



P P G E M



Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais
Instituto Federal da Bahia

**Síntese e Caracterização de Filmes Biodegradáveis de Amido
de Milho pela Adição de Glicerol e\ou Sorbitol**

Autor(a): Larissa Rocha Reis
Orientador: Prof. Dr. Robert Newton S. H. Magalhães

**Salvador
Julho/2023**



P P G E M



Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais
Instituto Federal da Bahia

Larissa Rocha Reis

**Síntese e Caracterização de Filmes Biodegradáveis de Amido de
Milho pela Adição de Glicerol e/ou Sorbitol**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal da Bahia (IFBA), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestra em Engenharia de Materiais.

Linha de Pesquisa: Processamento de Materiais
Orientador: Prof. Dr. Robert Newton S. H. Magalhães

Salvador, Julho/2023

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS DO IFBA, COM OS
DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

R375s Reis, Larissa Rocha

Síntese e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de milho pela adição de glicerol e\ou sorbitol / Larissa Rocha Reis; orientador Robert Newton S. H. Magalhães -- Salvador, 2023.

72 p.

Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais) -- Instituto Federal da Bahia, 2023.

1. Filmes biodegradáveis. 2. Amido de milho. 3. Glicerol e sorbitol. I. Magalhães, Robert Newton S. H., orient. II. TÍTULO.

CDU 661.188.1

INSTITUTO FEDERAL DA BAHIA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGEM

Síntese e Caracterização de Filmes Biodegradáveis de Amido de Milho pela Adição de Glicerol e/ou Sorbitol

Larissa Rocha Reis

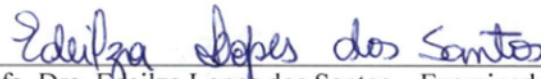
Produto (s) Gerado (s): Relatório Final de Pesquisa

Orientadora: Prof. Dr. Robert Newton da Silva Henriques Magalhães

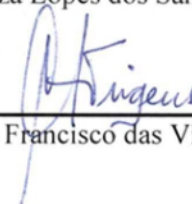
Banca examinadora:



Prof. Dr. Robert Newton da Silva Henriques Magalhães – Orientador



Prof.ª. Dra. Edelza Lopes dos Santos – Examinadora IFBA



Prof. Dr. Cesário Francisco das Virgens — Examinador Externo UNEB

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela banca examinadora em 07/07/2023

DEDICATÓRIA

Dedico essa dissertação, primeiramente, a Deus, aos meus pais Patrícia e Maurício (*in memoriam*), à minha avó, Orlandina, e ao meu orientador, Robert Newton, por toda paciência durante esse período.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me proporcionado muita saúde, força e paciência para enfrentar as dificuldades.

À minha mãe, por todo carinho, amor, atenção, força e dedicação, por ter me apoiado na busca do meu sonho.

À minha avó, por todas as orações, carinho, apoio e pelo ombro amigo.

À família Ferreira, por todo carinho e apoio, e por me proporcionar a oportunidade de fazer parte dessa família.

Ao meu namorado, Gabriel, pelo carinho, amor, compreensão, paciência e companheirismo.

À família Lima, por todo carinho, apoio e por ter me acolhido aqui em Salvador.

Ao Professor Robert Newton S. H. Magalhaes, pela amizade, orientação, paciência, dedicação e disponibilidade que dedicou a este trabalho.

Aos técnicos de laboratório pelo apoio durante os experimentos.

Aos colegas do Instituto Federal da Bahia (IFBA) pelas conversas, trocas de conhecimentos e experiência.

A todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte dessa história e conquista.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	14
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS.....	16
2.1 Objetivo geral.....	16
2.2 Objetivos específicos.....	16
CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 Políticas relacionadas à poluição ambiental causada por plásticos.....	17
3.2 O uso de sacolas plásticas.....	18
3.3 Bioplásticos - características e potencialidades	19
3.4 O amido – principais características.....	23
3.4.1 Estrutura cristalina do amido.....	25
3.4.2 Etapas do Processamento do amido.....	26
3.5 Plastificantes - características e funcionalidades	28
3.6 Método <i>Tap casting</i>	30
3.7 Propriedades físico-químicas dos filmes.....	31
3.8 Propriedades mecânicas dos filmes.....	31
3.9 Pesquisas na área de biofilmes biodegradáveis.....	32
CAPÍTULO 4: MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1 Materiais e métodos.....	34
4.2 Caracterização dos grânulos de amido.....	34
4.2.1 Teor de umidade.....	34
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	35
4.2.3 Difractômetro de Raios X (DRX).....	35
4.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	35
4.2.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	36
4.3 Sínteses dos filmes de amido de milho.....	36
4.4 Sínteses dos filmes com a adição simultânea do glicerol e sorbitol.....	37
4.5 Caracterização dos filmes.....	38
4.5.1 Teor de umidade.....	38
4.5.2 Determinação da espessura.....	38
4.5.3 Solubilidade em água.....	38
4.5.4 Ensaio de tração.....	39
4.5.5 Teste de biodegradabilidade.....	40

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO.....	63
CAPÍTULO 7: SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	65
CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66

RESUMO

O uso indiscriminado de produtos plásticos tem gerado problemas ambientais, crises econômicas e sociais causando acúmulo de resíduos sólidos na natureza. Os problemas socioambientais têm incentivado à busca por materiais biodegradáveis que sejam capazes de mitigar efeitos nocivos e uma proposta promissora vem sendo a utilização de filmes biodegradáveis na confecção de sacolas plásticas usadas cotidianamente. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo sintetizar biofilmes à base de amido de milho e verificar a influência do plastificante glicerol e/ou sorbitol em proporções fixas e variáveis em relação à massa do amido milho. A metodologia *tap casting* foi empregada para síntese desses filmes à base de amido de milho, glicerol e/ou sorbitol nas proporções de 30%, 20%, 15% e 10%. Posteriormente, esses filmes foram caracterizados quanto à espessura, solubilidade, estrutura química, propriedades mecânicas e biodegradabilidade. As análises dos resultados indicaram que os filmes com teores maiores de sorbitol possuem tensão máxima à ruptura e módulo de elasticidade elevado, menor espessura e maior solubilidade em água. Os filmes com teores maiores de glicerol apresentaram maiores valores de deformação e de espessura e menor solubilidade em água. Quanto à biodegradabilidade dos filmes, a degradação foi avaliada através de dois sistemas, no primeiro, os filmes foram colocados entre duas camadas de solo e, no segundo, os filmes foram colocados na superfície do solo com o intuito de verificar o tempo de degradação dos filmes em ambientes diferentes. Os resultados indicaram que não há diferença na degradação em função dos plastificantes utilizados e suas porcentagens. No período de sete dias já foi possível verificar indícios da degradação dos filmes pela mudança de cor e aspecto do material. Em quinze dias foi verificada perda de massa devido à ação de micro-organismos. Observou-se que, nos filmes soterrados (entre duas camadas de solo), o processo de degradação tende a ser mais rápido se comparado aos filmes que ficaram somente sobre o solo. Em trinta e sessenta dias, os filmes foram quase que completamente degradados e estes resultados indicam que os filmes sintetizados são promissores para serem empregados como matéria-prima de sacolas plásticas por possuírem características químicas e mecânicas apropriadas, além de apresentarem elevadas biodegradabilidades.

Palavras-Chaves: filmes biodegradáveis, amido de milho, glicerol e sorbitol.

ABSTRACT

The indiscriminate use of plastic products has led to environmental problems, economic and social crises caused by the accumulation of solid waste in nature. These socio-environmental problems have encouraged the search for biodegradable materials, capable of mitigating these effects caused by materials from fossil sources. A promising alternative has been the use of biodegradable films in the manufacture of plastic bags daily used. In this context, this work aims at synthesize starch-based biofilms and verify the influence of glycerol and/or sorbitol plasticizers in fixed and variable proportions in relation to the mass of corn starch. The tap casting methodology was used to synthesize these films based on corn starch, glycerol and/or sorbitol in the proportions of 30%, 20%, 15% and 10%. After that, these films were characterized for thickness, solubility, chemical structure, mechanical properties and biodegradability. The analysis of the results indicated that the films with higher sorbitol contents have maximum film rupture and high elasticity modulus, lower thicknesses and higher water solubility. The films with higher glycerol contents presented higher values of deformation and thickness, and lower water solubility. Regarding to films biodegradability, the degradation was evaluated through two systems, at first the films were placed between two layers of soil and at second, the films were placed on the soil surface. The results indicated that there is no difference in degradation as a function of the plasticizers used and their percentages. In the period of seven days the samples have shown signs of decomposition as well by changing color appearance. In fifteen days, mass loss was verified due to the action of microorganisms. It is observed that in buried films (between two layers of soil), the degradation process tends to be faster compared to films that were only on the ground. In thirty and in sixty days as well, the films are almost completely degraded. These results indicate that the synthesized films are promising to be used as raw material for plastic bags because they have appropriate chemical and mechanical characteristics, in addition to presenting high biodegradability.

Keywords: biodegradable films, corn starch, glycerol and sorbitol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Imagem da poluição causada pelos plásticos.....	18
Figura 3.2 - Classificação dos polímeros biodegradáveis de acordo com sua forma de obtenção.....	20
Figura 3.3 - Capacidade global de produção de bioplásticos de 2019 a 2025 (em mil toneladas)	21
Figura 3.4 - Capacidade global de produção de bioplásticos em 2020, por segmento de mercado (em mil toneladas)	21
Figura 3.5 – Aplicações potenciais de bioplásticos em diferentes setores.....	22
Figura 3.6 - Estrutura química do amido.....	23
Figura 3.7 - Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b).....	24
Figura 3.8 – Difractogramas de raios-x dos padrões cristalinos do amido.....	26
Figura 3.9 - Imagem demonstrativa do processo de retrogradação do amido.....	27
Figura 3.10 - Estrutura química do glicerol e sorbitol.....	29
Figura 4.1 - Gráfico representativo para o cálculo do índice de cristalinidade do amido.....	35
Figura 4.2 - Micrômetro digital usado na análise da espessura.....	38
Figura 4.3 - Equipamento universal para ensaio de tração e corpo de prova.....	39
Figura 4.4 - Amostra do filme biodegradável sobre tela de plástico.....	40
Figura 4.5 - Sistemas de degradação dos filmes. a) sistema em que a amostra foi enterrada; b) sistema com as amostras estão sob o solo.....	41
Figura 5.1 - DRX dos grânulos do amido de milho.....	42
Figura 5.2 - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do grânulo de amido de milho.....	43
Figura 5.3 - Imagem microscopia com as medidas de diâmetros do grânulo na amplitude de 1.000x.....	44
Figura 5.4 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC) do grânulo de amido de milho.....	45
Figura 5.5 - Imagem microscopia dos grânulos do amido de milho a) resolução 3000x, b) resolução 1000x.....	46
Figura 5.6 - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) dos filmes de amido de milho com teor de glicerol fixo em 30%.....	47
Figura 5.7 - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) dos filmes de amido de milho com teor de sorbitol fixa em 30%.....	47

Figura 5.8 - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) dos filmes de amido de milho, glicerol e sorbitol: (M3S20G10, M3S15G15 e M3S10G20).....	48
Figura 5.9 - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) dos filmes de amido de milho, glicerol e sorbitol: (M4S20G10, M4S15G15 e M4S10G20).....	49
Figura 5.10 – Calorimetria exploratória diferencial dos filmes M3G30, M4G30, M3S30 e M4S30.....	51
Figura 5.11 - Calorimetria Exploratória Diferencial dos filmes M3S20G10, M3S15G15 e M3S10G20.....	51
Figura 5.12 - Calorimetria Exploratória Diferencial dos M4S20G10, M4S15G15 e M4S10G20.....	52
Figura 5.13 - Imagem microscopia dos filmes de amido de milho. a) M3 e b) M4.....	53
Figura 5.14 - Micrografias dos filmes de amido de milho e glicerol. a) M3G30 e b) M4G30.....	53
Figura 5.15 - Micrografias dos filmes de amido de milho e sorbitol. a) M3S30 e b) M4S30.....	54
Figura 5.16 - Imagem microscopia dos filmes de amido de milho, glicerol e sorbitol. a) M3S20G10, b) M4S20G10, c) M3S15G15 d) M4S15G15, e) M3S10G20 e f) M4S10G20...55	55
Figura 5.17 - Imagem dos filmes antes de serem enterrados e serem colocados sob o solo.....	57
Figura 5.18 - Etapa de degradação dos filmes no período de 7 dias; a) amostras que ficaram entre duas camadas de solo e b) sobre o solo.....	58
Figura 5.19 - Etapa de degradação dos filmes no período de 15 dias: amostras entre duas camadas de solo e sobre o solo.....	59
Figura 5.20 – Etapa de degradação dos filmes dos filmes que foram depositados entre duas camadas de solo por 30 dias.....	60
Figura 5.21 – Etapa de degradação dos filmes que ficaram sobre o solo por 30 dias; M3G30, M4G30, M3S30, M4S30, M3S20G10, M4S20G10, M3S15G15, M4S15G15, M3S10G20, M4S10G20.....	61
Figura 5.22 – Etapa de degradação dos filmes que foram depositados entre duas camadas de solo por 60 dias.....	61
Figura 5.23 – Etapa de degradação dos filmes que ficaram sobre o solo por 60 dias: M3G30, M4G30, M3S30, M4S30, M3S20G10, M4S20G10, M3S15G15, M4S15G15, M3S10G20, M4S10G20.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Propriedade mecânica dos polímeros PEBD, PEAD e PELBD.....	19
Tabela 3.2 – Teor de amilose para diferentes fontes de amido.....	24
Tabela 3.3 - Intervalo de temperatura de gelatinização de alguns amidos.....	27
Tabela 4.1 - Formulações proporções mássicas usadas nas amostras dos filmes.....	37
Tabela 4.2 - Porcentagem da adição simultânea glicerol e sorbitol que foi utilizada em relação a massa do amido.....	37
Tabela 5.1 - Resultado dos ensaios de teor de umidade, granulometria e índice de cristalinidade dos grânulos de amido de milho.....	40
Tabela 5.2 - Resultados dos ensaios de espessura, teor de umidade e solubilidade dos filmes de amido de milho.....	46
Tabela 5.3 - Resultados dos ensaios de tração dos biofilmes.....	52

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

A alta demanda por produtos plásticos de origem fóssil levou a um aumento exponencial na geração de resíduos e o uso desses polímeros não renováveis causam muitos problemas ambientais devido ao seu descarte de forma inadequada. Este descarte ocasiona grande impacto na fauna e na flora pelo acúmulo de plástico em matas, bueiros, rios e oceanos (LANDIM, *et al* 2016; LIMA, 2016).

Segundo o diário oficial da cidade de São Paulo (2019), a distribuição de sacolas plásticas pelos supermercados no Brasil gira em torno de 33 milhões por dia. Em um mês, essa distribuição é de aproximadamente 1 bilhão e, em um ano, esse valor atinge cerca de 12 bilhões. De todo lixo plástico produzido no país, 54% são de sacolas fornecidas em supermercados e a produção de lixo plástico por cidades brasileiras é cerca de 10% do total do lixo produzido. Essas sacolas levam cerca de 500 anos para se deteriorar no meio ambiente (LIMA, 2016).

Esses problemas ambientais, sociais e econômicos, causados pelo uso excessivo de plásticos, têm incentivado a procura por materiais biodegradáveis que possam substituir materiais não degradáveis de origem fósseis. Uma alternativa promissora tem sido o desenvolvimento de filmes biodegradáveis para aplicação em embalagens de alimentos ou como revestimentos de frutas. Desta forma, estes bioplásticos devem possuir características que possibilitem sua utilização como substituto dos plásticos de difícil decomposição.

O amido é um dos biopolímeros mais relevantes, visto que é renovável, tem baixo custo e está disponível de forma abundante na natureza. Os biofilmes produzidos a partir do amido apresentam algumas propriedades como: a barreira ao óleo, a gases como oxigênio e dióxido de carbono. Entretanto, esse material possui algumas desvantagens, como alta permeabilidade ao vapor de água e baixas propriedades mecânicas quando comparado aos filmes tradicionais (SAYANG *et al*, 2016).

Além dessas desvantagens, os filmes provenientes do amido possuem caráter hidrofílico, que está relacionado à interação com a água, formando filmes quebradiços e com propriedades mecânicas limitadas (BRITO, 2019; COSTA *et al*, 2017). Portanto, tem-se buscado alternativas para transformar o amido em filmes termoplásticos com propriedades semelhantes aos filmes sintéticos comerciais.

Os plastificantes são uma boa alternativa para modificação do filme proveniente do amido, isto porque esses agentes promovem modificações estruturais e de proteção,

resultando em embalagens mais flexíveis e elásticas. Isso acontece porque os plastificantes diminuem as forças intermoleculares, além de aumentar a mobilidade das cadeias diminuindo, assim, a rigidez estrutural do filme (SILVA, 2016). Os plastificantes mais utilizados são o glicerol e o sorbitol, ou seja, eles promovem a síntese de filmes mais flexíveis e elásticos. Além disso, esses polióis apresentam uma melhora nas propriedades mecânicas dos filmes sintetizados (MALI, 2010; FERNADES *et al*, 2019; TARIQUE *et al*, 2021).

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar filmes biodegradáveis de amido de milho, utilizando glicerol e/ou sorbitol em proporções fixas e variáveis em relação à quantidade de amido, caracterizar os filmes e analisar os resultados de propriedades físico-químicas, morfológicas, térmicas e mecânicas visando contribuir para o desenvolvimento de sacolas plásticas biodegradáveis a partir destes biopolímeros.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar as propriedades físico-químicas, morfológicas, estruturais do amido de milho utilizado como precursor;
- Produzir filmes de amido de milho com glicerol e/ou sorbitol com as seguintes proporções: 30%, 20%, 15% e 10% em relação à 3g ou 4g do amido;
- Investigar as propriedades mecânicas, físico-químicas e biodegradáveis dos filmes sintetizados;
- Avaliar a influência da adição dos dois plastificantes na biodegradabilidade dos biofilmes sintetizados.

CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Políticas relacionadas à poluição ambiental causada por plásticos

Não há dúvida de que, pela sua praticidade, os plásticos causaram uma pequena revolução na sociedade atual. Contudo, o uso desenfreado levou ao acúmulo desordenado no meio ambiente causando sérios impactos à fauna e à flora. Neste contexto, fez-se necessário a implementação de legislações ambientais para mitigar esses impactos. Em 2010, foi aprovada a lei Federal nº 12.305, que estabelece Políticas Nacionais de Resíduos Sólidos (PNRS) e instituiu as diretrizes relativas à gestão e ao gerenciamento de resíduos sólidos, dispõe sobre a responsabilidade dos geradores e do poder público (RAMOS, *et al* 2020; GOMES, *et al* 2019; NAZARI, *et al* 2019; ZAGO, *et al* 2019). Esta Lei define que a destinação final adequado consiste na reutilização, reciclagem, compostagem, recuperação e o aproveitamento energético ou outras destinações de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública, à segurança e a minimizar os impactos ambientais.

Embora já esteja em vigor há mais de dez anos, muitos municípios não têm implementado as PNRS e ainda estão descartando os resíduos em locais impróprios. A omissão e negligência por parte de algumas autoridades impedem a aplicação da lei, assim, ocorrendo baixa cobertura de coleta e/ou coleta irregular, disposição irregular e queima sem controle, levando à poluição do ar e da água (RAMOS, *et al* 2020; GOMES, *et al* 2019; NAZARI, *et al* 2019; ZAGO, *et al* 2019).

Segundo análise do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), a poluição derivada dos plásticos é uma ameaça crescente para o meio ambiente, sobretudo para os oceanos. Desta forma, é necessário acelerar a substituição desses plásticos, pois eles contribuem com cerca de 85% dos resíduos presentes nos oceanos. Estima-se que até 2040 a quantidade anual de plástico na costa poderá chegar a 37 milhões de toneladas (UNEP, 2021). Em particular, esse acúmulo de resíduo plástico nos oceanos afeta, diretamente, as espécies marinhas como plâncton, moluscos, tartarugas, peixes, aves e mamíferos. Estes correm o risco de envenenamento, fome e asfixia. Uma imagem representativa é apresentada na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Imagem da poluição causada pelos plásticos



Fonte: UNEP, 2021.

Além de contaminar rios e oceanos, a proliferação e descarte de plástico pode também poluir o ar pela emissão de dióxido de carbono contribuindo, assim, para o aumento do efeito estufa. Segundo a Conferência da Nações Unidas sobre Mudança Climática (COP26), os plásticos são responsáveis pela produção de 1,7 gigatoneladas de dióxido de carbono e esse número deve aumentar até o ano de 2050, chegando em torno de 6,5 gigatoneladas (UNEP, 2021).

Desta forma, tem-se a necessidade de avançar nas pesquisas e desenvolvimento de plásticos biodegradáveis que possam substituir os utilizados atualmente. Estes devem possuir propriedades similares as dos filmes sintéticos, causando menos danos ao meio ambiente.

3.2 O uso de sacolas plásticas

As sacolas plásticas começaram a ser utilizados no Brasil na década de 1970. Neste período, houve a substituição exponencial das embalagens que eram utilizadas no transporte de mercadorias (sacos de feiras, caixas, sacos de papel etc.). Esse aumento exponencial se justifica pela acessibilidade, praticidade, durabilidade, leveza e baixo custo destas sacolas. Essas características tornaram os plásticos indispensáveis para diversos fins de consumo e transporte (SILVA, 2012).

As sacolas descartáveis são produzidas a partir de material orgânico derivado do petróleo denominado polietileno, que é uma resina polimérica e estas sacolas possuem características adequadas para o uso como alta resistência, flexibilidade, processabilidade e transparência (COUTINHO, *et al* 2003; SILVA, 2012; FREITAS *et al*, 2020). Esse polímero, dependendo de processamento, dá origem a diferentes tipos de polímero, como: o polietileno

de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD) e o polietileno linear de baixa densidade (PELBD). Na Tabela 3.1, são apresentadas algumas propriedades mecânicas desses polímeros. Os sacos plásticos disponíveis em supermercado em sua grande maioria são produzidos a partir do PEBD.

Tabela 3.1 – Propriedade mecânica dos polímeros PEBD, PEAD e PELBD

Polímeros	Tensão máxima (Mpa)	Deformação (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PEBD	8,0 - 10	20	200
PEAD	20,0 - 30,0	12	1000
PELBD	10,0 - 30,0	16	-

Fonte: Adaptado da MinasPol (2022).

3.3 Bioplásticos: características e potencialidades

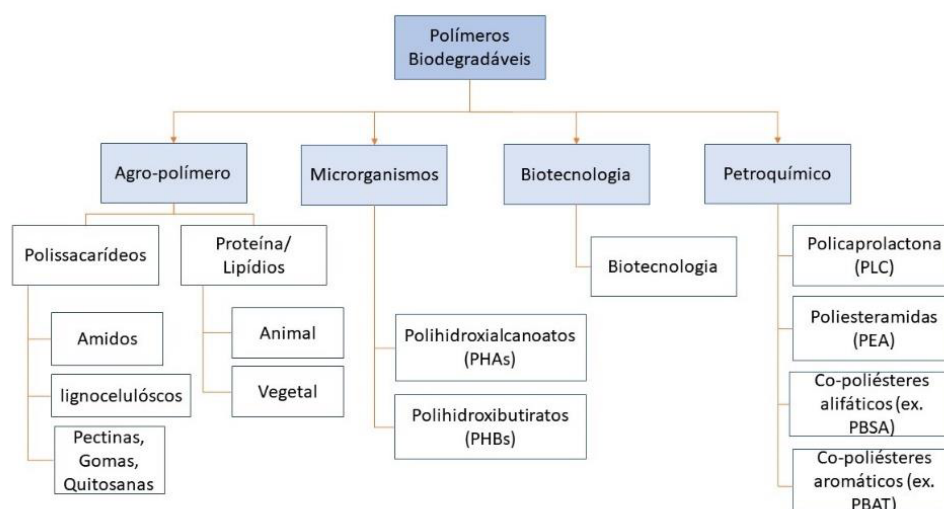
Os bioplásticos fazem parte de um grupo de plásticos que permitem ampla gama de aplicações. Estes são divididos em três tipos de bioplásticos: os desenvolvidos com base em uma fonte renovável, os biodegradáveis e os que apresentam essas duas características ao mesmo tempo (AMBPLAST, 2019 e LUCHESE, 2018). Os plásticos obtidos por intermédio de fonte natural renovável são desenvolvidos baseados em matéria-prima, como: a celulose, o milho, a cana-de-açúcar e a batata (AMBPLAST, 2019; LANDIM *et al*, 2016 e BRITO *et al*, 2011). Esses bioplásticos apresentam propriedades equivalentes as dos plásticos convencionais, mas se diferem por ter como matéria-prima fontes renováveis.

Os polímeros biodegradáveis têm como principais características a sua origem e velocidade de decomposição (ABIPLAST, 2019). A biodegradação é um processo no qual ocorre a decomposição das substâncias naturais e sintéticas dos polímeros, através da atuação de micro-organismos, como: algas, fungos e bactérias. Estes são convertidos em biomassa, dióxido de carbono e metano em condições específicas de umidade, temperatura e pressão (ABIPLAST, 2019; BRITO, 2019; LANDIM *et al*, 2016; MAIA, 2016; BRITO *et al*, 2011; CERRUTI *et al*, 2011).

Os polímeros que sofrem biodegradação completa podem ser obtidos a partir de quatro formas, de acordo com a Figura 3.2. A primeira são os agro-polímeros, que são adquiridos de produtos agrícolas, por exemplo, a fragmentação de biomassas. Na segunda forma,

encontram-se os polímeros, sintetizados por ação de microrganismos provenientes de fontes renováveis (LUCHESE, 2018; MAIA, 2016 e BRITO, 2011). A terceira forma é produzida por polímeros sintetizados quimicamente com base em monômeros provenientes de biotecnologias. Por último, têm-se os polímeros biodegradáveis oriundos de fontes fósseis como o petróleo ou da combinação da biomassa e petróleo (sintetizados por processos petroquímicos) (LUCHESE, 2018 e BRITO *et al*, 2011).

Figura 3.2 – Classificação dos polímeros biodegradáveis de acordo com sua forma de obtenção

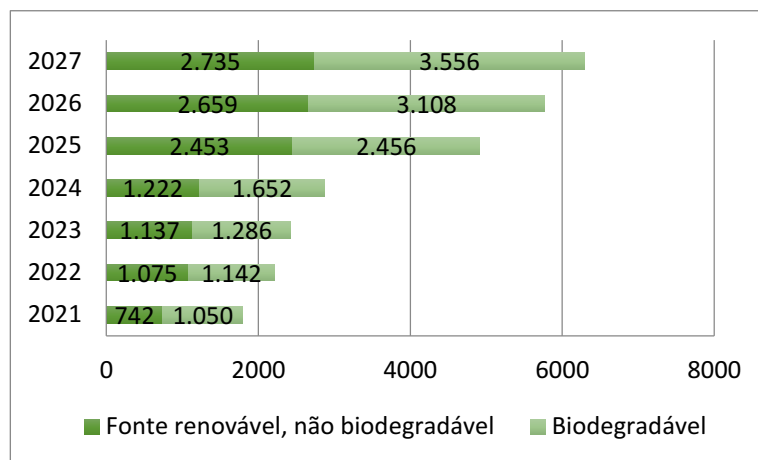


Fonte: Adaptado de LUCHESE (2018).

Segundo dados da European bioplastics (2022), o potencial global de fabricação de bioplásticos deve aumentar de 2,22 mil toneladas em 2022 para 6,30 mil toneladas em 2027, como pode se observar na Figura 3.3. O desenvolvimento mundial de bioplásticos encontra-se centralizado na Ásia, com cerca de 41% da capacidade de produção. Na América do Sul, essa capacidade de produção é de 12,6% do total mundial.

No Brasil, a Braskem e Earth Renewable Technologies (ERT) são as principais indústrias que têm investido na produção de bioplásticos. A Braskem produz o chamado “plástico verde” a partir da cana de açúcar, do qual, após a moagem, é obtido o bioetanol que, posteriormente, é desidratado e decomposto em etileno e este forma a base do bioplástico. No entanto, esse plástico exige que seja reciclado após o uso. Já a ERT compra o ácido láctico proveniente da cana de açúcar de um fornecedor na Tailândia e transforma essa substância em bioplásticos, em fábrica instalada em Curitiba. Após o seu uso, estes bioplásticos podem ser utilizados como adubo para plantas (ABREX, 2022).

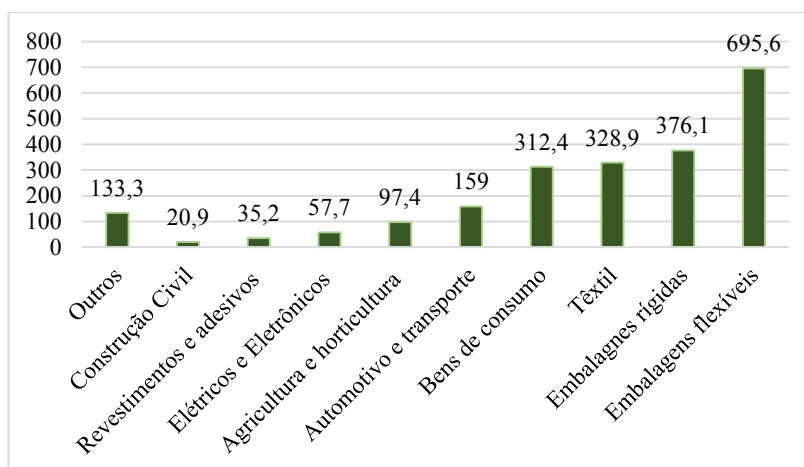
Figura 3.3 – Capacidade global de produção de bioplásticos de 2019 a 2025 (em mil toneladas)



Fonte: Adaptado de EUROPEAN BIOPLASTICS (2020).

O mercado alimentício é um dos maiores setores de utilização de bioplásticos, com aproximadamente 48% (1,1 milhões de toneladas) do comércio total de bioplásticos no mundo em 2022 (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2020). No cenário atual, as pesquisas demonstram uma vasta aplicabilidade destes materiais, sobretudo, em setores agrários, horticultura etc., conforme ilustrado na Figura 3.4. (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2020 e LANDIM *et al*, 2016).

Figura 3.4 – Capacidade global de produção de bioplásticos em 2022, por segmento de mercado (em mil toneladas)



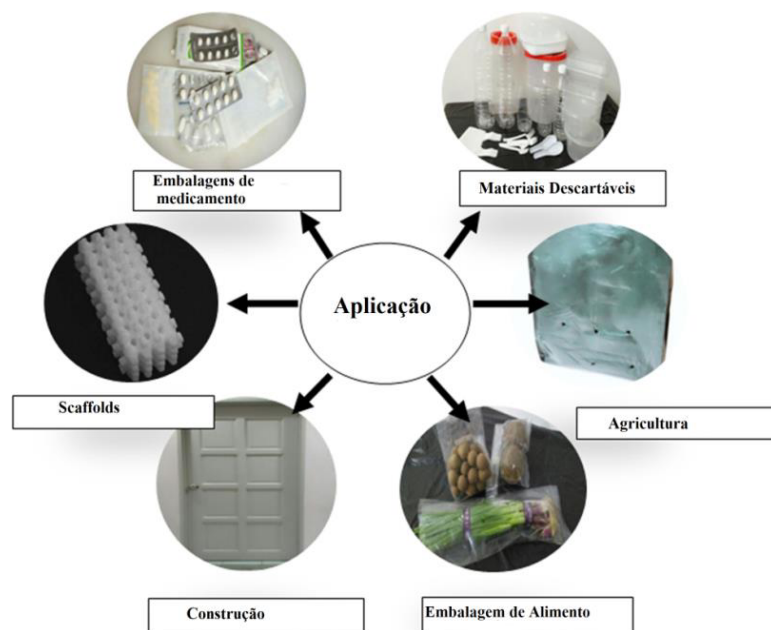
Fonte: Adaptado de EUROPEAN BIOPLÁSTICS (2022).

Segundo dados da BBC Research (2020) de comércio mundial de embalagens plásticas, há a probabilidade de alcançar US\$ 234,7 bilhões em 2020 e, até 2025, atingir US\$259,5 bilhões, com 2,0% de taxa de crescimento anual composta, entre os períodos 2020 a 2025. Esse dado é bastante relevante, pois mostra que a indústria de embalagens plásticas biodegradáveis tende a aumentar nos próximos anos, e que as pesquisas voltadas para os biopolímeros vão ganhar mais destaque.

Além da uso desses bioplásticos em embalagens plásticas, tem-se buscado a utilização desses materiais juntamente com cargas orgânicas ou inorgânicas, proporcionando uma ampla aplicações modernas como materiais biomédicos, construção, descartáveis e até agrícolas (ilustrados na Figura 3.5). Na biomedicina, esses bioplásticos podem ser empregados como embalagens de medicamentos e na engenharia de tecidos vivos e órgãos como *scaffolds* (ABDUL KALIL *et al*, 2018; NARANCIC *et al*, 2020; IBRAHIM *et al*, 2021).

Na agricultura, por serem materiais biodegradáveis, tem potencial para uso como embalagens de fertilizantes e filmes de cobertura morta e na construção. As aplicações desses bioplásticos são limitadas devido aos baixos valores de suas propriedades mecânicas, além do caráter hidrofílico. No entanto, estudos recentes têm mostrado seu potencial através da incorporação de argila sepiolita em filmes de amido-alginato (ABDUL KALIL *et al*, 2018; NARANCIC *et al*, 2020; IBRAHIM *et al*, 2021).

Figura 3.5 – Aplicações potenciais de bioplásticos em diferentes setores



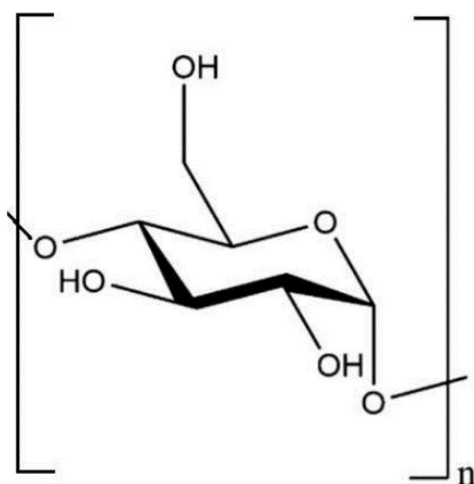
Fonte: Adaptado de Abdul Kalil *et al*, 2018.

3.4 O amido – principais características

O amido é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, depois da celulose e, além disso, é responsável pela reserva de carboidratos (fonte de energia) de várias espécies de vegetais, tubérculos, cereais e leguminosos (CASTANHO, 2020; BRITO, 2019; CARMO *et al*, 2015; MIRANDA, 2015; BRITO *et al*, 2011; MALI *et al*, 2010; WEBER *et al*, 2009). Os seus grânulos possuem forma e tamanhos (entre 1 e 100 μ m), conforme sua origem botânica (CORMO, *et al* 2015; ISOTTON, 2013). Como exemplos, têm-se os cereais (milho, arroz e trigo), tubérculos (batata) e raízes (mandioca). A disposição desses grânulos de amido é formada por uma estrutura que possui regiões amorfas e cristalinas provindas de um núcleo comum (ALMEIDA, 2020; LUCHESE *et al*, 2017; MAIA, 2016; WEBER *et al*, 2009).

De acordo com Maia (2016) e Almeida (2015), o amido é constituído, principalmente, de cadeias extensas de moléculas de glicose dispostos linearmente, com ligações a partir do carbono em α -(1,4), como pode ser observado na Figura 3.6.

Figura 3.6 – Estrutura química do amido

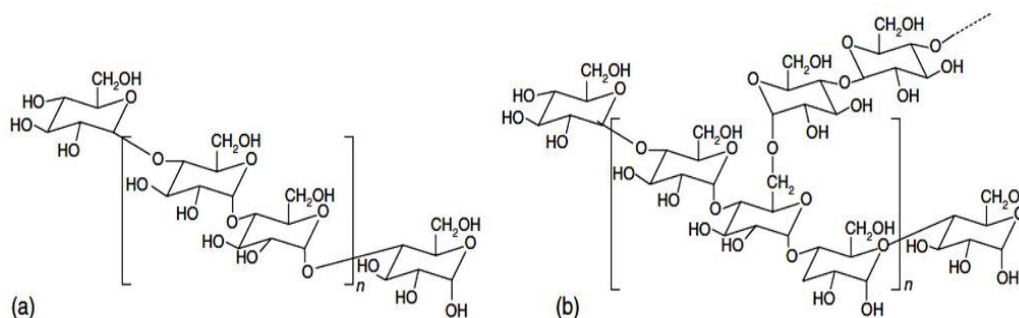


Fonte: Brito (2019).

O amido é formado pela união de dois polímeros de glicose: a amilose e amilopectina. A proporção de cada um destes polissacarídeos varia de acordo com a fonte do amido utilizado (CASTANHO, 2020; CARMO *et al*, 2015; MIRANDA, 2015; MALI *et al*, 2010). A estrutura desses polissacarídeos é apresentada na Figura 3.7. Nesta estrutura, é possível observar que a amilose é composta de unidades de glicoses ligadas por ligação α -(1,4), em uma estrutura linear. Por outro lado, a amilopectina possui uma estrutura ramificada com

moléculas de glicosídeos ligadas a partir de ligações α -(1,4) e com ramificações em ligações α -(1,6) (ALMEIDA, 2020; LUCHESE, 2018; LUCHESE *et al*, 2018; MAIA, 2016; CARMO *et al*, 2015; MIRANDA, 2015; ISOTTON, 2013; MALI *et al*, 2010).

Figura 3.7 – Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b)



Fonte: Brito *et al*, 2011.

A quantidade de amilopectina e amilose presentes em cada grânulo de amido possui uma importância significativa nas propriedades mecânicas, pois influenciam na viscosidade e na gelatinização do amido. Quando em solução, a estrutura linear da amilose tende a se orientar paralelamente em relação aos outros monômeros, o que facilita, por sua vez, a formação de ligações de hidrogênio com a hidroxila de polímeros adjacentes, reduzido a afinidade do polímero pela água, o que favorece a formação de filme. Portanto, as fontes de amido com alto teor de amilose apresentam melhores propriedades mecânicas e de barreiras ao vapor d'água. A quantidade de amilose e amilopectina presentes no amido variam de acordo com sua origem botânica, conforme ilustrado na Tabela 3.2 (ALMEIDA, 2020; CASTANHO 2020, LUCHESE *et al*, 2018; MALI *et al*, 2010).

Tabela 3.2 – Teor de amilose para diferentes fontes de amido

Fontes de amido	Teor de amilose (%)
Milho Ceroso	0
Milho	25
Arroz	16
Batata	18
Mandioca	18
Trigo	24

Fonte: Adaptado de Isotton (2013).

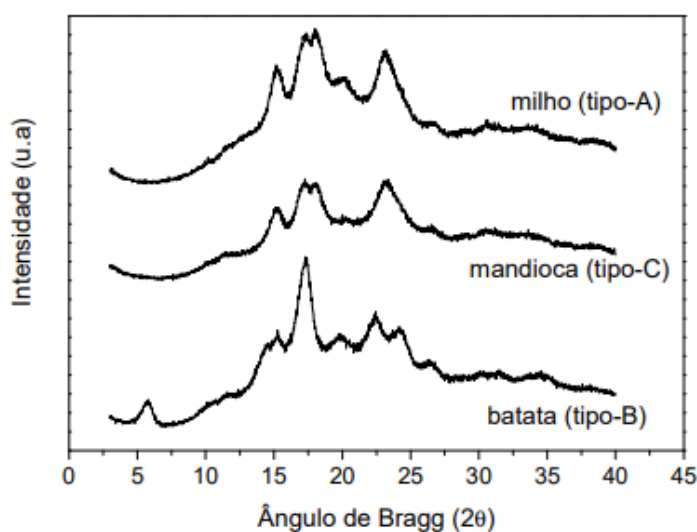
3.4.1 Estrutura Cristalina do amido

Segundo Miranda (2015) e Maia (2016), a cristalinidade do amido é influenciada pelas moléculas de amilopectina e da amilose. A estrutura da amilose confere uma região amorfa ao amido enquanto a amilopectina é responsável pela região cristalina do amido, isto porque a amilopectina tem cadeias menores, compactas e ramificadas, o que facilita a interação e estabilidade através de ligações de hidrogênio nos grupamentos hidroxilas. Os grânulos de amido têm um grau de cristalinidade que oscilam entre 20% e 45% e estes índices podem ser identificados através da análise de difração de raios X, com três padrões de cristalinidade: A, B e C (ALMEIDA, 2020; LUCHESE, 2018; MAIA, 2016; ISOTTON, 2013).

De acordo com Almeida (2020), Luchese (2018) e Miranda (2015), o padrão de cristalinidade A é exclusivo do amido de cereais, possuindo uma organização estrutural monoclinica e são característicos de amidos de cereais como: milho, trigo, arroz e aveia. Já o padrão cristalino do tipo B é típico dos amidos de tubérculos, dispendo de ramificações longas e sistema que possui a mais alta hidratação, além de disposição em dupla hélice. Esta estrutura está empacotada em uma disposição hexagonal tendo como exemplos os amidos de tubérculos como: batata, frutas, milho com alto teor de amilose. O padrão cristalino do tipo C é uma combinação do tipo A e B e é característico das leguminosas, algumas raízes e sementes. As oscilações estão associadas à origem botânica, com configuração do arranjo dos constituintes das cadeias, com a dimensão e a quantidade de cadeias longas e curtas.

Para analisar esses perfis, geralmente são realizados ensaios de difração de raios-X em que são analisados picos característicos que possuem maior intensidade nos ângulos, como demonstrado na Figura 3.8. Para o padrão A, os picos característicos são 15°; 17°; 18° e 23° em (2 θ). Já no padrão B, os ângulos (2 θ) são: 5,6°; 15°; 17°; 22° e 23° e no padrão C, os ângulos característicos são 5,5°; 15°; 17°; 22° e 23° (LUCHESE, 2018; MIRANDA, 2015).

Figura 3.8 – Difratomogramas de raios-x dos padrões cristalinos do amido



Fonte: Teixeira, 2007.

3.4.2 Etapas do Processamento do amido para a formação de filmes

O processo de gelatinização do amido é um fenômeno que ocorre quando a água é incorporada e, com o aquecimento, a molécula da amilose é dissociada e difundida. Por ser o componente mais solúvel, acaba se propagando para fora do grânulo (MIRANDA, 2015; ISOTTON, 2013). Segundo Almeida (2020), Luchese (2018) e Isotton (2013), no mecanismo de gelatinização do amido, acontece, primeiramente, o aumento das partículas (amilase e amilopectina) até alcançar a temperatura na qual irá acontecer a quebra dos grânulos, causando a desestabilização no arranjo das moléculas de amido e, assim, reduzindo a cristalinidade. Desta forma, quando se aumenta a temperatura, verifica-se uma quebra na ordem da estrutura e uma alteração nas regiões cristalinas. Isso se deve a locomoção das duplas-hélices até ocorrer à modificação da estrutura do grânulo, devido ao movimento térmico das moléculas, a solvatação por forças relacionadas ao aumento do volume do grão e a transposição térmica, o que leva à formação de um gel viscoelástico (LUCHESE, 2018; CARMO *et al*, 2015; MALI *et al*, 2010). Portanto, durante esse processo, verifica-se um aumento na viscosidade do meio em função do aumento de temperatura. Ao atingir a temperatura máxima, a região cristalina do grânulo de amido se desfaz, parcial ou completamente, e essa fase é conhecido como temperatura de gelatinização (MIRANDA, 2015; ISOTTON, 2013).

A temperatura de gelatinização das várias espécies de amidos podem ser determinadas através da calorimetria exploratória diferencial (DSC) e o intervalo da temperatura de gelatinização de alguns amidos, segundo Almeida (2020), Brito (2019), Luchese (2018) e Isotton (2013), estão representados na Tabela 3.3.

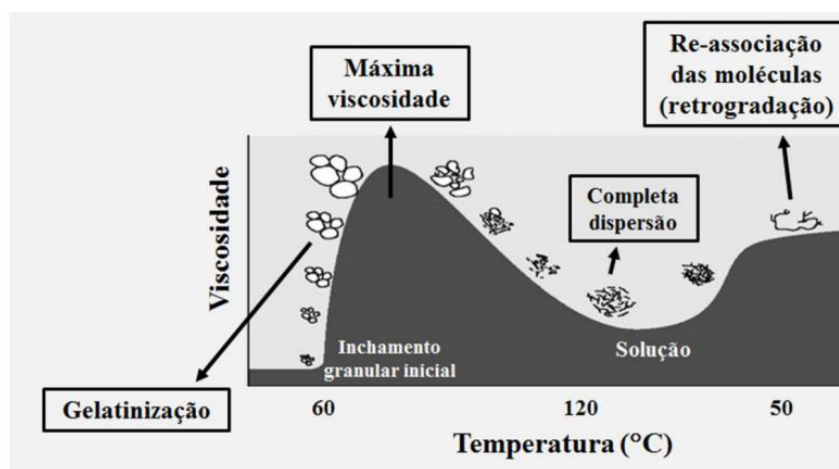
Tabela 3.3 – Intervalo de temperatura de gelatinização de alguns amidos

Fontes de amido	Intervalo de temperatura de gelatinização (°C)
Batata	56 - 66
Mandioca	58 - 70
Milho	62 - 72
Trigo	52 - 63
Arroz	61 - 77
Milho ceroso	63 - 72

Fonte: Adaptado de Isotton (2013) e Luchese (2018).

Após o processo de gelatinização, o gel de amido é armazenado e resfriado, e, durante esse procedimento, ocorre o fenômeno conhecido como retrogradação ou recristalização, este processo está associado à redução de temperatura, o que causa um rearranjo dessas moléculas. Com o decorrer do resfriamento, as moléculas do amido começam a perder energia e as ligações de hidrogênio vão se fortalecendo. Assim, ocorre a reorganização das cadeias em um estado mais organizado, proporcionando a formação de áreas cristalinas e ligações entre as moléculas, devido à concepção de simples e duplas hélices, como apresentado na Figura 3.9.

Figura 3.9 – Imagem demonstrativa do processo de retrogradação do amido



Fonte: Luchese (2018).

Ao modificar a estrutura do material, o índice de refração e a viscosidade da pasta

aumentam formando áreas cristalinas e promovendo a formação de um composto viscoelástico em concentrações de amido razoavelmente altas. O processo de retrogradação acontece em dois momentos distintos: o primeiro e mais acelerado ocorre a partir da retrogradação da amilose, e o segundo, que ocorre lentamente, é resultado da produção de um sistema ordenado de amilopectina.

3.5 Plastificantes – características e funcionalidades

Os plastificantes são estruturas com baixa massa molecular e baixa volatilidade que, ao ser incorporado aos biopolímeros, modificam suas propriedades físico-químicas (LUCHESE, 2018; SUDERMAN, 2018; SANTANA, 2017). Essas substâncias aumentam a flexibilidade e o processamento dos filmes, reduzindo as interações intermoleculares entre os polímeros e aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas (BRITO, 2019; MAIA, 2016; SANYANG et al, 2016; ISOTTON, 2013).

De acordo com Luchese (2018), o uso do plastificante está correlacionado com sua estrutura e composição química, em particular o número de grupo hidroxila, a capacidade de interação com a água, o espaçamento de átomos de oxigênio, o tamanho da molécula e formato. Também está relacionado com o tipo de bioplástico que será utilizado, pois a interação entre plastificante e bioplástico irá interferir na formação dos filmes (BRITO, 2019; LUCHESE, 2018; MIRANDA, 2015).

Segundo Isotton (2013) e Luchese (2018), no decorrer da elaboração das soluções filmogênicas, as moléculas de amilose e amilopectina interagem com as moléculas dos plastificantes formando, assim, novas interações no lugar das ligações de hidrogênio intramoleculares, presentes na estrutura. Entretanto, sem a utilização de plastificante, os grânulos de amido formam filmes quebradiços e rígidos, por causa das suas interações moleculares (LUCHESE, 2018; ISOTTON, 2013). A amilose e a amilopectina produzem filmes bifásicos, em que uma etapa é rica em amilose e a outra em amilopectina (LUCHESE, 2018).

Vários estudos têm demonstrado que os plastificantes mais apropriados para a utilização em filmes a base de amido são os polióis, em particular o glicerol e sorbitol, cuja estrutura está apresentada na Figura 3.10. Essas substâncias são capazes de interagir com as cadeias de amido, aumentando a mobilidade molecular e, como resultado, também, a

flexibilidade dos seus filmes (LUCHESE, 2018; SUDERMAN et al, 2018; SANYANG et al, 2016; CARMO et al, 2015; MIRANDA, 2015; ISOTTON, 2013).

Figura 3.10 – Estrutura química do glicerol e sorbitol



Fonte: Luchese (2018).

O glicerol (1,2,3-propanotriol) é um álcool simples que possui três grupos hidroxila e pode ser obtido através do processo de produção do biodiesel. O glicerol é um dos plastificantes mais utilizado em filmes para recobrimento de frutas, por causa da sua baixa massa molar (92 g mol⁻¹). (LUCHESE, 2018; SARYANG *et al*, 2016; ISOTTON, 2013). O sorbitol ((2S,3R,4R,5R)-Hexane-1,2,3,4,5,6-hexol) é um poliálcool que pode ser encontrado em frutas, como a maçã e a ameixa. Este plastificante possui seis grupos hidroxila na sua estrutura e, assim como o glicerol, é utilizado como plastificantes por ter baixa massa molar (182 g.mol⁻¹). Além disso, esse composto interage com a cadeia da amilose e amilopectina formando ligações intra e intermoleculares.

A aplicação do glicerol e sorbitol em biofilmes de amido possibilitam uma maior homogeneidade e um visual uniforme, quando comparados com filmes desenvolvidos sem plastificantes. A aparência e a alongação dos filmes tornam-se melhor com o aumento da porcentagem de sorbitol e glicerol e, de acordo com o processo empregado e a quantidade adotada, podem melhorar as propriedades de barreira a oxigênio e ao vapor de água.

A redução das forças intermoleculares pelos plastificantes, entre as cadeias de um bioplástico, ocasiona uma diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g), que é a temperatura em que ocorre a transição de um estado sólido rígido para um estado mais flexível, em que as moléculas da fase amorfa passam a ter mobilidade e redução da resistência, isso ocorre devido à diminuição das interações (LUCHESE, 2018; SANTANA et al, 2018; MAIA, 2016; ISOTTON, 2013, AVEROUS et al, 2000). No entanto, vale destacar que os plastificantes também interferem na solubilidade, espessura e estrutura dos filmes, além das propriedades mecânicas dos filmes. Este fato está associado ao aumento da

hidrofilidade e da permeabilidade ao vapor de água, pois os plastificantes utilizados têm caráter hidrofílico, como acontece no caso das polióis, principalmente o glicerol (LUCHESE, 2018; MIRANDA, 2015).

A concentração de plastificante, usualmente, empregada varia entre 10 a 60m/m%, conforme o nível de rigidez da substância (MAIA, 2016; SANYANG et al, 2016). Contudo, a depender do percentual de plastificantes adicionados, há relatos de que esta adição pode causar o efeito contrário e diminuir a flexibilidade e hidrofilidade, formando filmes mais rígidos, pois pode ocorrer uma baixa interação com as moléculas (SUDERMAN, 2018; MAIA, 2016). Usualmente, esses fenômenos acontecem quando são utilizadas porcentagens baixas. Assim, o plastificante não consegue interagir com os grânulos de amido, dificultado o aumento da mobilidade.

3.6 Método *tap casting*

O método de *tap casting* é um dos métodos de síntese mais empregados por pesquisadores para formação de bioplásticos biodegradáveis (ALMEIDA, 2020; BRITO, 2019; LUCHESE, 2018). Consiste em espalhar a mistura filmogênica, constituída de amido e agente plastificante, em uma placa de petri ou formas de silicone para evaporação do solvente (ALMEIDA, 2020; BRITO, 2019, MALI et al, 2010).

De acordo com Brito (2019), Luchese (2018) Mali *et al* (2010), esse método é empregado depois da gelatinização térmica dos grânulos com excesso de água, a amilopectina e a amilose se disseminam no líquido, e, no decorrer da secagem, se reorganização, originando uma matriz continua que dá origem aos filmes.

Já a secagem dessas soluções filmogênicas pode ser efetuada por diversos métodos, como: radiação infravermelha, convecção e secagem condutora ou a mesclagem dessas técnicas de calefação, podendo acontecer, também, em temperatura ambiente. No caso da ocorrência em estufas, é necessário o controle da temperatura entre 30 e 60 °C por um período de 24h (ALMEIDA, 2020; BRITO, 2019; LUCHESE, 2018). Segundo Abdul Khalil *et al* (2018), no método usando infravermelhos, o processo de secagem é mais rápido e, desta forma, possui mais vantagens que o método a vapor. Além de que, as condições de secagem influenciam nas propriedades mecânicas e de barreiras dos filmes (ABDUL KHALIL *et al*, 2018; MALI *et al*, 2010).

3.7 Propriedades físico-químicas dos biofilmes

As propriedades físico-químicas como espessura, teor de umidade e solubilidade em água são propriedades importantes para caracterização dos biofilmes. Essas características podem influenciar nas propriedades mecânicas e funcionais dos filmes sintetizados, além de ser fundamental para avaliar a aplicação em embalagens plásticas.

Os filmes a base de amido possuem uma espessura que variam, a depender do processo de síntese, e podem estar relacionadas à porcentagem de amido utilizado na síntese, incorporação de aditivos, técnicas de preparo e concentração de soluções. O método de síntese empregado influencia na espessura do filme. Por exemplo, a técnica de síntese *tap casting* que utiliza como método de secagem a evaporação de solventes, proporciona uma dificuldade em promover o controle da espessura dos filmes, em razão da concentração de solução depositada e devido ao tempo e temperatura de secagem.

A solubilidade dos filmes é afetada em função da quantidade e os tipos de polímeros usados, aditivos e plastificantes presentes na formulação. Em estudos dos filmes de amido com plastificantes em concentrações variadas, foi possível observar variações na solubilidade e na permeabilidade a vapor de água. As hidroxilas presentes em plastificantes, como glicerol e sorbitol, ocasionam um aumento da solubilidade dos filmes devido à sua afinidade com a água. Através das ligações de hidrogênio, ocorre a interação dos plastificantes com a água; em relação à interação da matriz polimérica com o plastificante, pode ocorrer um afastamento nos espaços entre as cadeias, permitindo a entrada de água na estrutura, logo aumentando, assim, a solubilidade.

O teor de umidade da microestrutura do filme é uma característica e está associada ao volume total de moléculas de água presentes na estrutura do filme. Verifica-se que quanto menor a espessura do filme menor será o volume de água na sua microestrutura. Já a solubilidade do filme está relacionada ao caráter hidrofílico do amido e dos plastificantes. Portanto, avaliar a afinidade do filme com a água é um parâmetro importante para aplicabilidade deste filme.

3.8 Propriedades mecânicas dos filmes

Os filmes poliméricos devem assegurar sua integridade no decorrer do manuseio e transporte, além de serem flexíveis e se deformarem sem a ocorrência de rompimento. Para

isso, é necessário possuir resistência mecânica satisfatória, incluindo a resistência à tração, percentual de deformação e módulo de elasticidade ou módulo de Young (CARISSIMI, 2017; CARMO, 2015). A resistência à tração indica a força máxima que um filme pode suportar antes de romper, já a deformação na ruptura representa a alteração que pode ocorrer no comprimento de uma amostra de teste antes de romper e módulo de Young é uma medida da rigidez do filme, calculado pela razão entre tensão e deformação do mesmo.

As propriedades mecânicas normalmente são influenciadas por alguns fatores, entre eles: a formulação, processo de obtenção, espessura, cristalinidade, resistência, deformação e também o plastificante a ser usado na formação dos filmes. Quando incorporado, o plastificante promove uma mobilidade das cadeias poliméricas e amplia o percentual de deformação. Entretanto, por outra perspectiva, ocorre a diminuição na resistência à tração. A resistência do filme está associada ao percentual de polímero presente na solução, além disso, para elevar a resistência, pode-se optar pela inclusão de lipídeos e aditivos.

3.9 Pesquisas na área de biofilmes biodegradáveis

Isottond (2013) estudou o desenvolvimento e caracterização de filmes utilizando amido de milho eterificado e o glicerol, sorbitol e poli (álcool vinílico) como agentes plastificantes. O amido de milho eterificado (em que ocorre a substituição dos grupos funcionais da hidroxila, formando ligações éter) difere do amido de milho por possuir alto teor de amilose. As porcentagens usadas de plastificantes foram de 15%, 20% e 25% para 4g de amido. Os filmes com adição de sorbitol apresentaram melhores resultados de resistência máxima à ruptura em que foram obtidos valores de 33,3MPa a 17,9MPa e o PVA obtiveram os melhores resultados de tensão máxima de 34,8MPa a 39,3MPa. Já em relação à deformação na ruptura, os filmes com glicerol apresentaram os melhores resultados com variação de 179,0% a 168,4%.

Luchese *et al* (2018) estudaram a síntese de filmes de amido de milho, mandioca, trigo e batata produzidos por *tap casting*, com 30% de glicerol em relação ao volume de amido. As quantidades de amido utilizadas foram de 2, 3, 4, 5 e 6g. De todos os filmes sintetizados, os únicos que obtiveram resultados satisfatórios de tensão máxima e módulo de elasticidade foram os filmes de amido de milho com 3g e 4g. Os resultados foram de 5,0MPa e 5,4MPa para resistência à ruptura para 3g e 4g, respectivamente, e o módulo de elasticidade de 79MPa a 120MPa. No entanto, os filmes de mandioca apresentaram resultados de deformação máxima melhores para os filmes com 3g e 4g e estes resultados variaram de 150% a 166%.

Fernandes *et al* (2019) elaboraram filmes biodegradáveis de amido de *Solanum lycocarpum* St. Hill e glicerol, foram utilizados 2g de amido para 100mL de água destilada e as concentrações de 5%, 10%, 15% e 20% de glicerol em relação à massa do amido. Os resultados de resistência à ruptura foram diminuindo conforme aumentou a concentração de glicerol, variando de 25,33 para 2,57MPa, e uma tendência semelhante foi observada em relação o módulo de elasticidade e os valores foram de 706,84 para 463,60MPa, já na deformação acontece uma variação de 2,26 a 1,02%.

Castanho (2020) desenvolveu polímeros de amido de milho com incorporação de bagaço de cevada e glicerol como agentes plastificantes. Foram utilizados bagaço de cevada com três granulometrias diferentes (35, 60 e 100 *mesh*). A formulação da solução de amido de milho e glicerol foi fixada em 10% e o bagaço de cevada em 1%, 2,5% e 5%, com a massa total de solução em 100g. O resultado de resistência à ruptura dos filmes foi baixo para todas as formulações e os resultados foram bem semelhantes variando de 0,726MPa a 0,937MPa. Em relação à deformação, os resultados mais promissores foram para os filmes com 1% (35 *mesh*) e 1% (100 *mesh*), foram de 24,101% e 23,546%.

Tarique *et al* (2021) estudaram o efeito do plastificante glicerol nas propriedades físicas, mecânicas, térmicas e de barreiras de água, bioplímeros de amido de araruta; foram utilizados 10g de amido de araruta em forma de gelatina em 180mL de água destilada, após a dissolução completa da gelatina, foi incorporado 15%, 30% e 45% de glicerol em relação a massa do amido. O resultado de resistência à ruptura foi caindo conforme a porcentagem de glicerol foi aumentando, foi de 9,34 para 1,95MPa, no resultado do módulo de elasticidade aconteceu o mesmo que na resistência à ruptura, os valores reduziram de 620,79 para 36,08MPa. No entanto, na deformação, aconteceu o contrário, ou seja, os resultados aumentaram conforme aumentava a quantidade de glicerol, saindo de 2,41% para 57,33%.

Os temas apresentados na revisão bibliográfica evidenciam que as pesquisas voltadas para o desenvolvimento de bioplásticos cresceram bastante nos últimos anos com tendência ascendente devido aos grandes problemas que os plásticos têm causado no planeta. Além dessas investigações e da possível proibição do uso de plásticos não degradáveis, é desejável investir na conscientização da população sobre os efeitos do descarte inadequado desses materiais.

CAPÍTULO 4: MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentados os materiais utilizados, o processo de desenvolvimento dos filmes pela técnica *tap-casting*, as metodologias de caracterização e equipamentos utilizados. Os ensaios de caracterização da matéria-prima e dos filmes produzidos foram realizados nos laboratórios de Química do Departamento Acadêmico de Química (DAQ) e laboratórios do Departamento de Engenharia Mecânica (DAEM) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia (IFBA).

4.1 Materiais e métodos

Os filmes foram sintetizados utilizando o amido de milho adquirido no comércio local e foram utilizados o plastificante glicerol P.A. da marca Alpattec e o sorbitol (solução 70%) da marca do Êxodo Científica.

4.2 Caracterização do grânulo do amido

4.2.1 Teor de umidade

O teor de umidade do amido de milho foi analisado em triplicata. As amostras foram pesadas e colocadas em estufa a 105°C por 24 horas, seguindo a norma Association of official analytical chemists - AOAC (2015). Os teores de umidade foram calculados através da diferença de massa das amostras antes e após a secagem, conforme a Equação 1:

$$\% \textit{umidade} = \frac{m_b - m_c}{m_a} \times 100 \quad (1)$$

Em que:

m_b : Peso do cadinho + amostra úmida (g)

m_c : Peso do cadinho + amostra seca (g);

m_a : Peso da amostra (g).

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com a intenção de analisar a morfologia do amido de milho, a matéria-prima foi transferida para uma fita de carbono e metalizada com ouro através do metalizador da marca Quorum, modelo Q150R e observados na microscopia eletrônica de varredura da marca Tescan e modelo VEGA 3 LMU, utilizando um potencial de aceleração de 5kV e detecção por elétrons secundários.

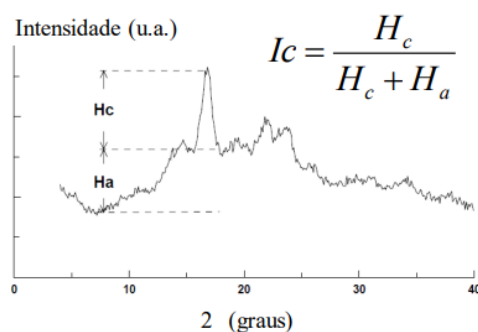
4.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras foram caracterizadas por DSC com o objetivo de determinar a temperatura de fusão e gelatinização. Os padrões de calorimetria das amostras foram efetuados no DSC, da marca Shimadzu, modelo DSC - 60. Para determinar a temperatura de fusão, os parâmetros empregados utilizando de atmosfera de nitrogênio (50mLmim^{-1}), variação de temperatura em 25°C até 500°C e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{Cmim}^{-1}$.

4.2.4 Difração de Raio-X (DRX)

Os experimentos de raios x foram realizados em um difratrômetro de raios x, marca Shimadzu, modelo XRD-7000. As especificações foram utilizando radiação de Cu, com voltagem de 40kv, corrente de 30mA, ângulo (2θ) de varredura, variando de 10 - 80° . O índice de cristalinidade (I_c) para a amostra de amido foi calculado de acordo com a Figura 4.1.

Figura 4.1 – Gráfico representativo para o cálculo do índice de cristalinidade do amido



Fonte: Miranda, 2015 e Oliveira, 2015.

Em que:

H_c : área da região cristalina.

H_a : área da região amorfa.

4.2.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier foi realizada para verificar os grupos funcionais presentes nos materiais. Foi utilizado o equipamento da marca Perkin Elmer e modelo Spectrum Two. Os materiais foram diluídos em KBr na forma de pastilha e foram utilizadas as seguintes especificações 4000 a 400 cm^{-1} de comprimento de onda e varredura de 16 scans.

4.3 Sínteses dos filmes de amido de milho

Para síntese dos filmes, foi utilizado a técnica de *tap casting* modificada, segundo Almeida (2020) e Luchese (2018). A síntese consiste em adicionar 3g ou 4g de amido de milho para 100mL de água. A concentração de glicerol e/ou sorbitol foi fixada a cerca de 30%, com base na massa do amido. A Tabela 4.1 demonstra as proporções equivalentes para cada matéria prima utilizado na formulação dos filmes. Este sistema foi aquecido a uma temperatura constante de 90°C, sob agitação mecânica por um período de 25min, para promover a gelatinização do amido. Em seguida, as soluções filmogênicas foram adicionadas em formas de silicone e secadas em uma estufa por 24h na temperatura de 40°C. Após, os filmes foram guardados em dessecadores com umidade controlada (UR=58%). Os filmes foram identificados pela sigla M (amido de milho) seguida do número referente à quantidade de massa (3g ou 4g). Além disso, a sigla referente aos plastificantes: G (glicerol) e S (sorbitol), seguido pelo número que representa porcentagem (30%) do plastificante na solução.

Tabela 4.1 – Formulações e proporções mássicas usadas nas amostras dos filmes

Formulação	Amido de Milho (g)	Glicerol e Sorbitol (g)	Água (mL)
M3	3	0	100
M4	4	0	100
M3G30	3	0,9	100
M4G30	4	1,2	100
M3S30	3	0,9	100
M4S30	4	1,2	100

Fonte: Autoria própria.

4.4 Sínteses dos filmes com a adição simultânea do glicerol e sorbitol

Para a síntese dos biofilmes com a adição do plastificante glicerol e sorbitol, foram utilizadas as porcentagens de 10%, 15% e 20% de plastificante em relação aos volumes de 3g ou 4g de amido. A Tabela 4.2 apresenta as proporções, em gramas, para cada constituinte utilizado na formulação dos filmes. Estas misturas foram adicionadas a um béquer com água sob aquecimento a uma temperatura constante de 90°C, sob agitação mecânica por um período de 25min para garantir que ocorra a gelatinização do amido. Em seguida, as soluções foram adicionadas em formas de silicone e secas em uma estufa por 24h na temperatura de 40°C. Logo após, os filmes foram guardados em dessecadores com umidade controlada (UR=58%).

Tabela 4.2 – Porcentagem do glicerol e sorbitol juntos que será utilizada em relação a massa do amido

Formulação	Amido de Milho (g)	Glicerol (g)	Sorbitol (g)	Água (mL)
M3G20S10	3	0,60	0,30	100
M4G20S10	4	0,80	0,40	100
M3G15S15	3	0,45	0,45	100
M4G15S15	4	0,60	0,60	100
M3G10S20	3	0,30	0,60	100
M4G10S20	4	0,40	0,80	100

Fonte: Autoria própria.

4.5 Caracterizações dos Filmes

4.5.1 Teor de umidade

O teor de umidade das amostras foi realizado pelo método gravimétrico e essa análise foi feita em triplicata. Os filmes foram cortados em quadrados de 2cm^2 e pesados em uma balança analítica. Posteriormente, foram secos em estufa a 105°C por 24h e, após resfriamento, foram pesados novamente, de acordo com a metodologia da AOAC (2005).

4.5.2 Determinação da espessura

As espessuras dos filmes foram obtidas com um micrometro digital modelo LR44 e marca DIGIMESS (Figura 4.1), com escala de 0-25mm e uma precisão de 0,001mm. Foram efetuadas cinco medidas em pontos aleatórios dos filmes e a espessura do filme foi determinada com a média dos pontos.

Figura 4.2 – Micrometro digital usado na análise da espessura



Fonte: Autoria própria.

4.5.3 Solubilidade em água

Para a análise da solubilidade dos filmes, foram utilizadas as metodologias empregadas por Almeida (2020), Vicentino *et al* (2011) com algumas modificações e realizados em triplicata. Os filmes de cada formulação de 4cm^2 foram inseridos em uma estufa por 24h a 105°C para secagem. Posteriormente, foram pesadas as amostras em balança analítica, obtendo-se a massa inicial (Mi) e inserida em um béquer com 50mL de água destilada, por 24h em temperatura ambiente. Em seguida, a amostra foi filtrada e o filme

passou novamente por secagem a 105°C por 24h e pesados para obtenção da massa final (M_f). As porcentagens de solubilidade em água foram calculadas pela Equação 2:

$$S = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad (2)$$

Em que:

M_i = massa inicial do filme, em gramas;

M_f = massa final do filme, após imersão expresso em gramas.

4.5.4 Ensaio de Tração

As amostras foram previamente colocadas em um dessecador com umidade relativa de 58% antes do ensaio. Foi utilizada a norma da ASTM D-882-12 em um equipamento universal de ensaio da marca EMIC, modelo DL30000N (Figura 4.3). Os filmes foram cortados no tamanho de 100mm de comprimento e 25mm de largura, sendo cinco amostras de filme para cada formulação. A velocidade de operação foi fixada em 12,5mmmin⁻¹. A partir desse ensaio, é possível medir a resistência máxima à tração (Mpa), a elongação à ruptura (%) e o módulo de elasticidade (Mpa) do filme.

Figura 4.3 – Equipamento universal para ensaio de tração e corpo de prova

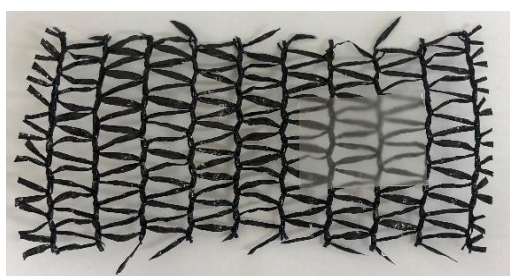


Fonte: Autoria própria.

4.5.5 Teste de biodegradabilidade

A forma comum de analisar a biodegradabilidade dos filmes é soterrá-los e fazer uma simulação do processo natural de degradação, em um solo mantido à umidade constante. O solo utilizado no ensaio de biodegradabilidade é um adubo orgânico usado em plantas, adquirido na floricultura. Este método foi adaptado da norma ABNT NBR 14283/2016, em que os corpos de provas com as dimensões de 3x2cm foram pesados em uma balança analítica e, posteriormente, posicionada no recipiente contendo solo. Em seguida, foram armazenados em um local com temperatura ambiente e umidade relativa e sem passagem de luz.

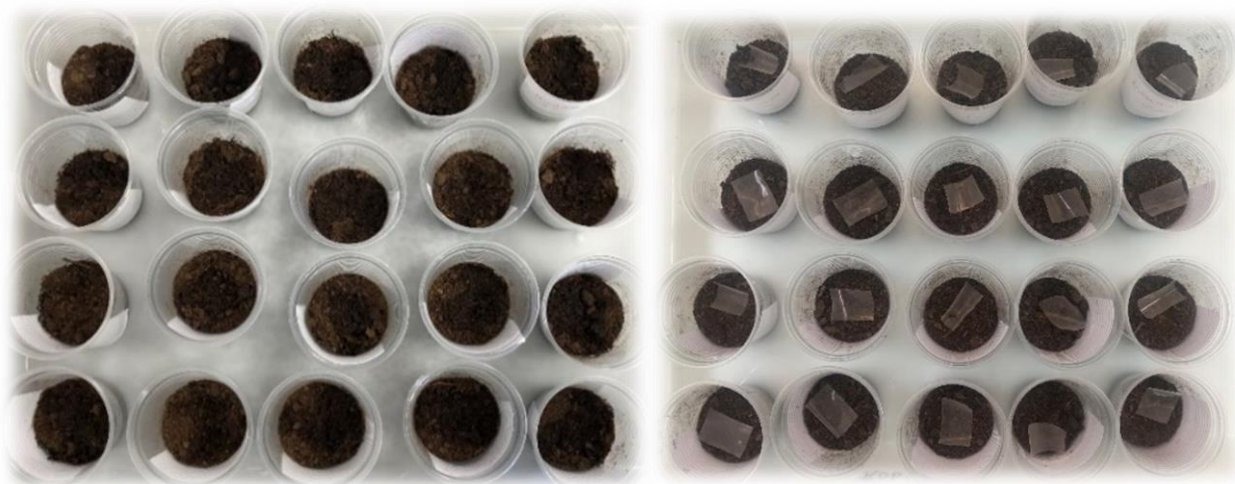
Figura 4.4 – Amostra do filme biodegradável sobre tela de plástico



Fonte: Autoria própria.

Dois sistemas de degradação dos filmes foram realizados, com o intuito de avaliar em qual processo tem uma biodegradabilidade eficiente. O primeiro sistema é apresentado na Figura 4.5, em que um copo descartável de 100mL foi adicionado uma camada de 12g de solo. Posteriormente, a amostra foi depositada em uma tela de plásticos como demonstrado na Figura 4.4, com o intuito de facilitar a retirada após os períodos de 7, 15, 30 e 60 dias. Uma segunda camada de solo de 12g foi adicionada e cobriu toda a amostra. No segundo sistema, a amostra foi colocada na superfície do solo. Para a formação desse sistema, foi adicionado 24g de solo nos recipientes e as amostras foram colocadas sobre o solo como ilustrado na Figura 4.5. Durante os mesmos períodos, todos os dias, os sistemas foram regados com 2mL de água destilada para manter a umidade (SANTOS, 2020).

Figura 4.5 – Sistemas de degradação dos filmes. a) sistema em que a amostra foi colocada entre duas camadas de solo; b) sistema com as amostras estão sobre o solo



Fonte: Autoria própria.

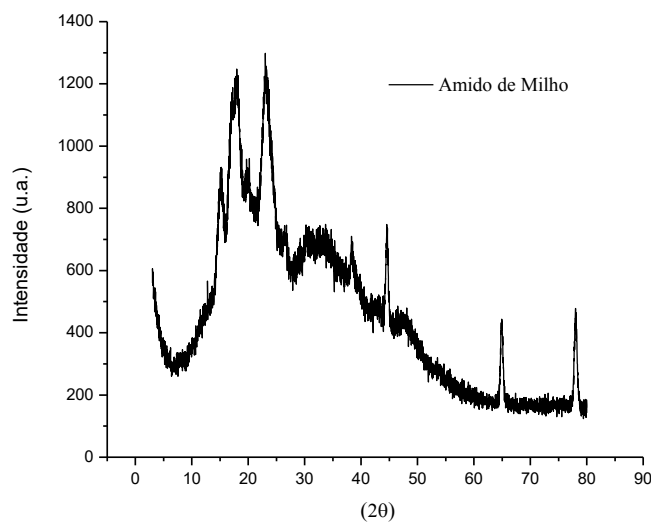
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações dos grânulos de amido de milho

5.1.1 Análise da Difração de raio-X do amido de milho

A caracterização dos amidos por difração de raios-X consiste em analisar o índice de cristalinidade desse material e identificar o padrão desse amido a partir da intensidade dos ângulos de difração (2θ). Os padrões de DRX do amido de milho tem perfil característico com picos em 15° , 17° , 18° e 23° (2θ), e representam o tipo A. Esse padrão é típico de amidos de cereais (milho, arroz e batata). Os resultados encontrados para o amido de milho caracterizado estão apresentados na Figura 5.1. Observam-se picos característicos em $14,6^\circ$; $17,9^\circ$ e $23,5^\circ$ (2θ). Já o índice de cristalinidade do amido de milho foi de $14,8\%$ com base na Equação representada no item 4.2.5. Segundo Três (2022), quanto maior o índice de cristalinidade do material maior será a resistência mecânica.

Figura 5.1 – DRX dos grânulos do amido de milho



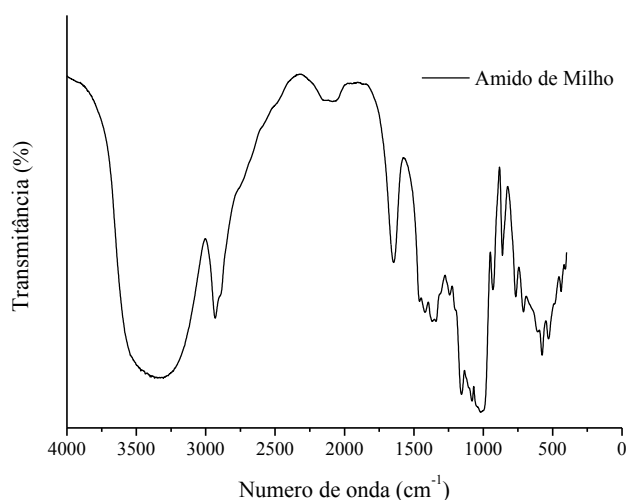
Fonte: Autoria própria.

5.1.2 Análise dos grupamentos do amido de milho

O espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é apresentado na Figura 5.2, observa-se perfil característico do amido de milho (LUCHESE, 2018; OLIVEIRA, 2015). As bandas em 1000cm^{-1} são atribuídas as ligações C-C e C-O do amido. Na faixa de

1400-1600 cm^{-1} , tem-se a ocorrência de grupamento CH_2 . Em 2900 cm^{-1} , é atribuído ao estriamento das ligações C-H. Também foram observadas bandas características de grupamento hidroxila (OH^-) em ligações de hidrogênio e da água que ocorre em 3300 cm^{-1} .

Figura 5.2 – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do grânulo de amido de milho



Fonte: Autoria própria.

5.1.3 Análise do teor de umidade, granulometria do amido de milho

O teor de umidade do amido de milho apresentado na Tabela 5.1 foi de 12,21%, com um desvio padrão da amostra de 0,20. Essa determinação nos materiais precursores é importante, pois esse teor pode influenciar na formação dos filmes, podendo aumentar o teor de umidade e solubilidade dos filmes produzidos. Esse valor foi semelhante a alguns dados da literatura (Isotton, 2013), em que o teor de umidade encontrado foi de 12,3%.

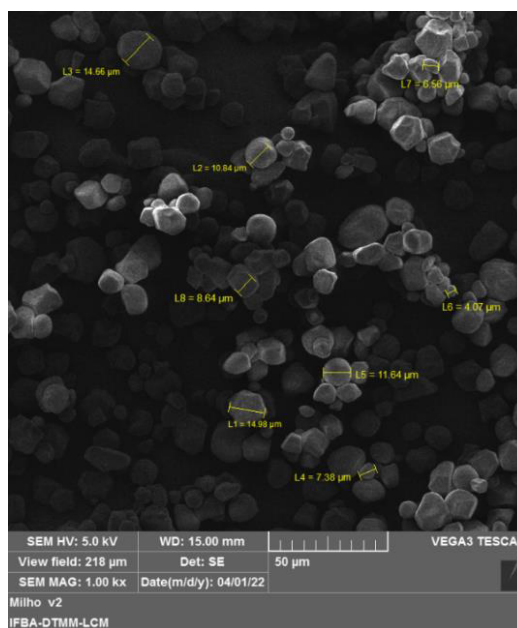
Tabela 5.1 – Resultado dos ensaios de teor de umidade, granulometria e índice de cristalinidade dos grânulos de amido de milho

Material	Teor de umidade (%)	Granulometria (μm)
Amido de Milho	12,21 \pm 0,20	9,85 \pm 3,88

Fonte: Autoria própria.

O resultado da granulometria do amido de milho por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) pode ser observados na Figura 5.3. O diâmetro dos grânulos variou de $4,07\mu\text{m}$ a $14,98\mu\text{m}$ e a média desses diâmetros foi de $9,85\mu\text{m}$. Estes dados são apresentados na Tabela 5.1. O amido de milho possui grânulos com diâmetros variando de $5\mu\text{m}$ a $25\mu\text{m}$, segundo Weber *et al* (2009). Já Luchese *et al* (2018) encontraram diâmetros de $1,7\mu\text{m}$ a $19,2\mu\text{m}$ para os grânulos de amido de milho. Portanto, são estudos que possuem diâmetro próximos aos encontrados nesta análise. A importância de determinar o tamanho do grânulo está relacionada a homogeneidade dos filmes, pois quanto menor as partículas dos grânulos mais dispersos estarão nos filmes podendo formar filmes mais lisos e sem presença de grânulos não dissolvidos em sua estrutura.

Figura 5.3 – Imagem de Microscopia eletrônica de varredura do amido de milho (1.000x)



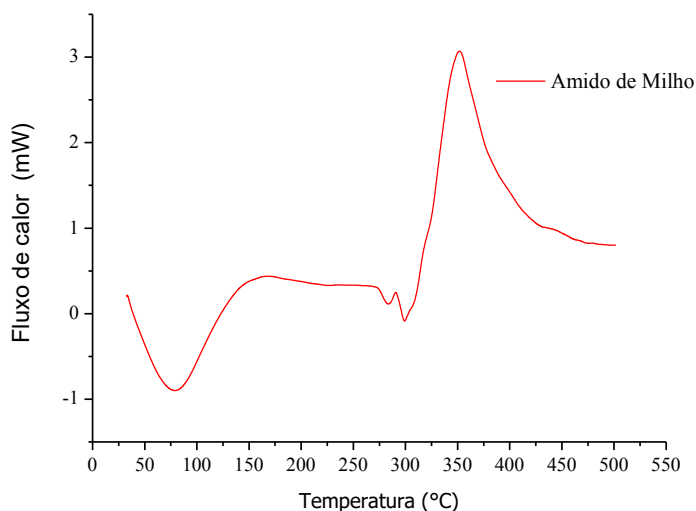
Fonte: Autoria própria.

5.1.4 Análise calorimétrica do grânulo do amido de milho

Os resultados de análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do amido de milho é apresentado na Figura 5.4. Observa-se que as curvas de DSC apresentam picos endotérmicos e exotérmicos para a amostra de amido de milho. O primeiro pico em 75°C é um evento endotérmico e corresponde à temperatura de gelatinização do amido de milho. Nesta etapa, ocorre a quebra das ligações intermoleculares, possibilitando a formação de

novas interações, o que aumenta a absorção de água e dissolução dos grânulos do amido. Já na temperatura de 300°C, ocorre a degradação da amilose que é um evento endotérmico, seguido pela degradação exotérmica da amilopectina em 350°C. Os resultados de temperatura e fluxos encontrados são semelhantes às apresentadas em Oliveira (2015).

Figura 5.4 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do grânulo de amido de milho

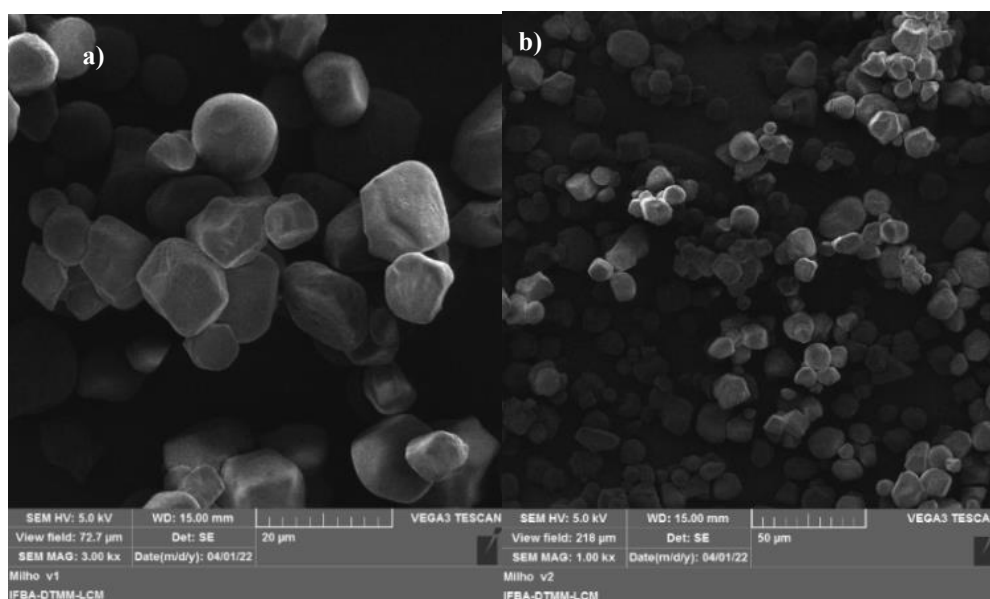


Fonte: Autoria própria.

5.1.5 Análise morfológica do grânulo do amido de milho

Na Figura 5.5, são apresentados os resultados da morfologia dos grânulos de amido de milho realizados através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Nestes resultados, foram utilizadas diferentes resoluções para visualizar o formato dos grânulos. Além disso, foi possível observar em mais detalhes os aglomerados. O amido de milho apresentou uma alta proporção de grânulos angulares e menores quantidades de grânulos arredondados na região analisada. Segundo Weber et al (2009), este é o padrão de morfologia do amido de milho.

Figura 5.5 – Imagem da microscopia eletrônica de varredura dos grânulos do amido de milho a) resolução 3000x, b) resolução 1000x.



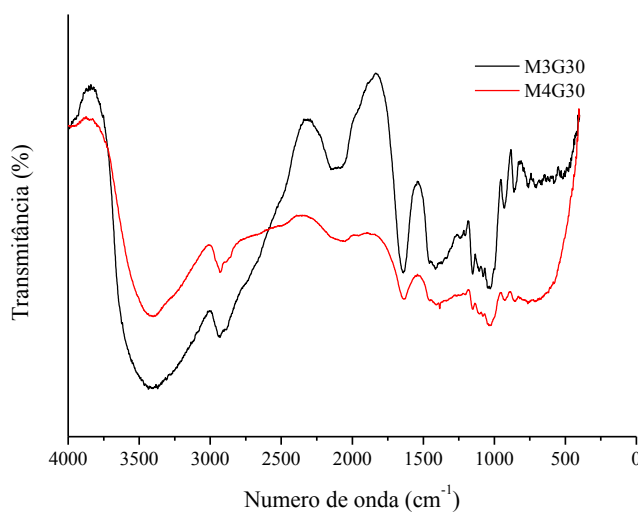
Fonte: Autoria própria.

5.2 Caracterizações dos filmes de amido de milho, glicerol e sorbitol

5.2.1 Análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) dos filmes de amido de milho, glicerol e sorbitol

Para analisar os resultados da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos filmes de amido, glicerol e sorbitol, foram usados como base os resultados de FTIR do amido de milho. Na Figura 5.6, estão representados os resultados de FTIR para os filmes M3G30, M4G30. É possível visualizar bandas em 1000cm^{-1} atribuídas às ligações C-C e C-O e bandas atribuídas às vibrações do grupamento CH_2 no comprimento de $1400\text{-}1600\text{cm}^{-1}$. Em 2900cm^{-1} , ocorre o estiramento da ligação C-H e comprimentos de onda em 3500cm^{-1} são características de grupamento hidroxila (OH^-) em ligações de hidrogênio e da água.

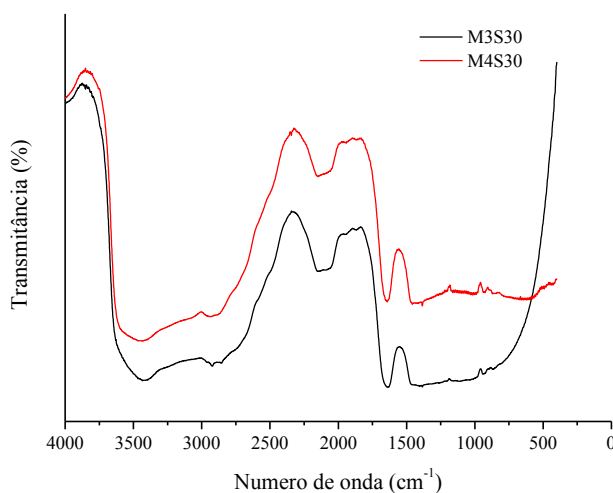
Figura 5.6 – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos filmes de amido de milho com teor de glicerol fixo em 30%



Fonte: Autoria própria.

Os filmes produzidos com sorbitol (M3S30 e M4S30) apresentaram uma diminuição na intensidade das bandas dos espectros de FTIR na Figura 5.7, observam-se bandas em 3300cm⁻¹ que correspondem a grupos –OH presentes em ligações de hidrogênio e da água. Outras bandas referentes ao estriamento C-H em 2900cm⁻¹ e as vibrações correspondente ao grupamento CH₂ no comprimento de onda 1600cm⁻¹.

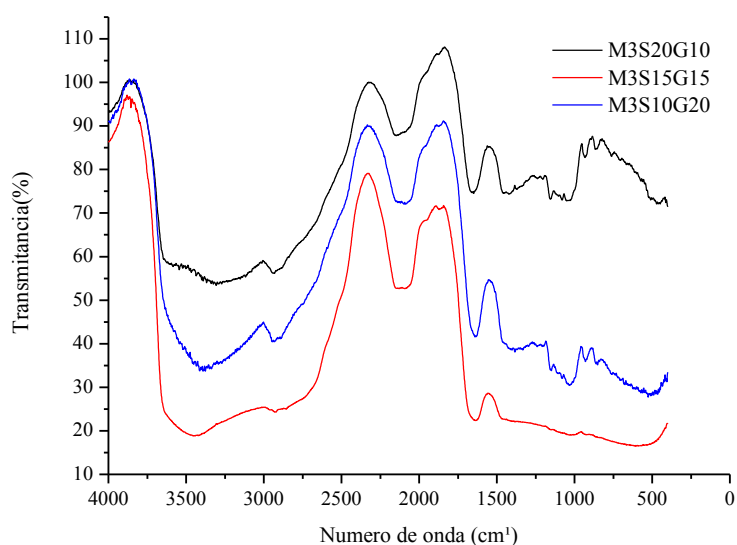
Figura 5.7 – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos filmes de amido de milho com teor de sorbitol fixa em 30%



Fonte: Autoria própria.

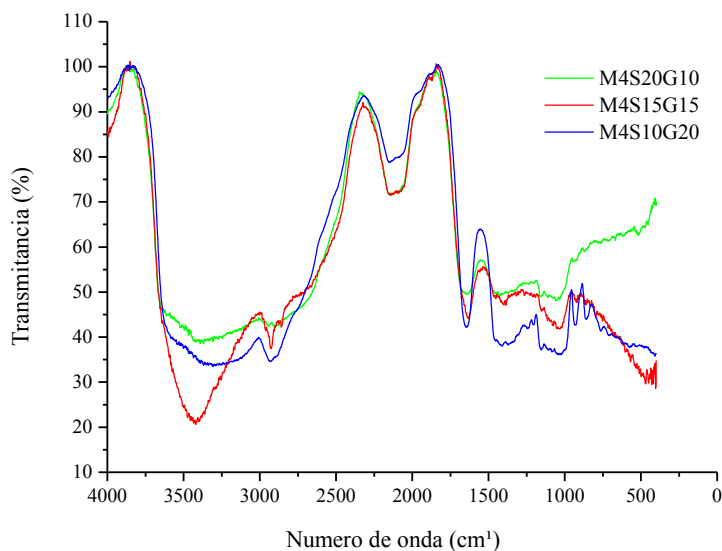
Os resultados da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos filmes com a mistura de glicerol e sorbitol estão dispostos nas Figuras 5.8 e 5.9. Nos filmes que têm 20% de sorbitol e 10% de glicerol e com 15% de sorbitol e 15% de glicerol também foram observadas uma diminuição nas intensidades das bandas semelhantes aos filmes que têm somente glicerol. Já os filmes M3S10G20, M4S10G20, M3S20G10 e M4S20G10 apresentaram perfis de bandas e vibrações semelhantes aos filmes de amido de milho e glicerol. Nos filmes M3S15G15 e M4S15G15 foram encontradas as mesmas bandas e vibrações referentes aos filmes de sorbitol. Observa-se uma diferença entre estes resultados em comparação ao filme do amido milho, pois foi possível visualizar a banda que corresponde a presença de ligações C-C e C-O, no comprimento de onda 1000cm^{-1} .

Figura 5.8 – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos filmes de amido de milho, glicerol e sorbitol: (M3S20G10, M3S15G15 e M3S10G20)



Fonte: Autoria própria.

Figura 5.9 - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos filmes de amido de milho, glicerol e sorbitol: (M4S20G10, M4S15G15 e M4S10G20).



Fonte: Autoria própria.

5.2.2 Análise das espessuras, umidades e solubilidades dos filmes de amido de milho com glicerol e sorbitol

São apresentados, na Tabela 5.2, os resultados dos ensaios de espessura, teor de umidade e solubilidade dos filmes de amido de milho. Observou-se que as espessuras dos filmes com 30% de glicerol e 30% de sorbitol são próximas e variam de 0,120mm a 0,172mm. Já nos filmes onde ocorreu a adição simultânea destes dois plastificantes, em porcentagens diferentes, as alterações na espessura não foram significativas e estes variaram de 0,133mm a 0,224mm. Segundo Carissimi (2017), o processo de secagem, temperatura e tempo empregados no processamento dos filmes, além da técnica *tap-casting*, influenciam na uniformidade e controle da espessura.

Referente ao resultado do teor de umidade, observa-se que os filmes com 30% de glicerol possuem um teor de umidade maior, sendo verificado o dobro em relação aos filmes com 30% de sorbitol. Já nos filmes que possuem os dois plastificantes (20% e 15% de glicerol e 10% e 15% de sorbitol) foi identificado um teor de umidade menor que os filmes com 30% de glicerol. Nos filmes que possuem uma porcentagem maior de sorbitol em relação ao glicerol, o teor de umidade foi similar aos que contêm somente sorbitol.

Tabela 5.2 – Resultados dos ensaios de espessura, teor de umidade e solubilidade dos filmes de amido de milho

Formulação	Espessura (mm)	Teor de umidade (%)	Teor de Solubilidade (%)
M3	0,101 ± 0,013	15,37 ± 0,861	1,486 ± 1,079
M4	0,163 ± 0,011	14,74 ± 0,068	1,603 ± 0,898
M3G30	0,169 ± 0,009	25,82 ± 1,525	15,29 ± 0,667
M4G30	0,172 ± 0,006	23,09 ± 0,637	13,48 ± 1,445
M3S30	0,120 ± 0,007	12,76 ± 0,768	16,60 ± 0,793
M4S30	0,148 ± 0,011	12,05 ± 0,543	18,45 ± 0,315
M3S20G10	0,133 ± 0,008	11,08 ± 1,095	20,24 ± 0,911
M4S20G10	0,189 ± 0,002	13,71 ± 0,331	20,19 ± 2,329
M3S15G15	0,172 ± 0,025	20,23 ± 1,235	17,59 ± 0,944
M4S15G15	0,173 ± 0,012	15,92 ± 0,581	16,84 ± 0,553
M3S10G20	0,158 ± 0,025	16,26 ± 2,822	18,12 ± 0,984
M4S10G20	0,224 ± 0,005	16,69 ± 0,411	18,92 ± 0,878

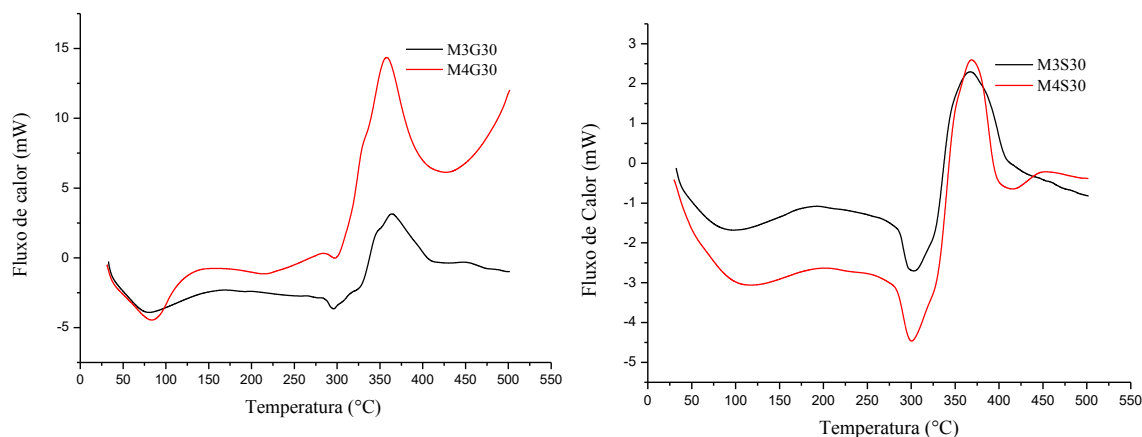
Fonte: Autoria própria.

Os teores de solubilidade em água dos filmes estão representados na Tabela 5.2. Os filmes que têm o glicerol como agente plastificante possuem um teor de solubilidade menor que filmes produzidos com sorbitol. Segundo Isotton (2013) e Luchese (2018), isso se deve ao fato de que o glicerol é mais higroscópico que o sorbitol. Assim, quanto maior a concentração de glicerol em relação ao teor de amido maior a solubilidade. Isso é atribuído as ligações com as moléculas do biopolímero, que aumentam a mobilidade e diminui a densidade.

5.2.3 Análise calorimétrica dos filmes de amido de milho, glicerol e sorbitol

Os resultados de DSC dos filmes de amido com 30% de glicerol e sorbitol em 30% estão demonstrados nas Figuras 5.10. Nas formulações com glicerol, observou-se picos em 85°C relacionados à fusão dos cristais do amido reorganizados na etapa de retrogradação. Verifica-se que, com adição de sorbitol, esse processo de fusão cristalina do filme ocorre a 100°C. Esses picos apresentam um formato mais largo e com menor intensidade nesse processo de fusão e é atribuído ao baixo índice de cristalinidade do filme, tanto para o glicerol como para o sorbitol.

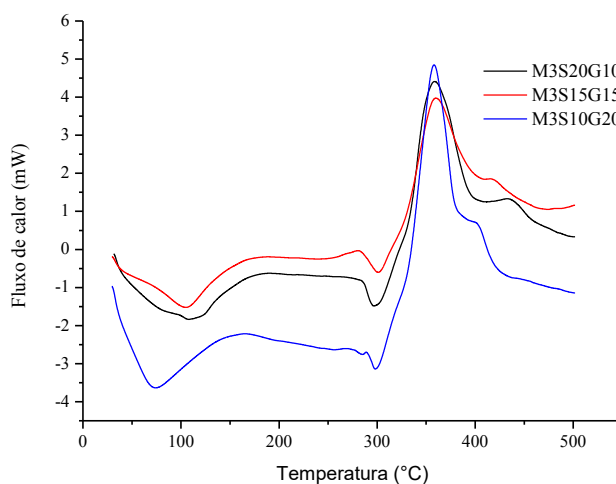
Figura 5.10 – Calorimetria exploratória diferencial dos filmes M3G30, M4G30, M3S30 e M4S30



Fonte: Autoria própria.

Nas amostras com 30% de glicerol e 30% de sorbitol, é possível verificar dois picos em temperaturas intermediárias que representam a degradação do filme em duas etapas: o primeiro pico, endotérmico, em 300°C para os filmes com glicerol e sorbitol, e um segundo pico, exotérmico, em 365°C para os filmes com glicerol e 375°C para os filmes com sorbitol. Comparados estes resultados com Oliveira (2015) e Isotton (2013), verifica-se que a temperatura de fusão dos filmes de amido com 30% de glicerol e sorbitol está abaixo do valor encontrado. Essa diferença está relacionada à quantidade de plastificante e amido utilizados nos ensaios deste trabalho.

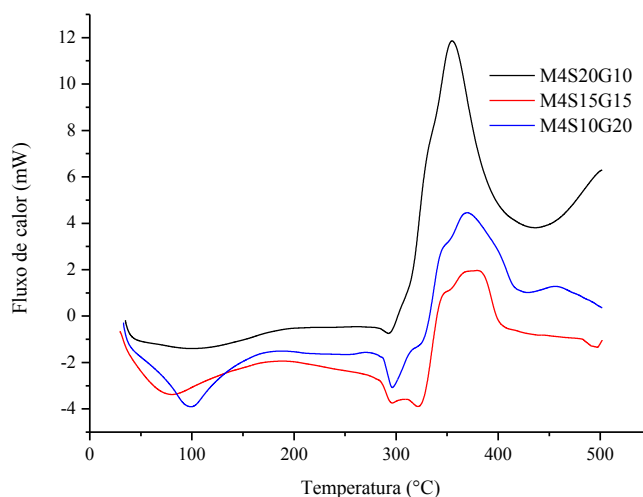
Figura 5.11 – Calorimetria exploratória diferencial dos filmes M3S20G10, M3S15G15 e M3S10G20



Fonte: Autoria própria.

Os resultados do DSC para as amostras contendo a mistura dos dois plastificantes podem ser observadas nas Figuras 5.11 e 5.12. Nas amostras M3S20G10, M3S15G15, M4S20G10 e M4S10G20, os picos de fusão dos filmes ocorrem na temperatura de 100 °C na etapa endotérmica, este resultado é semelhante aos filmes com sorbitol a 30%. Já nos filmes M3S10G20 e M4S15G15, a temperatura de fusão é indicada pelo pico endotérmico a 80°C, este resultado é semelhante aos filmes com 30% de glicerol. Do mesmo modo, os filmes que contêm a mistura de glicérol e sorbitol, em diferentes proporções, também apresentam picos endotérmicos a 300° e exotérmicos a 350°C, atribuídos a degradação dos filmes em ambas as formulações.

Figura 5.12 – Calorimetria exploratória diferencial dos M4S20G10, M4S15G15 e M4S10G20



Fonte: Autoria própria

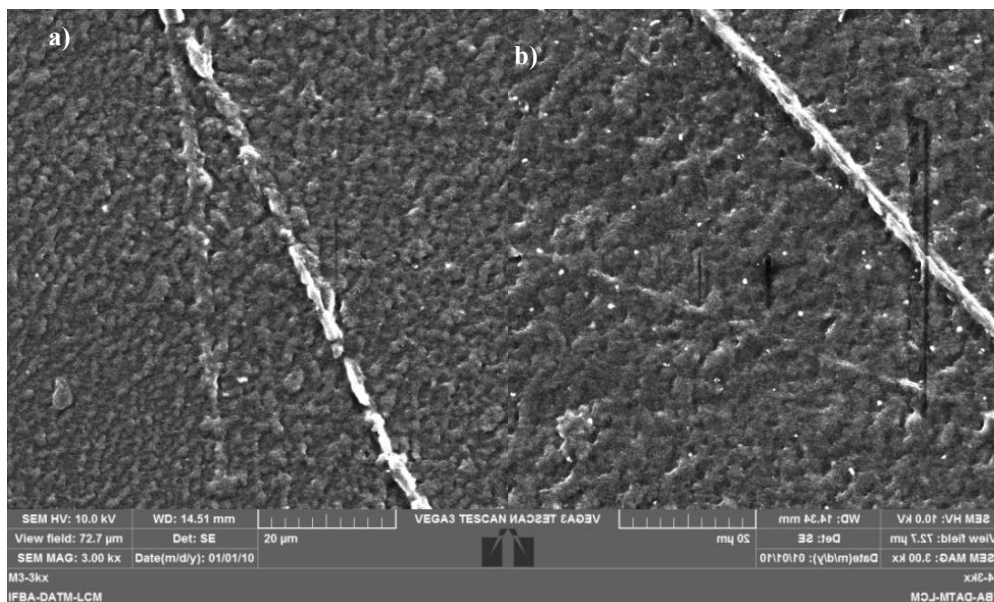
5.2.2 Análise morfológica dos filmes de amido de milho, glicerol e sorbitol

Os resultados morfológicos dos filmes contendo apenas amido e água destilada estão ilustrados na Figura 5.13. Pode-se observar que os filmes apresentam uma estrutura rugosa, com a formação de aglomerados em alguns locais e também a presença de fissuras. Estes resultados indicam que não ocorre uma dissolução completa dos grânulos ao interagir o amido com água.

A análise morfológica dos filmes de amido de milho pela adição de glicerol e/ou sorbitol com a porcentagem fixa de 30% estão apresentados na Figura 5.14 e 5.15. As amostras ilustradas em (a e b) apresentaram uma superfície lisa, homogênea e não

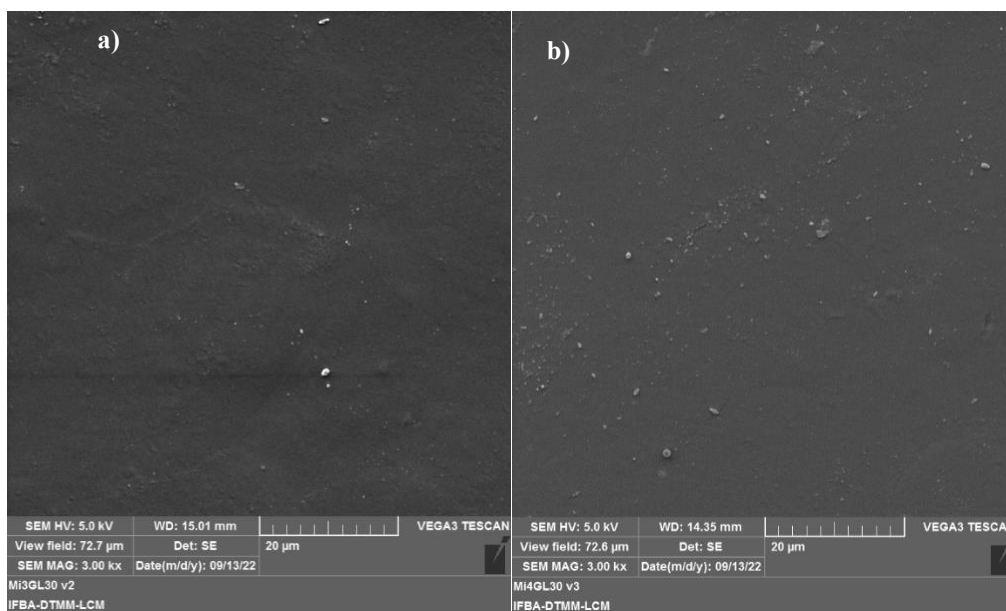
apresentaram bolhas ou rachaduras, e os filmes que possuem sorbitol (a e b) apresentam uma superfície com rugosidades leves e sem a presença de bolhas ou rachaduras.

Figura 5.13 – Micrografias dos filmes de amido de milho. a) M3 e b) M4



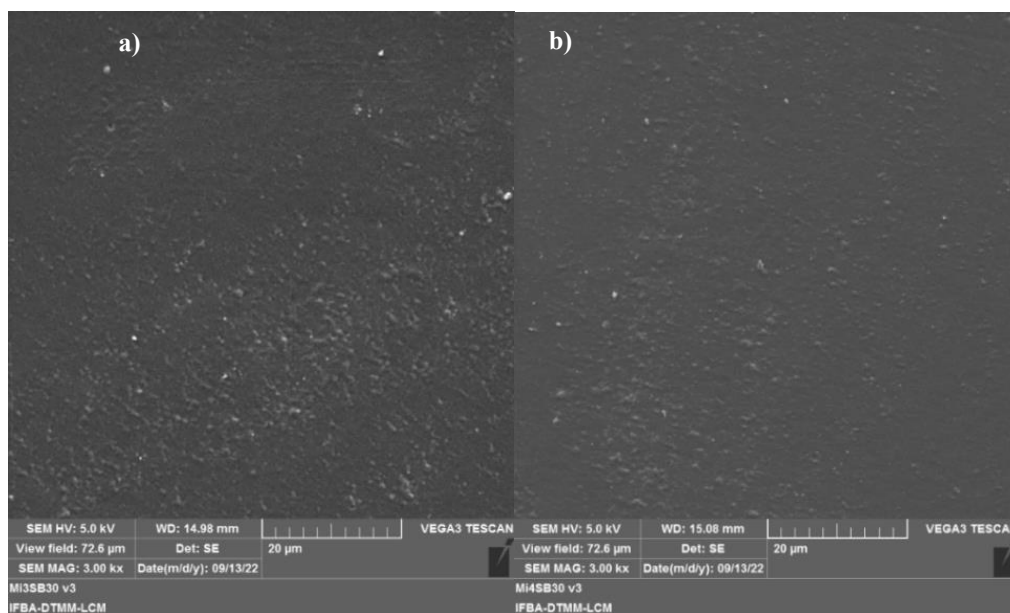
Fonte: Autoria própria.

Figura 5.14 – Micrografias dos filmes de amido de milho e glicerol. a) M3G30 e b) M4G30



Fonte: Autoria própria.

Figura 5.15 – Micrografias dos filmes de amido de milho e sorbitol. a) M3S30 e b) M4S30

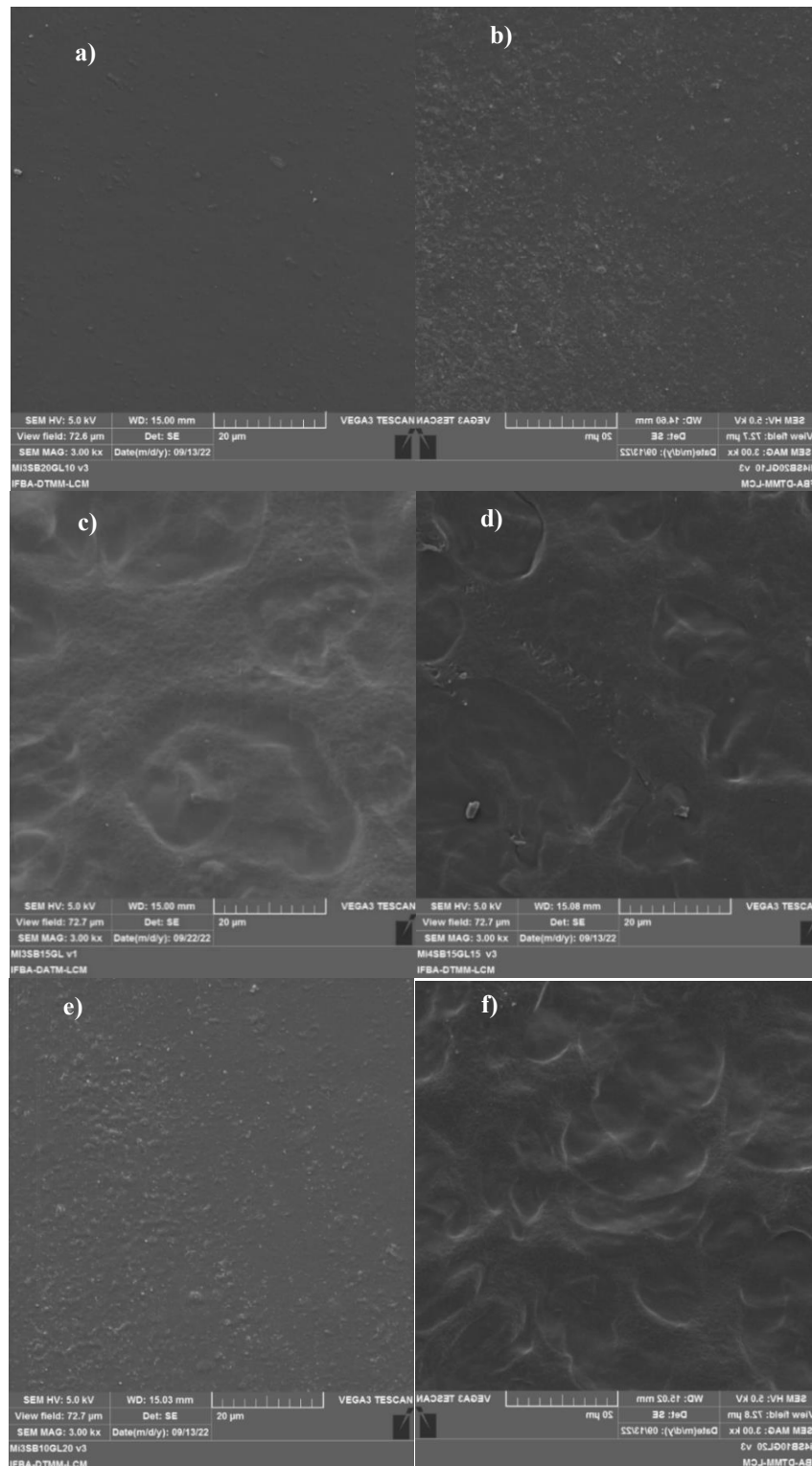


Fonte: Autoria própria.

Já os resultados das análises morfológicas dos filmes em que há adição simultânea de glicerol e do sorbitol é possível observar na Figura 5.16. A amostra ilustrada em (a) tem uma superfície mais lisa e homogênea e não apresenta bolhas ou rachaduras. Entretanto, em (b e e) as superfícies apresentam rugosidades leves. Já as amostras ilustradas em (c, d e f) apresentam uma superfície muito rugosa quando comparadas às demais amostras. Também é possível visualizar a formação de ilhas na estrutura, indicado um possível acúmulo de água nessa região. Além disso, nas figuras (d e f) tem sem a formação de varias camadas fina uns sobre as outras, como se estivessem impedido à interação dos grânulos com a água e os plastificantes. Essas superfícies irregulares e com defeitos não são apropriadas à síntese de filmes, pois podem representar um ponto de ruptura, interferindo, assim, nas propriedades mecânicas destes materiais.

Figura 5.16 – Imagem microscopia dos filmes de amido de milho, glicerol e sorbitol.

a) M3S20G10, b) M4S20G10, c) M3S15G15 d) M4S15G15, e) M3S10G20
e f) M4S10G20



Fonte: Autoria própria.

5.2.5 Análise do Ensaio de Tração Uniaxial dos filmes de amido de milho, glicerol e sorbitol

Os resultados de resistência máxima à ruptura (MPa), deformação máxima (%) e módulo de elasticidade (ou Módulo de Young) dos filmes a base de amido estão apresentados na Tabela 5.3. Com o objetivo de avaliar a utilização, como os sacos plásticos disponíveis em supermercados, os resultados serão comparados com os valores do PEBD (disponíveis na Tabela 3.1).

Tabela 5.3 - Resultados dos ensaios de tração dos biofilmes

Formulação	Tensão Máxima (MPa)	Deformação Máxima (%)	Módulo de Young (MPa)
M3G30	4,36 ± 0,72	11,89 ± 1,54	37,01 ± 6,52
M4G30	3,92 ± 1,02	17,19 ± 4,98	23,54 ± 5,00
M3S30	13,65 ± 2,68	3,68 ± 0,54	329,35 ± 36,75
M4S30	23,07 ± 4,19	2,69 ± 0,51	855,891 ± 45,16
M3S20G10	19,19 ± 1,67	2,95 ± 0,16	658,85 ± 75,11
M4S20G10	20,61 ± 0,98	2,96 ± 0,25	702,43 ± 48,65
M3S15G15	3,31 ± 0,65	17,31 ± 7,90	22,97 ± 12,53
M4S15G15	1,77 ± 0,90	11,87 ± 3,66	14,50 ± 3,05
M3S10G20	5,81 ± 1,02	12,45 ± 7,01	57,56 ± 27,23
M4S10G20	2,13 ± 0,54	20,83 ± 1,17	10,19 ± 2,11

Fonte: Autoria própria.

Os resultados de ruptura dos filmes com glicerol fixo em 30% foram de 4,36 e 3,92Mpa. A deformação máxima ficou entre 11,89 e 17,19% e o módulo de elasticidade 37,01 e 23,54 (Mpa). Os valores de resistência à ruptura estão próximos aos encontrados nos filmes desenvolvidos por Luchese *et al* (2018), já a deformação e Módulo de Young, nos resultados foram baixos. Nos filmes sintetizados com 30% de sorbitol, o resultado das propriedades de resistência e módulo de elasticidade foram de 23,07 e 855,891Mpa, para a formulação com 4g de amido, enquanto com 3g de amido obtiveram valores menores para estas propriedades. Contudo, os resultados de deformação de ambas amostras são semelhantes.

Nos filmes com 20% de sorbitol e 10% de glicerol, tanto para 3g quanto para 4g de amido, pode-se verificar um aumento da resistência a ruptura e no módulo de elasticidade. A deformação desses filmes diminuiu quando comparados aos filmes produzidos com 30% de glicerol, mas, em relação ao sorbitol, os resultados dessas propriedades foram semelhantes. Já nos filmes com 20% e 15% glicerol e 10% e 15% de sorbitol, não houve mudanças nas suas

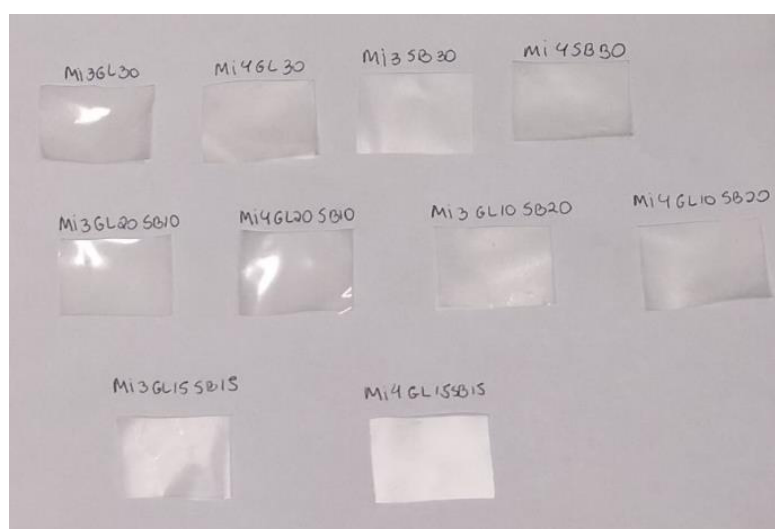
propriedades de resistência, deformação e elasticidade quando verificados com os resultados aos filmes contendo somente glicerol. No entanto, em relação aos filmes de sorbitol, os resultados das propriedades foram muito menores.

Nos resultados de resistência à ruptura máxima e módulo de elasticidade, os filmes M3S30, M4S30, M3S20G10 e M4S20G10 são superiores ao do polietileno de baixa densidade. Em relação à deformação dos filmes M4G20, M4S10G20 e M3S15G15, estão próximos ao do polietileno de baixa densidade, no entanto, a resistência à ruptura é menor se comparado ao PEBD que possui resistência à ruptura variando em 8,0 a 10,0MPa.

5.2.6 Análise da biodegradabilidade dos filmes de amido de milho, glicerol e sorbitol

A análise da biodegradabilidade dos filmes teve como propósito demonstrar que esses filmes são biodegradáveis e como, visualmente, ocorre essa degradação em duas condições distintas: na primeira, o filme é colocado entre duas camadas de solo (soterrado) e na segunda, o filme é colocado sobre o solo, em períodos de tempos diferentes. A Figura 5.17 representa a foto dos filmes antes de serem soterrados e colocados sobre o solo nos períodos de tempos de 7, 15, 30 e 60 dias.

Figura 5.17 – Imagem dos filmes antes de serem enterrados e serem colocados sob o solo

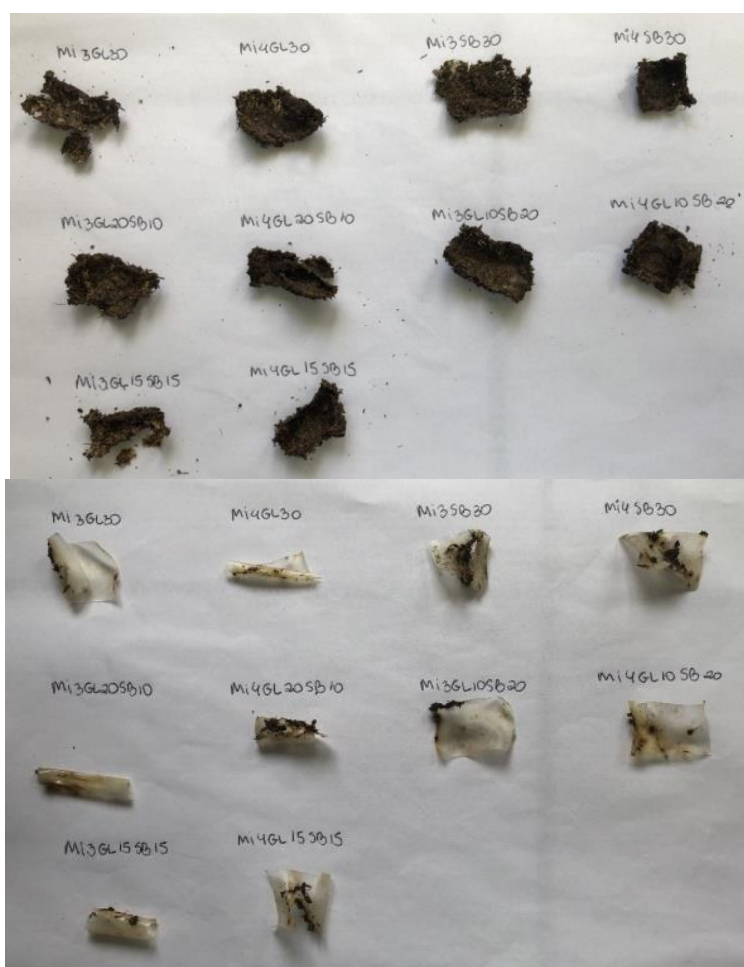


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 5.18, estão ilustradas as amostras que ficaram entre duas camadas de solo e sobre o solo durante sete dias. Pode-se observar que, nesse período, já há ocorrência de

degradação dos filmes. Estes já possuem rachaduras e os filmes virgens (que eram transparentes ou opacos) apresentam uma coloração amarelada atribuída à ação de microrganismos. A análise visual destes resultados em que as amostras ficaram entre duas camadas de solo é difícil devido à quantidade de solo impregnado na amostra. Já na amostra que ficou sobre o solo, é possível visualizar melhor o processo de degradação, devido a pouca quantidade de solo impregnado no filme.

Figura 5.18 – Etapa de degradação dos filmes no período de 7 dias; a) amostras que ficaram entre duas camadas de solo e b) sobre o solo



Fonte: Autoria própria.

Após quinze dias, observou-se, visualmente, uma degradação acelerada quando comparada a degradação em sete dias. Além disso, pode-se observar, na Figura 5.19, que estes são mais frágeis e quebradiços. É possível observar, também, a mesma coloração amarelada apresentada anteriormente e atribuído à ação de microrganismos nos filmes. As amostras que ficaram entre duas camadas de solo apresentaram o início da formação de bolor,

atribuídos à ação de microrganismos e umidade. Já nas amostras que ficaram sobre a superfície, observa-se, visivelmente, que a perda de massa foi menor, quando comparado com as amostras que foram soterradas.

Figura 5.19 – Etapa de degradação dos filmes no período de 15 dias: amostras entre duas camadas de solo e sobre o solo



Fonte: Autoria própria.

A Figura 5.20 representa a imagem dos filmes de amido de milho, glicerol e sorbitol que foram depositados entre duas camadas de solo no período de trinta dias. Pode-se observar que, nas amostras M3S10G20, M4S20G10 e M4S15G15, é possível visualizar que essas amostras possuem uma grande quantidade de sedimento acumulado nos filmes, quando comparado às amostras que ficaram sobre o solo. Todas as amostras apresentaram

biodegradabilidade avançada, não permitindo mais distinguir o filme do solo, se comparado nas amostras com sete e quinze dias de degradação.

Figura 5.20 – Etapa de degradação dos filmes dos filmes que foram depositados entre duas camadas de solo por 30 dias



Fonte: Autoria própria.

Os filmes decompostos sobre o solo durante 30 dias estão ilustrados na Figura 5.21. É possível visualizar resquícios dos filmes na superfície do solo e, em algumas amostras, uma quantidade considerável do filme ainda é visível. Foi verificada a degradação completa dos filmes M4G30 e M4S30 e constata-se que os filmes decompostos na superfície do solo têm degradação mais lenta quando comparado aos filmes que ficaram entre duas camadas de solo.

Figura 5.21 – Etapa de degradação dos filmes que ficaram sobre o solo por 30 dias; M3G30, M4G30, M3S30, M4S30, M3S20G10, M4S20G10, M3S15G15, M4S15G15, M3S10G20, M4S10G20.



Fonte: Autoria própria.

O resultado de degradação dos filmes que ficaram entre duas camadas de solo durante 60 dias pode ser visualizado na Figura 5.22. Após este período, é possível visualizar que os filmes foram totalmente degradados, ficando somente solo e indícios da ação de fungos na tela onde os filmes foram colocados. Desta forma, os filmes produzidos são biodegradáveis em um período de tempo curto para esta análise. Este resultado já era esperado em virtude do resultado obtido com trinta dias de degradação.

Figura 5.22 – Etapa de degradação dos filmes que foram depositados entre duas camadas de solo por 60 dias



Fonte: Autoria própria.

Os filmes que ficaram sobre o solo durante 60 dias podem ser visualizados na Figura 5.23. Observa-se que não houve degradação completa de todos os filmes, somente duas formulações (M3G30 e M3S20G10) foram degradados totalmente, os demais ainda apresentam a presença de partes do filme na superfície do solo, é possível visualizar que as amostra que apresentam uma presença maior dos filmes são as amostras que possuem a adição dos dois plastificantes e 4g de amido, sendo assim, esses fatores podem estar retardando essa degradação. Portanto, pode-se concluir que a degradação de filmes que ficam somente sobre o solo ocorre mais devagar, quando comparado com os filmes que ficaram depositados entre duas camadas de solo. Diante do exposto, analisar a biodegradabilidade dos filmes é importante para observar se está ocorrendo à decomposição completa do filme, e se os materiais, aditivos e plastificantes não estão interferindo nesse processo de degradação.

Figura 5.23 – Etapa de degradação dos filmes que ficaram sobre o solo por 60 dias:
M3G30, M4G30, M3S30, M4S30, M3S20G10, M4S20G10,
M3S15G15, M4S15G15, M3S10G20, M4S10G20



Fonte: Autoria própria.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO

O método empregado foi eficiente para preparar os filmes com composição desejada. Verificou-se que o teor de umidade é maior em filmes que continham uma porcentagem maior de glicerol, enquanto para as amostras que continham maior proporção de sorbitol foi obtido um teor de umidade baixo. Em relação à espessura, foram encontrados valores que variaram de 0,120 a 0,224mm e, quando comparado ao polietileno de baixa densidade (PLBD), o filme que atingiu a espessura próxima a este polímero foi a formulação M3S30. Na análise de solubilidade dos filmes em água, os resultados indicaram um aumento da solubilidade, quando adicionado o sorbitol na composição do filme, o teor de solubilidade variou de 13,48% a 20,24%, sendo necessário para utilização o menor teor de solubilidade para produção de sacolas plásticas, a formulação com menor valor foi a amostra M4G30.

Em relação à morfologia dos filmes produzidos, estes apresentaram boa homogeneidade e poucas rachaduras em suas estruturas. Os filmes com a presença de sorbitol apresentaram estruturas pouco rugosas e a presença de porosidade. Já o filme com glicerol apresentou superfície lisa e uniforme. Observou-se que variações na temperatura de gelatinização e degradação, os filmes com glicerol a 30%, 20% e 15% têm uma temperatura de gelatinização menor comparada aos filmes com maior porcentagem de sorbitol. Quanto à temperatura de degradação dos filmes, todos apresentam o mesmo resultado.

Os resultados de propriedades mecânicas demonstraram que os filmes M3S30, M4S30, M3S20G10 e M4S20G10 possuem tensão máxima à ruptura e módulo de elasticidade elevada, enquanto os filmes MI3G30, MI4G30, MI3GL20SB10, MI4GL20SB10, MI3GL15SB15 e MI4GL15SB15 apresentam maiores valores de deformação, quando comparados aos PEBD, utilizada para produção de sacos plásticos. Os filmes com teores de 30% e 20% de sorbitol têm propriedades similares de tensão máxima e Módulo de Yang.

Quanto à biodegradabilidade dos filmes, não é possível observar diferença na degradação em função dos plastificantes utilizados. No período de sete dias, já é possível verificar o começo da degradação dos filmes. Em quinze dias, já foi possível visualizar uma pequena perda de massa devido à ação de micro-organismos. Observa-se que, nos filmes depositados entre duas camadas de solo, o processo de degradação tende a ser mais rápido quando comparados aos filmes que ficaram somente sobre o solo, e em sessenta dias, os filmes são completamente degradados, já os filmes que ficaram sobre o solo nesse período ainda houve a degradação completa dos mesmos.

Assim, neste trabalho foram obtidos filmes biodegradáveis, com propriedades mecânicas superiores ao do PEBD. Os filmes sintetizados são de fácil síntese e os resultados são promissores para uma eventual produção de sacolas plásticas biodegradáveis.

CAPÍTULO 7: SUJESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar os ensaios de termogravimétrica, propriedades ópticas e permeabilidade a vapor de água nos filmes produzidos;
- Utilizar resíduos provenientes do descarte de alimentos que possuem amido em sua composição, como bagaço de milho, casca de mandioca etc. com o objetivo de tornar a síntese desses filmes mais sustentáveis;
- Adicionar lignina e nanofibras de celulose de resíduos de fibra vegetais com o intuito de melhorar propriedades mecânicas e diminuir a solubilidade em água dos filmes.

CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

ABDUL KHALIL, H. P. S.; APARAJITA, B.; CHATURBHUIJ, K. S.; TYE, Y. Y.; SURIANI, A. B.; MOHAMED, A.; KARIM, A. A.; SAMSUL, R.; PARIDAH, M. T. Biodegradable Films for Fruits and Vegetables Packaging Application: Preparation and Properties. *Food Engineering Reviews*, v. 10, p. 139-153, 2018. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s12393-018-9180-3>>. Acesso em: 15 de junho de 2022.

AMBPLAST. Associação Brasileira da Indústria do Plástico. Perfil 2019. 2019. Disponível em: <<https://www.abiplast.org.br/publicacoes/perfil2019/>>. Acesso em: 04 de janeiro de 2021.

ALMEIDA, V. S. Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de milho regular e ceroso reforçados com nanocelulose de eucalipto. 2020. 85 folhas. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2020.

ARBEX, P. O plástico biodegradável que atraiu a XP. *Brasil Journal*, 2022. Disponível em: <<https://braziljournal.com/o-plastico-biodegradavel-que-atraiu-a-xp/>>. Acessado em: 23 de junho de 2023.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS INTERNATIONAL - AOAC. *Official methods of analysis Chemists*. 16. ed. Washington, 2005.

ASTM (2012) - American Society for Testing and Materials - Mechanical Properties - D882; *Annual Book of ASTM Standards*, ASTM: Philadelphia.

AVEROUSA, L.; MOROA, L.; DOLE, P.; FRINGANT, C. Properties of thermoplastic blends: starch–polycaprolactone. *Polymer*, v. 41, p. 4157–4167, 2000. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386199006369>>. Acesso em: 15 de junho de 2022.

BCC RESEARCH. *Plastic Packaging: Global Market Data*. 2020. Disponível em: <<https://www.bccresearch.com/market-research/plastics/plastic-packaging-market.html#>>. Acesso em: 04 de janeiro de 2021.

BRITO, G.F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 6.2, p. 127-139, 2011. Disponível em: <<http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/download/222/204>>. Acesso em: 05 de outubro de 2022.

BRITO, J. H. Produção e caracterização estrutural, morfológica e térmica de filmes biodegradáveis utilizando amido de caroço de abacate (*Persea americana* Mill) e bagaço de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz). 2019. 100 folhas. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2019.

CASTANHO, M. N. Desenvolvimento e caracterização de filmes poliméricos de amido de milho com incorporação de fibra de bagaço de cevada. 2020. 112 folhas. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2020.

CARISSIMI, M. Desenvolvimento e aplicação de filmes biodegradáveis a partir de amido de mandioca e microalga verde. 2017. 86 folhas. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

CARMO, K. P.; PAIVA, J. M. F. Filmes Biodegradáveis de Amido e Composições com Outros Materiais. *Rev. Virtual Quim.*, v. 7, n. 6, p. 2377-2386, 2015. Disponível em: <<http://www.uff.br/rvq>>. Acesso em: 3 de janeiro de 2021.

CERRUTI, P.; SANTAGATA, G.; GOMEZ D'AYALA, G.; AMBROGI, V.; CARFAGNA, C.; MALINCONICO, M.; PERSICO, P. Effect of a natural polyphenolic extract on the properties of a biodegradable starch-based polymer. *Polymer Degradation & Stability*, v. 96, p. 839-846, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391011000693>>. Acesso em: 05 de outubro de 2022.

COSTA, D. M. A.; SANTOS, A. F.; SILVA, E. D.; SILVA, I. A. Desenvolvimento e Caracterização de filmes á base de amido de feijão macaçar (*Vigna unguiculata*(L.) Wap). *HOLOS*, a. 33, v. 07, 2017. Disponível em: <<https://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/6318/pdf>>. Acesso em: 22 de junho 2023.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, nº 1, p. 1-13, 2003. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/po/a/vzPmcF9tLYGRPvK67CnWj9S/?lang=pt&format=pdf>>. Acesso em: 05 de outubro de 2022.

EUROPEAN BIOPLASTICS. Continued growth: global production capacities of bioplastics 2022-2027. 2022. Disponível em: <https://docs.european-bioplastics.org/publications/market_data/2022/Report_Bioplastics_Market_Data_2022_short_version.pdf>. Acesso em: 22 de junho 2023.

EUROPEAN BIOPLASTICS. Bioplastics market data. 2022. Disponível em: <<https://www.european-bioplastics.org/market/>>. Acesso em: 22 de junho de 2023.

FREITAS, D. M. G.; OLIVEIRA, A. D. B.; ALVEZ, A. M.; CAVALCANTI, S. N.; AGRAWAL, P.; MELO, T. J. A. Linear low-density polyethylene/high-density polyethylene blends: Effect of high-density polyethylene content on die swell and flow instability. *J Appl Polym Sci*, v. 138, p. 1-9, 2021. Disponível em: <<https://onlinelibrary-wiley.ez357.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1002/app.49910>>. Acesso em: 22 de junho de 2023.

FERNANDES, A. D.; CARDOSO, J. C. O.; GOMES, J. N.; ASCHERI, D. P. R. Eboiação e caracterização de filmes Biodegradáveis de Amido de *Solanum lycocarpum* St. Hill e Glicerol. *Fronteiras: Journal of Social, Technological and Environmental Science*, v. 8, n. 1,

p. 362 – 378, 2019. Disponível em: <<http://periodicos.unievangelica.edu.br/index.php/fronteiras/article/view/2403/2525>>. Acesso em: 22 de junho de 2023.

IBRAHIM, N.I.; SHAHAR, F.S.; SULTAN, M.T.H.; SHAH, A.U.M.; SAFRI, S.N.A.; MAT YAZIK, M.H. Overview of Bioplastic Introduction and Its Applications in Product Packaging. *Coatings*, v. 11, n. 11, 2021. Disponível em: <[Coatings | Free Full-Text | Overview of Bioplastic Introduction and Its Applications in Product Packaging \(mdpi.com\)](https://www.mdpi.com/2079-9109/11/11/2145)>. Acesso em: 22 de junho de 2023.

ISOTTON, F. S. Desenvolvimento e caracterização de filmes de amido de milho eterificado com plastificante glicerol, sorbitol e poli (álcool vinílico). 2013. 100 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologia) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul.

LANDIM, A. P. M; BERNARDO, C. O.; MARTINS, I. B. A.; FRANCISCO, M. R.; SANTOS, M. B.; MELO, N. R. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no brasil. *Polímeros*, v. 26, p. 82-92, 2016. Número especial. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/po/a/Mnh695j5cVys99xsSSx54WM/abstract/?lang=pt>>. Acesso em: 20 de janeiro de 2022.

LIMA, P. Sacola plástica é uma das maiores vilãs do meio ambiente. *Especial Cidadania. Jornal do Senado*, ano, XIV. n.552, Brasília, 19 de abril de 2016. Disponível em: <<https://www2.senado.leg.br/bdsf/bitstream/handle/id/519439/cidadania552.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 22 de abril de 2023.

LUNCHESE, C. L.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C. Starch content affects physicochemical properties of corn and cassava starch-based films. *Industrial Crops & Products*, v. 109, p. 619-626, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669017306180>>. Acesso em: 20 de janeiro de 2022.

LUCHESE, C. L. Desenvolvimento de embalagens biodegradáveis a partir de amido contendo subprodutos provenientes do processamento de alimentos. 2018. 226 folhas. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

LUCHESE, C. L.; BENELLI, P.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C. Impact of the starch source on the physicochemical properties and biodegradability of different starch-based films. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 135, p. 1-11, 2018. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.46564>>. Acesso em: 10 de junho de 2021.

MAIA, N. V. L. P. Produção e caracterização de blendas poliméricas com poli(3-hidroxitirado) (PHB) e amido de milho para produção de plástico biodegradável. 2016. 128 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Starch films: production, properties and potential of utilization. *Semina: Ciências Agrárias, Londrina*, v. 31, n. 1, p. 137-156,

2010. Disponível em: <<https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/20103157642>>. Acesso em: 10 de junho de 2022.

MINASPOL. Polietileno. Disponível em: <<https://minaspol.com.br/produtos/polietileno/>>. Acesso em: 20 de abril de 2023.

MIRANDA, C. S. Desenvolvimento de bionanocompósitos a partir de nanowhiskers de celulose da fibra de gravatá e lignina na matriz de amido e PBAT/amido. 2015. 156 folhas. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

NARANIC, T.; CERRONE, F.; BEAGAN, N.; O’CONNOR, K. E.; Recent Advances in Bioplastics: Application and Biodegradation. *Polymers*, v. 12, n. 4, 2020. Disponível em: <[Polymers | Free Full-Text | Recent Advances in Bioplastics: Application and Biodegradation \(mdpi.com\)](https://www.mdpi.com/Polymers/Free-Full-Text/Recent-Advances-in-Bioplastics-Application-and-Biodegradation)>. Acesso em: 23 de junho de 2023.

OLIVEIRA, J. C. Síntese e caracterização de nanocompósitos poliméricos reforçados com whiskers de celulose da fibra de licuri. 2015. 116 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

SANTANA, R. F.; BONOMO, R. C. F.; GANDOLFI, O. R. R.; RODRIGUES, L. B.; SANTOS, L. S.; PIRES, A. C. S.; OLIVEIRA, C. P.; FONTAN, R. C. I.; VELOSO, C. M. Characterization of starch-based bioplastics from jackfruit seed plasticized with glycerol. *J Food Sci Technol*, v. 55, p. 278-286, 2018. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29358820/>>. Acesso em: 23 de maio de 2022.

SANTOS, B. biodegradabilidade de filmes baseados em biopolímeros e óleo essencial de erva-doce. 2020. 86 folhas. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2020.

SANYANG, M. L.; SAPUAN, S. M.; JAWAID, M.; ISHAK, M. R.; SAHARI, J. Effect of plasticizer type and concentration on physical properties of biodegradable films based on sugar palm (arenga pinnata) starch for food packaging. *J Food Sci Technol*, v. 53, p. 326–336, 2016. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26787952/>>. Acesso em: 23 de maio de 2022.

SAO PAULO. Projeto de Lei 01-00760/2021. Dispõe sobre alterações à Lei 15.374/2011, que proíbe a distribuição gratuita ou venda de sacolas plásticas a consumidores em todos os estabelecimentos comerciais do Município de São Paulo, e dá outras providências. *Diário oficial da cidade de São Paulo*, São Paulo, 66(216), p. 94, 11 de novembro de 2021. Disponível em: <<http://www.docidadesp.imprensaoficial.com.br/NavegaEdicao.aspx?ClipID=a20e34150d6413ad6b6ee40a6e047a03&PalavraChave=DAS>>. Acesso em: 22/04/2023.

SILVA, A. M. da. Filmes biodegradáveis de amido contendo compostos ativos encapsulados e nanopartículas: uma revisão. 2016. 40 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

SILVA, O. L. A prática da consciência ambiental: um estudo sobre a utilização das sacolas plásticas nas compras de supermercado em Sarandi, RS. 2012. 45 folhas. Monografia (Bacharel em Ciências Econômicas) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

SUDERMAN, N.; ISA, M. I. N.; SARBON, N. M. The effect of plasticizers on the functional properties of biodegradable gelatin-based film: A review. *Food Bioscience*, v. 24, p. 111-119, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212429217306636>> Acesso em: 04 de novembro de 2022.

TARIQUE, J.; SAPUAN, S. M.; KHALINA, A. Effect of glycerol plasticizer loading on the physical, mechanical, thermal, and barrier properties of arrowroot (*Maranta arundinacea*) starch biopolymers. V. 11, 2021. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/s41598-021-93094-y>>. Acesso em: 19 de junho de 2023.

TEXEIRA, E. M. Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos. 2007. 201 folhas, Tese (Doutorado em Ciência (Físico-química)) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

TRÊS, M. Obtenção de nanofibras de celulose proveniente da casca de abacaxi (*Ananas comosus*) e sua aplicação em filmes biodegradáveis. 2022. 64 folhas. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022.

UNEP - United Nations Environment Programme (2021). From Pollution to Solution: A global assessment of marine litter and plastic pollution. Synthesis. Nairobi. Disponível em: <<https://www.unep.org/resources/pollution-solution-global-assessment-marine-litter-and-plastic-pollution>>. Acesso em: 21 de abril de 2023.

VICENTINO, S. L.; FLORIANO, P. A.; DRAGUNSKI, D. C. Filmes de amidos de mandioca modificados para recobrimento e conservação de uvas. *Quim. Nova*, v. 34, n. 8, p. 1309-1314, 2011. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/Qcpm3RsnSMghj9TL9bBt7FJ/?lang=pt>>. Acesso em: 4 de novembro de 2022.

WEBER, F. H.; COLLARES-QUEIROZ, F. P.; CHANG, Y. K. Physicochemical, rheological, morphological, and thermal characterization of normal, waxy, and high amylose corn starches. *Ciência e Tecnologia dos Alimentos*, Campinas, v. 29, n. 4, p. 748-753, 2009. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/cta/a/Khpk7QJpF4LXbGbvngxP5wP/abstract/?lang=en>>. Acesso em: 4 de novembro de 2022.