesão por reação, ocorre quando moléculas das duas fases se difundem na interface. Em outras palavras, há a formação de entrelaçamento e ligações secundárias entre as moléculas da interface, sendo estas e aquelas dependentes da polaridade,

massa molecular e existência de ramificações nos componentes (NETO, PARDINI, 2016).



Fonte: Nossa (2011).

Figura 4 - Mecanismos de adesão na interface do compósito fibra-matriz. Em (a) adesão mecânica, (b) adesão eletrostática, (c) adesão química, onde R e X são grupos químicos compatíveis, (d) adsorção, onde A e B representam agentes de acoplamento, (e) interdifusão entre polímeros.

As propriedades mecânicas e os mecanismos de falha em compósitos com reforço de fibras são influenciados por quatro fatores principais: (1) propriedades dos materiais que compõem o reforço e a matriz, (2) fração volumétrica do reforço (fibras), (3) orientação do reforço e seu comprimento, (4) propriedades da interface reforço/matriz. As propriedades da interface reforço/matriz, por sua vez, são influenciadas por: (1) resistência ao cisalhamento interfacial, (2) tenacidade à fratura interfacial, (3) encolhimento da matriz, (4) coeficiente interfacial de fricção (NETO, PARDINI, 2016, p. 183). Uma alta resistência ao cisalhamento na interface é desejada para que haja uma transferência eficaz das tensões da matriz para o reforço. A resistência interfacial do compósito é mensurada pelo teste de

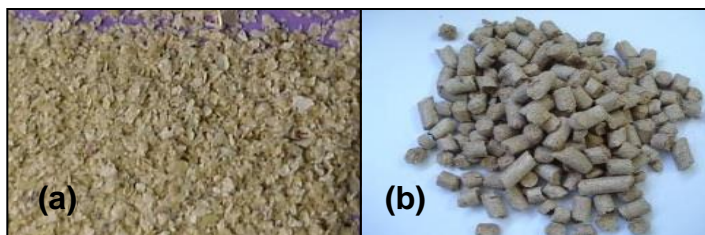
fragmentação de filamento, descrito por Neto e Pardini (2016, p. 184), onde um filamento de fibra é envolvido pela matriz polimérica, formando um corpo de prova que é submetido a ensaio de tração.

1.3 CASCA DE SOJA (*GLYCINE MAX L.*)

O Brasil deve processar, em 2021, 46,3 milhões de toneladas de grãos de soja para produção do óleo (ABIOVE, 2021). A cada tonelada de soja processada, são gerados 50 kg de casca (5%), o que resultará em 2,3 milhões de toneladas deste subproduto no Brasil somente em 2021. É o principal resíduo sólido gerado na indústria de processamento da soja, respondendo por 85% do total de resíduos sólidos gerados na planta (PUKASIEWICZ et al, 2004).

A retirada da casca é realizada na etapa de preparo do grão na indústria, que antecede a etapa de extração do óleo (MANDARINO, ROESSING, 2001), e faz-se necessária quando não há interesse em diminuir o teor de proteína do farelo resultante da extração de óleo, pois a casca rica em fibras (70% em detergente neutro) contribui negativamente para a porcentagem de proteínas do farelo (MEDEIROS, 2004). Outro motivo para descasque antes do processamento dos grãos é facilitar a extração do óleo.

O principal destino para a casca de soja é a alimentação animal (OLEOPLAN, 2020). Conhecida também como casquinha de soja, ela é comercializada na forma como é retirada do grão, ou na forma de pellets, prensada (Figura 4). Outros usos menores podem ser citados: queima para cogeração de energia elétrica, produção de adubo orgânico, produção de aglomerados (STCP, 2006).



Fonte: Mendes, Ferreira (2007).

Figura 5 - Casquinha de soja in natura (a) e na forma de pellets (b).

A casca ou tegumento do grão de soja é um material lignocelulósico, cujo componente majoritário é a celulose. Corredor e colaboradores (2008) determinaram a composição da casca de soja não processada, encontrando valores em base seca de 50,7% de carboidratos (36,4% de celulose), 18,2% de lignina, 3,2% de lipídeos, 32,3% de fibra bruta, 14,2% de proteína bruta, 6,3% de pectina e 4,2% de cinzas. Merci e colaboradores (2015) caracterizaram a casca de soja cultivada e comercializada no norte do Paraná, e encontraram valores de 31,2% de celulose, 2,3% de hemicelulose e 1,5% de lignina.

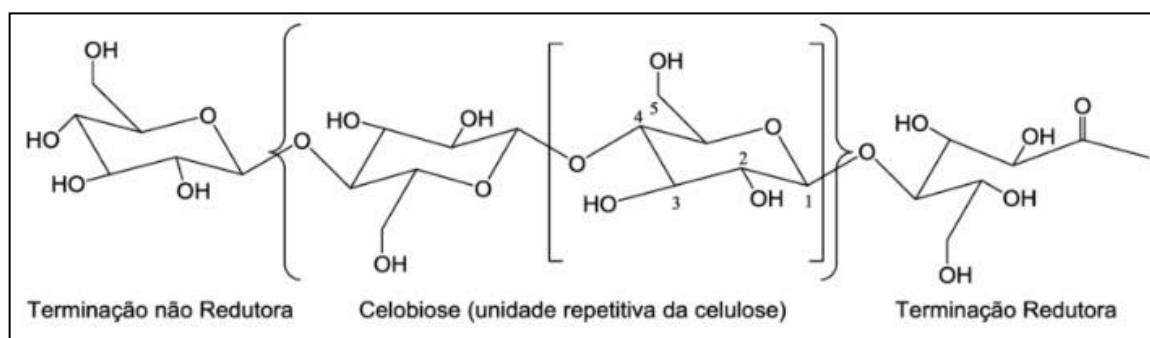
Até o momento, não há material na literatura acerca do uso da casca de soja na formulação de materiais injetados, porém há o uso da casca moída em trabalho envolvendo filme à base de amido. Ao que parece, a adição de casca de soja em matrizes de amido contribui para o aumento da rigidez do material.

Filmes de amido de mandioca foram produzidos por Merci e colaboradores (2019), e reforçados com casca de soja moída e também com celulose microcristalina extraída da própria casca. Os autores relataram que a adição de 2,5% de casca moída ou celulose microcristalina gerou filmes com solubilidade, permeabilidade ao vapor de água e higroscopicidade mais baixas do que o filme de amido puro. A adição de 5% de carga resultou em filmes mais quebradiços e higroscópicos.

1.4 CELULOSE

A celulose é um polímero de alta massa molecular, formado pela combinação de milhares de unidades de β -D-glicopiranosil (glicose) unidas por

ligação $\beta(1 - 4)$, formando uma unidade de celobiose a cada duas unidades de glicose (Figura 5). A celobiose é o dissacarídeo repetitivo na celulose, onde as duas unidades de glicose estão unidas por ligação β -glicosídica. A celulose é um polissacarídeo de cadeia linear, e principal constituinte da parede celular das plantas, conferindo rigidez para a estrutura dos vegetais.



Fonte: Research Gate (2020).

Figura 6 - Estrutura molecular da celulose.

A parede celular vegetal é essencialmente composta por celulose, hemicelulose e lignina, associadas entre si, por isso a biomassa vegetal é chamada genericamente de material lignocelulósico, cuja composição depende não apenas do tipo de vegetal, mas também de condições de crescimento, da parte da planta escolhida (folhas, caule, casca, grãos), entre outros. O termo hemicelulose é usado para representar grupos de polissacarídeos de baixo peso molecular, como pentoses (xilose e arabinose), e hexoses (glucose, manose e galactose), ácidos urônicos e grupos acetila. O termo lignina representa uma ampla classe de macromoléculas sintetizadas por via radicalar a partir de três álcoois p-hidróxi-cinâmicos precursores: p-cumarílico, coniferílico e sinapílico. Dependendo do grau de metoxilação do anel aromático, diz-se que a unidade básica é p-hidróxi-fenil (não metoxilada, derivada do álcool p-cumarílico), guaiacil (com uma metoxila, derivada do álcool coniferílico) ou siringil (com duas metoxilas, derivada do álcool sinapílico) (OGEDA, PETRI, 2010).

As hemiceluloses e ligninas envolvem os feixes de fibras de celulose na estrutura das plantas, de modo que é necessário tratamento químico para eliminar

estes componentes e obter a celulose purificada. Tratamentos alcalinos fazendo uso de soluções de NaOH são bastante usados para este fim, expondo as fibras de celulose ao eliminar os componentes indesejados (BARROS et al, 2020; FOURATI et al, 2019; CAMISCIA, et al, 2018; FERRER et al, 2016).

Em função da sua natureza plana e linear em forma de fita, as moléculas de celulose podem associar-se entre si ao longo de trechos extensos por ligações de hidrogênio, formando maços fibrosos, com zonas amorfas separando e conectando as zonas cristalinas. A alta interação por ligações de hidrogênio que as moléculas de celulose apresentam entre si faz com que ela seja insolúvel em água (DAMODARAN et al, 2010), apesar da sua natureza hidrofílica.

As fibras de celulose são atualmente visadas para uso como agentes de reforço em materiais compósitos, pois aperfeiçoam as propriedades físicas, térmicas, mecânicas, de biodegradação e elétricas dos compósitos (VENKATARAJAN et al, 2021). A fibra de celulose pode ser convertida em diferentes estruturas, com diferentes propriedades físicas, dependendo da fonte botânica da celulose e do método de produção, podendo ser convertida em microcristais, nanocristais, nanofibras, microfibras e fibras (CHEN et al, 2020; COELHO et al, 2020; ABITBOL et al, 2016; FERRER et al, 2016; MERCI et al, 2015; FLAUZINO NETO et al, 2013).

O alvo de interesse neste trabalho são as fibras de celulose. O uso destas fibras como reforço e preenchimento em materiais de pesquisa é extensamente encontrado na literatura, e são inúmeras as fontes botânicas de onde se extraem as fibras de celulose, como casca de soja (GONZÁLEZ et al, 2018; FERRER et al, 2016), casca de pinhão (CASTANO et al, 2012), juta (PRACHAYAWARAKORN et al, 2013), agave (SANCHEZ-OLIVARES, 2019 et al), bagaço de cana-de-açúcar (DEBIAGI et al, 2010), caroço de manga (CRUZ et al, 2011). A literatura tem mostrado que a adição de celulose ao amido termoplástico para confecção de materiais compósitos promove aumento nas propriedades de tensão do material, aumentando os valores de resistência e módulo de elasticidade, e diminuindo os valores de alongamento na ruptura (BOONSUK et al, 2020; SANCHEZ-OLIVARES et al, 2019).

Dou e colaboradores (2021) conseguiram produzir materiais reforçados por meio da adição de fibras de celulose. Os autores observaram aumento na resistência e dureza de compósitos poliméricos reforçados com fibras de celulose extraídas da casca de eucalipto. As propriedades mecânicas aumentaram em

função do conteúdo de fibras até alcançar um ponto ótimo, em torno de 25 – 30% de fibras.

Vorawongsagul e colaboradores (2021) produziram compósitos extrusados e injetados de poli(ácido lático)/poli(butileno succinato) contendo de 5 a 15% de fibras de celulose comercial. A inserção das fibras promoveu reforço mecânico nos materiais em função do teor de fibras. A resistência à tração aumentou de 36,51 para 42,30 MPa em relação ao controle, e o módulo de elasticidade aumentou de 1146,57 para 1393,86 MPa. O alongamento, por sua vez, diminuiu de 3,19 para 3,03%, em relação ao controle.

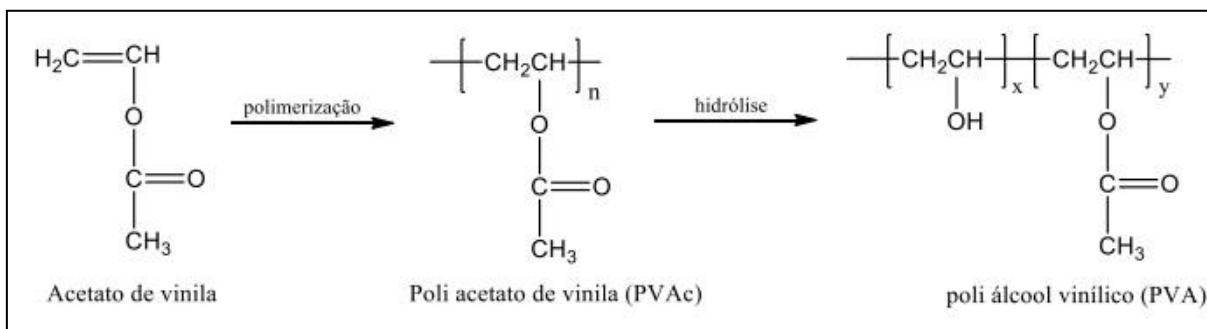
Boonsuk e colaboradores (2020) produziram compósitos de ATP adicionados de fibras de celulose extraídas da casca de arroz (5, 10, 15 e 20%). A adição das fibras aos compósitos elevou gradualmente a resistência à tração dos materiais, chegando a um valor máximo para 20% de fibras (aumentou de 0,75 para 2,4 MPa). Em contrapartida, a capacidade de alongamento dos materiais diminuiu por causa da adição das fibras, reduzindo de 130% (controle) para 45% (20% de fibras). Os materiais obtidos tornaram-se mais resistentes e também mais rígidos.

1.5 ÁLCOOL POLIVINÍLICO (PVA)

O álcool polivinílico (PVA) é um polímero sintético semicristalino preparado a partir da polimerização do acetato de vinila, seguida pela reação de hidrólise onde ocorre substituição parcial dos grupos acetato por grupos hidroxila (Figura 6), dando origem ao polímero com diferentes graus de hidrólise. Trata-se, portanto, de um copolímero. É um polímero linear, altamente hidrofílico, para o qual se tem inúmeras e variadas aplicações, a citar algumas: lubrificante oftálmico, agente umectante de adesivos, cola temporária para cerâmicas, aditivo em tintas fotossensíveis e cosméticos, matéria-prima na fabricação de fibras de vinil, emulsificante polimérico (HAOFEI CHEMICAL, 2020), entre outras.

O PVA é comercializado na forma de grânulos ou em pó. É levemente solúvel em etanol, insolúvel em outros solventes orgânicos. O PVA com grau de hidrólise intermediário é solúvel em água fria, porém os de alto grau de hidrólise são solúveis somente em água quente (80 a 90°C) (HAOFEI CHEMICAL, 2020).

Decompõe-se em temperatura acima de 200°C, e é sujeito ao crescimento de mofo devido à sua alta biodegradabilidade (PUBCHEM, 2020).



Fonte: Sadahira (2007).

Figura 7 – Reações de obtenção do álcool polivinílico (PVA).

No campo das pesquisas de materiais biodegradáveis à base de amido, o PVA torna-se um polímero de aplicação interessante. Tanto o amido quanto o álcool polivinílico possuem grupos hidroxila ao longo de suas estruturas químicas, estabelecendo-se muitas ligações de hidrogênio entre suas moléculas. Algumas pesquisas apontam que a adição do PVA ao amido termoplástico aumenta a capacidade de alongamento do material, com consequente redução do módulo de Young (MUSA et al, 2020), e melhora a barreira ao vapor de água em filmes (GÓMEZ-ALDAPA et al, 2020).

Cano e colaboradores (2015) produziram filmes de ATp contendo 50% de PVA e monitoraram as propriedades mecânicas e de barreira em função do tempo de armazenagem. A incorporação do PVA promoveu aumento de quatro vezes na capacidade de alongamento dos filmes, e dobrou a resistência à tração em relação ao controle de ATp, com valores medidos logo após confecção dos filmes. A permeabilidade ao vapor de água reduziu em 15% devido à adição de PVA.

Yin e colaboradores (2020) produziram compósitos extrusados e injetados de ATp contendo 2% de PVA em fibras. Ensaio mecânicos demonstraram aumento na resistência à tração de 2,62 MPa, um aumento de 30% em relação ao controle de ATp. O alongamento na ruptura apresentou queda, reduzindo de 125,66% (ATp) para 83,6% para o compósito contendo PVA.

Kahvand e Fasihi (2020) produziram espumas de ATp por meio de extrusão, e observaram que a adição de PVA melhorou a capacidade de formação de espuma do amido, e diminuindo a densidade do material, porém sendo necessário elevar a sua temperatura de fusão durante a extrusão. Zanela e colaboradores (2018) produziram placas de ATp contendo 27% de PVA, e obtiveram aumento na resistência à tração e alongamento dos materiais em função da temperatura de extrusão. A temperatura ideal para extrusão das formulações foi em torno de 190°C, valor acima dos 120 – 130°C necessários para extrusar ATp puro.

Zhou e colaboradores (2020) testaram a inserção de fibras longas de PVA em filmes compósitos de ATp. Os testes de tensão demonstraram que a resistência à tração do compósito aumentou de 2,13 MPa, para o ATp, para 20,98 MPa, referente ao compósito contendo 4% de fibras de PVA. Este valor é maior do que a resistência à tração para o polietileno (11,88 MPa) e polipropileno (19,29 MPa).

1.6 REFERÊNCIAS

- ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Balanço de oferta e demanda. Disponível em: < <https://abiove.org.br/estatisticas/>>. Acesso em 16/03/2021.
- ABITBOL, T.; RIVKIN, A.; CAO, Y.; NEVO, Y.; ABRAHAM, E.; BEN-SHALOM, T.; LAPIDOT, S.; SHOSEYOV, O. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 39, n. 1, p. 76–88, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.copbio.2016.01.002>>.
- AHMED, J.; TIWARI, B. K.; IMAM, S. H.; RAO, M. A. **Starch-Based Polymeric Materials and Nanocomposites**. [S.l: s.n.], 2012. Disponível em: <<http://www.crcnetbase.com/doi/book/10.1201/b11848>>.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 1664–1671, 2008.
- ALI, A.; XIE, F.; YU, L.; LIU, H.; MENG, L.; KHALID, S.; CHEN, L. Preparation and characterization of starch-based composite films reinforced by polysaccharide-based crystals. **Composites Part B: Engineering**, v. 133, p. 122–128, 2018.
- BARROS, P. J. R.; ASCHERI, D. P. R.; SANTOS, M. L. S.; MORAIS, C. C.; ASCHERI, J. L. R.; SIGNINI, R.; SANTOS, D. M. dos; CAMPOS, A. J. de; DEVILLA, I. A. Soybean hulls: Optimization of the pulping and bleaching processes and carboxymethyl cellulose synthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 144, p. 208 – 218, 2020.
- BEMILLER, J.; WHISTLER, R. **Starch: Chemistry and technology**. [S.l: s.n.], 2009. v. 53. Disponível em: <<http://ebooks.cambridge.org/ref/id/CBO9781107415324A009%5Cnhttp://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780127462752000239>>.
- BOONSUK, P.; SUKOLRAT, A.; BOURKAEW, S.; KAEWTATIP, K.; CHANTARAK, S.; KELARAKIS, A.; CHAIBUNDIT, C. Structure-properties relationships in alkaline treated rice husk reinforced thermoplastic cassava starch biocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 167, 2020.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 5ª edição, editora LTC, 2000.
- CAMISCIÀ, P.; GIORDANO, E. D. V.; BRASSESCO, M. E.; FUCIÑOS, P.; PASTRANA, L.; CERQUEIRA, M. F.; PICÓ, G. A.; VALETTI, N. W. Comparison of soybean hull pre-treatments to obtain cellulose and chemical derivatives: physical chemistry characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 198, 2018.
- CANO, A. I.; CHÁFER, M.; CHIRALT, A.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C. Physical and microstructural properties of biodegradable films based on pea starch and PVA. **Journal of Food Engineering**, v. 167 (A), 2015.

- CASTANO, J.; RODRIGUÉZ-LLAMAZARES, S.; CARRASCO, C.; BOUZA, R. Physical, chemical and mechanical properties of pehuen cellulosic husk and its pehuen-starch based composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 1550 – 1556, 2012.
- CHEN, J.; WANG, X.; LONG, Z.; WANG, S.; ZHANG, J.; WANG, L. Preparation and performance of thermoplastic starch and microcrystalline cellulose for packaging composites: Extrusion and hot pressing. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 165 (B), 2020.
- 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.
- CORREDOR, D. Y.; SUN, X. S.; SALAZAR, J. M.; HOHN, K. L.; WANG, D. Enzymatic hydrolysis of soybean hulls using dilute acid and modified steam-explosion pretreatments. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 2, p. 43–50, 2008.
- CRUZ, A. C. da; MEIRELES, C. S.; RIBEIRO, S. D.; FILHO, G. R.; ASSUNÇÃO, R. M. N. de; CERQUEIRA, D. A.; ZENI, M.; POLETTO, P. Utilização do acetato de celulose produzido a partir da celulose extraída do caroço de manga como matriz para produção de sistemas microparticulados. **Química Nova**, v.34, n.3, 2011.
- DAMODARAN, Srinivasan; PARKIN, Kirk L.; FENNEMA, Owen R. **Química de Alimentos de Fennema**, 4ª edição, Editora Artmed, 2010.
- DEBIAGI, F.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Biodegradable Foams Based on Starch, Polyvinyl Alcohol, Chitosan and Sugarcane Fibers Obtained by Extrusion. **Brazilian Archives of Biology And Technology**, v. 54, 2011.
- DEBIAGI, F.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Efeito de fibras vegetais nas propriedades de compósitos biodegradáveis de amido de mandioca produzidos via extrusão. **Revista Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v..34, n6, p.1522 - 1529, 2010.
- DOGOSI, G.; CZIGANY, T. Thermoplastic starch composites reinforced by agricultural by-products: properties, biodegradability, and application. **Journal of Reinforced Plastics & Composites**, v. 30 (21), 2011.
- DOU, J.; KARAKOÇ, A.; JOHANSSON, L.; HIETALA, S.; EVTYUGIN, D. Mild alkaline separation of fiber bundles from eucalyptus bark and their composites with cellulose acetate butyrate. **Industrial Crops & Products**, v. 165, 2021.
- ESTEVEZ-ARECO, S.; GUZ, L.; CANDAL, R.; GOYANES, S. Active bilayer films based on cassava starch incorporating ZnO nanorods and PVA electrospun mats containing rosemary extract. **Food Hydrocolloids**, v. 108, 2020.
- FAZELI, M.; KELEY, M.; BIAZAR, E. Preparation and characterization of starch-

- based composite films reinforced by cellulose nanofibers. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 116, n. 2017, p. 272–280, 2018.
- FERRER, A.; SALAS, C.; ROJAS, O. J. Physical, thermal, chemical and rheological characterization of cellulosic microfibrils and microparticles produced from soybean hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 84, p. 337 – 343, 2016.
- FLAUZINO NETO, W. P. et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, n. 1, p. 480–488, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.041>>.
- FOURATI, Y.; TARRÉS, Q.; DELGADO-AGUILAR, M.; MUTJÉ, P.; BOUFI, S. Cellulose nanofibrils reinforced PBAT/TPS blends: Mechanical and rheological properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 183, 2021.
- FOURATI, Y.; MAGNIN, A.; PUTAUX, J.; BOUFI, S. One-step processing of plasticized starch/cellulose nanofibrils nanocomposites via twin-screw extrusion of starch and cellulose fibers. **Carbohydrate Polymers**, 2019.
- GONZÁLEZ, A.; GASTELÚ, G.; BARRERA, G. N.; RIBOTTA, P. D.; IGARZABAL, C. I. A. Preparation and characterization of soy protein films reinforced with cellulose nanofibers obtained from soybean by-products. **Food Hydrocolloids**. Doi: 10.1016/j.foodhyd.2018.11.051, 2018.
- GOMÉZ-ALDAPA, C. A.; VELAZQUEZ, G.; GUTIERREZ, M. C.; RANGEL-VARGAS, E.; CASTRO-ROSAS, J.; AGUIRRE-LOREDO, R. Y. **Materials Chemistry and Physics**, v. 239, 2020.
- HAOFEI CHEMICAL. Disponível em: <http://pt.haofeichemical.com/info/polyvinyl-alcohol-25238225.html>. Acesso em 24/02/2020.
- HERNÁNDEZ-LÓPEZ, M.; CORREA-PACHECO, Z. N.; BAUTISTA-BAÑOS, S.; ZAVALA-AVEJAR, L.; BENÍTEZ-JIMÉNEZ, J. J.; SABINO GUTIÉRREZ, M. A.; ORTEGA-GUDIÑO, P. Bio-based composite fibers from pine essential oil and PLA/PBAT polymer blend. Morphological, physicochemical, thermal and mechanical characterization. **Materials Chemistry and Physics**, v. 234, 2019.
- HUANG, S.; FU, Q.; YAN, L.; KASAL, B. Characterization of interfacial properties between fibre and polymer matrix in composite materials - A critical review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 13, 2021.
- KAHVAND, F.; FASIHI, M. Microstructure and physical properties of thermoplastic corn starch foams as influenced by polyvinyl alcohol and plasticizer contents. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 157, 2020.
- KUMAR, T. S. M.; RAJINI, N.; REDDY, K. O.; RAJULU, A. V.; SIENGCHIN, S.; AYRILMIS, N. All-cellulose composite films with cellulose matrix and Napier grass cellulose fibril fillers. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 112, p. 1310–1315, 2018.
- 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.
- MANDARINO, J. M. G.; ROESSING, A. C. Tecnologia para Produção de Óleo de Soja: Descrição das Etapas, Equipamentos, Produtos e Subprodutos. **Embrapa**, Londrina, PR, p. 100, 2001.
- MATTA, A. K.; UMAMAHESWARA RAO, R.; SUMAN, K. N. S.; RAMBABU, V. Preparation and Characterization of Biodegradable PLA/PCL Polymeric Blends. **Procedia Materials Science**, v. 6, 2014.
- MAZUKI, N. F.; NAGAO, Y.; KUFIAN, M. Z.; SAMSUDIN, A. S. The influences of PLA into PMMA on crystallinity and thermal properties enhancement-based hybrid polymer in gel properties. **Materials Today: Proceedings**, 2020.
- MEDEIROS, S. R. de. Casca de soja na ração. *Cultivar Bovinos*, Rio Grande do Sul, v. 10, p. 14 – 17, ago. 2004. Disponível em: <<https://www.grupocultivar.com.br/artigos/casca-de-soja-na-racao>>. Acesso em 01/07/2020.
- MERCI, A. et al. Properties of microcrystalline cellulose extracted from soybean hulls by reactive extrusion. **Food Research International**, v. 73, p. 38–43, 2015.
- MERCI, A.; MARIM, R. G.; URBANO, A.; MALI, S. Films based on cassava starch reinforced with soybean hulls or microcrystalline cellulose from soybean hulls. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 20, 2019.
- MILKPOINT. Página comercial. Por que utilizar a casca de soja na alimentação do rebanho. 2007. Disponível em: <https://www.milkpoint.com.br/artigos/producao-de-leite/por-que-utilizar-a-casca-de-soja-na-alimentacao-do-rebanho-33654n.aspx>. Acesso em 17/08/2021.
- MONTERO, B. et al. Effect of nanocellulose as a filler on biodegradable thermoplastic starch films from tuber, cereal and legume. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1094–1104, 2017.
- MUSA, B. H.; HAMEED, N. J. Study of the mechanical properties of polyvinyl alcohol/starch blends. **Materials Today: Proceedings**, v. 20 (4), p. 439 – 442, 2020.
- NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. Livro, editora Blucher, 2ª edição revista e ampliada, 2016. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=DS1dDwAAQBAJ&pg=PA169&lpg=PA169&dq=ades%C3%A3o+entre+interface+e+matriz&source=bl&ots=GAZ0iHPute&sig=ACfU3U2fwx-ZT8aEmyd-dOHSaNmax01UXg&hl=pt-BR&sa=X&ved=2ahUKEwjv58DF37TqAhXwlbkGHU23CmMQ6AEwB3oECAgQAQ#v=onepage&q=ades%C3%A3o%20entre%20interface%20e%20matriz&f=false>>. Acesso em 06/07/2020.
- NOSHIRVANI, N. et al. Study of cellulose nanocrystal doped starch-polyvinyl alcohol bionanocomposite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 2065–2074, 2018.

- NOSSA, T. S. Estudo comparativo das tensões na interface de compósitos de resina epóxi reforçados com fibras de carbono, aramida e vidro. **Dissertação**, Universidade Federal de São Carlos, Campus Sorocaba, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, 2011.
- OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise Enzimática de Biomassa. **Química Nova**, v. 33(7), 2010.
- OLEOPLAN. Nossos produtos. Página comercial. Disponível em: <<http://www.oleoplan.com.br/oleoplan/produtos>>, item “Casca de Soja”. Acesso em 29/04/2020.
- PINEDA-GÓMEZ, P.; ANGEL-GIL, N. C.; VALENCIA-MUÑOZ, C.; ROSALES-RIVERA, A. Thermal degradation of starch sources: Green banana, potato, cassava, and corn – kinetic study by non-isothermal procedures. **Starch**, v. 66, 2014.
- PRACHAYAWARAKORN, J.; CHAIWATYOTHIN, S.; MUEANGTA, S.; HANCHANA, A. Effect of jute and kapok fibers on properties of thermoplastic cassava starch composites. **Materials & Design**, v. 47, 2013.
- PRIYA, B.; GUPTA, V. K.; PATHANIA, D.; SINGHA, A. S. Title: Synthesis, characterization and antibacterial activity of biodegradable Starch/PVA composite films reinforced with cellulosic fibre. **Carbohydrate Polymers**, v. 109, 2014.
- PUBCHEM. Polyvinyl-alcohol. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Polyvinyl-alcohol>>. Acesso em: 12/02/2020.
- PUKASIEWICZ, S. R. M.; OLIVEIRA, I. L. DE; PILATTI, L. A. Estudo de caso: gerenciamento de resíduos sólidos industriais em uma indústria processadora de soja. XI Simpósio de Engenharia de Produção, 2004.
- RESEARCH GATE. https://www.researchgate.net/figure/Figura-3-Estrutura-molecular-da-celulose_fig3_320430846. Acesso em 31/05/2019.
- ROCCA, J. E. **Tecnologia dos Materiais Não Metálicos: Classificação, Estrutura, Propriedades, Processos de Fabricação e Aplicações**. Livro, Editora Érica Ltda, 2014.
- RYDZ, J.; MUSIOL, M.; ZAWIDLAK-WEGRZYNSKA, B.; SIKORSKA, W. **Polymers for Food Packaging Applications**. [S.l: s.n.], 2018.
- SADAHIRA, C. M. Síntese, caracterização e avaliação do perfil de liberação in vitro de hidrogéis do álcool polivinílico pH sensitivos processados por métodos físico-químicos. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia) – Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- SANCHEZ-OLIVARES, G.; RABE, S.; PÉRES-CHÁVEZ, R.; CALDERAS, F.; SCHARTEL, B. Industrial-waste agave fibres in flame-retarded thermoplastic starch biocomposites. **Composites Part B**, v. 177, 2019.

SETHI, S.; RAY B. C. Environmental effects on fibre reinforced polymeric composites: evolving reasons and remarks on interfacial strength and stability. **Advances in Colloid Interface Science**, v. 217, 2015.

STCP – Engenharia de Projetos Ltda. **Identificação das alternativas tecnológicas de controle, tratamento e reuso de resíduos** - Item 8 Industriais. [S.l: s.n.], 2006. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa_pnla/_arquivos/item_8.pdf>. Acesso em 12/02/2020.

VASCONCELOS, Y. Glicerina, resíduo bem vindo do biodiesel e as pesquisas em destaque. **Revista Fapesp**, [S.l: s.n.], 2012. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/glicerina-residuo-biodiesel-pesquisas-040712.htm>>. Acesso em 29/04/2020.

VENKATARAJAN, S.; SUBBU, C.; ATHIJAYAMANI, A.; MUTHURAJA, R. Mechanical properties of natural cellulose fibers reinforced polymer composites – 2015–2020: A review. **Materials Today: Proceedings**, 2021.

VORAWONGSAGUL, S.; PRATUMPONG, P.; PECHYEN, C. Preparation and foaming behavior of poly (lactic acid)/poly (butylene succinate)/cellulose fiber composite for hot cups packaging application. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 27, 2021.

WAP – World Agricultural Production. World Soybean Production 2019/2020. Reportagem, abril de 2020. <http://www.worldagriculturalproduction.com/crops/soybean.aspx>. Acesso em 26/04/2020.

YIN, P.; DONG, X.; ZHOU, W.; ZHA, D.; XU, J.; GUO, B.; LI, P. A novel method to produce sustainable biocomposites based on thermoplastic corn-starch reinforced by polyvinyl alcohol fibers. **RSC Advances**, v. 10, 2020.

ZANELA, J.; BILCK, A. P.; CASAGRANDE, M.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Polyvinyl alcohol (PVA) molecular weight and extrusion temperature in starch/PVA biodegradable sheets. **Polímeros (Online)**, v. 28 (3), 2018.

ZHANG, C.; LI, F.; LI, J.; WANG, L.; XIE, Q.; XU, J.; CHEN, S. A new biodegradable composite with open cell by combining modified starch and plant fibers. **Materials and Design**, v. 120, p. 222–229, 2017.

ZHOU, W.; ZHA, D.; ZHANG, X.; XU, J.; GUO, B.; HUANG, Y. Ordered long polyvinyl alcohol fiber-reinforced thermoplastic starch composite having comparable mechanical properties with polyethylene and polypropylene. **Carbohydrate Polymers**, v. 250, 2020.

CAPÍTULO 2 - COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO/ÁLCOOL POLIVINÍLICO/FIBRA DE CELULOSE EXTRAÍDA DA CASCA DE SOJA (*Glycinemax* L.) PRODUZIDOS POR INJEÇÃO TERMOPLÁSTICA

ABSTRACT – The soy hull is an abundant agro-industrial residue in Brazil and worldwide. Cellulose fibers were extracted from the soybean hulls by alkaline cooking in an autoclave, followed by bleaching with sodium chlorite. The ground fibers (< 600 µm) were used to reinforce the biodegradable material of thermoplastic starch and in thermoplastic starch/polyvinyl alcohol (PVA). The soy hull and cellulose were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and infrared FT-IR / ATR, and both analyzes showed partial removal of unwanted components from the soy hull. Cellulose micrographs showed fibers partially separated from their bundles. The materials were produced by extrusion followed by thermoplastic injection, and the specimens were analyzed by mechanical tests, FT-IR, and dimensional variation after the production (24 h and 7 d). The materials showed good processability, and PVA improved the surface finishing of the workpieces. The cellulose together PVA increased the stiffness of the materials proportionally to its content. The material with PVA and the highest cellulose content showed the highest value for the elasticity modulus, of 22,5 MPa, 2.3 times greater than the control one without cellulose. This same formulation had the lowest elongation at break, 40% against 115% of the control. The cellulose and PVA inhibited the dimensional variation of the specimens after the injection process and, the higher the cellulose content, the lower the variation. Cellulose combined with PVA gave rise to materials more resistant, more rigid, and less prone to deformations after injection molding.

Keywords: extrusion; specimen; shrinkage; warpage.

1 INTRODUÇÃO

O amido termoplástico (ATp) é um material polimérico resultante do processamento do amido sob ação de cisalhamento e calor em presença de agente plastificante. Neste processo ocorre desestruturação dos grânulos de amido, com perda da ordem molecular intragranular e consequente formação de um material passivo de ser moldado mediante ação do calor.

O ATp é explorado em pesquisa e desenvolvimento de compósitos há décadas, e a inserção de componentes fibrosos a este material é bastante estudada com intuito de promover reforço mecânico ao material (CHEN et al, 2020; MITTAL et al, 2020; NASRI-NASRABADI, 2014).

A casca de soja é um resíduo agroindustrial abundante, de extensa geração no Brasil e no mundo (WORLD..., 2020). Em 2021, o Brasil deve processar 46,3 milhões de toneladas de grãos de soja para produção do óleo (ABIOVE, 2021). A cada tonelada de soja processada, são gerados 50 kg de casca (5%), o que resultará em 2,3 milhões de toneladas deste subproduto no Brasil neste ano. Trata-se de um subproduto da indústria de óleo de soja, sendo a casca retirada do grão antes da etapa de prensagem para extração do óleo (BASTOS et al, 2015). Um destino bastante visado para a casca de soja é alimentação animal, que é favorecida pela presença de fibras altamente digeríveis pelos animais e baixo teor de lignina na casca. Para tal finalidade, a casca é triturada, tostada a úmido e prensada na forma de pellets para comercialização (GRANULATED..., 2020). Outro uso é a adição da casca ao farelo de soja, que também é um subproduto da produção de óleo e bastante valorizado. A adição de casca promove redução do teor de proteína no farelo, uniformizando o seu valor para os níveis de garantia praticados no mercado. A investigação de outras destinações para a casca de soja é de grande importância, visto que não há consumo de todo o volume gerado deste subproduto, e ainda há a crescente produção de óleo de soja no mundo.

A composição da casca de soja *in natura* consiste em 35% de celulose, 17% de hemicelulose, 2% de lignina, 1% de amido (YOO et al, 2011), e o restante é composto por proteínas (14%), lipídeos (3%), pectinas, açúcares e cinzas (CORREDOR et al, 2008). Aproximadamente um terço da casca é composto de celulose, o principal componente de interesse. A celulose possui muitos grupos

hidroxila ao longo de sua cadeia, o que proporciona grande capacidade de interação com o amido 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).

O PVA é um polímero sintético semicristalino preparado a partir da polimerização do acetato de vinila, seguida pela reação de hidrólise onde ocorre substituição parcial do grupo acetato, contido no monômero, por um grupo hidroxila, dando origem ao polímero com diferentes graus de hidrólise. É um polímero de cadeia linear, altamente hidrofílico, com capacidade de formar filmes flexíveis, e a ocorrência de grupos hidroxila favorece interação por ligações de hidrogênio com o amido e celulose. Há muitas publicações envolvendo o uso do PVA na produção de materiais de amido, contribuindo o PVA para reduzir a hidrofobicidade e aumentar a capacidade de alongamento dos materiais (GE et al, 2021; GÓMEZ-ALDAPA et al, 2020; KAHVAND, FASIHI, 2020; ABRAL et al, 2019; WANG et al, 2019).

O objetivo do presente trabalho foi produzir compósitos biodegradáveis produzidos por injeção termoplástica empregando-se matrizes poliméricas de amido de milho, com e sem adição de PVA, reforçadas com fibras de celulose extraída da casca de soja. O apelo desta pesquisa está em utilizar a casca de soja como fonte de fibras de celulose para a produção de materiais biodegradáveis e agregar valor a esse resíduo agroindustrial.

2. EXPERIMENTAL

2.1. MATERIAL

As cascas de soja foram gentilmente cedidas pela Indústria SL Alimentos (Mauá da Serra-PR) e Sementes Guerra (Pato Branco-PR). A fibra de celulose extraída da casca foi moída em moinho de rotor (Marconi MA-090, Brasil) e a granulometria após moagem foi inferior a 600 μm . O amido de milho Apti (Brasil) foi adquirido do mercado local, em pacotes de 5 kg. A umidade do amido, medida gravimetricamente, era de 10,6%. O glicerol era de pureza 99,5% (Dinâmica, Brasil), o PVA (SelvolTM) possuía grau de hidrólise 88%, viscosidade 24,5 cP (média viscosidade), grau de polimerização 1000 – 1500 e massa molecular média de 85000 - 124000. Os demais reagentes eram de pureza analítica.

2.2. MÉTODOS

2.2.1. Caracterização da Casca de Soja

A umidade da casca de soja foi determinada gravimetricamente (Tabela 1). Para o teor de cinzas, 2,0 g de casca moída (<600 μm) e livre de umidade foram colocados em cadinho de porcelana previamente secos e deixados na mufla por 3 h a 600°C. O produto resultante da queima foi contabilizado como teor de cinzas. Os teores de lipídeos e extrativos foram determinados pelo método de Soxhlet. Em ambos os casos, cartuchos de papel contendo 2 a 3 g de casca de soja triturada em liquidificador doméstico foram inseridos no extrator (Marconi MA 491, Brasil), e cada *reboiler*, previamente seco e pesado, foi preenchido com 180 mL de solvente. Os cartuchos foram fechados com algodão, e os conjuntos foram aquecidos e mantidos sob fervura e refluxo por 2,5 h, com liberação do solvente condensado sobre os cartuchos a cada 10 min. Subsequentemente, o solvente foi recuperado, e os *reboilers* foram levados para estufa (80°C, ~ 2 h) para evaporação do restante do solvente, e por fim foram pesados. Diclorometano foi usado como solvente para extrativos e o hexano para lipídeos. Na determinação da lignina usou-se o método de Klason, descrito na norma TAPPI T 222 om-02 (2002) com adaptações. Cerca de 1,0 g de casca moída em liquidificador doméstico, livre de umidade e extrativos, foi

colocado em um almofariz e adicionados 17 mL de H₂SO₄ 72% (m/m). A mistura foi agitada com pistilo a cada 15 minutos durante uma hora, de modo a não restar partículas visíveis. O material foi deixado em repouso para digestão por 15 h. Decorrido o tempo, foram adicionados 306 mL de água destilada no almofariz para diluir o ácido a 4%, e a mistura foi transferida quantitativamente para um balão de fundo redondo de 500 mL, e o balão levado para manta aquecedora conectada a um condensador. O material foi mantido sob fervura e refluxo por 4 h. Após esfriar, o material foi filtrado sob vácuo em papel de filtro quantitativo previamente seco e pesado. A lignina retida no papel filtro foi lavada sob filtração até atingir pH neutro. O papel filtro foi seco em estufa (70 °C, ~24 h) e então foi pesado. O material retido no filtro foi contabilizado como lignina insolúvel. Para determinação do teor de holocelulose, foi usada a casca de soja sem moagem, e segundo procedimento descrito no item 2.2.3.

Tabela 1- Composição da casca de soja

Componente	% na casca de soja (b.s.)	Literatura (b.s.)
Umidade	7,0 ± 0,6	
Cinzas	4,4 ± 0,0	4,2% / Barros et al (2020); 4,2% / Ferrer et al (2016)
Extrativos ^a	5,3 ± 0,0	
Lipídeos ^b	2,8 ± 0,1	3,2% / Ferrer et al (2016); 3,2% / Corredoret al (2008)
Lignina insolúvel	3,0 ± 0,1	2,0% / Ferrer et al (2016); 3,1% / Bastos et al (2015)
Holocelulose	57,9 ± 4,7	62% / Ferrer et al (2016); 48% / Flauzino-Neto et al (2013); 53% / Yooet al (2011)

Fonte: própria autora

^a Solvente diclorometano. ^b Solvente hexano. Experimentos em duplicata para extrativos, lipídeos e lignina, e em triplicata para umidade, cinzas e holocelulose. Média ± desvio padrão.

2.2.2. Extração das Fibras de Celulose

1^a Etapa - Para extração da porção celulósica das cascas de soja foi aplicado o tratamento a seguir, descrito por Flauzino Neto e colaboradores (2013), com adaptações. As cascas *in natura* foram submetidas a tratamento térmico em

autoclave, em solução de NaOH 2% (m/m), seguindo-se com a lavagem com água destilada até completa remoção do álcali (pH neutro), e secas em estufa com circulação de ar a 80°C até secagem das fibras (~ 48 h). A proporção usada foi de 1:7 (m/m) de casca:solução de NaOH. Foram testados quatro tempos de cozimento - 15, 30, 45 e 60 min – a 121°C, 2,05 bar (Psat). Os tratamentos foram realizados em duplicata. O critério usado para definição do tempo de tratamento mais adequado foi o teor de alfa-celulose.

2ª Etapa - As fibras secas foram branqueadas, sob agitação e aquecimento (80 – 100°C), em um meio constituído de partes iguais (v/v) de solução tampão de acetato (27 g de NaOH e 75 mL de ácido acético glacial, diluídos em 1 L de água destilada) e solução de clorito de sódio (1,7% m/m de NaClO₂ em água), na proporção de 1:7 (m/m) de fibra:solução. Em seguida, foram lavadas em água destilada até pH neutro e secas em estufa com circulação de ar a 80°C até secagem completa (~ 48 h). O produto seco foi guardado em sacos plásticos fechados para posterior moagem. Foram testados os tempos de branqueamento de 30, 60 e 90 min. O critério para definição do tempo de branqueamento mais adequado foi o parâmetro L* do sistema CIELab (L*, a*, b*).

2.2.3. Determinação dos Teores de Holocelulose e Alfa-Celulose

Holocelulose: usou-se o método do clorito ácido descrito por Browning (1967), onde cerca de 3,0 g de material livre de umidade (foi usada celulose após cozimento em autoclave, sem branqueamento) foram colocados em um erlenmeyer de 250 mL, junto com 120 mL de água destilada, 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético glacial. O frasco tapado com filme de parafina plástica foi colocado em banho-maria a 70 °C para aquecimento com eventual agitação. Após 1 h, foram acrescentados 2,5 g de clorito de sódio e mais 1 mL de ácido acético glacial. Após mais 1 h, repetiu-se a adição destes reagentes, e a mistura permaneceu por mais 3 h a 70 °C, totalizando 5 h de aquecimento em banho-maria. Na sequência, os frascos foram transferidos para um banho de gelo, onde ficaram por 30 min. O conteúdo de cada frasco foi transferido para um funil de vidro sinterizado ASTM 2 (40 a 100 µ de abertura de poro) previamente tarado para filtração a vácuo, sendo o

material abundantemente lavado com água destilada até pH próximo ao neutro, e colocado para secar em estufa a 70 °C. Após seco, o conjunto foi pesado.

Alfa-celulose: 1,0 g de holocelulose seca, da etapa anterior, foi misturado a 15 mL de NaOH 17,5% em gral de porcelana, deixado em repouso por 2 min, e então triturado com pistilo por 8 min. Adicionou-se 40 mL de água destilada e todo o conteúdo foi transferido para um funil de vidro sinterizado ASTM 2 (40 a 100 μ de abertura de poro) previamente tarado para filtração a vácuo. As fibras resultantes de alfa-celulose foram lavadas em abundância com água destilada até adquirir pH próximo ao neutro, e o conjunto filtro + fibras foi seco em estufa a 70 °C e pesado posteriormente.

2.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Imagens da casca de soja e fibra de celulose, ambas moídas (< 600 μ m), foram geradas por meio de um equipamento de microscopia eletrônica de varredura (Philips-FEI, Quanta 200, EUA). As amostras foram fixadas sobre *stubs* contendo fita de carbono dupla face, e levadas ao metalizador (Bal-Tec, SCD 050, Alemanha), onde receberam uma camada de ouro de aproximadamente 20 nm de espessura. As imagens foram geradas com aumento em diferentes magnitudes (400x, 1500x, 3000x, 12000x).

2.2.5. Extrusão e Injeção dos Materiais

Foram produzidas 10 formulações e 2 controles (Tabela 2) usando amido, glicerol, PVA e a fibra de celulose moída. Todas as formulações foram feitas com amido sem secagem (10,6% de umidade), exceto o amido termoplástico puro (controle), que foi produzido com amido seco (80 °C, 15 h). Para as formulações contendo PVA, foi necessário manter a mistura de glicerol e PVA em estufa a 85 °C por 2 h, e então incorporar manualmente aos demais componentes, ficando as misturas em repouso e fechadas em sacos plásticos até o dia seguinte.

Ensaio prévios foram realizados para determinar a concentração de PVA nas formulações. Foram testadas as concentrações de 3, 4, 5, 6 e 15% de PVA. As formulações abaixo de 6% resultaram em materiais com aparência após a injeção

praticamente inalterada por causa da adição de PVA. A formulação com 6% de PVA deu origem a corpos de prova com excelente acabamento, e foi selecionada para as demais formulações. A concentração de 15% tornou o material consideravelmente menos fluido, resultando na quebra da injetora.

As formulações foram extrudadas para produção de perfis cilíndricos (“espaguete”) em extrusora monorroscas (BGM, EL-25, Brasil), com diâmetro de rosca (D) de 25 mm e comprimento de rosca de 28D, quatro zonas de aquecimento e velocidade de rosca de 35 RPM. As temperaturas usadas na extrusão de todas as formulações foram, da alimentação para a saída, de 90/130/130/120 °C. Os perfis cilíndricos foram peletizados e embalados em sacos plásticos fechados até o momento da injeção.

Tabela 2 – Composição das formulações de materiais produzidos por extrusão e injeção termoplástica

Formulação	Amido (%)	Glicerol (%)	Fibra de Celulose (%)	PVA (%)
Controle	75	25	0	0
Cel4	71	25	4	0
Cel8	67	25	8	0
Cel11	64	25	11	0
Cel15	60	25	15	0
Cel19	56	25	19	0
COPVA	69	25	0	6
Cel4PVA	65	25	4	6
Cel8PVA	61	25	8	6
Cel11PVA	58	25	11	6
Cel15PVA	54	25	15	6
Cel19PVA	50	25	19	6

Fonte: própria autora
Porcentagens em base seca.

Os *pellets* foram injetados em uma injetora piloto (AX Plásticos, AX-16 III, Brasil), para produção de corpos de prova em formato de haltere (ASTM D638-10, 2010). As temperaturas usadas na injeção dos materiais que não continham PVA foram, da alimentação para a saída, de 120/140/150/30 °C, sendo 30 °C a temperatura do

molde. As formulações que continham PVA (6%) foram injetadas a 120/145/160/30 °C. Todas as formulações apresentaram densidade média de $1300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

2.2.6. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

A espectroscopia de FTIR - ATR foi usada para examinar diferenças na composição entre a fibra de celulose e a casca de soja, e interação entre componentes nos materiais injetados, usando um equipamento Perkin Elmer Frontier (EUA) no modo de reflexão total atenuada (ATR). A fibra de celulose e a casca de soja foram analisadas na forma moída. Todas as amostras foram acondicionadas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro por 48 h para eliminação da umidade. A leitura da transmitância foi realizada na faixa $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$, com acúmulo de 4 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . Os dados de transmitância foram normalizados, e gráficos de transmitância (%) *versus* número de onda (cm^{-1}) foram gerados no *software Origin Pro 8.5*.

2.2.7. Ensaio Mecânicos

A resistência à tração (MPa), alongamento na ruptura (%) e módulo de elasticidade (MPa) foram medidos de acordo com a norma ASTM D638-10 (2010). Os ensaios foram conduzidos em equipamento de tração (Emic, DL2000, Brasil). Os corpos de prova possuíam o formato de haltere tipo IV descrito na norma, previsto para testes com materiais plásticos não rígidos, com espessura máxima de quatro milímetros. Os corpos de prova foram condicionados por 7 a 10 dias em dessecador sob umidade relativa de $53 \pm 2 \%$ a 25 °C , mantida com auxílio de solução saturada de nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$).

2.2.8. Estabilidade Dimensional dos Materiais

Foram medidas as dimensões dos cinco últimos corpos de prova dentre os 10 moldados para os ensaios mecânicos, para cada formulação, imediatamente

após a moldagem por injeção. Foram medidos, com auxílio de paquímetro analógico de metal, o comprimento, a largura (cintura) e espessura, estas duas dimensões foram medidas no meio do corpo de prova. As medições foram refeitas 24 h depois e após uma semana.

2.2.9. Análise Estatística

A análise estatística foi realizada com o auxílio do software *Microsoft Excel*®. A igualdade entre médias foi testada por análise de variância (ANOVA), e diferença mínima significativa pelo Teste de Tukey, ambos com nível de significância de 5%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. EXTRAÇÃO DAS FIBRAS DE CELULOSE

As fibras de celulose foram extraídas da casca de soja *in natura* por meio de um método envolvendo duas etapas. A primeira consistiu no tratamento térmico da casca em autoclave em diferentes tempos, com o intuito de testar qual tempo de cozimento forneceria maior extração dos componentes não desejados (proteínas, lipídeos, ligninas, pectinas, extrativos). A solução de NaOH 2% contendo as cascas e tornou, após cozimento, em uma solução de cor marrom que lembra, ao tato, água com sabão. De fato, esperava-se que houvesse na solução sais orgânicos (sabões) formados pela reação, sob aquecimento, entre os lipídeos contidos na casca e o NaOH.

O produto que se obtém do tratamento térmico da casca de soja são fibras de celulose impregnadas de ligninas e hemiceluloses que não foram inteiramente removidas durante o cozimento. A porção de celulose associada à hemicelulose é chamada de holocelulose. O rendimento na etapa de tratamento térmico da casca de soja foi de 16,2%, ou seja, para cada 1000 g de casca tratada foram produzidos 162 g de material lignocelulósico (fibras de celulose impregnadas de ligninas e hemiceluloses). A fibra de celulose foi o produto de interesse do tratamento testado, cujo teor foi mensurado neste trabalho na forma de alfa-celulose.

As concentrações de alfa-celulose na casca tratada em autoclave (Tabela 3), não diferiram estatisticamente em função do tempo de tratamento térmico. Também não diferiram estatisticamente os teores de holocelulose, visto que há relação no teor de ambos. Assim sendo, o tempo adotado para o tratamento térmico da casca em autoclave foi de 15 min, o menor tempo testado.

Tabela 3 - Concentração de alfa-celulose e holocelulose nas fibras de celulose sem branqueamento

Componente (g/100 g de fibras de celulose sem branqueamento)	Tempo de tratamento térmico (min)			
	15	30	45	60
Alfa-celulose	60,8 ± 1,8	60,3 ± 1,6	64,8 ± 3,7	67,8 ± 2,1
Holocelulose	91,6 ± 0,7	91,6 ± 0,7	92,8 ± 0,8	93,2 ± 1,0

Fonte: própria autora

Ensaio realizado em duplicata. Não houve diferença significativa entre os tratamentos (para ambas as respostas). Média ± desvio padrão.

A etapa seguinte consistiu no branqueamento das fibras. Foram testados três diferentes tempos de branqueamento (Tabela 4). O critério para definição do tempo mais adequado para o branqueamento da fibra de celulose foi o tratamento que apresentou maior valor de luminosidade L^* (maior clareamento das fibras).

Conforme mostrado na Tabela 4, os tratamentos de 60 e 90 min proporcionaram branqueamento maior do que o restante, apresentando valores mais altos de L^* , 84,4 e 85,2, respectivamente. Deste modo, o tempo de 60 min, sendo o menor tempo para o maior branqueamento, foi definido como a melhor opção.

Tabela 4 – Parâmetros de cor CIELab das fibras de celulose após branqueamento

Parâmetro de cor	Tempo de branqueamento (min)			
	0	30	60	90
L^*	61,3 ± 2,9 ^c	81,5 ± 1,5 ^b	84,4 ± 1,6 ^a	85,2 ± 1,1 ^a
a^*	0,1 ± 0,3 ^A	-3,3 ± 0,2 ^B	-3,6 ± 0,2 ^C	-3,8 ± 0,3 ^D
b^*	24,9 ± 1,0 ^a	24,1 ± 1,2 ^a	19,4 ± 1,4 ^b	20,0 ± 1,1 ^b

Fonte: própria autora

Análise realizada em nonuplicata. Letras diferentes na mesma linha indicam médias diferentes entre si. Teste de Tukey (5%). Média ± desvio padrão.

A fibra de celulose branqueada em tempos diferentes praticamente não apresentou variação no aspecto visual, sendo difícil diferenciar por simples inspeção visual as amostras branqueadas. A cor bege mais pronunciada na amostra controle

(Figura 1) é representada por valores maiores nas coordenadas a^* e b^* , este último parâmetro indicando tonalidade mais marcante para o amarelo (+b).

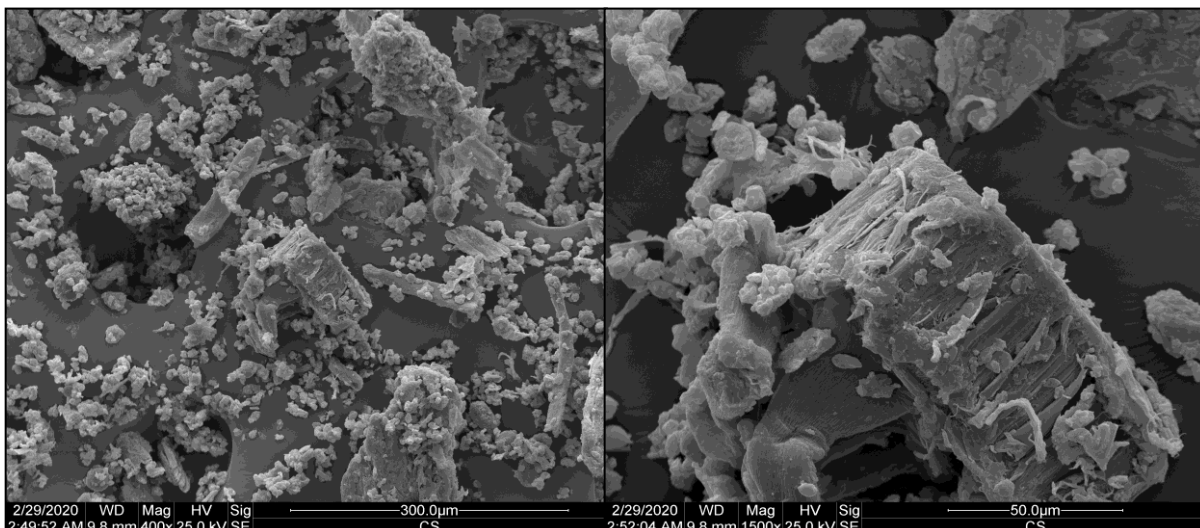


Fonte: própria autora.

Figura 1 - Da esquerda para a direita: casquinha de soja, celulose sem branqueamento, celulose branqueada.

3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Micrografias foram geradas com o intuito de evidenciar as diferenças microscópicas entre a casca de soja e a fibra de celulose extraída da casca. Na Figura 2 é mostrado o aspecto da casca de soja com aumento de 400x, à esquerda, onde se observa a presença de partículas pequenas. À direita, evidencia-se a presença de estruturas celulares, com as fibras celulósicas combinadas à matriz de hemicelulose e lignina.

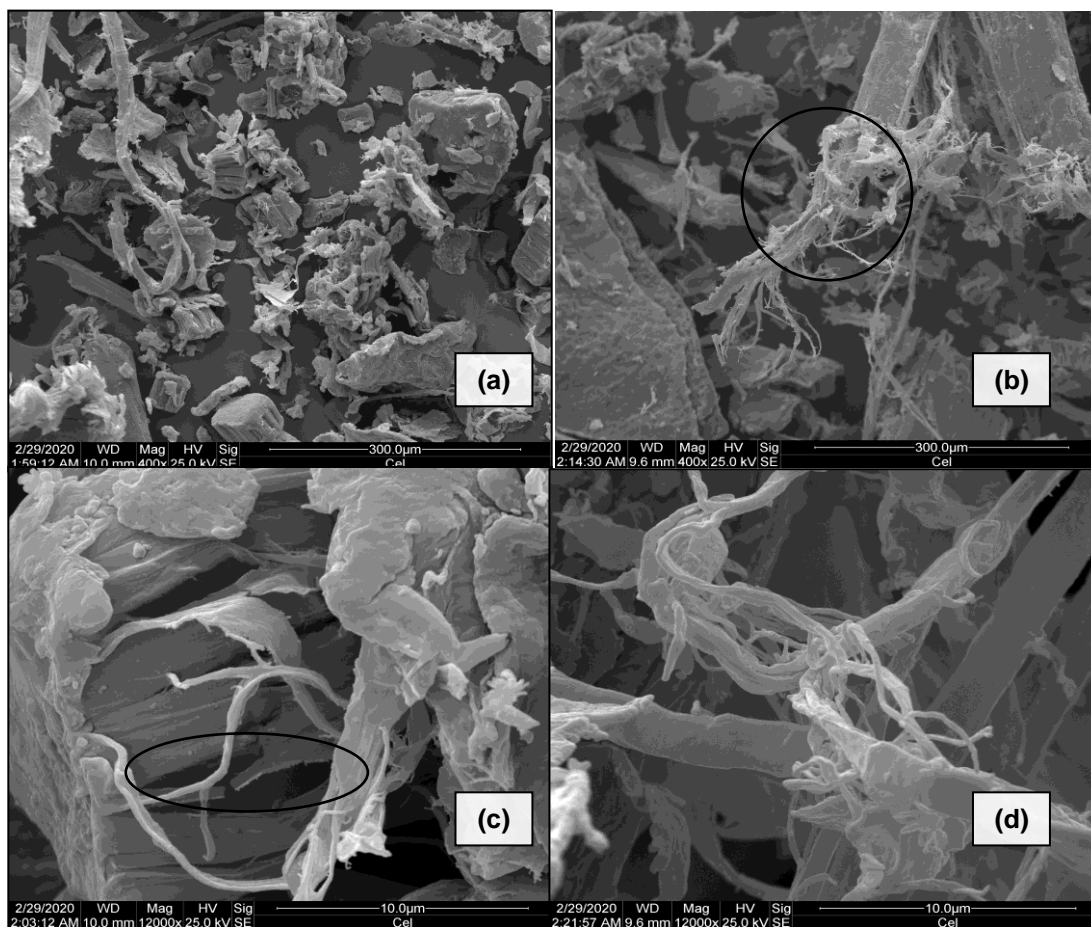


Fonte: própria autora.

Figura 2 - Micrografias da casca de soja moída por microscopia eletrônica de varredura. À esquerda, aumento de 400x, à direita, de 1500x.

Após o tratamento, Figura 3 (a), o material resultante mostrou ausência das partículas pequenas que haviam sido observadas na casca moída, Figura 2. Algumas estruturas celulares foram parcialmente preservadas, permanecendo inteiras as paredes celulares, mas sem o conteúdo em seu interior (c). Quando a casca é tratada com NaOH, a lignina e hemicelulose são parcialmente hidrolizadas, e as células paliçadas se desprendem das outras camadas, e as fibras permanecem em feixes (b).

Em (b), observa-se a existência de fibrilas de celulose separando-se do feixe principal, o que evidencia remoção de parte da hemicelulose e lignina da estrutura original, que são os agentes que atuam como cimento para os feixes de fibras (ALEMDAR, SAIN, 2008). As imagens denotam ter havido remoção de parte do conteúdo que cerca as fibras de celulose, não as expondo por inteiro. Em (d) observa-se um emaranhado de fibras, com feixes de diferentes diâmetros.



Fonte: própria autora.

Figura 3 - Micrografias de MEV de fibra de celulose moída extraída da casca de soja. À esquerda, (a) e (c), aumento de 400x, à direita, (b) e (d), de 12000x.

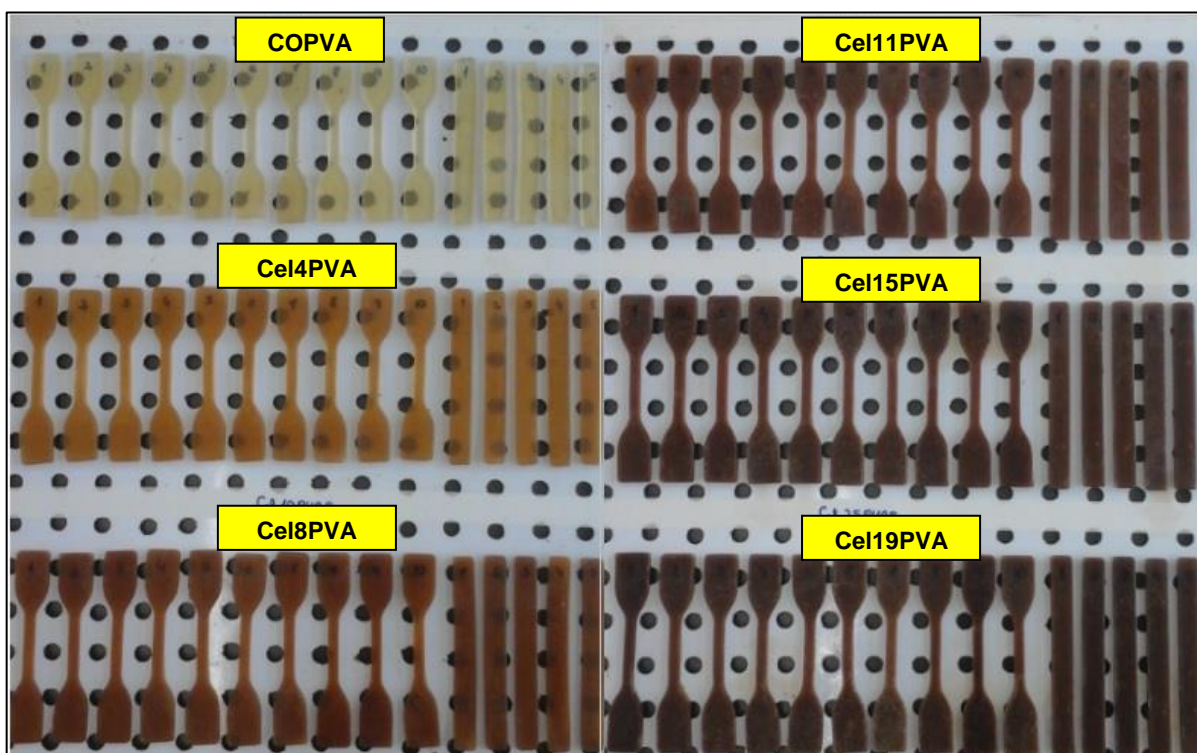
3.3. EXTRUSÃO E INJEÇÃO DOS MATERIAIS

A base para todas as formulações foi o amido termoplástico. Uma porcentagem variável do amido foi substituída pela fibra de celulose moída (< 600 µm), mantendo-se constante a porcentagem de glicerol nas formulações (25%). Inicialmente, foram produzidas cinco formulações de amido termoplástico contendo fibra de celulose entre 4% e 19%, e ainda o controle (amido termoplástico).

A processabilidade das formulações de amido termoplástico e fibras de celulose foi testada quanto à presença de umidade no amido. Quando produzidas com amido seco, a processabilidade na produção dos perfis cilíndricos foi adequada, mas no processo de injeção termoplástica os corpos de prova não ficaram

totalmente preenchidos. Porém, mediante a substituição do amido seco por amido úmido, foram produzidos perfis cilíndricos menos quebradiços do que os anteriores, de melhor peletização, e a injeção dos corpos de prova foi adequada para todas as formulações. Neste caso a água agiu como plastificante, melhorando a processabilidade do material.

A adição de fibras acima de 10% dificultou a injeção do material por deixá-lo menos fluido. Posteriormente foi adicionado PVA às formulações, o que não alterou a processabilidade dos materiais tanto na peletização quanto na injeção, mas foi necessário elevar em 10°C a temperatura de injeção após adição de PVA para elevar a fluidez do material.



Fonte: própria autora.

Figura 4 - Corpos de prova injetados das formulações contendo entre 4 e 19% de fibra de celulose. Todas contêm 6% de PVA. Controle COPVA: amido termoplástico + 6% de PVA.

Na Figura 4 é mostrado o aspecto dos corpos de prova (halteres) contendo fibra de celulose e 6% de PVA. Observam-se diferenças na cor das gravatas

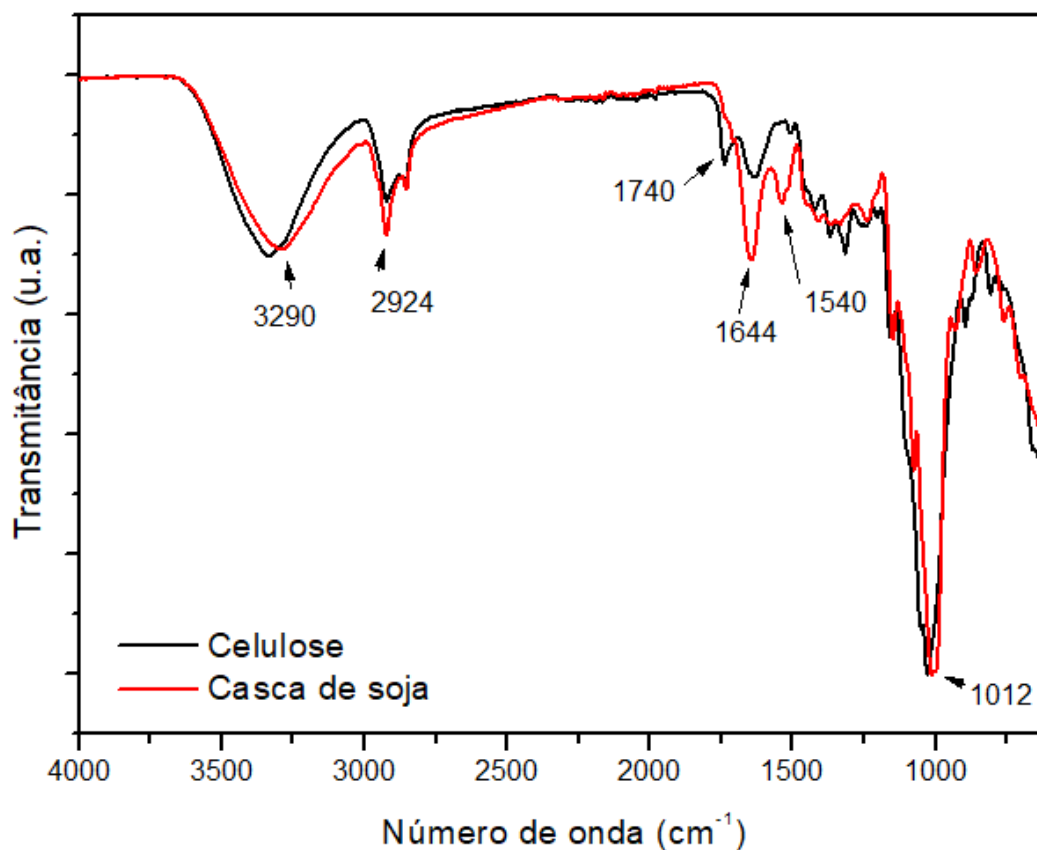
contendo fibra de celulose, indo da cor laranja (4%) para o marrom escuro (19%) à medida que aumentou o teor de fibra. Uma característica positiva observada nos materiais injetados contendo PVA foi o acabamento das gravatas. A presença de PVA deixou os materiais com contornos mais definidos e superfície mais lisa, e menos propensos à deformação durante a desmoldagem em relação àqueles sem PVA.

3.4. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR-ATR)

A análise dos espectros de infravermelho da casca de soja e fibra de celulose (Figura 5) intentou confirmar o quanto se conseguiu separar a fibra de celulose dos demais componentes contidos na casca. O espectro da casca de soja apresenta uma banda em 3290 cm^{-1} , referente às vibrações de estiramento dos grupos -OH associados inter- e intramolecularmente por ligações de hidrogênio nas moléculas de celulose, pectina, hemicelulose, lignina e água adsorvida (BLANES et al, 2016).

A banda em 2924 cm^{-1} representa o estiramento das ligações -CH (carbonos alifáticos), encontradas nos compostos alifáticos presentes na casca (BLANES et al, 2016). Todos os componentes, proteínas, ligninas, celulose, hemiceluloses, lipídeos, pectinas, possuem cadeias alifáticas ou porções de cadeia alifática onde há presença de ligações -CH , em quantidade variada para cada componente. A banda sutil em 1740 cm^{-1} no espectro da casca de soja corresponde às vibrações dos grupos carboxílicos presentes nas hemiceluloses (SANTOS et al, 2021), e a banda em 1644 cm^{-1} corresponde à vibração estrutural dos anéis aromáticos da lignina (MARTELLI-TOSI et al, 2018). A redução na intensidade da banda em 1644 cm^{-1} no espectro da fibra de celulose evidencia remoção de parte da lignina. Com a redução desta banda, ficou mais evidente o pico em 1740 cm^{-1} , e que estava mascarado no espectro da casca de soja. A banda em 1540 cm^{-1} refere-se aos estiramentos das ligações C=C dos anéis aromáticos da lignina (CHEN et al, 2011).

A banda localizada em 1012 cm^{-1} refere-se às vibrações das ligações glicosídicas C–O–C dos anéis piranosídicos da celulose (XU et al, 2020). Não houve alteração na intensidade das bandas em ambos os espectros.

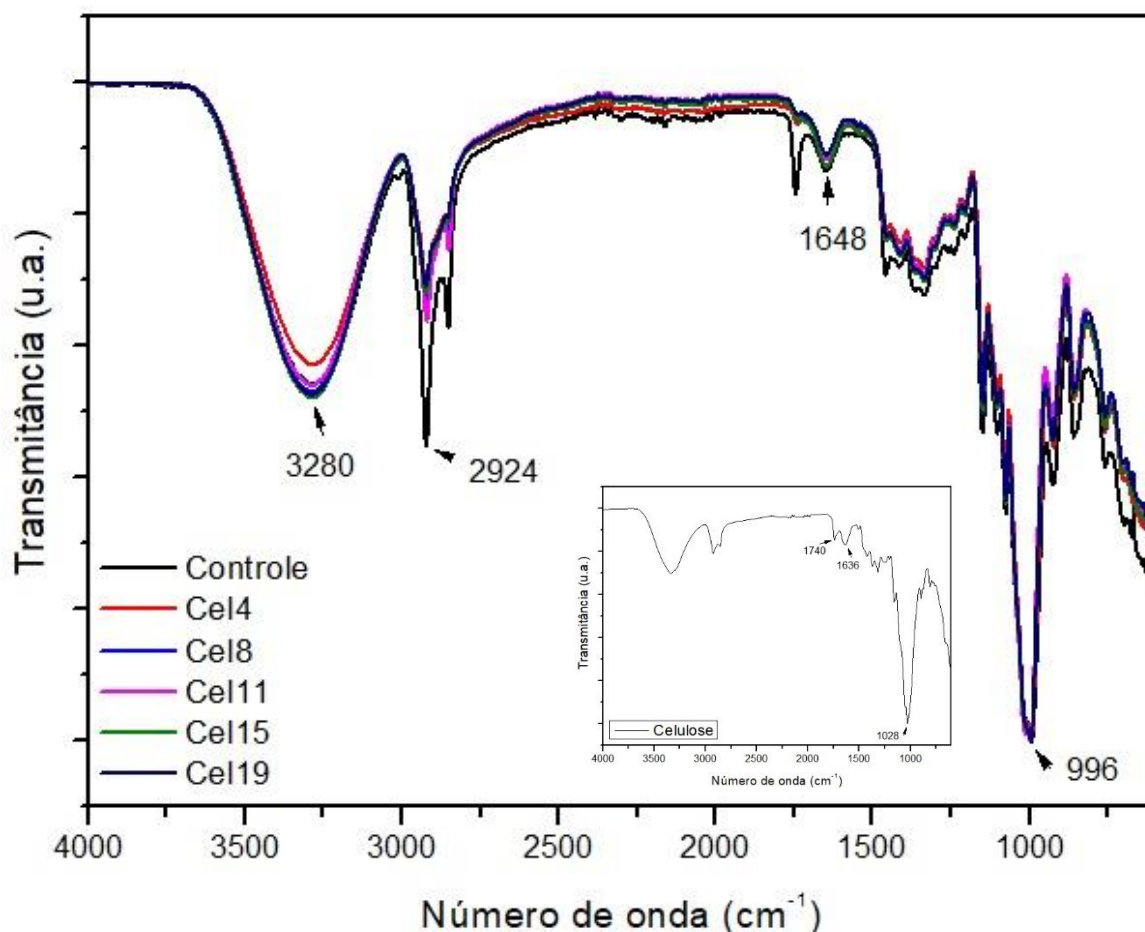


Fonte: própria autora

Figura 5 - Espectros de infravermelho (FTIR – ATR) para casca de soja e fibra de celulose extraída da casca, ambas moídas. Dados normalizados.

Na Figura 6 estão mostrados os espectros referentes às formulações de ATP contendo fibra de celulose moída. A banda em 3280 cm^{-1} refere-se às ligações de hidrogênio estabelecidas entre celulose, amido e glicerol. Todas as bandas apresentaram intensidade semelhante. A banda em 2924 cm^{-1} representa o estiramento das ligações –CH de carbonos alifáticos presentes nos componentes das formulações.

A banda observada em aproximadamente 1648 cm^{-1} refere-se à vibração angular -OH das moléculas de água adsorvida nas amostras (LOMELÍ-RAMÍREZ et al, 2014). A intensidade do sinal desta banda está associada com a banda em 3280 cm^{-1} , por causa da presença de água.

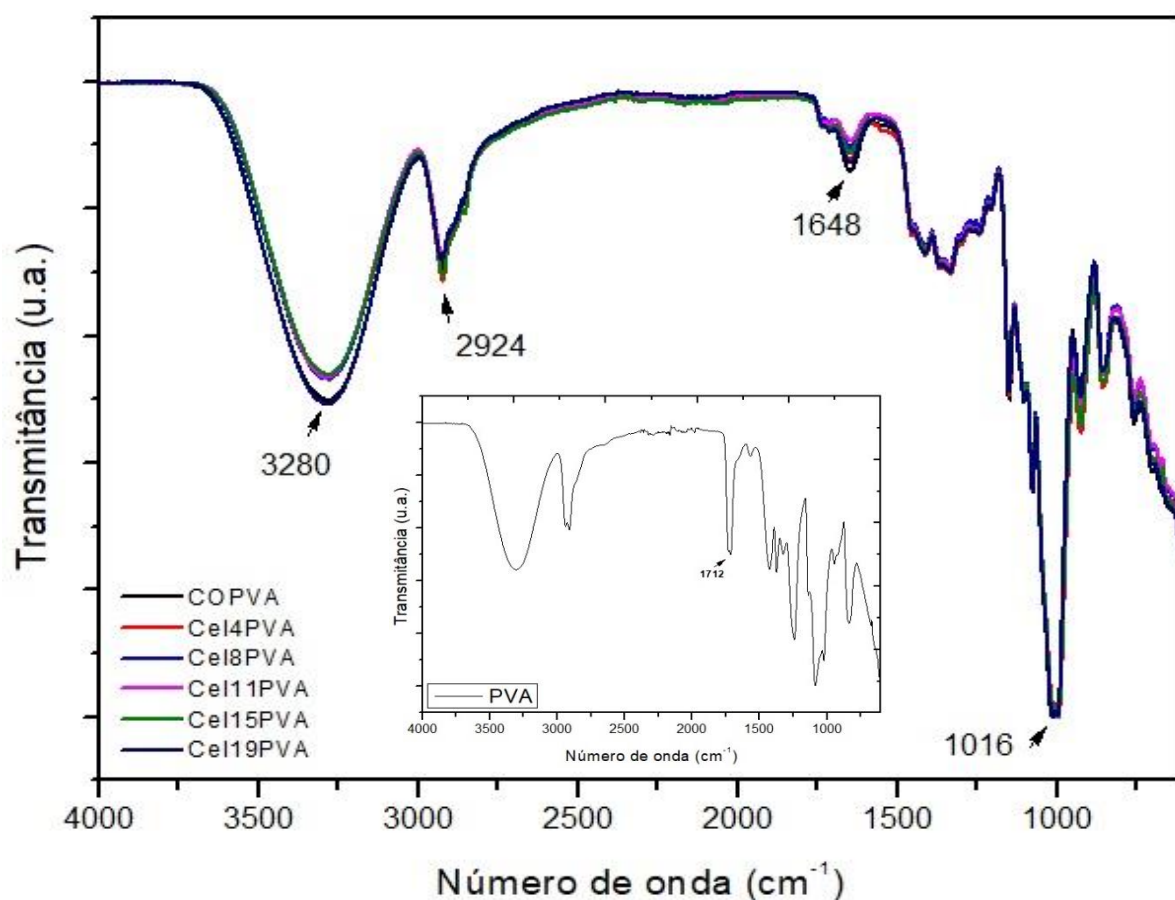


Fonte: própria autora

Figura 6 - Espectros de infravermelho para as formulações de amido termoplástico contendo fibra de celulose. Controle: amido termoplástico. Dados normalizados.

A banda intensa em 996 cm^{-1} representa as vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações glicosídicas C-O-C (XU et al, 2020), presentes em igual intensidade na fibra de celulose e no amido, por serem ambos constituídos de anéis piranosídicos unidos por estas mesmas ligações, o que justifica a mesma intensidade do pico para todas as amostras.

Na Figura 7, devido às similaridades químicas entre os componentes, os compósitos apresentaram espectros muito semelhantes, denotando o que já se esperava a respeito da interação entre os componentes, assim como nos gráficos da Figura 6, onde se constata a interação entre os componentes por ligações de hidrogênio, e também a presença dos grupos funcionais típicos dos componentes das formulações, não apresentando anormalidades.



Fonte: própria autora

Figura 7 - Espectros de infravermelho para as formulações de amido termoplástico contendo fibra de celulose e 6% de PVA. Controle COPVA: amido termoplástico + 6% de PVA. Dados normalizados.

3.5. ENSAIOS MECÂNICOS

Influência da fibra de celulose no ATP

Os corpos de prova de ATP apresentaram resistência à tração igual a 3 MPa, Figura 8 (a). A adição de 4% e 8% de fibra de celulose ao ATP promoveu redução nas respostas em relação ao controle, e a adição de 4% (Cel4) promoveu queda de 23% na resistência à tração, o valor mais baixo dentre todos, portanto a formulação mais frágil em (a). Com 11% de fibra de celulose (Cel11), a tensão do material ficou em 3,2 MPa, o maior valor medido, embora tenha sido estatisticamente equivalente ao controle. Para as formulações com os teores mais altos de fibra, 15% e 19%, as respostas foram inferiores à do controle, mas estatisticamente semelhantes. Deste modo, o teor de 11% de fibra de celulose foi o único que não afetou negativamente a capacidade de tração suportada pelo material.

Wang e colaboradores (2015) testaram diferentes tipos de fibras vegetais em compósitos de ATP moldados por compressão, utilizando 40% de fibra em relação ao amido. Os valores de resistência à tração medidos foram: 3,65 MPa (sisal), 2,69 MPa (polpa), 1,85 MPa (palha) e 0,94 MPa (madeira).

Entende-se que, com a adição de teores baixos de fibra ao amido termoplástico, estas fibras não estarão em quantidade suficiente para suportar a carga que lhes é transferida e acabam por se romperem, fragilizando o material. Porém, ao aumentar o teor, a quantidade de fibras torna-se significativa para que elas suportem em conjunto a tensão que é distribuída ao longo da estrutura do material. Ao aumentar ainda mais o teor, a quantidade de fibras torna-se grande a ponto de elas se encontrarem em meio à matriz, formando interações fibra-fibra, que são pontos de fragilidade do material por não haver transferência de carga diretamente entre fibras, por isso a resistência do material diminui.

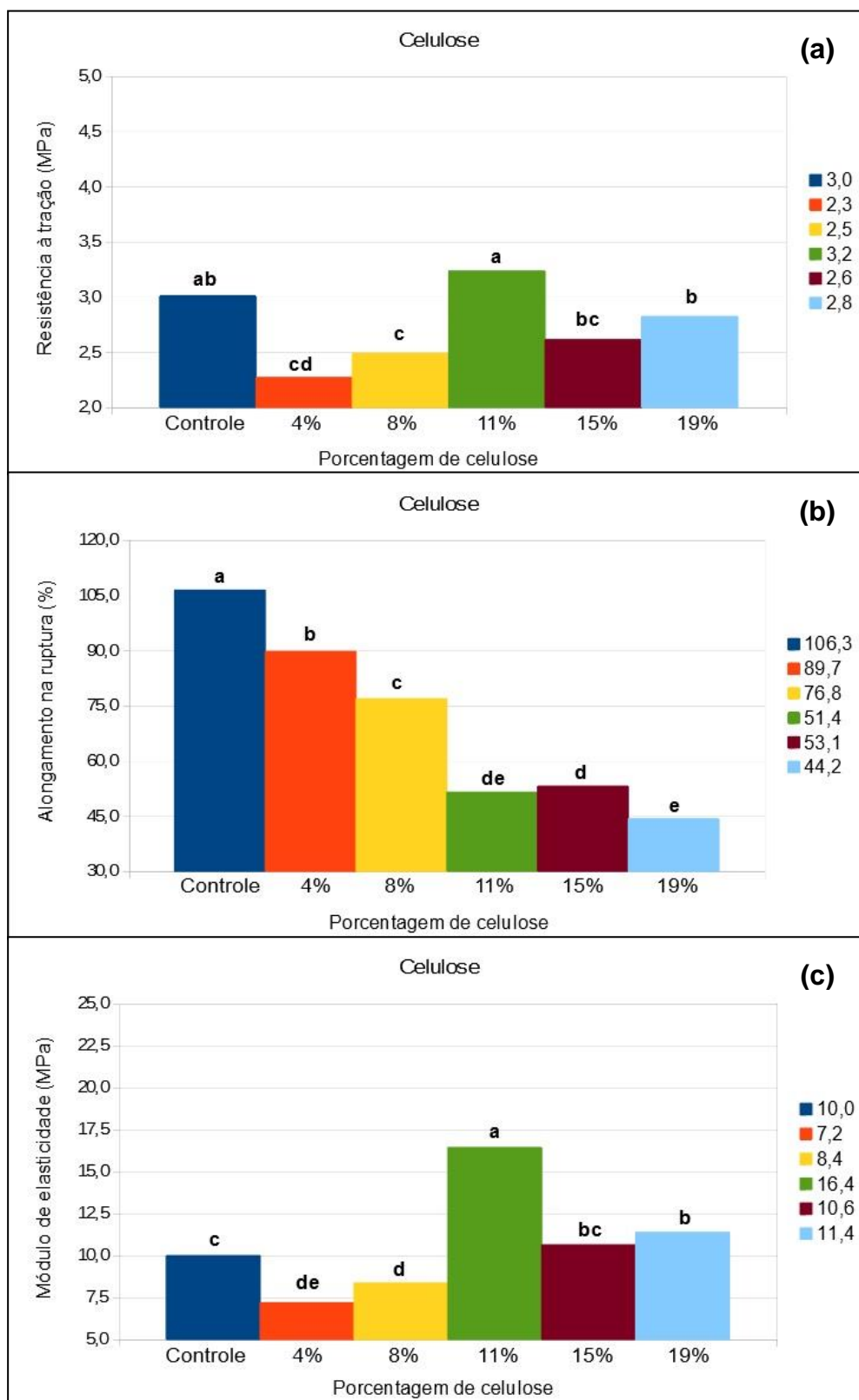
Possivelmente, ocorre também que o molhamento das fibras de celulose pela matriz de amido não tenha sido efetivo a ponto de ocorrer transferência de carga da matriz para a fibra superior àquela apresentada pela matriz pura, sem fibras. Isto justifica o fato de nenhuma das formulações ter superado a formulação controle na resistência à tração. Boonsuk e colaboradores (2021) atribuem a transferência de carga efetiva da matriz para as fibras às interações interfaciais fortes decorrentes do molhamento das fibras pela matriz.

Dou e colaboradores (2021) produziram placas de compósitos de acetato butirato de celulose reforçadas com fibras extraídas da casca do eucalipto. A inserção de fibras promoveu aumento máximo nas propriedades mecânicas dos materiais para 20% de fibras (resistência à tração aumentou de 15,13 para 19,03 MPa; módulo de elasticidade aumentou de 0,87 para 1,79 GPa), tornando os materiais mais resistentes e rígidos. Os autores relataram que teores maiores de fibras (> 30%) diminuíram a resistência à tração dos materiais, pois acima deste teor a distribuição local de fibras não é mais uniforme devido à falta de interação entre matriz e fibras, ocorrendo impregnação insuficiente da matriz nas fibras.

A inserção de fibra de celulose ao ATP provocou queda gradual nos valores de alongamento na ruptura. Compreende-se que o aumento nas interações amido-fibra dificultou o deslizamento das moléculas de amido em meio ao plastificante, por isso a capacidade de alongamento diminuiu em função do teor de fibras. A formulação de 19% (Cel19) apresentou um alongamento de 44%, um valor 2,4 vezes menor do que o apresentado pelo controle. A formulação Cel11 apresentou um dos valores mais baixos para o alongamento na ruptura. Não coincidentemente, esta mesma formulação apresentou a maior resistência à tração, em (a), e, como mostrado adiante, o maior valor para o módulo de elasticidade.

Ma e colaboradores (2005) obtiveram um perfil de alongamento na ruptura muito semelhante ao mostrado no presente trabalho, na Figura 8 (b). Os autores estudaram a influência de fibras de celulose em compósitos de ATP, e verificaram uma redução acentuada no alongamento na ruptura nos materiais contendo até 10% de fibra. Acima de 10%, indo até 20%, a resposta apresentou suave queda.

A formulação Cel4 apresentou o menor valor para o módulo de elasticidade, pois apresentou a menor resistência à tração, e o seu módulo foi 28% menor que o do controle. Para a formulação Cel11, o módulo apresentou um aumento de 60% em relação ao controle, o máximo de rigidez alcançada dentre as formulações. Ao adicionar mais fibra de celulose, 15% e 19%, o módulo tornou a cair, apresentando valores próximos ao do controle. Em linhas gerais, a fibra de celulose tornou o ATP mais rígido e diminuiu grandemente sua capacidade de deformação.



Fonte: própria autora

Figura 8 - Ensaio mecânico das formulações de ATP adicionado de fibra de celulose. Em (a), resistência à tração (MPa); em (b), alongamento na ruptura (%); em (c), módulo de elasticidade (MPa). Ensaio realizado em decuplicata. Controle: ATP. Diferença entre médias por Tukey a 5% de probabilidade.

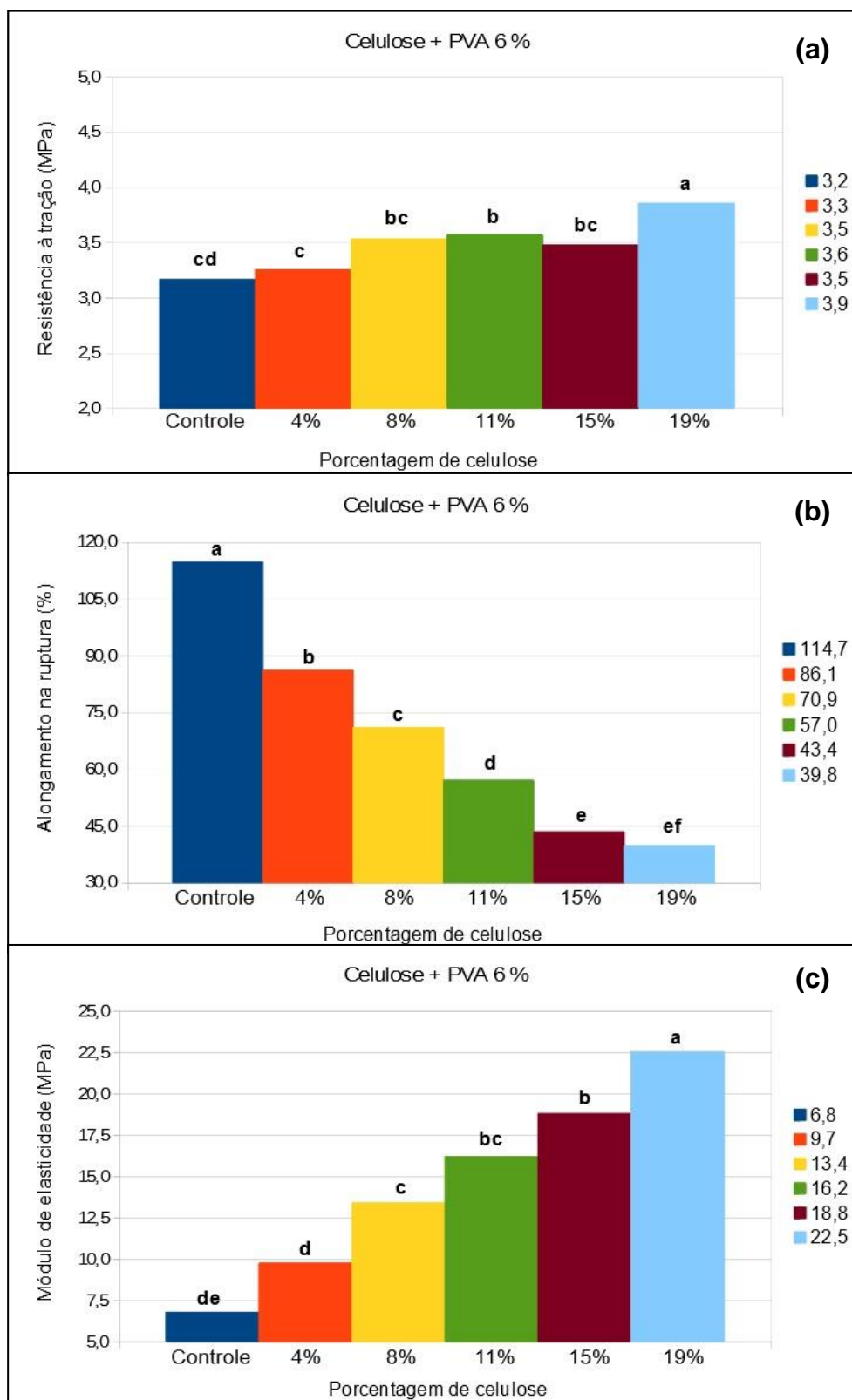
Sanchez-Olivares e colaboradores (2019) usaram fibras recuperadas de bagaço de agave na produção de materiais extrusados e injetados a base de ATp. A adição de fibras elevou o módulo de Young dos compósitos, havendo um aumento máximo de 190% para o compósito contendo 30% de fibras (de 128 para 371 MPa) em relação ao ATp. A resistência à tração foi afetada negativamente pela adição das fibras, provavelmente por causa das propriedades interfaciais fracas, segundo os autores.

Influência da fibra de celulose no ATp/PVA

Na Figura 9 (a), o controle COPVA apresentou resistência à tração igual a 3,2 MPa. A adição gradual de fibra de celulose ao COPVA promoveu aumento das trações suportadas. Os valores se elevaram para além do controle, permanecendo todos acima de 3,2 MPa. A formulação de 19% (Cel19PVA) apresentou a maior resistência à tração, um valor 22% maior que o do controle. O perfil de resposta para estas formulações indica que houve boa interação das fibras de celulose com a matriz polimérica, tendo estas fibras uma interação grande e suficiente com a matriz a ponto de haver transferência de tração superior à suportada pelo controle.

A adição de PVA ao ATp promoveu aumento na resistência à tração para todos os teores de fibra de celulose, diferentemente do observado para as formulações anteriores, sem PVA. Atribui-se esta diferença ao fato de que o tamanho menor da molécula de PVA a permite se ligar ao redor das fibras em espaços onde as grandes moléculas do amido não alcançam. Deste modo, compreende-se que as interações fibra-fibra foram reduzidas para dar lugar a mais interações fibra-matriz.

O ATp, na Figura 8 (b), apresentou média de alongamento de 106,3%. A adição de 6% de PVA ao ATp, chamado de COPVA, Figura 9 (b), elevou a capacidade de deformação do material em 8% (114,7%). Atribui-se o aumento na resposta ao fato de que o PVA usado neste trabalho possui grau de hidrólise de 88%, ou seja, ainda contém grupos acetato ao longo de sua cadeia, que são grupos volumosos que contribuem para o afastamento entre moléculas de PVA e amido, diminuindo o grau de empacotamento das moléculas e favorecendo o deslizamento entre elas. Porém, também são estabelecidas ligações de hidrogênio entre as cadeias, tornando forte a interação entre elas, o que também contribui para uma boa deformação do material antes de se romper.



Fonte: própria autora

Figura 9 - Ensaio mecânico das formulações de ATP adicionado de fibra de celulose e PVA 6%. Em (a), resistência à tração (MPa); em (b), alongamento na ruptura (%); em (c), módulo de elasticidade (MPa). Ensaio realizado em decuplicata. Controle: ATP e PVA 6% (COPVA). Diferença entre médias por Tukey a 5% de probabilidade.

Sin e colaboradores (2010) realizaram ensaio reológico a 190 °C de formulações extrudadas de amido de mandioca e PVA, e concluíram que, além de estabelecer fortes interações com o amido, o PVA promove o movimento das moléculas de amido quando o material é submetido a forças de cisalhamento. Junlapong e colaboradores (2019) produziram filmes de amido e PVA adicionados de trietanolamina, com o intuito de eliminar os grupos acetato pela reação dela com as cadeias de PVA. Os ensaios mecânicos mostraram que houve considerável redução na capacidade de alongamento do material após eliminação dos grupos acetato.

A adição de fibra de celulose ao COPVA, Figura 9 (b), promoveu redução na capacidade de alongamento dos materiais em função do teor de fibras. A formulação Cel19PVA apresentou a maior diferença em relação ao controle, uma queda de 65,3% na resposta.

Em (c), foi obtido um aumento gradual do módulo de elasticidade em função do teor de fibra de celulose. Deste modo, a formulação Cel19PVA apresentou o maior valor, que se elevou 231% em relação ao controle. Interessante notar o efeito do PVA sobre as formulações com fibra de celulose. Ao comparar os gráficos das Figuras 8 e 9, lê-se que a presença de PVA na matriz de amido favorece a interação desta matriz com as fibras, como resultado há reforço estrutural do material. E ainda, o gráfico (b) da Figura 9 revela que o principal fator responsável pela elevação gradual no módulo é a queda no alongamento, visto que ambos são inversamente proporcionais.

Sreekumar e colaboradores (2019) produziram compósitos de ATp/PVA contendo celulose microcristalina extraída de caroços de azeitona (1, 3 e 5%). A adição do teor máximo de 5% de celulose reduziu a resistência à tração (de 8,6 para 5,2 MPa) e a capacidade de alongamento (de 51,5 para 12,1%), o módulo de Young aumentou de 100,9 MPa para 128 MPa, todos em relação ao controle.

3.6. ESTABILIDADE DIMENSIONAL DOS MATERIAIS INJETADOS

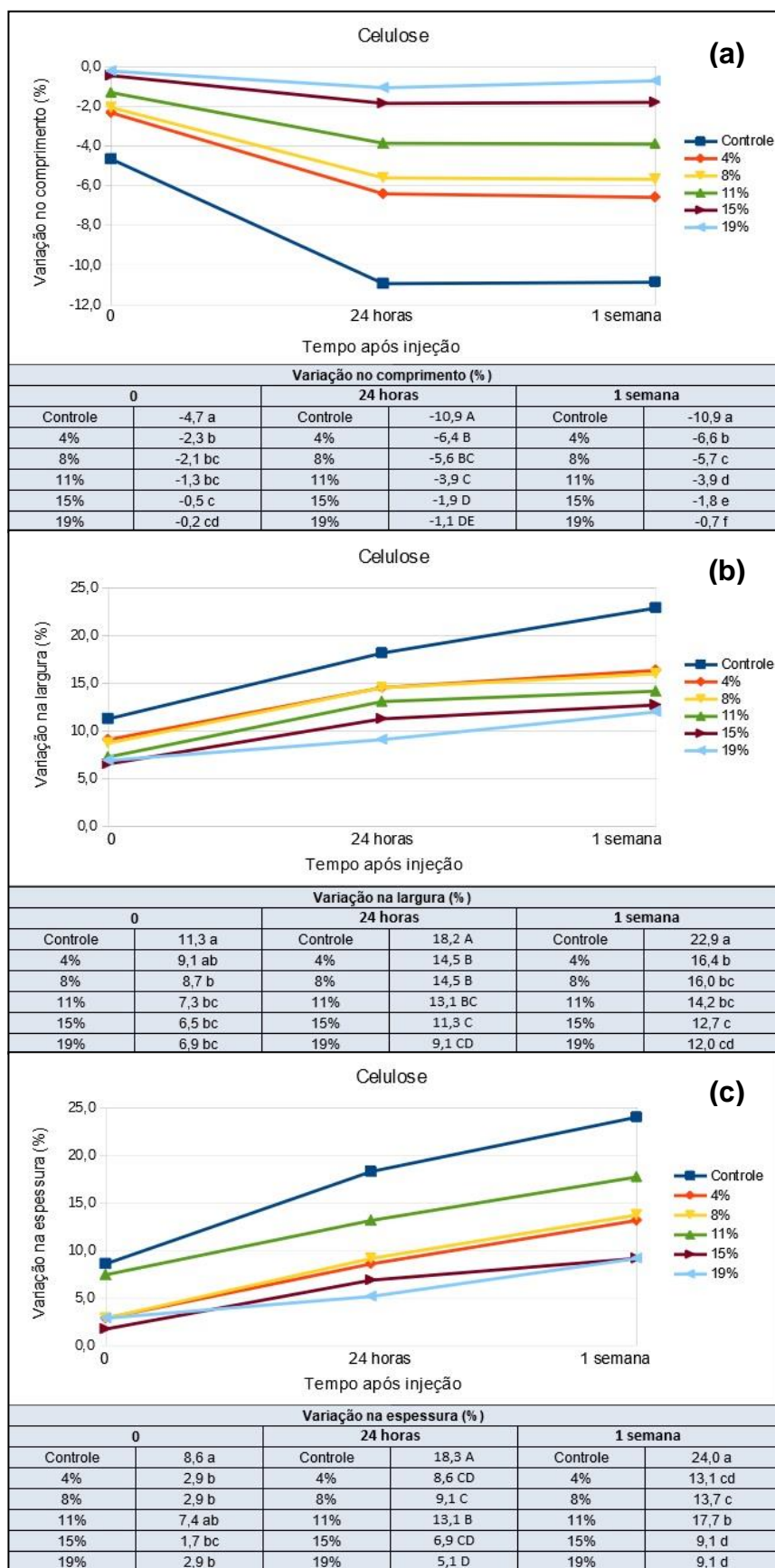
Os corpos de prova foram medidos em três ocasiões: imediatamente após serem desmoldados, após 24 horas e após uma semana. Todas as variações

percentuais nas dimensões foram calculadas a partir da comparação com as dimensões do molde de aço usado na injetora.

Após uma semana em repouso, Figura 10 (a), os corpos de prova de ATP apresentaram 10,9% de redução no comprimento, sendo a maior retração medida para o comprimento em todas as formulações. Resultado semelhante foi encontrado por Muller e colaboradores (2014), que produziram ATP moldado por injeção e relataram uma retração em torno de 10%. Os corpos de prova do presente trabalho apresentaram não só retração no comprimento, mas também expansão na largura e espessura. A retração do produto moldado era esperada, visto que o resfriamento do material polimérico no interior do molde provoca redução do seu volume nas três dimensões, porém a expansão tem outra origem.

É conhecido que a moldagem por injeção dá origem a uma estrutura que não está em equilíbrio em relação às forças intermoleculares. Quando o material fluido adentra o molde da injetora, rapidamente ele resfria sob pressão, não havendo tempo nem liberdade para que as moléculas se arranjam em equilíbrio umas com as outras. A presença de plastificante permitirá que, com o passar do tempo, as moléculas de amido se movam até alcançar posição relativa estável entre si, num processo de relaxação da estrutura (MULLER et al, 2014). Este processo de mobilidade e/ou rearranjo molecular do amido em busca de equilíbrio se transformará em deformação visível do material, ou seja, retração e expansão.

Muller e colaboradores (2014) relataram não haver encontrado mudanças na estrutura cristalina do ATP ao longo do tempo, e atribuem as deformações sofridas pelo material à flexibilidade limitada das moléculas de amido. Porém os autores se referiram a um tempo de vários meses após a injeção (quase um ano).



Fonte: própria autora

Figura 10 - Variação nas dimensões dos corpos de prova após diferentes tempos de armazenagem (zero, 24 h, 1 semana após injeção).

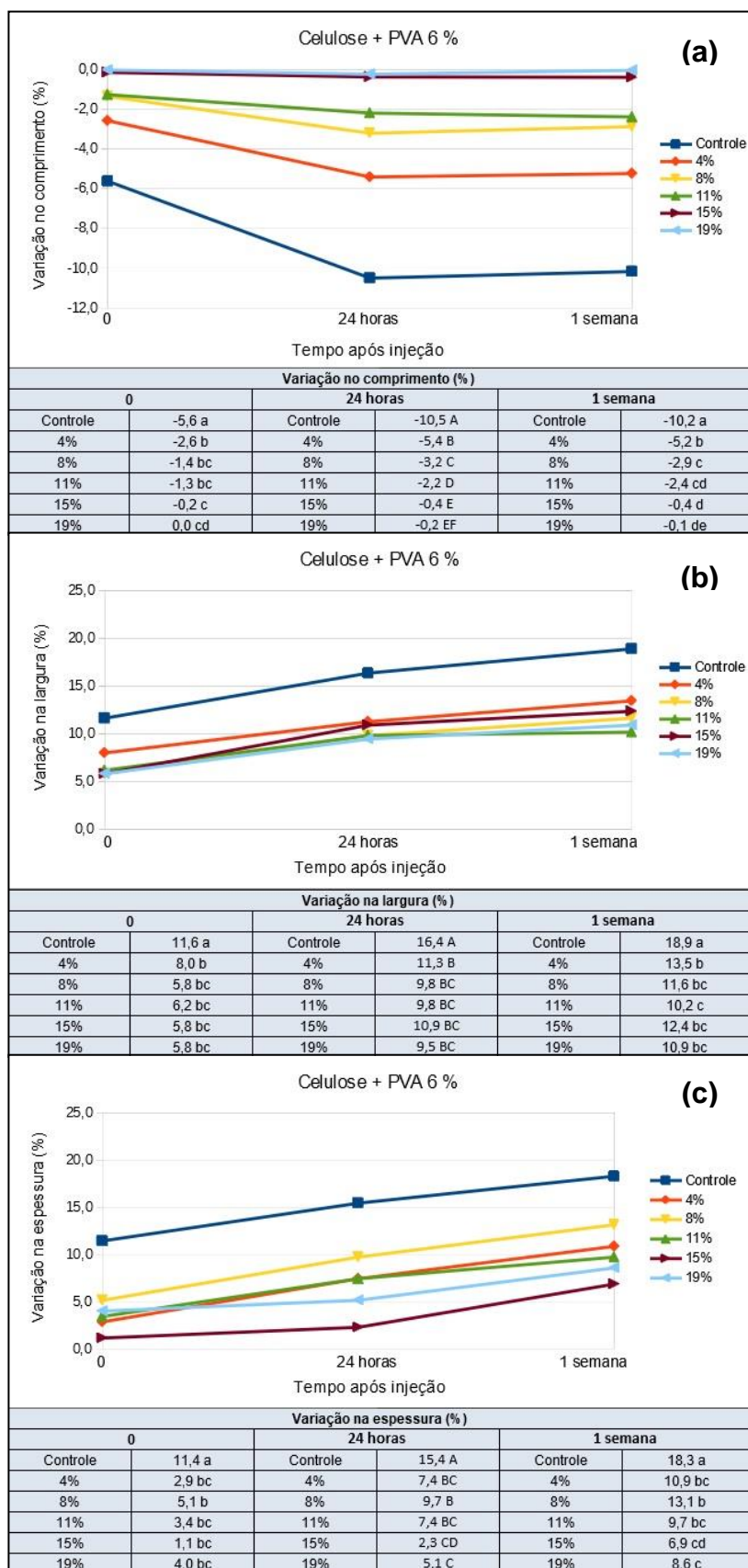
Van Soest e colaboradores (1997) relataram a tendência das cadeias de amido de cristalizarem ao longo dos dias seguintes após o processo de extrusão, promovendo, com isso, deformações de expansão e contração nos corpos de prova. Nos primeiros dias após a extrusão, os autores observaram que as propriedades do ATp mudaram rapidamente devido à crescente formação de hélices simples de amilose e cristalinidade tipo B. Desta forma, é compreendido que a expansão na largura e espessura dos corpos de prova, no presente trabalho, é devido ao rearranjo das cadeias de amilose que tendem a se movimentar da posição alongada para espiral, ocorrendo encurtamento das moléculas na medida em que a flexibilidade delas permite, justificando assim a retração no comprimento dos corpos de prova, bem como a expansão nas demais dimensões. Importante esclarecer que as moléculas tendem a ficar alongadas na direção do fluxo do polímero fundido durante a injeção no molde, por isso o encurtamento dos corpos de prova se dá no comprimento, e a expansão, no sentido transversal.

A adição de fibra de celulose ao ATp, Figura 10 (a), inibiu grandemente a retração no comprimento dos corpos de prova em função do teor de fibras, de modo que a formulação Cel19 apresentou a menor retração medida, de apenas 0,7% após uma semana. Muller e colaboradores (2014) acrescentaram 5% a 40% de fibra de madeira ao ATp moldado por injeção. A retração dos materiais diminuiu consideravelmente já para teores baixos de fibra (5% e 10%). Para teores de fibra de 15% e 20%, a retração observada pôde ser negligenciada, rendendo aos compósitos boa estabilidade dimensional após injeção.

O efeito inibidor da fibra de celulose sobre a contração dos materiais injetados é uma característica desejável, visto que o objetivo é que o produto moldado mantenha suas dimensões as mais fiéis possíveis ao molde. O papel inibidor das fibras se deve ao fato de que elas possuem um coeficiente de expansão térmica relativamente baixo, ou seja, o volume das fibras oscila pouco com o seu aquecimento e resfriamento. Por isso, o aumento no teor de fibra de celulose nas formulações da Figura 10 reduziu a contração ocorrida nos corpos de prova. Porém, o fato de diminuir a porcentagem de amido em cada formulação, decorrente do aumento do teor de fibras, também contribuiu para a maior estabilidade dimensional observada, ou seja, a redução na contração e expansão dos corpos de prova se deu também pela menor incidência de rearranjo molecular das cadeias de amilose.

De forma geral a contração nos corpos de prova foi inibida pela presença de fibras e pela conseqüente redução no teor de amido, já a expansão foi inibida apenas pela redução no teor de amido. Por essa razão, a formulação Cel19 (Figura 10), por exemplo, teve apenas 0,7% de contração após uma semana, mas apresentou expansão de consideráveis 12,0% na largura e 9,1% na espessura no mesmo período.

Na Figura 11 são mostradas as formulações adicionadas de PVA. Basicamente, o comportamento dos materiais é semelhante ao mostrado na figura anterior, porém o PVA contribuiu para reduzir ainda mais as deformações. Em (a), a adição de 6% de PVA nas formulações ocasionou retração mais expressiva do que nas formulações sem PVA (Figura 10), quase zerando a variação nos teores de 15% e 19% de fibra (Cel15PVA e Cel19PVA). E a adição de apenas 4% de fibra de celulose (Cel4PVA) já promoveu queda pela metade na retração em relação ao controle.



Fonte: própria autora

Figura 8 - Variações nas dimensões dos corpos de prova após diferentes tempos de armazenagem (zero, 24 h, 1 semana após injeção).

As deformações que ocorrem no amido termoplástico após injeção é um limitante para o seu uso, podendo não ser toleradas em certas aplicações. Logo, a estabilidade dimensional promovida pela fibra de celulose, especialmente em conjunto com o PVA, é bastante desejada.

Uma menor retração no comprimento dos corpos de prova foi observada para as formulações contendo PVA. Pode-se conjecturar que a substituição de 6% do amido por outro material já teria efeito inibitório na variação dimensional dos corpos de prova, e neste caso deve-se esperar o efeito com mesma intensidade em todas as formulações contendo PVA, pois a quantidade deste polímero é a mesma em todas.

Na Tabela 5 foi feita uma comparação da retração do comprimento dos corpos de prova entre formulações com e sem PVA contendo o mesmo teor de fibra de celulose. O efeito do PVA na inibição da retração foi crescente à medida que se aumentou o teor de fibra de celulose, variando de 21,2% para 4% de fibra de celulose até 85,7% para 19% de fibra de celulose, provavelmente devido a uma interação sinérgica entre o PVA e a fibra de celulose. E o aumento do teor de fibra de celulose na presença de 6% de PVA ocasionou uma redução potencializada da retração dos corpos de prova, aumentando a estabilidade dimensional dos materiais. Tal ação sinérgica não foi constatada na expansão da largura e espessura. Como dito anteriormente, o fenômeno da expansão não depende da presença de fibras, mas do rearranjo das cadeias de amilose, por isso a ação sinérgica não foi verificada na variação destas duas dimensões.

Tabela 5 - Diferenças na retração do comprimento dos corpos de prova de materiais com e sem PVA, e iguais teores de fibra de celulose

Formulação	Retração/Sem PVA (%) ^(A)	Retração/Com PVA (%) ^(B)	Diferença entre as retrações ^(C) (%)
Controle	10,9	10,2	6,4
4% fibra de celulose	6,6	5,2	21,2
8% fibra de celulose	5,7	2,9	49,1
11% fibra de celulose	3,9	2,4	38,5
15% fibra de celulose	1,8	0,4	77,8
19% fibra de celulose	0,7	0,1	85,7

Fonte: própria autora

Valores de (A) foram retirados da Figura 10 (a), e valores de (B) foram retirados da Figura 11 (a). $C = \frac{(A-B) \cdot 100}{A}$.

4. CONCLUSÕES

O tratamento com NaOH para extração e branqueamento da fibra de celulose a partir da casca de soja deu origem a fibras parcialmente purificadas e branqueadas.

A adição acima de 10% destas fibras ao amido termoplástico (ATp) ocasionou redução na fluidez do material durante a injeção, dificultando o processo de injeção dos corpos de prova, mas não impedindo.

A adição das fibras de celulose ao ATp puro não aumentou a resistência à tração dos materiais, possivelmente por causa do molhamento ineficiente das fibras pela matriz, comprometendo com isso a efetiva transferência de carga entre elas. A adição de fibras reduziu gradualmente a capacidade de alongamento dos corpos de prova à medida que se aumentou o teor de fibras.

A adição de fibras de celulose em conjunto com PVA aumentou a resistência à tração dos materiais, dando origem a materiais mais reforçados do que o controle, evidenciando que houve transferência de carga efetiva da matriz polimérica para as fibras. A fibra de celulose, conjuntamente com PVA, diminuiu o alongamento dos corpos de prova, e elevou o módulo de elasticidade, dando origem a materiais tanto mais rígidos quanto maior o teor de fibras.

Houve claro efeito inibitório das fibras de celulose na retração dos corpos de prova, e o efeito foi diretamente afetado pelo teor de fibra de celulose devido ao baixo coeficiente de expansão das fibras. A fibra de celulose ainda apresentou ação sinérgica quando combinada com o PVA na redução da retração dos corpos de prova, reduzindo grandemente as variações dimensionais dos materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Balanço de oferta e demanda. Disponível em: < <https://abiove.org.br/estatisticas/>>. Acesso em 16/03/2021.
- ABRAL, H.; HARTONO, A.; HAFIZULHAQ, F.; HANDAYANI, D.; SUGIARTI, E.; PRADIPTA, O. Characterization of PVA/cassava starch biocomposites fabricated with and without sonication using bacterial cellulose fiber loadings. **Carbohydrate Polymers**, v. 206, 2019.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 1664–1671, 2008.
- ASTM - American Standard Testing Methods. D-638-10: Standard test methods for tensile properties of plastics. **ASTM**. Annual book, 2010.
- BARROS, P. J. R.; ASCHERI, D. P. R.; SANTOS, M. L. S.; MORAIS, C. C.; ASCHERI, J. L. R.; SIGNINI, R.; SANTOS, D. M. dos.; CAMPOS, A. J. de; DEVILLA, I. A. Soybean hulls: Optimization of the pulping and bleaching processes and carboxymethyl cellulose synthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 144, 2020.
- BASTOS, M. P. V.; CARVALHO, G. G. P. de; PIRES, A. J. V.; SILVA, R. R. da; CARVALHO, B. M. A. de; BRANDÃO, R. K. C.; MARANHÃO, C. M. de A. Impact of total substitution of corn for soybean hulls in diets for lambs. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 44 (3), 2015.
- 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.
- BOONSUK, P.; SUKOLRAT, A.; BOURKAEW, S.; KAEWTATIP, K.; CHANTARAK, S.; KELARAKIS, A.; CHAIBUNDIT, C. Structure-properties relationships in alkaline treated rice husk reinforced thermoplastic cassava starch biocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 167, 2020.
- BROWNING, B. L. **Methods of wood chemistry**, v.1 e v. 2, Interscience publishers, Nova York, 377p, 1967.
- CHEN, J.; WANG, X.; LONG, Z.; WANG, S.; ZHANG, J.; WANG, L. Preparation and performance of thermoplastic starch and microcrystalline cellulose for packaging composites: Extrusion and hot pressing. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 165, parte B, 2020.
- CHEN, W.; YU, H.; LIU, Y.; HAI, Y.; ZHANG, M.; CHEN, P. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. **Cellulose**, v. 18(2), 2011.

- COELHO, C. C. de 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.
- CORREDOR, D. Y.; SUN, X. S.; SALAZAR, J. M.; HOHN, K. L.; WANG, D. Enzymatic Hydrolysis of Soybean Hulls Using Dilute Acid and Modified Steam-Explosion Pretreatments. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 2, 2008.
- DOU, J.; KARAKOÇ, A.; JOHANSSON, L.; HIETALA, S.; EVTYUGIN, D. Mild alkaline separation of fiber bundles from eucalyptus bark and their composites with cellulose acetate butyrate. **Industrial Crops & Products**, v. 165, 2021.
- FERRER, A.; SALAS, C.; ROJAS, O. J. Physical, thermal, chemical and rheological characterization of cellulosic microfibrils and microparticles produced from soybean hulls. **Industrial Crops & Products**, v. 84, 2016.
- FLAUZINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - Soy hulls. **Industrial Crops & Products**, v. 42, n. 1, 2013.
- GE, C.; LANSING, B.; LEWIS, C. L. Thermoplastic starch and poly(vinyl alcohol) blends centered barrier film for food packaging applications. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 27, 2021.
- GÓMEZ-ALDAPA, C. A.; VELAZQUEZ, G.; GUTIERREZ, M. C.; RANGEL-VARGAS, E.; CASTRO-ROSAS, J.; AGUIRRE-LOREDO, R. Y. Effect of polyvinyl alcohol on the physicochemical properties of biodegradable starch films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 239, 2020.
- Granulated Soy Hull, página comercial, 2020. Disponível em: <<https://sodrugestvo.com/our-products/granulated-soy-hull/>>. Acesso em 01/07/2020.
- JUNLAPONG, K.; BOONSUK, P.; CHAIBUNDIT, C.; CHANTARAK, S. Highly water resistant cassava starch/poly(vinyl alcohol) films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 137, 2019.
- KAHVAND, F.; FASIHI, M. Microstructure and physical properties of thermoplastic corn starch foams as influenced by polyvinyl alcohol and plasticizer contents. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 157, 2020.
- LOMELÍ-RAMÍREZ, M. G.; SATYANARAYANA, K. G.; MANRÍQUEZ-GONZÁLEZ, R.; IWAKIRI, S.; MUNIZ, G. B. de; FLORES-SAHAGUN, T. S. Bio-composites of cassava starch-green coconut fiber: Part II—Structure and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, 2014.
- MA, X.; YU, J.; KENNEDY, J. F. Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, 2005.

- MARTELLI-TOSI, M.; MASSON, M. M.; SILVA, N. C.; ESPOSTO, B. S.; BARROS, T. T.; ASSIS, O. B. G.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R. Soybean straw nanocellulose produced by enzymatic or acid treatment as a reinforcing filler in soy protein isolate films. **Carbohydrate Polymers**, v. 198, 2018.
- MITTAL, A.; GARG, S.; BAJPAI, S. Fabrication and characteristics of poly (vinyl alcohol)-starch-cellulosic material based biodegradable composite film for packaging application. **Materials Today: Proceedings**, v. 21 (3), 2020.
- MULLER, P.; RENNER, K.; MÓCZÓ, J.; FEKETE, E.; PUKÁNSZKY, B. Thermoplastic starch/wood composites: Interfacial interactions and functional properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, 2014.
- NASRI-NASRABADI, B.; MEHRASA, M.; RAFIENIA, M.; BONAKDAR, S.; BEHZAD, T.; GAVANJI, S. Porous starch/cellulose nanofibers composite prepared by salt leaching technique for tissue engineering. **Carbohydrate Polymers**, v. 108, 2014.
- SANCHEZ-OLIVARES, G.; RABE, S.; PÉRES-CHÁVEZ, R.; CALDERAS, F.; SCHARTEL, B. Industrial-waste agave fibres in flame-retarded thermoplastic starch biocomposites. **Composites Part B**, v. 177, 2019.
- SANTOS, T. A.; SPINACÉ, M. A. S. Sandwich panel biocomposite of thermoplastic corn starch and bacterial cellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 167, 2021.
- SIN, L. T.; RAHMAT, A. R.; RAHMAN, W. A. W. A.; SUN, Z-Y.; SAMAD, A. A. Rheology and thermal transition state of polyvinyl alcohol–cassava starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, 2010.
- SREEKUMAR, P. A.; HAQUE, S. K. M.; AFZAL, H. M.; SADIQUE, Z.; AL-HARTHI, M. A. Preparation and characterization of microcellulose reinforced polyvinyl alcohol/starch biocomposites. **Journal of Composite Materials**, v. 53 (14), 2019.
- TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. T 222 om-02. Norma **TAPPY**. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. 2002.
- VAN SOEST, J. J. G.; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. **Trends in Biotechnology**, v. 15 (6), 1997.
- WANG, D.; SUN, L.; PENG, X.; RUNT, J.; KUO, M.; HUANG, K.; YEH, J. Tapioca/polyvinyl alcohol thermoplastic starch materials processed with the aid of supercritical CO₂. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 22, 2019.
- WANG, C.; LI, F.; WANG, L.; LI, J.; GUO, A.; ZHANG, C.; LIU, P. Research on Thermoplastic Starch and Different Fibers Reinforced Biomass Composites. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 62, 2015.
- World Soybean Production 2020/2021, dados informativos, 2020. Disponível em: <<http://www.worldagriculturalproduction.com/crops/soybean.aspx>>. Acesso em 01/07/ 2020.

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.

YOO, J.; ALAVI, S.; VADLANI, P.; AMANOR-BOADU, V. Thermo-mechanical extrusion pretreatment for conversion of soybean hulls to fermentable sugars. **Bioresource Technology**, v. 102, 2011.

CAPÍTULO 3 - COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO/ÁLCOOL POLIVINÍLICO/CASCA DE SOJA (*GLYCINEMAX L.*) PRODUZIDOS POR INJEÇÃO TERMOPLÁSTICA

ABSTRACT – Soybean hull is an agro-industrial residue produced abundantly both in Brazil and worldwide, and it is generated during the dehulling of the grains for the soybean oil production. This work aimed to develop biodegradable materials using low-cost, abundant, and biodegradable raw materials, as soybean hull, corn starch, polyvinyl alcohol (PVA) and glycerol. Five formulations of thermoplastic starch (TPS) were produced containing between 4 and 19% of ground soybean hull and another 5 formulations of the same composition but with 6% of PVA added. The materials were extruded and injected to produce specimens conditioned in a controlled humidity of 53% for at least one week. They were analyzed by FTIR-ATR, mechanical tests, mass loss in water, and the dimensional variations of the specimens were measured. The addition of grounded hull to the TPS did not affect the material's processability, and the PVA improved the processability. Hull concentration from 8% to 15% increased the material's tensile strength, and the PVA reduced them. Soybean hull provided greater dimensional stability to the specimens, especially with PVA and with the highest hull contents (15% and 19%). Content of ground soy hulls between 8% and 15% acted as a structural reinforcer of TPS and TPS + PVA materials, forming a composite, as it increased the tensile strength, reduced the elongation, increased the stiffness, and improved the dimensional stability of the materials.

Keywords: extrusion; specimens; shrinkage.

1. INTRODUÇÃO

A casca de soja é um resíduo gerado durante a produção de óleo de soja na etapa de preparo do grão para a prensagem e extração do óleo. A casca é o subproduto gerado em maior volume na indústria de processamento da soja (Liu et al, 2016). Em 2021 serão processadas 46.300.000 toneladas de grãos de soja no Brasil segundo projeção (ABIOVE, 2021) e cerca de 2 a 5% deste valor serão convertidos em casca. O principal destino para toda a casca gerada no processamento do grão é a alimentação animal, onde a casca é triturada, tostada a úmido e prensada na forma de pellets para comercialização (GRANULATED..., 2020). Porém, por ser um resíduo agroindustrial tão abundante no Brasil e no mundo e com potencial para aumento de produção, convém explorar outras possibilidades de uso.

A casca ou tegumento do grão de soja é um material lignocelulósico, ou seja, é essencialmente composto por celulose, ligninas e hemiceluloses, sendo encontrados também em sua composição lipídeos, proteínas, pectinas e extrativos. A análise em base seca da casca de soja não processada aponta composição de 35% de celulose, 17% de hemicelulose, 2% de lignina, 1% de amido (YOO et al, 2011), e o restante é composto por proteínas (14%), lipídeos (3%), pectinas, açúcares e cinzas (CORREDOR et al, 2008).

O alto teor de celulose torna interessante a aplicação da casca de soja no desenvolvimento de materiais compósitos, onde a celulose assume papel de agente de reforço em meio à matriz. Este trabalho testou a inserção da casca de soja moída na composição de materiais injetados contendo amido de milho, glicerol e PVA (álcool polivinílico). O PVA, por possuir grupos hidroxila em sua cadeia polimérica, interage por meio de ligações de hidrogênio com a celulose, amido e glicerol, alcançando boa compatibilidade com os demais componentes. Os materiais foram analisados na presença e ausência de PVA na sua composição, na intenção de observar se este polímero promoveu melhoria na interação entre os componentes e nas propriedades dos materiais.

Diferentes concentrações de casca de soja foram testadas neste trabalho. A ideia em aplicar a casca de soja moída em amido termoplástico (ATp) surgiu do interesse em desenvolver um material com matérias primas de baixo custo, biodegradáveis e de grande oferta. A literatura, até o momento, não apresenta

trabalhos publicados envolvendo estudo da adição da casca de soja em material injetado. Há, porém, alguns poucos trabalhos envolvendo o uso de casca de soja no desenvolvimento de espumas e filmes de amido. Merci e colaboradores (2019) produziram filmes extrudados de amido de mandioca reforçados com casca de soja moída (2,5% e 5,0%). Como resultado, os autores obtiveram filmes mais quebradiços e higroscópicos do que os de ATP puro. Outros trabalhos relatam a extração das fibras de celulose da casca de soja e aplicação destas fibras em compósitos de borracha natural (FLAUZINO NETO et al, 2016) e filmes de proteína de soja (GONZÁLEZ et al, 2019), conseguindo efeito de reforço estrutural nos materiais. O presente trabalho objetivou definir um possível uso para a casca de soja, ou seja, como componente de reforço do ATP. As propriedades mecânicas dos materiais foram analisadas, bem como a perda de massa em água e estabilidade dimensional após injeção dos corpos de prova.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.3. MATERIAL

A casca de soja foi gentilmente cedida pela Indústria SL Alimentos (Mauá da Serra-PR), e Sementes Guerra (Pato Branco-PR). A composição da casca foi de: 6,4% de umidade; 5,3% de extrativos (em diclorometano); 3,0% de lignina insolúvel; 2,8% de lipídeos (em hexano); 58% de holocelulose e 4,4% de cinzas. As cascas foram moídas em moinho de rotor (Marconi, MA-090, Brasil), com granulometria após moagem inferior a 600 μm . O amido de milho Apti (Brasil) foi adquirido do mercado local, em pacotes de 5 kg. A umidade do amido, medida gravimetricamente, foi de 10,6%. O glicerol era de pureza 99,5% (Dinâmica, Brasil), o PVA (Selvol™) possuía grau de hidrólise 88%, viscosidade 24,5 cP, grau de polimerização 1000 – 1500 e massa molecular média de 85000 - 124000. Os demais reagentes eram de pureza analítica.

2.4. MÉTODOS

2.4.1. Processamento das Formulações

A formulação controle de amido termoplástico (ATp) foi produzida com 25% de glicerol e 75% de amido de milho seco (80 °C, 15 h). A formulação controle de ATp + PVA(COPVA) foi produzida com 25% de glicerol, 6% de PVA e o restante amido úmido, totalizando 100%. Todas as dez formulações foram feitas com amido úmido, porém as massas da casca de soja e do PVA foram calculadas em relação ao amido em base seca. A porcentagem em massa de cada componente está na Tabela 1. Para as formulações contendo PVA, foi necessário manter a mistura de glicerol e PVA em estufa a 85 °C por duas horas, e então incorporar manualmente aos demais componentes, e a mistura resultante foi deixada em repouso e fechada em sacos plásticos até o dia seguinte.

Tabela 1 - Códigos e composição das formulações

Código	Teor de amido (% b.s.)	Glicerol (%)	Teor de casca de soja (%)	Teor de PVA (%)
ATp (Controle)	75	25	-	-
CS4	71	25	4	-
CS8	67	25	8	-
CS11	64	25	11	-
CS15	60	25	15	-
CS19	56	25	19	-
COPVA (controle)	69	25	-	6
CS4PVA	65	25	4	6
CS8PVA	61	25	8	6
CS11PVA	58	25	11	6
CS15PVA	54	25	15	6
CS19PVA	50	25	19	6

Fonte: própria autora

CS: casca de soja, PVA: álcool polivinílico.

Uma extrusora monorrosca (BGM, EL-25, Brasil), com diâmetro de rosca (D) de 25 mm e comprimento de rosca de 28D, e quatro zonas de aquecimento, foi usada para processamento das formulações. As temperaturas usadas na extrusão de todas as formulações foram, da alimentação para a saída, de 90/130/130/120 °C. Testes preliminares foram realizados para definição das temperaturas mais adequadas para extrusão. Os perfis cilíndricos (“espaguete”) produzidos foram peletizados logo em seguida e guardados em sacos plásticos fechados até o momento da injeção. A injetora (AX Plásticos, AX-16 III, Brasil) foi usada na produção dos corpos de prova em formato de haltere (ASTM D638-10). As temperaturas usadas na injeção dos materiais que não continham PVA foram, da alimentação para a saída, de 120/140/150/30 °C, sendo 30 °C a temperatura do molde. As formulações que continham PVA (6%) foram injetadas a 120/145/160/30 °C. Cada formulação recebeu um código de identificação no formato mostrado na Tabela 1.

2.4.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

A espectroscopia de FTIR - ATR foi usada para examinar a interação entre os componentes nos materiais injetados, usando um equipamento Perkin Elmer Frontier (EUA) no modo de reflexão total atenuada (ATR). A casca de soja foi analisada na forma moída. Todas as amostras foram acondicionadas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro por 48 h para eliminação da umidade. A leitura da transmitância foi realizada na faixa 4000 – 600 cm^{-1} , com acúmulo de 4 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . Os dados de transmitância foram normalizados, e gráficos de transmitância (%) *versus* número de onda (cm^{-1}) foram gerados no *software Origin Pro 8.5*.

2.4.3. Ensaaios Mecânicos

Os ensaios mecânicos foram realizados de acordo com a norma ASTM D638-10 (2010) (*Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*), e foram conduzidos em equipamento de tração (Emic, DL2000, Brasil). Os corpos de prova possuíam o formato de haltere tipo IV descrito na norma, previsto para testes com materiais plásticos não rígidos, com espessura máxima de quatro milímetros. Os corpos de prova ficaram acondicionados durante 7 a 10 dias em dessecador sob umidade controlada relativa de $53 \pm 2\%$ a 25 °C, mantida com auxílio de solução saturada de nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$). Os dados de resistência à tração (MPa), alongamento na ruptura (%) e módulo de elasticidade (MPa) foram obtidos diretamente destes ensaios.

2.4.4. Perda de Massa por Imersão em Água

Pedaços pequenos, de cerca de 2 g cada, de material foram desidratados por 48 h em dessecador contendo CaCl_2 (cloreto de cálcio anidro). Os pedaços foram, na sequência, pesados e colocados em erlenmeyers de 150 mL contendo, cada um, 50 mL de água destilada. Os frascos foram tapados e deixados em repouso por 48 h à temperatura ambiente (20 - 30 °C). A água dos frascos foi

decantada e os frascos foram secos em estufa a 105 °C por 6 h, e, por fim, pesados em balança semianalítica. A perda de massa, em porcentagem, foi dada como a diferença entre as massas das amostras secas antes e depois da imersão em água.

2.4.5. Estabilidade Dimensional dos *Materiais Injetados*

Foram medidas as dimensões dos cinco últimos corpos de prova dentre os 10 moldados para os ensaios mecânicos, para cada formulação, imediatamente após a moldagem por injeção. Foram medidos, com auxílio de paquímetro analógico de metal, o comprimento, a largura (cintura) e espessura, estas duas foram medidas no meio do corpo de prova. As medições foram refeitas após 24 horas e após uma semana.

2.4.6. Análise Estatística

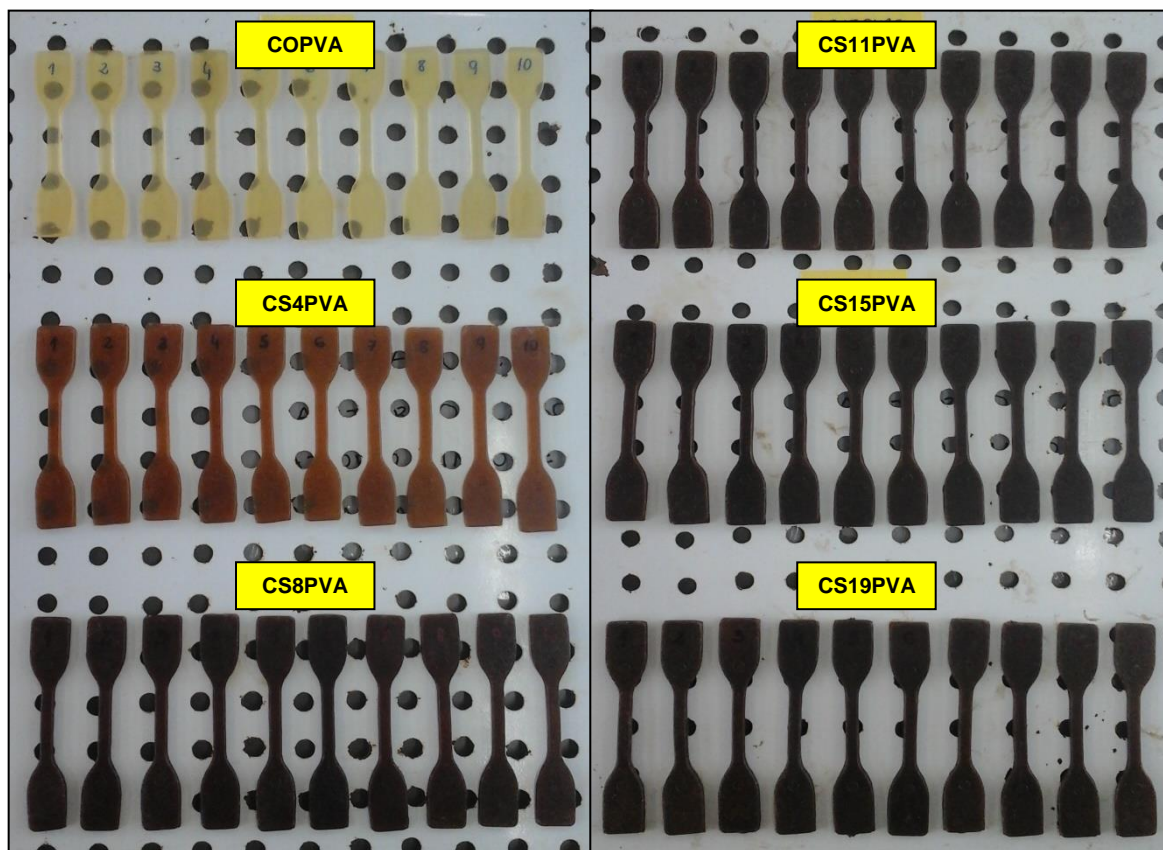
A análise estatística foi realizada com o auxílio do software *Microsoft Excel*®. A igualdade entre médias foi testada por análise de variância (ANOVA) e diferença mínima significativa pelo Teste de Tukey, ambos com nível de significância de 5%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. PROCESSAMENTO DAS FORMULAÇÕES

Inicialmente foram produzidas cinco formulações de ATp e casca de soja. Todas foram testadas quanto a usar amido com umidade e amido sem umidade na sua produção. Quando produzidas com amido seco, a processabilidade para produção dos perfis cilíndricos foi adequada, mas no processo de injeção termoplástica os corpos de prova não ficaram totalmente preenchidos. Porém, quando refeitas com amido úmido, produziram perfis cilíndricos peletizáveis e a processabilidade na injeção dos corpos de prova foi adequada. Posteriormente foi adicionado PVA a estas formulações, o que não alterou a processabilidade delas, permanecendo favoráveis tanto a peletização quanto a injeção dos materiais. Apenas foi necessário elevar em 10°C a temperatura de injeção mediante adição de PVA.

Na Figura 1 é mostrado o aspecto dos corpos de prova contendo 6% de PVA e casca de soja. Uma característica positiva observada nos materiais injetados contendo PVA foi o acabamento das gravatas. A presença deste polímero deixou os materiais mais bem moldados, com contornos mais definidos e superfície mais lisa. Os corpos de prova sem PVA apresentaram superfície enrugada e pegajosa logo que eram tirados do molde, também se mostraram mais propensos a deformações durante a desmoldagem do que aqueles contendo PVA. Nota-se também o escurecimento dos corpos de prova devido à adição da casca de soja moída. A formulação contendo 4% de casca apresentou cor laranja escuro, as demais apresentaram cor marrom escuro. Iriani e colaboradores (2015) produziram espumas de amido de mandioca e relataram escurecimento dos materiais quando adicionados de canjica de milho.

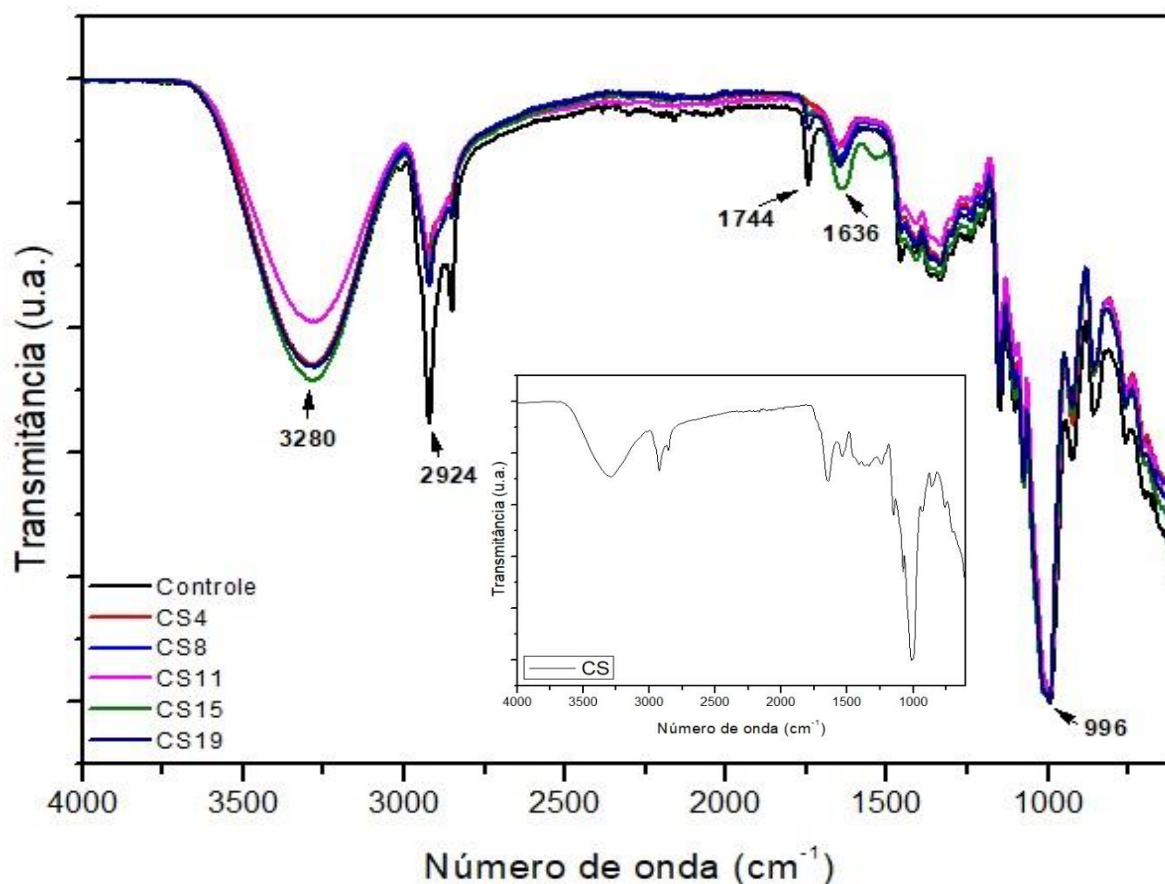


Fonte: própria autora.

Figura 1 - Corpos de prova injetados a partir das formulações contendo entre 4 e 19% de casca de soja. Todas contêm 6% de PVA.

3.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR-ATR)

Na Figura 2 são mostrados os espectros de infravermelho dos materiais contendo casca de soja, e o controle de amido termoplástico. A banda em 3280 cm^{-1} refere-se às vibrações dos grupos -OH associados, evidenciando grande interação entre os componentes por meio de ligações de hidrogênio. O amido, glicerol, celulose e demais componentes da casca possuem grupos hidroxila, o que permite ampla associação entre as moléculas por ligações de hidrogênio.



Fonte: própria autora

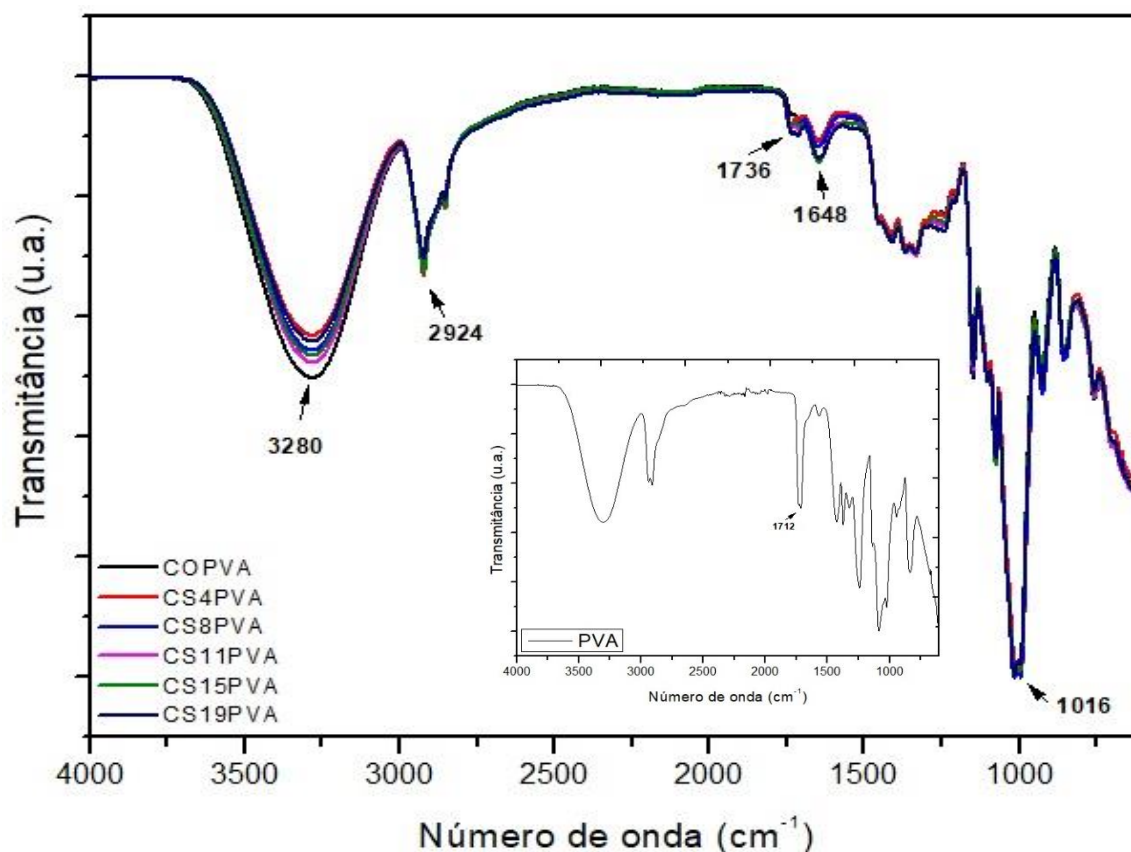
Figura 2 - Espectros de infravermelho para as formulações de amido termoplástico contendo casca de soja moída. Controle: ATp.

A banda em 2924 cm^{-1} é mais intensa para o controle, e representa o estiramento das ligações -CH (carbonos alifáticos) encontrados no amido e glicerol. Nos espectros referentes às formulações contendo casca de soja, as bandas neste comprimento de onda são menos intensas, e referem-se também ao estiramento das ligações -CH encontradas na celulose, lignina, hemicelulose, pectinas e proteínas presentes na casca de soja.

Em 1744 cm^{-1} há uma banda referente às vibrações de estiramento das ligações -C=O no espectro do controle, a banda é menos evidente para as formulações com casca de soja. Possivelmente trata-se de uma contaminação no material durante o processamento, pois não se esperava a presença desta banda no espectro do amido termoplástico.

A banda observada em aproximadamente 1636 cm^{-1} refere-se à vibração angular -OH das moléculas de água adsorvida nas amostras (LOMELÍ-RAMÍREZ et al, 2014). A intensidade do sinal desta banda está associada com a banda em 3280 cm^{-1} , nota-se que ambos os sinais são mais intensos para a formulação CS15, denotando maior teor de umidade nesta amostra. O pico intenso em 996 cm^{-1} representa as vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações glicosídicas C-O-C (XU et al, 2020), presentes em igual intensidade na celulose e no amido, por serem ambos constituídos de anéis piranosídicos unidos por estas mesmas ligações.

A Figura 3 mostra os espectros referentes às formulações contendo PVA. Todas as formulações mostraram bandas características associadas com grupos funcionais do amido a 3280 cm^{-1} (estiramentos -OH) e 2924 cm^{-1} (estiramentos -CH alifáticos). No quadro interno da figura, o espectro referente ao PVA puro apresenta uma banda em 1712 cm^{-1} , correspondendo à presença dos grupos carbonila -C=O resultantes dos grupos acetato residuais. Nos espectros referentes às formulações, a banda em 1736 cm^{-1} representa os estiramentos dos grupos carbonila -C=O presentes no PVA (LÓPEZ-CÓRDOBA et al, 2019). Basicamente, todos os espectros mostram grande incidência de grupos -OH associados, evidenciando a interação entre os componentes por ligações de hidrogênio.



Fonte: própria autora.

Figura 3 - Espectros de infravermelho para as formulações de amido termoplástico contendo casca de soja moída e 6% de PVA. Controle: COPVA (ATp + 6% de PVA).

3.3. ENSAIOS MECÂNICOS

Três variáveis medidas nos ensaios mecânicos foram analisadas – resistência à tração (MPa), alongamento na ruptura (%) e módulo de elasticidade ou de Young (MPa) – com o intuito de apontar, por meio das variações observadas nas respostas, se houve compatibilidade ou não entre os componentes, e, com isso, melhoria nas características do ATp.

Influência do PVA no amido termoplástico

Ao adicionar 6% de PVA ao ATp, Tabela 2, este obteve aumento na resistência à tração em relação ao ATp puro, ficando a resposta em 3,2 MPa,

indicando que houve um reforço do material, embora modesto, pela combinação entre PVA e amido.

Tabela 2 - Comparação dos ensaios mecânicos para amido termoplástico (ATp) e ATp adicionado de PVA

	ATp	ATp + PVA
Resistência à tração (MPa)	3,0 ± 0,0 ^b	3,2 ± 0,2 ^a
Alongamento na ruptura (%)	106,3 ± 6,0 ^B	114,7 ± 4,1 ^A
Módulo de elasticidade (MPa)	10,0 ± 1,0 ^a	6,8 ± 1,1 ^b

Fonte: própria autora

Diferença entre médias por Tukey a 5% de probabilidade. ATp + 6% PVA = COPVA.

A adição de 6% de PVA ao ATp elevou a capacidade de deformação do material de 106% para 114%, tornando o material mais plástico. O PVA usado neste trabalho possuía grau de hidrólise de 88%, ou seja, ainda continha grupos acetato ao longo de sua cadeia, que são grupos volumosos que contribuem para o afastamento entre as moléculas de amido, diminuindo o grau de empacotamento e favorecendo o deslizamento entre elas. Porém, também são estabelecidas ligações de hidrogênio entre as cadeias, tornando forte a interação entre amido e PVA, o que também contribui para uma boa deformação do material antes de se romper.

Sin e colaboradores (2010) realizaram ensaio reológico a 190 °C de formulações extrudadas de amido de mandioca e PVA, e observaram que, além de estabelecer fortes interações com o amido, o PVA também promove o movimento das moléculas de amido quando o material é submetido a forças de cisalhamento. Junlapong e colaboradores (2019) produziram filmes de amido e PVA adicionados de trietanolamina, com o objetivo de eliminar os grupos acetato por meio da reação da trietanolamina com as cadeias de PVA, e ficou evidente que houve considerável redução na capacidade de alongamento do material após eliminação dos grupos acetato.

O ATp apresentou 30% de queda no módulo de elasticidade ao ser adicionado de PVA, reduzindo o valor de 10,0 MPa para 6,8 MPa, indicando que

houve uma diminuição da rigidez pela adição do PVA, pois o PVA elevou a capacidade de alongamento do material.

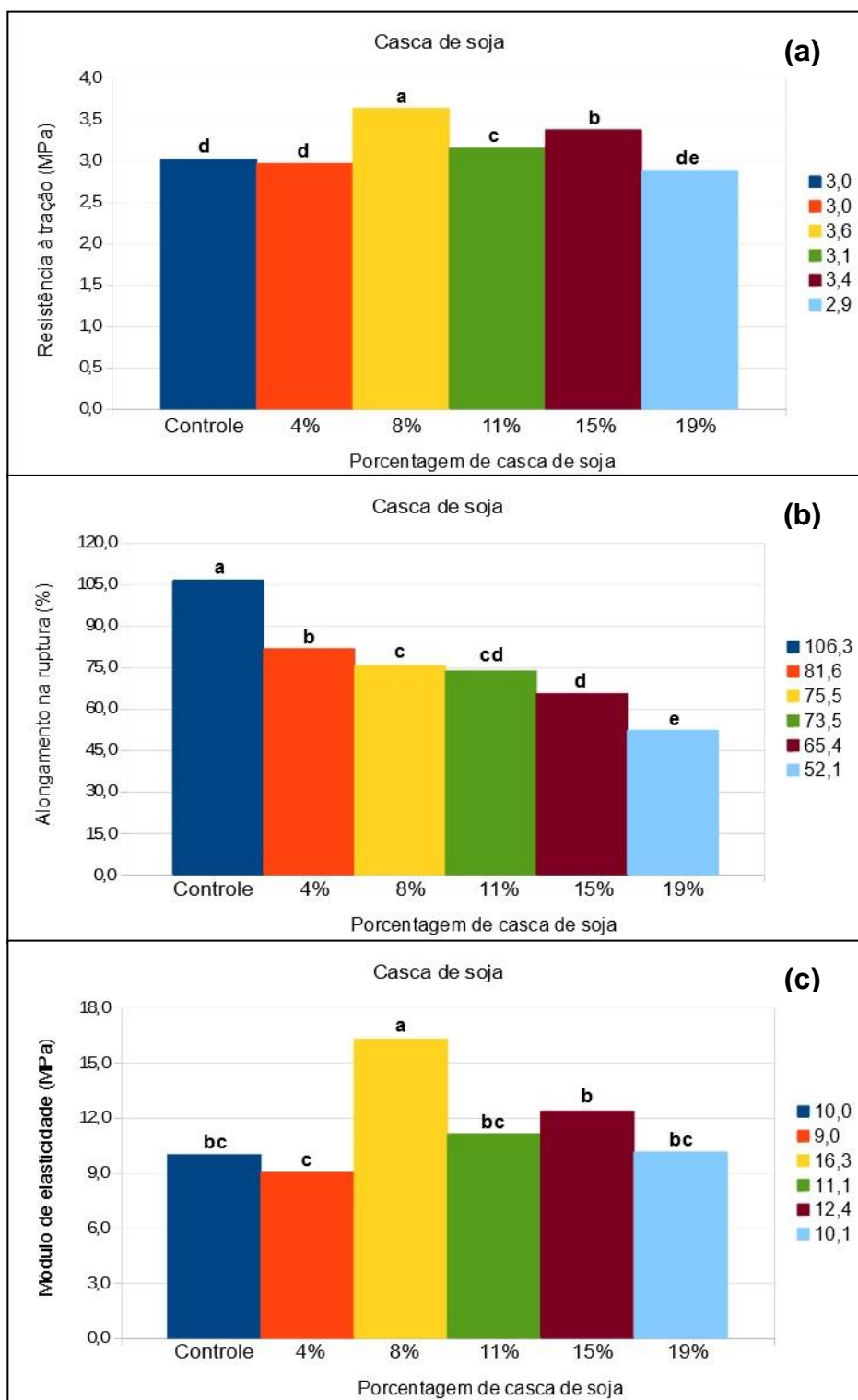
Sreekumar e colaboradores (2012) produziram blendas de ATp/PVA, e observaram aumento na ductilidade e resistência à tração dos materiais em função da adição crescente de PVA (zero a 100%). Porém, diferentemente do presente trabalho, os autores constataram aumento no módulo de Young por causa da adição de PVA.

Influência da casca de soja no ATp

A adição de casca de soja ao ATp, Figura 4 (a), promoveu aumento significativo na resistência à tração para as formulações CS8, CS11 e CS15, indicando que houve aumento na capacidade máxima do material de suportar tração antes de se romper. O aumento na resistência à tração aponta o efeito reforçador da casca de soja moída na matriz de amido para as porcentagens intermediárias de casca. O material CS8 apresentou a maior resistência à tração, de 3,6 MPa, um valor 20% maior que o do controle. Para o material CS4 não houve diferença no valor, e para CS19 houve leve redução na resposta em relação ao controle.

Com relação ao alongamento, em (b), a inserção de casca de soja promoveu redução gradual da capacidade do material de ser deformado, de modo que a formulação CS19 apresentou a menor capacidade de alongamento, de 52%, praticamente metade do alongamento medido para o controle. Sabe-se que as propriedades de um compósito são governadas, em parte, pelas propriedades dos componentes individuais, e a casca de soja é rígida. Portanto esperava-se que o compósito adquirisse mais consistentemente essa característica à medida que se aumentou o teor de casca na formulação.

O ATp, com módulo de elasticidade igual a 10 MPa, em (c), apresentou pouca variação nas respostas mediante a adição gradual de casca de soja. Apenas a formulação CS8 apresentou um valor que diferiu estatisticamente do controle. O módulo para CS8 ficou em 16,3 MPa, um aumento de 60% em relação ao controle. Este material, além de ter se mostrado o mais rígido, também foi o que apresentou maior resistência à tração. O módulo de elasticidade aumenta em relação direta com a resistência à tração, por isso o comportamento de concordância entre os gráficos (a) e (c).



Fonte: própria autora

Figura 4 - Propriedades mecânicas dos materiais de ATP contendo casca de soja (4 a 19%). Em (a) resistência à tração, em (b), alongamento na ruptura, em (c), módulo de elasticidade.

Shoja e colaboradores (2020) produziram compósitos extrudados e moldados por compressão de ATP contendo palha de arroz moída. De acordo com os autores, a incorporação de 20% de palha aumentou o módulo de Young e resistência à tração em 3,6 vezes cada em relação ao ATP, tornando o material mais resistente e rígido por causa da adição da palha de arroz. O alongamento na ruptura reduziu em 19 vezes. Os autores também extraíram e testaram a polpa celulósica da palha de arroz no ATP, e obtiveram aumento ainda maior no módulo de Young (4,4 vezes maior) e resistência à tração (4,2 vezes maior) do que com o uso da palha de arroz sem tratamento, em relação ao controle.

Castaño e colaboradores (2012) produziram compósitos injetados de amido termoplástico de pinhão contendo 5 e 10% de casca de pinhão, e relataram um aumento na resistência à tração de 2,9 para 9,6 MPa em relação ao ATP puro.

Lu e colaboradores (2005) produziram filmes de amido termoplástico de trigo, reforçados com cristalitos de celulose (0 a 30%) extraídos de resíduos de sementes de algodão (línter). Os autores relataram aumento na resistência à tração de 2,5 MPa para 7,8 MPa e módulo de Young de 36 MPa para 301 MPa, para filmes contendo 30% de cristalitos em comparação com o ATP. O alongamento na ruptura reduziu de 105% para 46% nas mesmas condições. Os autores concluíram que a incorporação dos cristalitos de celulose na matriz de amido resultou em interações fortes entre os cristalitos e a matriz, restringindo, por isso, o movimento das cadeias do amido.

Compreende-se, com base nos dados das pesquisas apresentadas, que a casca de soja tem o efeito reforçador por causa da presença de celulose em sua composição. As fibras de celulose conectam-se fortemente às cadeias do amido por ligações de hidrogênio. Quando é exercida força de tração sobre o material, as cadeias do amido tendem a deslizar umas sobre as outras com auxílio do plastificante. Porém, onde houver interação amido-fibra, as fibras tenderão a reter as cadeias de amido, fazendo a fibra o papel de suportar a tração transmitida a ela. Em outras palavras, a fibra suporta a tração, e as cadeias de amido deslizam entre si auxiliadas pelo plastificante. Porém a estrutura de interações amido-amido também faz o seu papel de suportar tração, o que é constatado ao analisar a resistência à tração apresentada pelo ATP puro. Outros componentes presentes na casca de soja não possuem afinidade química com o amido, por isso não devem contribuir para o efeito de reforço no material. Antes, podem interferir negativamente na interação

entre os componentes compatíveis entre si (celulose e amido). Cita-se a fração de lipídeos (2,8%) e extrativos em diclorometano (5,3%) presentes na casca de soja, que, por terem natureza apolar ou fracamente polar, não devem interagir de forma compatível com o restante dos componentes.

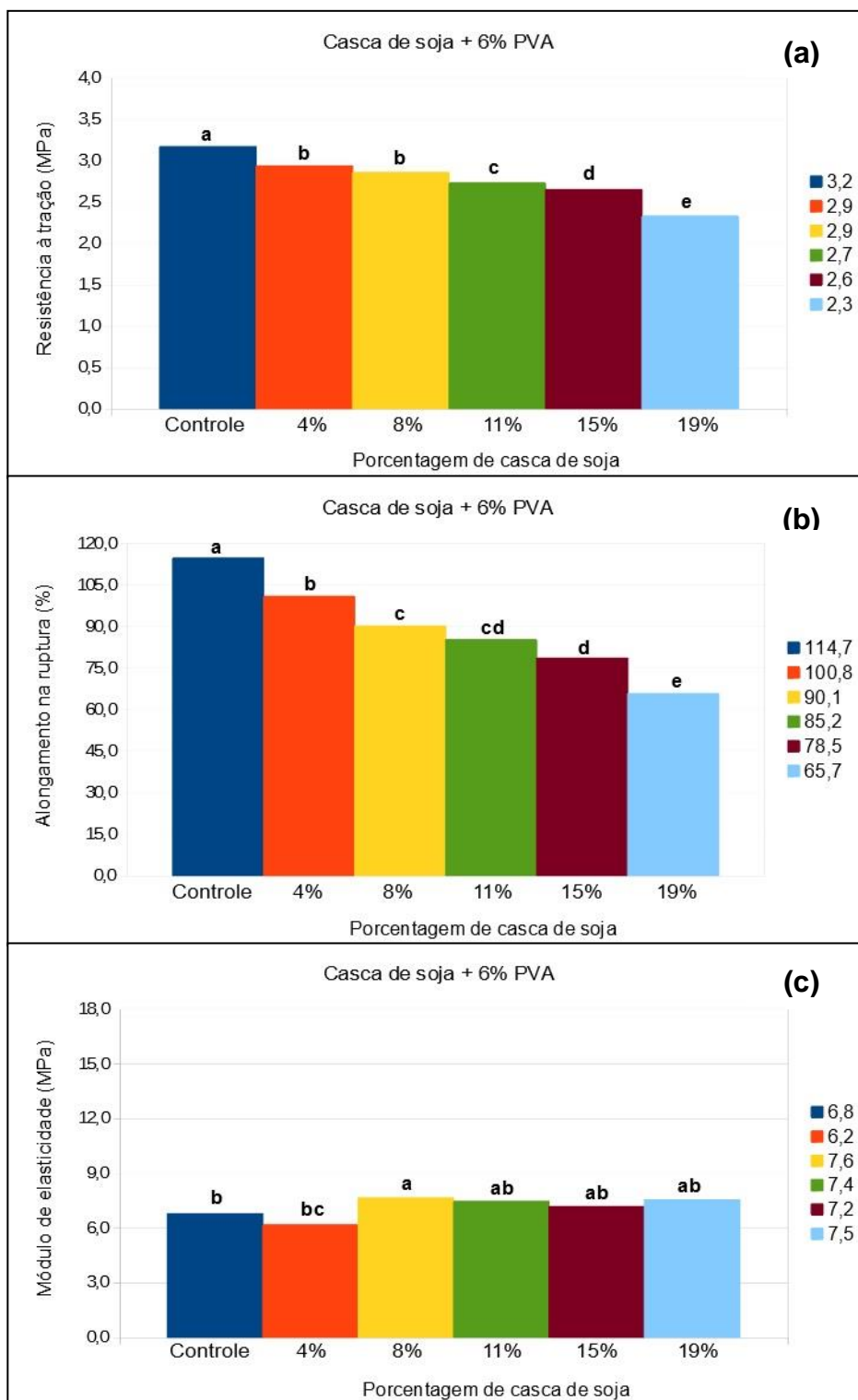
Influência da casca de soja nos materiais de ATp/PVA

A adição de casca de soja às formulações adicionadas de PVA, na Figura 5 (a), reduziu a resistência à tração em função da concentração de casca, e a formulação CS19PVA apresentou a maior queda, de 28%. Em virtude do perfil de comportamento observado em (a), conclui-se que a tração aplicada ao material não é eficientemente transferida da matriz polimérica para a casca, e a tração suportada pelo material acabou por diminuir em função do aumento do teor de casca.

O alongamento na ruptura também apresentou queda gradual, sendo o mesmo comportamento que foi observado para as formulações sem PVA (Figura 4 (b)), porém com valores mais altos de alongamento. Por exemplo, a formulação CS4PVA apresentou alongamento 19% maior do que a mesma formulação sem PVA (CS4).

As formulações na Figura 5 (c) apresentaram valores para o módulo de elasticidade que não diferiram estatisticamente do controle. A exceção foi a formulação CS8PVA, que apresentou o maior valor, com módulo 12% maior que o controle, portanto um material mais rígido que o controle. A adição de 6% de PVA aos materiais reduziu a resistência à tração e módulo de elasticidade em todas as porcentagens de casca de soja, porém aumentou a capacidade de alongamento dos materiais também para todas as porcentagens de casca.

Iriani e colaboradores (2015) produziram bandejas de ATp contendo PVA reforçadas com canjica de milho. Os autores relatam que a adição de canjica de milho em quantidades crescentes diminuiu a flexibilidade das bandejas. Bandejas contendo 25% de canjica, que foi o menor valor testado, quando adicionadas de PVA (10 a 50%) apresentaram aumento na resistência à tração. Por outro lado, as bandejas contendo alto teor de canjica (50%) apresentaram diminuição da resistência à tração pela adição de PVA. Os autores relatam que o aumento do teor de canjica, portanto aumento no teor de fibras, no material leva a uma má distribuição destas fibras na matriz polimérica, gerando estresse no material e como consequência reduz a resistência à tração.



Fonte: própria autora

Figura 5 - Propriedades mecânicas dos materiais de ATp + 6% de PVA contendo casca de soja (4 a 19%). Em (a) resistência à tração, em (b), alongamento na ruptura, em (c), módulo de elasticidade.

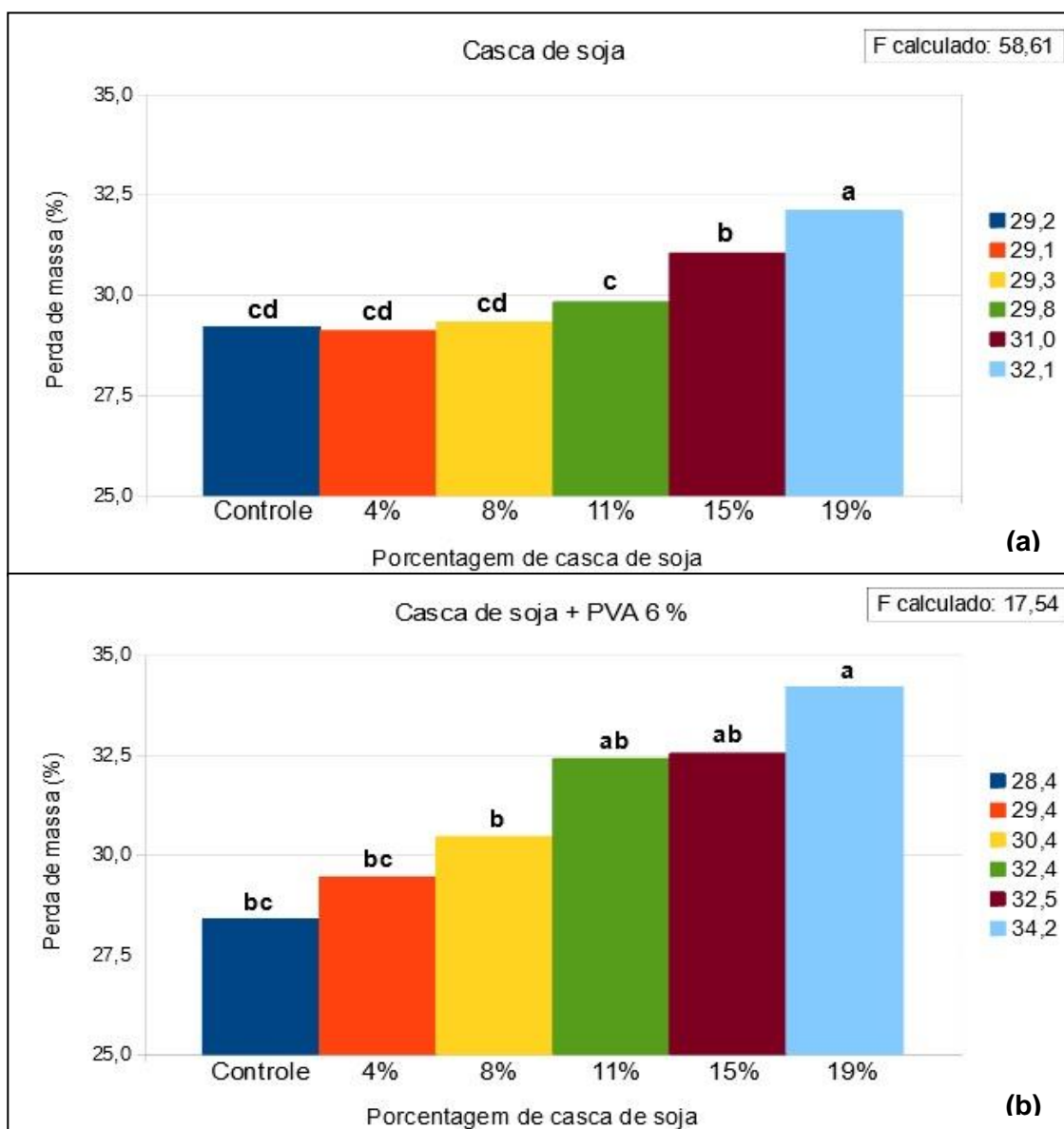
3.4. PERDA DE MASSA POR IMERSÃO EM ÁGUA

O ensaio de perda de massa teve o objetivo de mensurar quanto do material se dispersa após 48 h em água. Nas formulações de ATP contendo casca de soja (Figura 6 (a)), observou-se um aumento na perda de massa em função do aumento do teor de casca, de modo que a formulação CS19 apresentou a maior perda de massa, de 32,1%, o que representou 2,9% a mais em relação ao controle. O aumento gradual na perda de massa sugere ter havido enfraquecimento nas interações intermoleculares (MULLER et al, 2014) por causa da adição de casca de soja, de modo que resultou em maior ação da água sobre os materiais em função do maior teor de casca na composição. As moléculas de água agem quebrando as interações intermoleculares mais fracas, conseguindo deste modo permear o material, solubilizando a parte solúvel e, por consequência disto, dispersando as partículas insolúveis no meio. Há também o fato de haver fibras de celulose na composição da casca de soja, que são altamente hidrofílicas, contribuindo para aumentar a afinidade do material com a água. São, portanto, dois os fenômenos envolvidos no aumento da perda de massa destes materiais em relação ao controle – a interação fraca da casca de soja moída com o amido termoplástico e a grande hidrofiliabilidade da celulose.

Merci e colaboradores (2019) produziram filmes de amido de mandioca contendo casca de soja moída (2,5 e 5,0%). Os filmes contendo 2,5% de casca apresentaram redução de aproximadamente 3,0% na perda de massa, porém aqueles contendo 5,0% de casca tiveram aumento de 6,0% na perda de massa em relação ao ATP. Os autores observaram o mesmo comportamento para os filmes contendo celulose (2,5 e 5,0%) no lugar da casca de soja, com variação semelhante nas porcentagens, apenas a formulação contendo 5,0% de celulose apresentou perda de 5,0% de massa, valor um pouco menor do que para a casca de soja. Tais dados evidenciam que a celulose aumenta a hidrofiliabilidade do ATP e é, em parte, responsável pelo aumento da perda de massa no material, uma vez que, para haver perda de massa em água, é necessário haver afinidade do material com a mesma.

Ray e colaboradores (2020) desenvolveram compósitos injetados de PVA/ATP reforçados com fibra de folhas de palmeira (10 a 40%), e testaram a capacidade dos materiais de absorver umidade. Os materiais com maiores teores de

fibra absorveram mais umidade, evidenciando a influência da celulose na hidrofiliidade do material.



Fonte: própria autora

Figura 6 - Perda de massa dos materiais biodegradáveis de ATP+ 6% de PVA contendo casca de soja. Em (a), controle de ATP. Em (b), controle de ATP + 6% de PVA. Diferença entre médias por teste de Tukey (5%).

Com a adição de 6% de PVA, em (b), houve aumento na perda de massa em comparação com as respectivas formulações sem PVA. A formulação CS19PVA

apresentou a maior perda de massa dentre todas da Figura 6, e ainda apresentou o dobro de perda de massa (5,8%) em relação à formulação CS19 (2,9%), quando comparadas aos respectivos controles. Tais números indicam que, além da casca de soja, o PVA também contribuiu para aumentar a propensão dos materiais em absorver água e solubilizar.

Gómez-Aldapa e colaboradores (2020) produziram filmes de ATp contendo variados teores de PVA, e contabilizaram aumento de 4% na solubilidade dos filmes quando adicionados de 10% de PVA. Os autores atribuíram o aumento da solubilidade à maior hidrofiliabilidade dos filmes quando contendo PVA.

O comportamento dos materiais em relação à perda de massa está de acordo com o observado nos ensaios mecânicos, onde a tração suportada apresentou queda em função do aumento do teor de casca no ATp, em especial com a adição de PVA. Tal comportamento é justificado, em ambas as análises, pelo enfraquecimento das interações intermoleculares entre a casca de soja e a matriz de amido.

3.5. ESTABILIDADE DIMENSIONAL DOS MATERIAIS INJETADOS

Todas as variações percentuais nas dimensões dos corpos de provados materiais biodegradáveis injetados foram calculadas a partir das dimensões do molde usado na injetora.

Logo após a injeção, os corpos de prova apresentaram redução no comprimento e expansão na largura e espessura, Figura 7. A contração era esperada nas três dimensões, pois todo polímero, após moldagem por injeção, passa por uma contração ainda no molde devido ao resfriamento do próprio material. A retração dos corpos de prova do presente trabalho era esperada, visto que o resfriamento do material polimérico no interior do molde provoca redução do seu volume, porém a expansão ocorreu por outro motivo.

Durante a injeção, as cadeias poliméricas sofrem um grau variado de orientações devido ao fluxo sob pressão do polímero fundido para dentro do molde. Essas cadeias orientadas, com o resfriamento, provocarão tensões no interior da peça, tensões essas que são originadas por causa da tendência das cadeias retornarem ao seu arranjo original. Se o grau de orientação das cadeias poliméricas

no material for grande, a tensão gerada provocará deformações na peça injetada. A deformação pode ocorrer na forma de encolhimento e expansão (por exemplo, encolhimento no comprimento e expansão na largura), e ainda sofrer empenamento, “entortando” para um dos lados (CONTRAÇÃO..., 2020). Desta forma, a expansão da largura e espessura ocorrida nos corpos de prova, bem como a contração no comprimento, é justificada pelo esforço das moléculas de amilose em retornarem para o seu arranjo original de hélices simples, passando da forma alongada (devido ao preenchimento do molde) para a espiral com o passar do tempo (MULLER et al, 2014).

Van Soest e colaboradores (1997) relataram que as cadeias de amido tendem a cristalizar após o processo de extrusão, promovendo deformações de expansão e contração ao longo dos dias seguintes. Os autores relataram que nos primeiros dias após a extrusão as propriedades do ATp mudaram rapidamente devido à crescente formação de hélices simples de amilose e cristalinidade tipo B. As deformações nos corpos de prova continuaram nos meses seguintes por causa do rearranjo das cadeias de amilose, de acordo com a mobilidade permitida a elas pelo plastificante. Porém, mudanças na estrutura cristalina dos materiais de ATp não devem ser observadas após os primeiros dias. Muller e colaboradores (2014) relataram não haver encontrado mudanças na estrutura cristalina do ATp nos meses seguintes após injeção, ao longo de 345 dias de ensaio.

A maior parte da deformação ocorrida nos corpos de prova do presente trabalho se deu nas primeiras 24 horas. O empenamento foi visível nos corpos de prova de ATp, as demais formulações apresentaram empenamento sutil. Os corpos de prova de ATp também apresentaram as maiores deformações, resultando mais curtos do que os demais, visivelmente mais largos e mais espessos também.

Após uma semana em repouso, o material de ATp puro apresentou 11% de redução no comprimento, e as formulações contendo casca de soja apresentaram retração tanto menor quanto maior o teor de casca. A formulação CS4 apresentou cerca de 10% de retração, equivalente à do controle, e as demais tiveram retrações inferiores a este valor. Com a adição de 19% de casca, a retração foi reduzida pela metade, cerca de 5%. Tais dados mostram que a casca de soja moída inibe a deformação do material, pois a variação nas três dimensões tornou-se menor quanto maior o teor de casca na composição.

Geralmente, a adição de fibras de reforço a um polímero tem efeito inibidor na contração do material durante o resfriamento após moldagem. Isso se deve ao fato de estes componentes possuírem, em sua grande maioria, um coeficiente de expansão térmica relativamente baixo, ou seja, o volume das fibras oscila pouco com a variação térmica. Por isso, o aumento no teor de casca de soja, rica em fibras de celulose, inibe a contração dos corpos de prova provocada pelo resfriamento. Também a mera substituição de parte do amido por outro material já contribuiu para reduzir a variação nas dimensões após injeção.

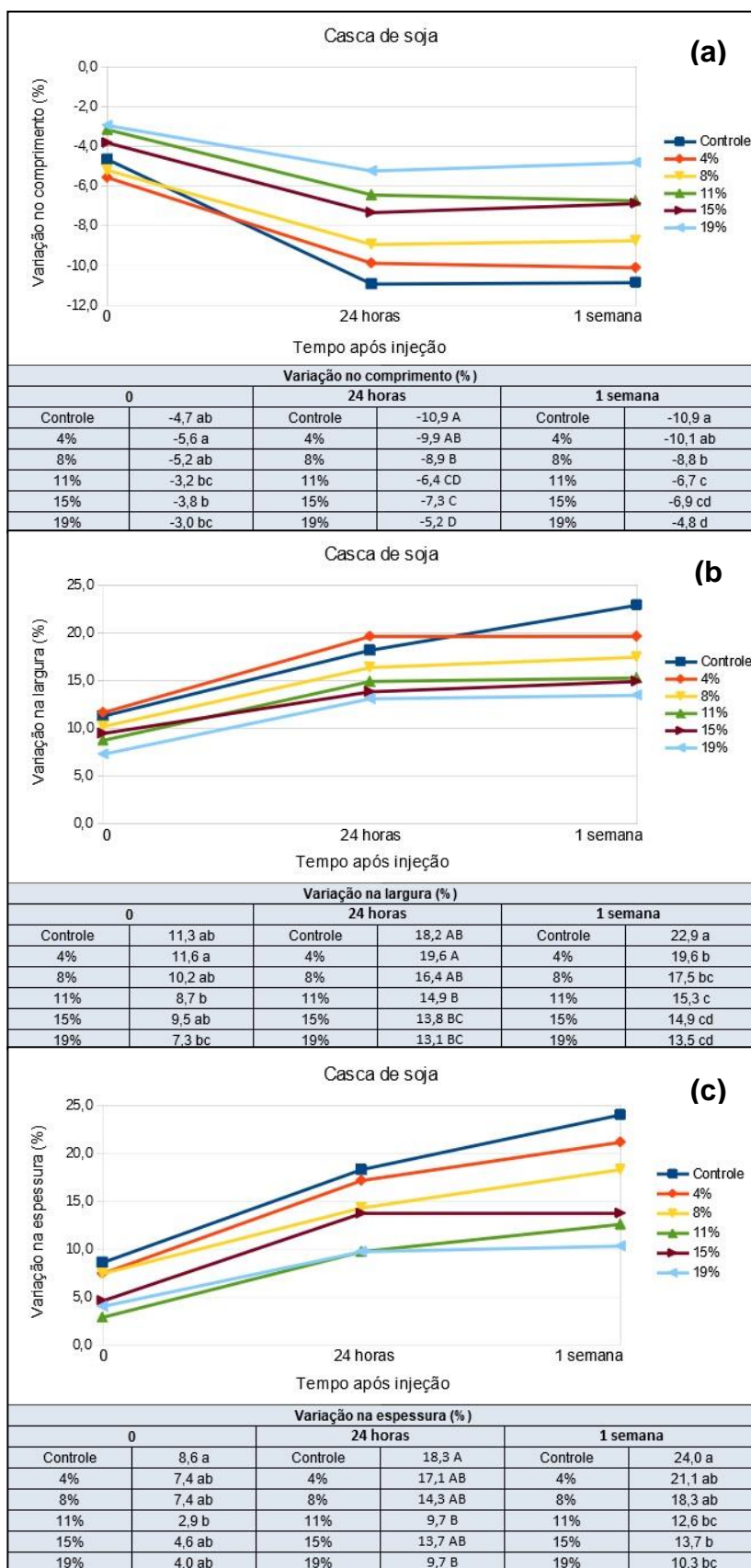
Os gráficos da Figura 7 sugerem que os corpos de prova não alcançaram estabilidade dimensional ao final de uma semana, especialmente na largura e espessura, necessitando de um tempo maior para estabilizar o processo de deformação.

Dogossi e Czigany (2011) produziram corpos de prova injetados à base de ATP adicionado de 23% de casca de milho ou bagaço moído de cana-de-açúcar. O ATP apresentou retração de 11%, porém, quando adicionado de casca de milho, a retração reduziu para 3,5%. O ATP adicionado de bagaço de cana-de-açúcar apresentou maior redução, de apenas 1,0%.

A adição de 6% de PVA às formulações inibiu, em conjunto com a casca de soja, a retração dos corpos de prova, Figura 8 (a), de modo que a formulação CS19PVA apresentou a menor retração, igual a 2,6%.

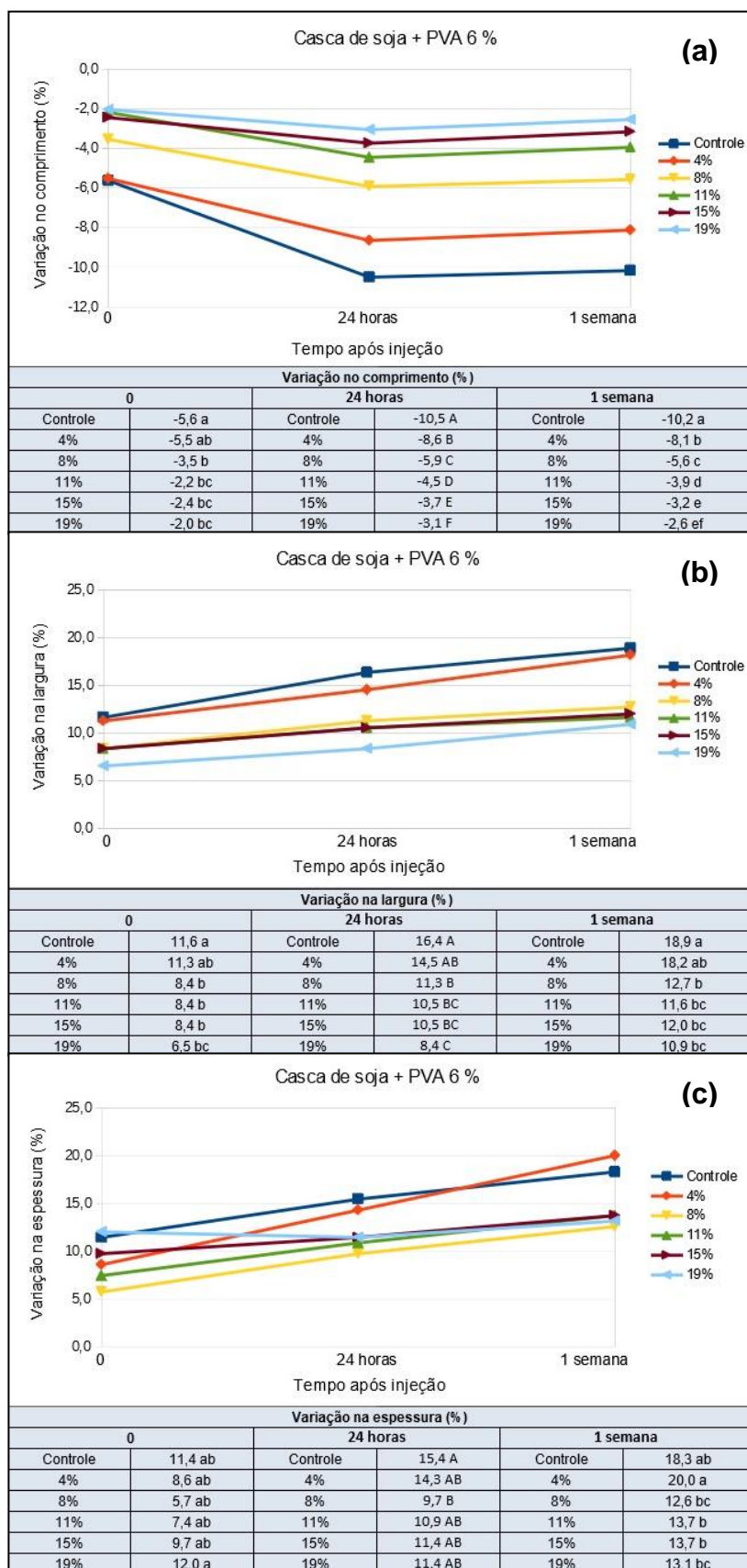
A composição da casca de soja com a matriz de amido e PVA foi mais eficiente em inibir as variações dimensionais do que somente casca de soja com amido.

De um modo geral, ambos os controles apresentaram as maiores variações observadas, tanto logo após desmoldagem quanto após uma semana, por causa da maior quantidade de amido nestas duas formulações. A adição de casca de soja inibiu as variações nas medidas, e a adição de 6% de PVA também contribuiu para reduzir as variações. Assim como ocorreu para o comprimento, também a largura e a espessura variaram menos para as formulações de casca de soja contendo PVA.



Fonte: própria autora

Figura 7 - Variação nas dimensões dos corpos de prova dos materiais biodegradáveis injetados de ATp + casca de soja em função do tempo de armazenamento.



Fonte: própria autora

Figura 8 - Variação nas dimensões dos corpos de provados materiais biodegradáveis injetados de ATp + 6% de PVA + casca de soja em função do tempo de armazenagem.

4. CONCLUSÕES

- ❖ A casca de soja é um subproduto agroindustrial abundante, com alto teor de celulose, de fácil manipulação e moagem, e sua adição aos materiais biodegradáveis de ATp extrusados e injetados não afetou a processabilidade deles. A presença de casca moída alterou a cor dos materiais para tons escuros de marrom;
- ❖ A casca de soja na concentração entre 8% e 15% atuou como reforçador estrutural dos materiais de ATp e de ATp + PVA. Como resultado, foram obtidos materiais compósitos de maior resistência à tração, menor capacidade de alongamento e maior rigidez;
- ❖ A adição de casca de soja ao amido termoplástico inibiu grandemente a variação nas dimensões dos corpos de prova, promovendo maior estabilidade dimensional, especialmente em presença de PVA e para os teores maiores de casca (15 e 19%);
- ❖ A casca de soja foi considerada neste trabalho como um bom substituto de parte do amido na composição dos materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Balanço de oferta e demanda. Disponível em: < <https://abiove.org.br/estatisticas/>>. Acesso em 16/03/2021.
- American Standard Testing Methods. D-638-10: Standard test methods for tensile properties of plastics. **ASTM**. Annual book, 2010.
- CASTAÑO, J.; RODRÍGUEZ-LLAMAZARES, S.; CARRASCO, C.; BOUZA, R. Physical, chemical and mechanical properties of pehuen cellulosic husk and its pehuen-starch based composites. **Carbohydrate polymers**, v. 90, 2012.
- Contração dos polímeros (encolhimento), Informativo Técnico, Thermo Blend, 2020. <https://www.thermoblend.com.br/wpcontent/uploads/2020/04/Contra%C3%A7%C3%A3o-em-Pol%C3%ADmeros-V1.0.pdf>. Acesso em 16/03/2021.
- CORREDOR, D. Y.; SUN, X. S.; SALAZAR, J. M.; HOHN, K. L.; WANG, D. Enzymatic Hydrolysis of Soybean Hulls Using Dilute Acid and Modified Steam-Explosion Pretreatments. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 2, 2008.
- DOGOSI, G.; CZIGANY, T. Thermoplastic starch composites reinforced by agricultural by-products: properties, biodegradability, and application. **Journal of Reinforced Plastics & Composites**, v. 30 (21), 2011.
- FLAUZINO NETO, W. P.; MARIANO, M.; SILVA, I. S. V. da; SILVÉRIO, H. A.; PUTAUX, J-L.; OTAGURO, H.; PASQUINI, D.; DUFRESNE, A. Mechanical properties of natural rubber nanocomposites reinforced with high aspect ratio cellulose nanocrystals isolated from soy hulls. **Carbohydrate Polymers**, v. 153, 2016.
- GÓMEZ-ALDAPA, C. A.; VELAZQUEZ, G.; GUTIERREZ, M. C.; RANGEL-VARGAS, E.; CASTRO-ROSAS, J.; AGUIRRE-LOREDO, R. Y. Effect of polyvinyl alcohol on the physicochemical properties of biodegradable starch films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 239, 2020.
- GONZÁLEZ, A.; GASTELÚ, G.; BARRERA, G. N.; RIBOTTA, P. D.; IGARZABAL, C. I. A. Preparation and characterization of soy protein films reinforced with cellulose nanofibers obtained from soybean by-products. **Food Hydrocolloids**, v. 89, 2019.
- Granulated Soy Hull, página comercial, 2020. Disponível em: <<https://sodrugestvo.com/our-products/granulated-soy-hull/>>. Acesso em 01 jul. 2020.
- IRIANI, E. S.; IRAWADI, T. T.; SUNARTI, T. C.; RICHANA, N.; YULIASIH, I. Effect of Corn Hominy and Polyvinyl Alcohol on Mechanical Properties of Cassava Starch-Baked Foam. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 54, 2015.

- JUNLAPONG, K.; BOONSUK, P.; CHAIBUNDIT, C.; CHANTARAK, S. Highly water resistant cassava starch/poly(vinyl alcohol) films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 137, p. 521 – 527, 2019.
- LOMELÍ-RAMÍREZ, M. G.; SATYANARAYANA, K. G.; MANRÍQUEZ-GONZÁLEZ, R.; IWAKIRI, S.; MUNIZ, G. B. de; FLORES-SAHAGUN, T. S. Bio-composites of cassava starch-green coconut fiber: Part II—Structure and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, 2014.
- LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; ESTEVEZ-ARECO, S.; GOYANES, S. Potato starch-based biocomposites with enhanced thermal, mechanical and barrier properties comprising water-resistant electrospun poly (vinyl alcohol) fibers and yerba mate extract. **Carbohydrate Polymers**, v. 215, 2019.
- LIU, H-M.; WANG, F-Y.; LIU, Y-L. Hot-compressed water extraction of polysaccharides from soy hulls. **Food Chemistry**, v. 202, p. 104 – 109, 2016.
- LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. Biocomposites of Plasticized Starch Reinforced with Cellulose Crystallites from Cottonseed Linter. **Macromolecular Bioscience**, v. 5 (11), 2005.
- MERCI, A.; MARIM, R. G.; URBANO, A.; MALI, S. Films based on cassava starch reinforced with soybean hulls or microcrystalline cellulose from soybean hulls. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 20, 2019.
- MULLER, P.; RENNER, K.; MÓCZÓ, J.; FEKETE, E.; PUKÁNSZKY, B. Thermoplastic starch/wood composites: Interfacial interactions and functional properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, 2014.
- RAY, R.; DAS, S. N.; DAS, A. Mechanical, thermal, moisture absorption and biodegradation behaviour of date palm leaf reinforced PVA/starch hybrid composites. **Materials Today: Proceedings**, disponível *online* em 29 de outubro, 2020.
- 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.
- SIN, L. T.; RAHMAT, A. R.; RAHMAN, W. A. W. A.; SUN, Z-Y.; SAMAD, A. A. Rheology and thermal transition state of polyvinyl alcohol–cassava starch blends. **Carbohydrate Polymer**, v. 81, p. 737 – 739, 2010.
- SREEKUMAR, P. A.; AL-HARTHI, M. A.; DE, S. K. Studies on compatibility of biodegradable starch/polyvinyl alcohol blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 52 (10), 2012.
- VAN SOEST, J. J. G.; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. **Trends in Biotechnology**, v. 15 (6), 1997.

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.

YOO, J.; ALAVI, S.; VADLANI, P.; AMANOR-BOADU, V. Thermo-mechanical extrusion pretreatment for conversion of soybean hulls to fermentable sugars. **Bioresource Technology**, v. 102, 2011.

CONCLUSÕES GERAIS

O tratamento de extração e branqueamento das fibras de celulose a partir da casca de soja resultou em fibras parcialmente puras e branqueadas, com pureza de 92% em holocelulose para 15 minutos de tratamento térmico em autoclave e 60 min de branqueamento.

Tanto a adição de casca de soja quanto de fibra de celulose aos materiais alterou a cor deles, tornando-os mais escuros em relação ao amido termoplástico. No entanto, a casca de soja promoveu escurecimento mais intenso aos materiais, pois, diferentemente da fibra de celulose, a casca não passou por tratamento térmico de modo a eliminar os componentes que sofrem degradação à temperatura de injeção (160°C). Mesmo a fibra de celulose, que foi submetida a tratamento térmico, não foi totalmente purificada neste tratamento, tendo resíduos de ligninas que contribuíram para algum grau de escurecimento dos materiais.

Todas as 20 formulações apresentaram boa processabilidade, entretanto aquelas contendo acima de 10% de celulose apresentaram dificuldade adicional durante a injeção devido à redução da fluidez ocasionada pela grande quantidade de fibras. Houve maior incidência de corpos de prova mal preenchidos e quebra de material no interior do tubo de injeção do molde para essas formulações. Em contrapartida, a casca de soja não dificultou a injeção dos corpos-de-prova, mesmo nos teores mais elevados, o que é uma excelente vantagem.

A presença de PVA proporcionou melhor moldabilidade nas 10 formulações produzidas com este polímero. Os corpos de provas apresentaram contornos mais definidos e superfície mais lisa em relação àqueles sem PVA. Também foi visível a menor propensão à deformação destes corpos de prova durante a desmoldagem. Esta contribuição do PVA ao bom acabamento dos materiais é importante, visto que qualquer produto injetado deve ter uma estética aceitável para comercialização.

Tanto a casca de soja quanto a fibra de celulose proporcionaram reforço estrutural nos materiais em concentrações específicas: a casca de soja em 8, 11 e 15% na ausência de PVA, e a fibra de celulose em 11, 15 e 19% na presença de PVA. O uso da casca de soja é mais vantajoso do que a fibra de celulose, pois a casca não necessita de nenhum tratamento prévio para sua aplicação, além de não dificultar o processo de injeção.

Tanto a fibra de celulose quanto a casca de soja promoveram maior estabilidade dimensional aos materiais, pois inibiram a variação nas dimensões dos corpos de prova após injeção, sendo que a fibra proporcionou maior estabilidade dimensional em relação à casca. A adição de PVA praticamente zerou a variação no comprimento para as concentrações mais altas (15% e 19%) de fibra de celulose. No caso das formulações contendo fibra associada ao PVA, foi constatado um efeito sinérgico entre estes componentes, que promoveu inibição superior à esperada na retração dos corpos-de-prova após injeção.