



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

NAYARA PEREIRA LIMA

**EFEITO SINÉRGICO DO ÁCIDO CÍTRICO E ITACÔNICO EM  
BLENDAS DE AMIDO, POLIÉSTER E SERICINA**

---

Londrina  
2022

**NAYARA PEREIRA LIMA**

**EFEITO SINÉRGICO DO ÁCIDO CÍTRICO E ITACÔNICO EM  
BLENDAS DE AMIDO, POLIÉSTER E SERICINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Patrícia Salomão Garcia

Coorientador: Dr. Fábio Yamashita

Londrina  
2022

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

Lima, Nayara Pereira .

Efeito sinérgico do ácido cítrico e itacônico em blendas de amido, poliéster e sericina / Nayara Pereira Lima. - Londrina, 2022.  
78 f. : il.

Orientador: Patrícia Salomão Garcia.

Coorientador: Fábio Yamashita.

Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, 2022.

Inclui bibliografia.

1. Biopolímeros - Tese. 2. Proteínas - Tese. 3. Polissacarídeos - Tese. 4. Compatibilizantes - Tese. I. Garcia, Patrícia Salomão. II. Yamashita, Fábio. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. IV. Título.

CDU 641.1

**NAYARA PEREIRA LIMA**

**EFEITO SINÉRGICO DO ÁCIDO CÍTRICO E ITACÔNICO EM  
BLENDAS DE AMIDO, POLIÉSTER E SERICINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Patrícia Salomão Garcia  
Universidade Estadual de Londrina – UEL  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
UTFPR

---

Dr<sup>a</sup>. Suzana Mali de Oliveira  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Dr<sup>a</sup> Alessandra Machado Baron  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
UTFPR

Londrina, 29 de Setembro de 2022.

## **Dedicatória**

*À Vanda Sandes Bastos Mendes (in memoriam). Você sempre será lembrada.*

## AGRADECIMENTOS

Acredito que esta seja uma das partes principais de uma pesquisa. É o momento para reconhecermos, que sozinhos não somos nada e não conseguimos realizar de forma plena os projetos e os sonhos pelo qual almejamos alcançar.

Agradeço a Deus, pela vida e pelas oportunidades. Por toda a força e proteção nos momentos de turbulência.

À professora Dr<sup>a</sup>. Patrícia Salomão Garcia, por ter aceitado me orientar e desenvolver esta pesquisa comigo. Agradeço as ótimas sugestões, contribuições, suporte, disponibilidade, amizade e dedicação. És um exemplo para mim, e eu jamais esquecerei o que me ensinou. Obrigada por me acompanhar durante o Mestrado, quero expressar o meu reconhecimento e admiração por sua competência profissional, sem você eu jamais chegaria até aqui. (“Continue a nadar”).

Agradeço ao professor Fábio Yamashita por toda ajuda e conhecimento compartilhado, tanto em sala de aula quanto na realização da pesquisa.

À minha família, em especial aos meus pais, Nira Pereira Lima e Marco Antonio Pereira Lima, por lutarem incansavelmente, todos os dias, para me dar tudo aquilo que um dia não tiveram. Por batalharem pela minha felicidade e realização dos meus sonhos. Obrigada por me ensinarem sobre honestidade, humildade e bondade.

À minha irmã Maiara Pereira Lima, por toda parceria e amor. Obrigada por dividir comigo uma vida inteira e apesar da distância, permanecer ao meu lado.

À Amanda Maria Lima Silva, por toda a dedicação, paciência, amor, carinho e conselhos dados durante esta caminhada. Obrigada por sempre estar ao meu lado, me escutando e me apoiando nas decisões mais importantes, não me deixando desistir jamais. Estou aqui por nós, a nossa história e os nossos sonhos são as minhas maiores inspirações.

Às minhas meninas: Pitty, Preciosa e Pitu. Sinto falta de vocês todos os dias. Cada imagem que chega no meu celular me faz perceber o quanto eu sou grata por fazerem parte da minha vida. Eu amo vocês.

Aos meus amigos e colegas, especialmente ao Bruno Simões, Samuel Camilo, Vinícius Domingues, Fabíola Azanha, André Luiz, Juliana Santos, Natália Beluci, Danielly Morais, Iara Pereira, Eduardo Lolato, Vinícius Avanzi, e Leidiana Lima, por muitas histórias e momentos felizes que ficarão guardados na memória. A todos, incluindo aqueles que mesmo não tendo sido citados aqui, contribuíram com amizade, companheirismo e apoio nos momentos difíceis.

Agradeço às professoras doutoras Alessandra Machado Baron, Lyssa Setsuko Sakanaka, Marianne Ayumi Shira e Suzana Mali de Oliveira, por terem atendido ao convite, dispondo de seu tempo e conhecimento para analisar e contribuir com a pesquisa.

Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, por todos os ensinamentos e ajuda dentro e fora da sala de aula.

Agradeço aos funcionários do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos pelo auxílio durante o desenvolvimento deste trabalho e aos técnicos e professores dos Laboratórios LARX e ESPEC, pela realização das análises de DRX e DSC. À professora Dr<sup>a</sup>. Gizilene Maria de Carvalho pela análise de FTIR.

À Universidade Estadual de Londrina, eu agradeço a oportunidade de aprender, evoluir e crescer cada vez mais.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), pela concessão da bolsa de Mestrado.

É com muita emoção e gratidão que finalizo e inicio mais uma etapa da minha vida, agradeço aos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação.

“Quando o medo se apossou, trazendo guerra sem sentido, a esperança aqui ficou,  
segue vibrando e me fez lutar, para vencer, me levantar e assim crescer.”

(Iza e Marcelo Falcão)

LIMA, Nayara Pereira. **Efeito sinérgico do ácido cítrico e itacônico em blendas de amido, poliéster e sericina**. 2022. 78 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2022.

## RESUMO

O desenvolvimento de blendas poliméricas vem ganhando destaque na indústria de plástico por levar à obtenção de novos materiais com propriedades superiores que os respectivos polímeros puros. Contudo, visando um melhor desempenho físico e/ou químico entre seus componentes, pesquisadores indicam a utilização de agentes compatibilizantes. No presente trabalho, objetivou-se desenvolver por extrusão e caracterizar filmes a base de amido de milho e poliéster plastificados com glicerol, reforçados com sericina extraída de casulo de bicho da seda (*Bombyx mori*) e compatibilizados com ácido cítrico e/ou ácido itacônico. Verificou-se que a incorporação da sericina e ácidos carboxílicos aumentou o estiramento transversal dos filmes ( $3,82 \pm 0,51$  para  $4,64 \pm 0,09$ ) e reduziu os valores de espessura ( $0,242 \pm 0,07$  para  $0,145 \pm 0,02$  mm). A opacidade dos filmes foi maior para a formulação com ácido itacônico (65,30%), as outras amostras apresentaram variação de 61,03 - 63,03%. Nenhuma nova banda e nem deslocamento de bandas já existentes em relação à formulação controle foi observada na análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de *Fourier* e Refletância Total Atenuada (FT-IR-ATR). Em Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC), o processo de degradação do filme com sericina e sem adição de ácidos carboxílicos iniciou após atingir a temperatura de 244°C, suportando temperaturas superiores quando comparado com as demais formulações. Os difratogramas de Raios-X (DR-X) mostraram picos em  $2\theta = 13, 17, 23^\circ$  que podem ser atribuídos ao amido presente em todas as formulações. Nenhuma amostra diferiu significativamente quanto à resistência à tração ( $5,12 \pm 0,35$  a  $5,78 \pm 0,11$  MPa). O filme com sericina e ácidos carboxílicos apresentou maior alongamento na ruptura (616%). A ação conjunta dos ácidos e da sericina reduziu o módulo de *Young* ( $E_0$ ) das amostras de filmes (34,74 para 30,27 MPa). A Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) da formulação controle foi igual a  $2,48 \times 10^{-8}$  (g/msPa), incluindo os ácidos carboxílicos e sericina, houve a diminuição do índice de PVA dos filmes (2,26 - 2,07 g/msPa), efeito contrário ocorreu na amostra com sericina e ácido cítrico (2,63 g/msPa), apresentando o maior resultado de PVA. O período de 90 dias não foi considerado suficiente para a degradação total das amostras em solo, sendo o filme controle o que apresentou a maior perda de massa entre todas as formulações avaliadas.

**Palavras-chave:** Biopolímeros. Proteínas. Polissacarídeos. Compatibilizantes.

LIMA, Nayara Pereira. **Synergistic effect of citric and itaconic acid on starch, polyester and sericin blends**. 2022. 78 p. Dissertation (Master's Degree in Food Science) – State University of Londrina, Londrina. 2022.

## ABSTRACT

The development of polymer blends has been gaining prominence in the plastics industry as it leads to the production of new materials with superior properties than the respective pure polymers. However, aiming at a better physical and/or chemical performance among its components, researchers indicate the use of compatibilizing agents. In the present work, the objective was to develop by extrusion and characterize films based on corn starch and polyester plasticized with glycerol, reinforced with sericin extracted from the cocoon of a silkworm (*Bombyx mori*) and compatibilized with citric acid and/or itaconic acid. It was found that the incorporation of sericin and carboxylic acids increased the transverse stretching of the films ( $3.82 \pm 0.51$  to  $4.64 \pm 0.09$ ) and reduced the thickness values ( $0.242 \pm 0.07$  to  $0.145 \pm 0.02$  mm). The opacity of the films was higher for the formulation with itaconic acid (65.30%), the other samples showed a variation of 61.03 - 63.03%. No new bands or displacements of existing bands in relation to the control formulation were observed in the analysis of *Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Attenuated Total Reflectance* (FT-IR-ATR). In *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), the film degradation process with sericin and without addition of carboxylic acids started after reaching a temperature of 244°C, withstanding higher temperatures when compared to the other formulations. X-ray diffractograms (X-DR) showed peaks at  $2\theta = 13, 17, 23^\circ$  that can be attributed to the starch present in all formulations. No sample differed significantly in terms of tensile strength ( $5.12 \pm 0.35$  to  $5.78 \pm 0.11$  MPa). The film with sericin and carboxylic acids showed the highest elongation at break (616%). The combined action of acids and sericin reduced the Young's modulus ( $E_0$ ) of the film samples (34.74 to 30.27 MPa). The Water Vapor Permeability (PVA) of the control formulation was equal to  $2.48 \times 10^{-8}$  (g/msPa), including carboxylic acids and sericin, there was a decrease in the PVA index of the films (2.26 - 2.07 g/msPa), the opposite effect occurred in the sample with sericin and citric acid (2.63 g/msPa), showing the highest PVA result. The period of 90 days was not considered sufficient for the total degradation of the samples in soil, and the control film presented the highest mass loss among all formulations evaluated.

**Keywords:** Biopolymers. Proteins. Polysaccharides. Compatibilizers.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1 –</b>	Produção da seda.....	23
<b>Figura 2 –</b>	Fluxograma para produção dos filmes.....	37
<b>Figura 3 –</b>	a) Extrusora mono-rosca (BGM-EL-25, D = 25 mm, L = 26D). b) Coextrusora piloto de três camadas (modelo AX-16L / D26).....	38
<b>Figura 4 –</b>	Ensaio de biodegradação dos filmes.....	43
<b>Figura 5 –</b>	Formulações de filmes.....	44
<b>Figura 6 –</b>	Espectros de FTIR dos filmes.....	47
<b>Figura 7 –</b>	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) dos filmes.....	49
<b>Figura 8 –</b>	Padrão de difração e índice de cristalinidade dos filmes produzidos por extrusão: C, C-SER, AC, AI e AC-AI-75.....	51
<b>Figura 9 –</b>	Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) dos filmes.....	55
<b>Figura 10 –</b>	Resultado visual do ensaio de biodegradação dos filmes.....	58

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Composição dos filmes de amido de milho-PBAT-SER plastificados com glicerol e compatibilizados com ácidos cítrico e/ou itacônico.....	38
<b>Tabela 2</b> – Estiramento transversal, espessura e opacidade aparente dos filmes.....	45
<b>Tabela 3</b> – Propriedades mecânicas dos filmes.....	52
<b>Tabela 4</b> – Comparação das propriedades mecânicas e PVA de filmes de amido com compatibilizantes e/ou sericina.....	57

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Ácido Cítrico
AI	Ácido Itacônico
ANOVA	Análise de Variância
ASTM	American Standard for Testing and Methods
ATp	Amido Termoplástico
ATR	Refletância Total Atenuada
C	Controle
C-SER	Controle sem Sericina
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
$E_0$	Módulo de <i>Young</i>
ET	Estiramento Transversal
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de <i>Fourier</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPa	Mega Pascal
PBAT	Poli(adipato co-tereftalato de butileno)
PET	Polietileno Tereftalato
PVA	Permeabilidade ao Vapor de Água
rpm	Rotação por minuto
SER	Sericina
TPVA	Taxa de Permeabilidade ao Vapor de Água
$T_c$	Temperatura de Cristalização
$T_g$	Temperatura de Transição Vítea
TGA	Análise Termogravimétrica
$T_m$	Temperatura de Fusão
UR	Umidade Relativa
URE	Umidade Relativa de Equilíbrio
Y	Opacidade Aparente
$\epsilon$	Alongamento na Ruptura
$\mu\text{m}$	Micrômetro
$\sigma$	Resistência à Tração

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	17
2.1	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
3.1	A IMPORTÂNCIA DOS MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS.....	18
3.2	MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS A BASE DE POLISSACARÍDEOS...	20
3.3	MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS A BASE DE PROTEÍNAS.....	22
3.4	PLASTIFICANTES.....	24
3.5	BLENDAS POLIMÉRICAS.....	26
3.6	COMPATIBILIZAÇÃO DE BLENDS.....	28
3.7	MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS.....	30
3.8	CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS.....	33
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	35
4.1	MATERIAL.....	35
4.2	MÉTODOS.....	36
4.2.1	Extração e Precipitação da Sericina e Fibroína.....	36
4.2.2	Produção dos Filmes.....	36
4.2.3	Caracterização dos Filmes.....	39
4.2.3.1	Estiramento Transversal (ET).....	39
4.2.3.2	Opacidade Aparente.....	39
4.2.3.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de <i>Fourier</i> e Refletância Total Atenuada (FT-IR-ATR).....	40
4.2.3.4	Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC).....	40
4.2.3.5	Difração de Raios-X.....	40
4.2.3.6	Propriedades Mecânicas.....	41
4.2.3.7	Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA).....	41
4.2.3.8	Ensaio de Biodegradação em Solo.....	42

4.2.4	Análise Estatística.....	43
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>44</b>
5.1	ASPECTO VISUAL, ESTIRAMENTO TRANSVERSAL, ESPESSURA E OPACIDADE APARENTE.....	44
5.2	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE <i>FOURIER</i> E REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA (FT-IR-ATR).....	46
5.3	CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC).....	48
5.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	50
5.5	PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES.....	52
5.6	PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA).....	54
5.7	ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO EM SOLO.....	57
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>60</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>62</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As embalagens de alimentos, geralmente produzidas a partir de polímeros sintéticos oriundos de fontes não renováveis, como o petróleo (MANGARAJ *et al.*, 2019), foram desenvolvidas com o objetivo de preservar a qualidade dos produtos alimentícios, atuando como um sistema de proteção contra a deterioração química, física e biológica, com a função de também prolongar a durabilidade desses produtos (BROCKGREITENS; ABBAS, 2016; TRINETTA, 2016).

Embora as embalagens de vidro, celulósicas e metálicas sejam bastante empregadas na indústria de alimentos, o plástico é o material mais utilizado como embalagem. A justificativa reside no fato de que os plásticos sintéticos apresentam a seguinte relação: custo reduzido de produção, versatilidade e resistência. No entanto, o impacto ambiental do uso desses materiais tem incentivado o desenvolvimento de substitutos biodegradáveis a partir de fontes naturais renováveis (DOMENE-LÓPEZ *et al.*, 2018; KARAN *et al.*, 2019; BALAN *et al.*, 2020).

Como alternativa promissora para substituir os polímeros não biodegradáveis na produção de embalagens alimentícias, surgem os biopolímeros (biodegradáveis), cuja degradação ocorre primariamente pela ação de microrganismos, tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural (STOLL, 2015). Os materiais mais comuns para a formulação de filmes e revestimentos biodegradáveis são polissacarídeos, proteínas e lipídeos (ATARÉS; CHIRALT, 2016).

O amido é um dos polissacarídeos que se destaca devido ao seu potencial de construção de uma matriz contínua e de custo reduzido, abundante e disponível em diferentes matérias-primas (BERTOFT, 2017), e neste contexto o milho surge como uma fonte promissora de amido. Wang e colaboradores (2017) relatam que o milho pode ser utilizado para diversas aplicações alimentares e não alimentares, como na obtenção de materiais eco-amigáveis. Nouraddini, Esmaili e Mohtarami (2018) desenvolveram e caracterizaram filmes comestíveis à base de farinha de berinjela e amido de milho. Reichert *et al.* (2020) estudaram propriedades de barreira, mecânicas e morfológicas de filmes biodegradáveis à base de amido de milho incorporado com celulose obtida de coroas de abacaxi. Alqahtani; Alnemr e Ali (2021) fabricaram filmes biodegradáveis de baixo custo a partir de amido de milho e caroços de tamareira (*Phoenix dactylifera*). Zou *et al.* (2021) avaliaram as propriedades mecânicas e antimicrobianas de filme composto de amido de milho

com alto teor de amilose/goma konjac reforçado por complexo de cinamaldeído/ $\beta$ -ciclodextrina.

Grande parte dos materiais biodegradáveis produzidos a partir de polímeros naturais são hidrofílicos e possuem características quebradiças. Com a aplicação de compatibilizantes as propriedades de barreira e mecânicas podem ser melhoradas. Assim, filmes e revestimentos adquirem maior firmeza e maleabilidade (CARMO; PAIVA, 2015). O objetivo da utilização dos compatibilizantes é melhorar as propriedades das misturas imiscíveis e parcialmente miscíveis (MUTHURAJ; MISRA; MOHANTY, 2018). Pesquisas estão sendo desenvolvidas para avaliar o uso de compatibilizantes e plastificantes na fabricação de materiais biodegradáveis. Garcia *et al.*, (2014) realizaram o estudo que visa melhorar a ação do ácido cítrico como compatibilizante em filmes soprados de amido/poliéster. Em estudo mais recente, Garcia *et al.* (2018a) avaliaram a compatibilização de amido/poli (adipato co-tereftalato de butileno) filmes soprados usando ácido itacônico e hipofosfito de sódio. Simões *et al.* (2020) estudaram o ácido cítrico como agente de reticulação em hidrogéis de goma xantana/amido produzidos por extrusão e termopressão.

O casulo do bicho da seda (*Bombyx mori*) é composto principalmente por sericina (30-20%) e fibroína (70-80%) (PARTLOW *et al.*, 2016; CAO; ZHANG, 2016), duas proteínas que têm aplicação no desenvolvimento de materiais biodegradáveis. A sericina, uma espécie de cola que mantém a estrutura do casulo, tem a função de unir as fibras de fibroína, que acaba por garantir a proteção do bicho-da-seda (ALTMAN *et al.*, 2003). A fibroína produzida pelo casulo de *Bombyx mori* é um dos polímeros naturais mais promissores. A partir dos seus fios é possível obter dispersões dialisadas que podem ser processadas obtendo-se uma variedade de materiais como filmes, hidrogéis, esponjas, nanofibras, micropartículas e microesferas (KUNDU *et al.*, 2014).

Diversos trabalhos são encontrados na literatura empregando a sericina e fibroína de *Bombyx mori* no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis, como o estudo desenvolvido por Garcia *et al.* (2018b) onde os autores avaliaram o uso da sericina como compatibilizante em filmes de amido de mandioca/poliéster produzidos por extrusão. Cao e Zhang (2015) estudaram o processamento e caracterização da sericina da seda de *Bombyx mori* e suas aplicações em biomateriais e biomedicina. Nogueira *et al.* (2010) avaliaram a preparação e

caracterização de membranas densas de fibroína de seda tratada com etanol para aplicação de biomateriais usando fibras de seda como matéria-prima.

Dessa forma, considerando a elevada produção do casulo de bicho de seda no estado do Paraná, além de se apresentar como uma alternativa promissora para o desenvolvimento de materiais biodegradáveis, o presente trabalho tem como objetivo produzir, por extrusão-sopro, e caracterizar materiais (compósitos) denominados eco-amigáveis a base de amido de milho e poliéster (poli(adipato co-tereftalato de butileno) – PBAT) plastificados com glicerol e reforçados com a sericina que será extraída dos casulos de *Bombyx mori*, empregando ácido cítrico e ácido itacônico como agentes compatibilizantes.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir e caracterizar filmes a base de amido de milho e poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) plastificados com glicerol, reforçados com sericina extraída de casulo de bicho da seda e compatibilizados com ácido cítrico e/ou ácido itacônico.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir filmes à base de amido de milho e poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) por extrusão sopro empregando sericina (SER) liofilizada extraída de casulos do bicho da seda;
- Avaliar o efeito da adição de ácidos carboxílicos (cítrico e itacônico) na produção e na caracterização dos filmes de amido-PBAT-glicerol-SER;
- Caracterizar os filmes quanto às propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água;
- Caracterizar os filmes quanto às propriedades estruturais, morfológicas e térmicas;
- Propor um mecanismo de ação do ácido cítrico e/ou itacônico nas blendas de amido-PBAT-SER produzidas por extrusão-sopro;
- Estudar a biodegradabilidade dos filmes, em condições naturais, durante 90 dias, comparando com a formulação controle.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 A IMPORTÂNCIA DOS MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS

Os materiais mais utilizados na fabricação de embalagens são plásticos, vidros, metais e celulose, em razão da amplitude da aplicação e suas específicas propriedades de barreira fundamentais na proteção de produtos de quaisquer natureza, sobretudo alimentícios (BRIZIO, 2014). No entanto, a atual cultura do consumismo associada ao grande uso e descarte desordenado de embalagens vem impactando e sobrecarregando o meio ambiente. Após o uso, as embalagens, na sua maioria, são descartadas e como são basicamente compostas de matérias-primas sintéticas e não renováveis, observa-se um aumento na quantidade de resíduos sólidos urbanos produzidos.

Os materiais plásticos convencionais, produzidos a partir de polímeros sintéticos, ocasionam graves problemas ambientais devido ao longo tempo necessário para a sua degradação. Por serem hidrofóbicos e possuírem alta massa molar, a ação dos microrganismos e de suas enzimas na superfície do polímero é dificultada (MALI, 2010).

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), com a Lei nº 12.305/10, incentivou a prevenção e redução da geração de resíduos por meios de mudanças de hábitos de consumo mais sustentáveis, além do incentivo às práticas de reciclagem, reutilização de resíduos sólidos e destino adequado dos rejeitos e, ainda, instituiu a responsabilidade compartilhada dos geradores de resíduos e impôs a elaboração de planos de gerenciamento de resíduos sólidos por particulares.

De acordo com a Agência Brasil (2019), em 2018 foram geradas 79 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos no Brasil, um aumento de pouco menos de 1% em relação ao ano anterior. Desse montante, 92% (72,7 milhões) foram coletados. Apesar disso, 6,3 milhões de toneladas de resíduos não foram recolhidos nas cidades o que representa um quantitativo preocupante.

Os resíduos gerados pelo descarte de embalagens produzidas a partir de fontes não renováveis vêm crescendo a cada ano e boa parte destes resíduos provém das embalagens usadas em produtos alimentícios, impulsionando pesquisas com foco no desenvolvimento de filmes comestíveis biodegradáveis obtidos à partir

de biopolímeros (SUN, 2015; MELLINAS *et al.*, 2016) como forma de amenizar esse acúmulo de resíduos sólidos com o uso de materiais poliméricos derivados de fontes renováveis, como os biopolímeros oriundos de polissacarídeos, proteínas e lipídeos que são biodegradáveis, não são tóxicos, biocompatíveis e formam filmes com potencial aplicação para embalagens de alimentos.

Os bioplásticos, especialmente os provenientes de fontes naturais renováveis, têm sido foco de interesse para o desenvolvimento de novas tecnologias que visam, entre outros aspectos, a preservação ambiental e a busca de potenciais alternativas de substituição de plásticos convencionais oriundos de fontes petrolíferas (BARROS *et al.*, 2017), uma vez que utiliza-se como matéria-prima biopolímeros oriundos de matrizes como amido (MARIS *et al.*, 2017; ALI *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2020; KESARI *et al.*, 2022), derivados de celulose (DICASTILLO *et al.*, 2016; OTONI *et al.*, 2018; TABARI, 2017; OTHMAN *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2020; BAHRAMI *et al.*, 2021), proteínas (BERISTAIN-BAUZA *et al.*, 2017; SOO; SARBON, 2018; KARNJANAPRATUML; KINGWASCHARAPONG; SITTHIPONG NALINANON, 2019; SAID; SARBON, 2020) e derivados destes.

Inúmeras pesquisas têm sido feitas no sentido de incrementar e/ou desenvolver materiais biodegradáveis com características que permitam a sua utilização em embalagens para alimentos (ROCHA *et al.*, 2014; MORO *et al.*, 2017; LUBIS *et al.*, 2018; GOMES, *et al.*, 2019; OLUWASINA *et al.*, 2019) e a possibilidade de substituição das embalagens sintéticas não degradáveis por outras *eco-friendly* (eco-amigáveis) tem se mostrado uma possibilidade viável, devido aos esforços globais visando à redução do consumo de embalagens derivadas do petróleo em prol de materiais biodegradáveis obtidos de matrizes renováveis (LANDIM *et al.*, 2016). Assim, filmes biodegradáveis têm sido uma ótima alternativa em comparação com fontes não renováveis por causa de sua citocompatibilidade e características antimicrobianas. Essas propriedades podem aumentar a vida útil dos alimentos, reduzindo custos e perdas econômicas, o que contribui para o desenvolvimento sustentável da sociedade uma vez que, filmes deste tipo reduzem a poluição ambiental promovida por embalagens convencionais (BARIZÃO, 2020).

### 3.2 MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS A BASE DE POLISSACARÍDEOS

Recentemente, biopolímeros como carboidratos, proteínas e lipídios, têm sido usados como substitutos parciais de polímeros convencionais para o desenvolvimento de embalagens plásticas a fim de reduzir a poluição ambiental (LEE, YANG, SONG, 2016). Em particular, os polissacarídeos têm ganhado atenção devido à sua boa capacidade de formação de filme (LIANG, WANG, 2018).

Dentre os diversos biopolímeros que apresentam potencial para uso como revestimentos, os polissacarídeos oferecem várias vantagens para a substituição de polímeros sintéticos na indústria de embalagens devido ao baixo custo, não toxicidade, biodegradabilidade e disponibilidade (MENDES *et al.*, 2016).

Os polissacarídeos mais estudados para a fabricação de materiais de embalagem são a quitosana, amidos e pectina, porém alginatos, celulose modificada e a xiloglucana de tamarindo também vêm sendo investigadas (DELGADO *et al.*, 2016) já que as aplicações de filmes à base de polissacarídeos em produtos alimentícios podem oferecer oportunidades para desenvolver novos sistemas de embalagens de alimentos (CAZÓN *et al.*, 2016).

O amido é um dos polímeros naturais mais estudados para a produção de plásticos biodegradáveis e é bastante utilizado na produção de embalagens termoplásticas devido às propriedades ideais para uma boa formação de filme (FAN *et al.*, 2016; KARIMI *et al.*, 2014). Este polímero é composto por amilose e amilopectina com quantidades relativas de cada componente variando de acordo com a sua fonte vegetal. Como exemplo, o amido de milho tem cerca de 28% em massa de amilose, comparado com o amido de mandioca com 17% em massa (MENDES *et al.*, 2016; GUTIÉRREZ *et al.*, 2015).

Estudo recente realizado Ahreum e Kyung (2020) objetivou a fabricação de filmes biodegradáveis à base de polissacarídeos solúveis em água do cogumelo gelatinoso branco (*Tremella fuciformis*), contendo diferentes concentrações de extrato de casca de amendoim, no intuito de avaliar as propriedades mecânicas, microestrutura e atividade antioxidante dos filmes desenvolvidos. A incorporação de extrato no filme afetou a morfologia da superfície e aumentou sua hidrofobicidade de superfície. Além disso, o filme exibiu uma forte atividade antioxidante e foram degradados principalmente no solo, independentemente do conteúdo de extrato. Esses resultados demonstram que os filmes, que contêm concentrações de

extratos de casca de amendoim, podem ser utilizados como um material de embalagem ecologicamente correto com atividade antioxidante.

Resultados semelhantes foram detectados por Canção e Han Kyung (2021) ao desenvolver filmes de polissacarídeo de fruta biodegradável de noni (*Morinda citrifolia*) contendo mirtilo (*Vaccinium corymbosum*) em várias concentrações. Os filmes preparados apresentaram boa resistência à tração. A adição de mirtilo efetivamente aumentou as atividades antioxidantes dos filmes. Além disso, os filmes com mirtilo tinham maior permeabilidade ao vapor de água do que os filmes puros, o que estava intimamente relacionado às mudanças microestruturais nos filmes. Esses resultados sugerem que filmes contendo mirtilo têm potencial para servir como material de embalagem antioxidante.

Pesquisa realizada por Barizão *et al.* (2020) mostraram que filmes biodegradáveis foram produzidos a partir de *kappa*-carragena e amido de mandioca em diferentes proporções empregando a técnica de *casting*. As análises de opacidade aparente e cor sugerem que os filmes apresentam alta transparência. Os autores também observam que a estabilidade térmica do material aumentou com a incorporação de amido na mistura. Filmes biodegradáveis de baixo custo foram produzidos a partir de polissacarídeos comerciais (k-carragena e amido de mandioca) e esses filmes podem ser usados como embalagens de alimentos. Neste trabalho é possível observar que o amido é uma excelente alternativa para a produção de materiais de embalagem, porém, devido à sua alta hidrofiliçidade, é necessário misturá-lo com outros polímeros.

No estudo desenvolvido por Garcia, Regalado e Loredó (2021) quitosana, extraída de cascas de camarões e caranguejos, e amido de milho foram utilizados para a produção de embalagens. A quitosana, um copolímero, foi incorporada em diversas concentrações e avaliou-se seu efeito na barreira ao vapor d'água, propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas dos filmes. Os resultados obtidos mostram que esses materiais são uma boa alternativa para embalagem.

Ao estudar as propriedades físico-químicas e atividade antibacteriana de filmes à base de amido de milho incorporados com óleo essencial de *Zanthoxylum bungeanum* (comumente chamado de *huajiao*), Wang (2021) observou que o alongamento na ruptura foi significativamente aumentado, enquanto a resistência à tração, o teor de umidade, a solubilidade em água e a taxa de permeabilidade ao vapor de água foram significativamente reduzidos em filmes incorporados com o

óleo em comparação com filmes sem óleo. Além disso, a incorporação do óleo aumentou a opacidade e diminuiu o brilho dos filmes e, ainda, parece aumentar a rugosidade da superfície e a atividade antibacteriana dos filmes. Em suma, o óleo essencial de *Zanthoxylum bungeanum* pode ser potencialmente usado em embalagens de alimentos, particularmente alimentos destinados a serem protegidos da luz e suscetíveis à deterioração por microrganismos. São dados como estes que incentivam a busca contínua de métodos de aprimoramento do uso de polissacarídeos, em especial o amido de milho, na produção de embalagens biodegradáveis.

### 3.3 MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS A BASE DE PROTEÍNAS

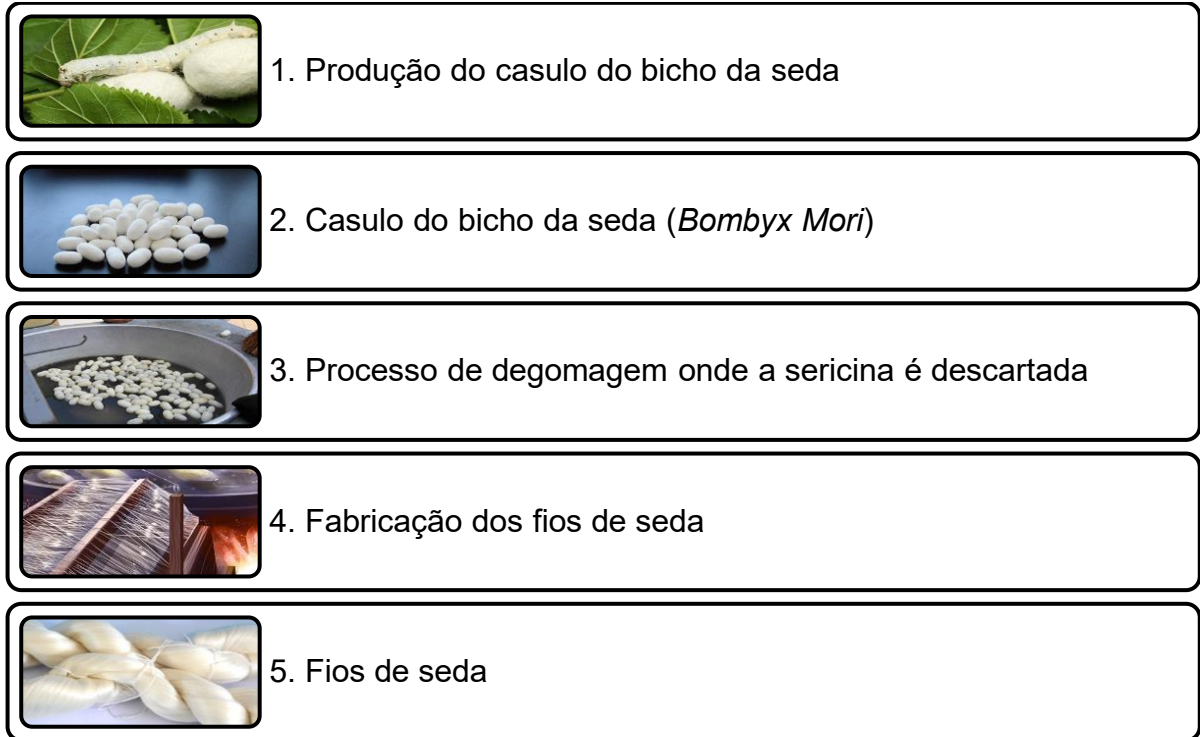
As diferentes estruturas químicas das cadeias laterais dos aminoácidos que constituem as proteínas são responsáveis pela variedade de interações intermoleculares que ocorrem nas proteínas e, assim, justificam seu uso na elaboração de filmes biodegradáveis (NIE *et al.*, 2018). A baixa resistência ao vapor de água de filmes de proteína e sua resistência mecânica menor em comparação aos polímeros sintéticos, limitam a sua aplicação em embalagens de alimentos. Vários estudos vêm sendo realizados em uma tentativa de melhorar o desempenho dos filmes de proteína (CINELLI *et al.*, 2014; CHO; LEE; RHEE, 2010; FERREIRA; RUIZ; GASPAR-CUNHA, 2014; GONZÁLEZ; IGARZABAL, 2013).

Proteínas de ocorrência natural frequentemente exibem propriedades interessantes como fibras ou adesivos. Por exemplo, larvas de insetos produzem colas fibrosas na forma de sericina (produzida por *Bombyx mori*) assim como proteínas fibrosas, como sedas de aranhas e insetos, ou elastina e colágeno de mamíferos podem ser utilizadas para a criação de novos biomateriais por causa de suas propriedades de materiais excepcionais, incluindo dureza, resistência e elasticidade (GRZELAK, 1995; SCHELLER, 2005).

A seda é a única fibra natural que existe como um filamento contínuo e esta vantagem única contribui para a diversidade das aplicações potenciais das fibras de seda o que justifica seu uso em uma ampla gama de novos materiais funcionais (GUO, 2020). É composta principalmente de duas proteínas, a fibroína e a sericina. Na indústria têxtil, a sericina é considerada como um efluente abundante,

uma vez que é descartada durante o processo de degomagem (CAPAR; AYGUN; GECIT, 2009), ocasionando impacto negativo ao meio ambiental devido ao seu alto teor de matéria orgânica (ARANWIT *et al.*, 2012) (**Figura 1**).

**Figura 1.** Produção da seda.



**Fonte:** Imagens retiradas do Google. Fluxograma elaborado pelo autor.

As excelentes propriedades mecânicas da fibroína de seda fornecem inúmeras aplicações para biomateriais à base de seda. A sericina tem múltiplas funções biológicas, incluindo excelente hidrofiliçidade, promovendo a fixação de células inspirando o uso destes biomateriais em aplicações biomédicas, por exemplo (WANG *et al.*, 2021).

O uso da sericina pura apresenta fragilidade, dificultando o desenvolvimento de certas formulações e limitando as suas aplicações práticas. Portanto, para superar essas desvantagens e expandir as aplicações da sericina, é necessário melhorar seu desempenho mecânico realizando a mistura da sericina com outros polímeros (HE *et al.*, 2017). Objetivando melhorar as características de sericina de seda, Hyo Won Kwak *et al.* (2018) reforçaram filmes com nanofibrilas de celuloses derivadas de bambu onde os filmes de nanocompósitos “verdes” foram preparados usando nanofibrilas de sericina / celulose. Nanofibrilas de celulose foram preparadas por meio de um processo de ultrassom ecologicamente correto e verificou-se que as

propriedades de tração dos nanocompósitos foram aprimoradas em comparação com a sericina bruta e as propriedades hidrofílicas foram facilmente ajustáveis por meio do controle da quantidade de nanofibrilas, sendo estes resultados satisfatórios.

Na pesquisa realizada por Garcia *et al.*, (2018b), os autores avaliaram a sericina como compatibilizante em filmes soprados de amido / poliéster e constataram que as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes fabricados com misturas de amido e PBAT apresentaram resultados melhores quando adicionadas baixas concentrações de sericina ( $\leq 1,5\%$  m/m). Esse resultado, junto com a formação de uma microestrutura mais homogênea e compacta de filmes, indica que a sericina pode ter uma ação compatibilizante.

Consta na literatura estudo que visa aprimorar o uso de proteínas de casulos de bicho-da-seda como biomateriais versáteis. Wang *et al.* (2021) demonstram que não necessariamente é preciso remover a sericina, por meio de degomagem, do casulo e propõem seu uso na obtenção de filmes, esponjas e monólitos. Os resultados mostram que diferentes formatos desses novos compostos de proteína fibroína/sericina podem ser fabricados com funções biológicas para promover a adesão, crescimento e proliferação celular.

Independente da base polimérica utilizada para produção de filmes, polissacarídeos e/ou proteínas, faz-se necessário o uso de plastificantes que melhoram a processabilidade do material com consequente aumento de sua capacidade de alongamento. O filme sem agentes de plastificação torna-se quebradiço e com baixa resistência ao impacto, apesar da presença do plastificante aumentar o caráter hidrofílico do material final (JORGE, 2013), o que o inviabiliza para algumas aplicações sendo perfeito para outras, ele é um aditivo importante para o desenvolvimento de filmes plásticos biodegradáveis.

### 3.4 PLASTIFICANTES

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA regulamentou na Resolução RDC nº 17, de 17 de março de 2008, os aditivos, como os plastificantes, que podem ser utilizados na produção de embalagens plásticas que entrarão em contato direto com produtos alimentícios, assim como suas concentrações e limites

de migração permitidos, de forma a não afetar a saúde do consumidor (ANVISA, 2008).

Os plastificantes são aditivos amplamente empregados em materiais poliméricos com o objetivo de melhorar a processabilidade bem como as propriedades macroestruturais, mecânicas, térmicas e de proteção do produto acabado (ZUBELDÍA; ANSORENA; MARCOVICH, 2015).

A eficácia do plastificante está associada às suas propriedades intrínsecas: tamanho molecular, formato e composição em termo de grupos funcionais reativos e/ou interativos, capacidade de ligação à água, entre outros. Além disso, também está associada com a composição química estrutural do biopolímero, isto é, a compatibilidade do plastificante com o biopolímero influencia na distribuição e formação da rede tridimensional do filme (NGUYEN; LUMDUBWONG, 2016; SABERI *et al.*, 2017).

Os plastificantes são moléculas de tamanho pequeno (baixo peso molecular), como glicerol e sorbitol (polióis), que se intercalam entre as cadeias de polímero, substituem as interações de hidrogênio naturalmente existentes entre as cadeias poliméricas do biopolímero aumentando sua mobilidade e a flexibilidade do material final. Em contrapartida, a natureza hidrofílica dos plastificantes, leva a uma redução na temperatura de transição vítrea e produz materiais com mais permeação de vapor de água e gás (KUORWEL, 2011; LEE *et al.*, 2013). O uso de plastificante apresenta impacto nas propriedades mecânicas como rigidez e deformação dos filmes de amido, mas também o comportamento na matriz polimérica depende do tipo de plastificante utilizado (VICENTINI, 2015).

Ao estudar o efeito de agentes plastificantes (glicerol/sorbitol) e antimicrobianos (sorbato de potássio (KS) / extrato de semente de toranja (GFSE) nas propriedades funcionais de bionanocompósitos à base de amido de milho-quitosana para aplicações em embalagens de alimentos Pankaj Jha (2020) verificou que filmes plastificados com sorbitol apresentaram maior resistência à tração, menor solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água e boa estabilidade térmica quando comparado aos filmes plastificados com glicerol. O filme pode ser potencialmente útil para embalagem ativa por estender a vida útil; manter a qualidade e segurança dos produtos alimentícios, substituindo os materiais de embalagem convencionais não eco-amigáveis.

Lim et al. (2020) ao verificar as propriedades de selagem por calor do filme de amido de mandioca plastificado com glicerol e sorbitol observaram que um aumento no teor de sorbitol resultou em uma diminuição no teor de umidade e na espessura dos filmes obtidos. Filmes de amido de mandioca plastificados com alto teor de sorbitol apresentaram resistência à tração muito maior do que aqueles plastificados com alto teor de glicerol, em razão da diferença das estruturas moleculares dos plastificantes avaliados. Maior conteúdo de sorbitol levou a maior força de vedação devido à presença de mais grupos hidroxila para interação com cadeias poliméricas, sendo também responsável pela alta cristalinidade e separação de fases observadas.

Os estudos de Pankaj Jha (2020) e Lim *et al.* (2020) comprovam que além das características estruturais, a proporção com que os plastificantes são utilizados deve ser cuidadosamente escolhida para fornecer as propriedades desejadas no filme produzido.

Além dos plastificantes, outros aditivos, inclusive de natureza polimérica podem ser empregados a fim de melhorar as propriedades térmicas, mecânicas e de barreiras dos filmes. Muitos materiais eco-amigáveis são obtidos a partir da combinação de polímeros naturais com polímeros sintéticos também biodegradáveis.

### 3.5 BLENDA POLIMÉRICAS

Ainda que seja possível produzir filmes a partir de polímeros biodegradáveis, muitos ainda não apresentam propriedades tecnológicas adequadas para a substituição de materiais sintéticos na produção de embalagens. Neste contexto diversas tecnologias vêm sendo utilizadas no melhoramento de filmes biodegradáveis dentre as quais temos as blendas poliméricas (MENDES *et al.*, 2017; MICHALSKASIONKOWSKA *et al.*, 2018; SUN; XIONG, 2014).

As blendas poliméricas nada mais são que misturas de dois ou mais polímeros, com o objetivo de se obter um material novo com propriedades superiores às das dos polímeros individuais, além da busca por diminuição do custo de produção sem comprometer a qualidade dos materiais resultantes (MANTIA, 2017). As misturas de dois ou mais polímeros naturais podem formar novos materiais com propriedades

melhoradas em comparação com as do único componente (LEWANDOWSKA *et al.*, 2015).

O desenvolvimento de blendas com polímeros biodegradáveis, bem como o uso de cargas naturais com o objetivo de produzir compósitos, têm atraído grande atenção por ser tanto uma alternativa para resolver problemas de poluição decorrentes dos resíduos plásticos de origem petroquímica, quanto um método de obtenção de produtos com propriedades otimizadas para aplicações específicas (SARASINI, 2017; MUTHURAJ, 2016; IMRE, 2013).

O estudo das blendas poliméricas representa uma importante área da “ciência dos polímeros”. Numerosos trabalhos científicos e patentes são publicados anualmente nessa área (LUNA *et al.*, 2020; TORRE *et al.*, 2019; COUTO; SILVA; BACKES; PASSADOR, 2018). A principal razão para o crescente desenvolvimento da pesquisa em blendas poliméricas é seu potencial de aplicação nos setores industriais (JASSO-GASTINEL, 2017).

Apesar das reconhecidas vantagens e do interesse crescente na utilização de polímeros biodegradáveis, seu uso ainda é restrito devido ao custo e a algumas limitações mecânicas desses materiais (ROSA, 2001), em razão da baixa compatibilidade entre as fases poliméricas escolhidas para obtenção do material. Pesquisas recentes (LUNA *et al.*, 2020; LUNA *et al.*, 2017; BEZERRA *et al.*, 2017) têm combinado propriedades interessantes dos biopolímeros em blendas poliméricas, com significativas melhorias nas suas propriedades reológicas e térmicas, ampliando as possibilidades de aplicação desses materiais.

Estudo realizado por Silva (2018) objetivou investigar as propriedades antioxidantes, mecânicas e físicas de uma nova mistura polimérica de hidrocolóides obtidos a partir da extração aquosa de sementes de chia (com potencial capacidade antioxidante) e pectina de maçã. Os filmes obtidos a partir de matrizes individuais (não combinadas) eram frágeis e rígidos. As formulações das blendas contribuíram para melhorar as propriedades mecânicas quanto à processabilidade e resistência. Os resultados antioxidantes mostraram o potencial do hidrocoloide das sementes de chia como fonte natural de antioxidante nestes filmes poliméricos.

Jaber Ghaderi (2019) avaliou o efeito da mistura de polímeros nas características físico-químicas e estruturais dos filmes biodegradáveis ternários de quitosana (CH), poli (álcool vinílico) (PVA) e gelatina de peixe (FG) em diferentes composições de blendas por meio do método de *casting*. Os autores observaram

que a solubilidade do filme e as propriedades de barreira à luz UV (ultravioleta) foram aumentadas com a adição de FG. As análises estruturais mostraram interações entre os polímeros. Os filmes ternários CH/PVA/FG mostraram potencial como materiais de embalagem ecologicamente corretos.

Dessa forma, as pesquisas atuais estão focadas no desenvolvimento de blendas poliméricas à base de polímeros renováveis (origem biológica), para uso como embalagens de alimentos, e avaliação da influência dos aditivos nas propriedades desses filmes (SILVA, 2018) obtidos a partir de blendas.

### 3.6 COMPATIBILIZAÇÃO DE BLENDA

O compatibilizante é um composto localizado na interface de duas fases, que proporciona a redução da energia interfacial e melhora adesão dos materiais (SHI *et al.*, 2008; CANEVAROLO, 2006). O polietileno enxertado com anidrido maleico (PEgMA) é o agente compatibilizante mais eficaz entre amido termoplástico e polietileno. No entanto, apresenta custo elevado e dificuldade de fabricação (SHUJUN; JIUGAO; JINGLIN, 2005; TAGUET *et al.*, 2015). Dessa forma, tem-se buscado alternativas a partir de fontes renováveis (SAMPER-MADRIGAL *et al.*, 2015). Os ácidos orgânicos apresentam-se como uma boa possibilidade de substituição do agente sintético em compósitos, pois possuem estruturas químicas semelhantes, alta disponibilidade e biodegradabilidade (POLETTI; ZATTERA; SANTANA, 2014).

O ácido cítrico é orgânico e utilizado em grande escala na indústria de alimentos. Na sua estrutura química, observa-se que ele contém três grupos carboxílicos que podem reagir com os grupos hidroxila das moléculas de amido por meio da formação de ésteres (ORTEGA-TORO *et al.*, 2014). A aplicação do ácido cítrico na produção de filmes tem como vantagens seu baixo custo e a não toxicidade do material, possibilitando a elaboração de embalagens destinadas para a indústria alimentícia.

Pesquisas desenvolvidas reportam o uso de ácido cítrico como compatibilizante no desenvolvimento de filmes biodegradáveis. Na pesquisa de Garcia *et al.* (2011), os pesquisadores constataram que a aplicação do ácido cítrico torna o material mais resistente ao vapor de água e menos flexível, ao passo que quando a concentração

do ácido aumenta, a resistência à tração do filme diminui. Portanto, a concentração de ácido cítrico deve ser definida de acordo com as características desejadas de aplicação do material.

No estudo realizado por Priyadarshi *et al.* (2018) ácido cítrico foi incorporado aos filmes de quitosana plastificados com glicerol, com objetivo de produzir um material de embalagem ativo para extensão da vida de prateleira da pimenta verde. Os resultados indicam que os filmes apresentaram maior transparência, flexibilidade, propriedades térmicas e atividade antioxidante, que são características relevantes para um material de embalagem destinado a alimentos.

Dominici *et al.* (2020) desenvolveram uma pesquisa com o intuito de melhorar a flexibilidade e compostabilidade de misturas à base de amido/poli (ciclohexanodicarboxilato de butileno). Os resultados sugerem que a presença de ácido cítrico melhorou a compatibilidade entre as fases poliméricas, confirmada pela análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que demonstrou uma otimização na adesão interfacial entre os dois componentes da blenda.

Outro ácido orgânico que tem sido estudado como agente compatibilizante é o itacônico. No trabalho realizado por Teleky e Vodnar (2019), os autores relatam que este ácido é produzido a partir de biomassa lignocelulósica e que ele apresenta aplicação extensa em diversas áreas. Um dos principais interesses em estudar o ácido itacônico surge de seu potencial para substituir ácido acrílico produzido de fonte petrolífera. Além disso, o ácido itacônico pode ser usado no desenvolvimento de polímeros biodegradáveis, vernizes, tintas e diferentes compostos orgânicos.

Pesquisas estudam o efeito do ácido itacônico como agente compatibilizante. Garcia *et al.* (2018a) avaliaram a compatibilização de filmes soprados de amido / poli (butileno adipato-co-tereftalato) utilizando o ácido itacônico e hipofosfito de sódio (catalisador). Os dados encontrados mostraram que o ácido itacônico foi eficiente como compatibilizante na produção de filmes de amido / PBAT realizados ou não por um catalisador. Filmes contendo o ácido itacônico apresentaram resultados melhores para as propriedades mecânicas e de barreira. No estudo de Kim *et al.*, (2021), foram estudadas as várias propriedades de misturas de polipropileno (PP) / álcool etileno vinílico (EVOH) aplicando compatibilizante à base de ácido itacônico de acordo com o teor de etileno no EVOH. Após a investigação dos aspectos morfológicos, térmicos, reológicos, propriedades de tração e barreira das misturas PP / EVOH, foi possível constatar módulos de *Young* mais elevados, resistência à

tração e maior alongamento na ruptura do que aquelas de misturas não compatibilizadas. Propriedades de barreira também melhoraram com a adição de compatibilizante.

No trabalho desenvolvido por Aguilar-Bolados *et al.* (2021), os autores estudaram o ácido itacônico enxertado em estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) atuando como compatibilizantes em nanocompósitos de elastômero com base em partículas de Pó Titanato De Nanopó ( $\text{BaTiO}_3$ ). Os compósitos SEBS enxertado com ácido itacônico (SEBS-g-IA) otimizaram as propriedades mecânicas, proporcionando aumento do módulo de Young de até 80% em relação ao polímero puro. Isso foi associado a uma melhor dispersão e compatibilidade com o enchimento.

Tendo em vista a realização de estudos com a aplicação de ácidos orgânicos buscando melhorar as propriedades dos materiais biodegradáveis, a presente pesquisa, baseando-se em estudos atuais, irá avaliar o efeito do ácido cítrico e ácido itacônico como agentes compatibilizantes.

### 3.7 MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS

Dentre as técnicas utilizadas para obtenção de filmes destacam-se a extrusão e *casting* (ADILAH *et al.*, 2018; OTHMAN *et al.*, 2019; LI; WANG; LI, 2020; COBO *et al.*, 2021).

O processo de extrusão é conhecido devido ao poder de transformação de termoplásticos. Nesta metodologia, utiliza-se um equipamento denominado extrusora, que é constituído por um cilindro aquecido, que possui internamente uma rosca giratória, onde é possível plastificar a resina (CAMILO, 2011). A resina é inserida em um funil alimentador que é localizado na parte de trás da máquina, em seguida, é transportada ao longo do cilindro pelo movimento de rotação da rosca. As resinas são fundidas gradativamente pelo contato com a parede aquecida do cilindro e o calor gerado pelo cisalhamento da massa entre a rosca e o cilindro. A rosca comprime o polímero através da matriz, que molda a resina fundida na sua forma final.

Na pesquisa desenvolvida por Simões *et al.* (2020), os autores avaliaram a ação sinérgica do ácido itacônico e da nanoargila na produção de bio-suporte amido-poliéster para imobilização de lipases, utilizando extrusora mono-rosca. Os resultados constataram que o material produzido provou ser uma alternativa

promissora para utilização como suporte para imobilização de lipase. Garcia *et al.* (2018a) estudaram a compatibilização de filmes soprados de amido/poli (butileno adipato-co-tereftalato) usando ácido itacônico e hipofosfito de sódio. Os filmes foram produzidos em extrusora dupla-rosca.

Trabalho recente realizado por Tomy J. Gutiérrez (2021) ao estudar filmes de embalagem de alimentos à base de amido fosfatado e nativo fez uso do processo de extrusão reativa. A estrutura do amido modificado por fosfatação, em condições de extrusão reativa (REx) usando tripolifosfato de sódio ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  - TPP) como um reticulador, levaram à obtenção de materiais mais hidrofílicos, devido às menores interações de ligação de hidrogênio entre as cadeias poliméricas, deixando assim um maior número de grupos OH disponíveis capazes de interagir e/ou absorver água (THIRMIZIR, 2020; VERBEEK, 2020; GUTIÉRREZ, 2020).

Na pesquisa realizada por Llanos; Tadini, Gastaldi (2021), em que foram investigadas novas estratégias para a fabricação de compósitos à base de amido/quitosana por extrusão, os pesquisadores concluíram que o processo de extrusão aplicado a diferentes formulações de amido/quitosana estruturadas com nanoargilas ou fibras de bambu permitiram a obtenção de filmes com características mecânicas melhoradas e diminuição da permeabilidade ao vapor de água. Além de ser um processo facilmente escalável e totalmente compatível com os requisitos atendidos na produção industrial.

A eletrofiação (*electrospinning*) tornou-se uma técnica cada vez mais atraente para produzir fibras em escalas de micro a nano a partir de polímeros de base biológica, incluindo amido. Em comparação com as fibras sintéticas, as fibras de polímeros de base biológica submetidas a eletrofiação geralmente têm resistência mecânica inferior. Em estudo realizado por Hui Wang (2019) que trata da fabricação de fibras compostas de nanocelulose e amido por eletrofiação os autores observaram que a resistência à tração de mantas de fibra de amido submetidas a eletrofiação aumentou usando carga de nanocelulose e amido catiônico.

Segundo Sobral (1999), nos processos de produção do tipo *casting*, onde ocorre à secagem por evaporação de solvente, o controle da espessura dos filmes se torna mais difícil quando se trabalha com solução filmogênica viscosa, devido à dificuldade de espalhar esse material. São exemplos do emprego desta técnica o trabalho de Alves *et al.* (2007) em que o autor produziu filmes de amido de mandioca pelo método de *casting* com o objetivo de investigar o efeito do glicerol e amilose em

suas propriedades. Os resultados demonstram que os filmes com maior proporção de amilose apresentaram-se mais fortes e menos permeáveis ao vapor de água.

A técnica de *casting*, embora não industrial, tem relevante importância no desenvolvimento de novos materiais para diferentes aplicações, além das de interesse na indústria de alimentos. Santana *et al.*, (2018) estudaram a imobilização de lipases em filmes de sericina-dimetilolureia produzidos por *casting*, como biocatalisadores em reações de esterificação. Os resultados encontrados pelos pesquisadores constataam que a imobilização por adsorção é mais eficiente quando comparada com a imobilização por encapsulamento. A retenção da atividade e os rendimentos para o éster foram maiores para a enzima imobilizada por adsorção, tornando a técnica do “sanduíche” promissora. Os dados encontrados para propriedades mecânicas indicam que após a imobilização, o filme torna-se mais resistente. A solubilidade do filme nos solventes testados foi baixa, o que pode ser justificado devido ao uso desse tipo de filme em meios orgânicos.

Barizão *et al.* (2020) estudaram filmes biodegradáveis produzidos, por *casting*, à base de  $\kappa$ -carragenina comercial e amido de mandioca para atingir baixos custos de produção. Após a realização da pesquisa, os autores indicam que o método de *casting* é eficiente para a produção de filmes de amido de mandioca, PVA, glicerol e  $\kappa$ -carragenina em diferentes concentrações de  $\kappa$ -carragenina: amido. Os resultados constataam que a adição de amido à  $\kappa$ -carragenina e PVA produz filmes flexíveis com alta estabilidade térmica e a presença de  $\kappa$ -carragenina provoca rigidez nos filmes. No estudo realizado por Castro *et al.* (2021) foi possível avaliar a imobilização de lipase em filme biodegradável (produzido pelo método de *casting*) com sericina. Os dados encontrados na pesquisa demonstram que um novo suporte ecológico de baixo custo foi compatível com a enzima imobilizada, pois a retenção da atividade após a imobilização foi superior a 100%. A enzima lipase foi utilizada para a reação de esterificação três vezes sem perda de rendimento e atingiu aproximadamente 50% de sua atividade original após passar por sete reutilizações.

Galdeano *et al.* (2013) investigou o comportamento de filmes e laminados de amido de aveia, produzidos por *casting* e extrusão, respectivamente, plastificados com glicerol, sorbitol e uréia e armazenados em diferentes condições de umidade relativa. Pela análise geral, os materiais plastificados com glicerol apresentaram maior capacidade de sorção de água. No entanto, o sorbitol foi mais efetivo, pois

produziu materiais com propriedades mecânicas similares às dos outros plastificantes.

Comparando os métodos apresentados anteriormente para a produção de materiais biodegradáveis, Siemann (2005) relata que a principal vantagem da técnica de *casting* é a utilidade da metodologia para avaliar a capacidade do polímero em produzir matrizes filmogênicas e suas propriedades. Porém, de acordo com Jeya *et al.* (2020), a técnica possui algumas desvantagens, como: alto consumo de energia e inadequação para escalonamento em produção industrial, por requer a evaporação de uma quantidade significativa de água. Além disso, está relacionado com a formação de bolhas de vapor de água dentro da estrutura e o período longo de secagem impede a padronização da espessura do material. Já o processo de extrusão, que é flexível, possibilita uma grande variedade de configurações (BOUVIER, 2014), mas, apresenta alto custo do equipamento e mesmo considerando as empresas de plástico que já possuem esse equipamento, a produção é mais trabalhosa, volumosa, cara e resulta em materiais com propriedades inferiores dos convencionais (SIQUEIRA *et al.*, 2020).

Após a produção/obtenção de novos materiais, os mesmos devem ser caracterizados quanto às suas propriedades físicas, químicas, estruturais, térmicas, mecânicas, a fim de entender os mecanismos de interação entre os componentes da blenda (polímeros e/ou outros aditivos) e propor uma aplicação para o material final obtido.

### 3.8 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS

As caracterizações dos materiais biodegradáveis são fundamentais na verificação da utilidade do produto (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010) e também, na avaliação da influência dos componentes nas propriedades ópticas, de barreira, estruturais, mecânicas e térmicas. Além disso, a caracterização dos materiais biodegradáveis serve como base de comparação com embalagens que são produzidas a partir de polímeros sintéticos originados de fontes não renováveis.

Quando se trata das embalagens destinadas a alimentos, o estudo das propriedades ópticas é fundamental, pois este atributo envolve o acondicionamento de produtos sensíveis a reações de deterioração catalisadas pela luz.

Com o intuito de garantir a integridade do alimento embalado, a cor e a opacidade são as características que se destacam (DASHIPOUR *et al.*, 2015). A propriedade de cor e aparência geral do material biodegradável são indicativos relevantes em termos de aceitação do consumidor (SARICAOGLU *et al.*, 2018). A opacidade está relacionada à quantidade de luz absorvida pela dispersão dos compostos na matriz polimérica e apresenta uma interferência direta na aparência e na cor do produto (FADINI *et al.*, 2013; CARDOSO, 2017), além de estar intimamente relacionada com a interação das cadeias poliméricas que constituem a blenda (índice de cristalinidade e refração).

As propriedades de barreiras, tais como ao vapor de água e ao oxigênio são apontadas como críticas para embalagens de alimentos, pois apresentam a possibilidade de permeação através do material de embalagem e consequente alteração da qualidade do produto alimentício (MENZEL *et al.*, 2014).

A capacidade de um soluto permear através do material, indica a facilidade com que este migra de uma face a outra do produto. A permeabilidade é o produto da difusividade pela solubilidade de soluto no material biodegradável, e esta difusão depende de fatores diversos, por exemplo: espessura do filme, interações intermoleculares dos biomateriais envolvidos e relação de material hidrofílico/hidrofóbico (MACEDO, 2019).

É importante conhecer as características físico-químicas e estruturais da embalagem, pois isso afeta seu desempenho durante o transporte e o armazenamento do produto. Portanto, através das análises apresentadas a seguir é possível avaliar a sua (micro)estrutura e obter informações sobre a superfície do material biodegradável: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR) (RIGO, 2006).

Na análise de MEV, pode-se obter informações sobre a superfície dos filmes, seção transversal, homogeneidade, além de detectar a presença de rupturas e falhas (RIGO, 2006; ALMEIDA *et al.*, 2013). Já a técnica de FTIR é utilizada para obter espectros que permitem a identificação de grupos funcionais específicos presentes nos componentes das blendas poliméricas (SALIBA *et al.*, 2009; PAVIA *et al.*, 2010).

As propriedades mecânicas que se destacam são as de resistência à tração ( $\sigma$  - MPa), alongação na ruptura ( $\epsilon$  - %) e módulo de *Young* ( $E_0$  - MPa). Essas características mecânicas estão relacionadas com as estruturas químicas do

material e dependem fortemente da composição do produto. A resistência à tração indica a tensão de tração máxima que o material biodegradável ou não pode suportar. A alongação na ruptura corresponde a alteração máxima no comprimento de uma amostra de teste antes de romper, e módulo de *Young* representa uma medida da rigidez do produto, calculado pela razão entre tensão e deformação da mesma (PEREDA; AMICA; MARCOVICH, 2012; VICENTINI, 2003).

A estabilidade térmica e a temperatura de degradação para diferentes materiais constituem informações importantes no desenvolvimento de novos materiais, sendo assim, a análise termogravimétrica (TGA) é uma das técnicas mais utilizadas na determinação das propriedades térmicas de materiais poliméricos e obtenção de informações sobre transições de fases (ARIETA, 2014). A TGA é útil para a avaliação da estabilidade térmica, determinação de conteúdo de umidade e de aditivos, estudos de cinética de degradação, análise de sistemas de copolímeros, estabilidade a oxidação e temperaturas de degradação em material biodegradável (HATAKEYAMA; QUINN, 1994; ALTIOK *et al.* 2010). Outras técnicas podem também ser associadas à TGA, como o DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) e o DMA (Análise Dinâmico-Mecânica).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAL

Para produção dos filmes biodegradáveis foi utilizado amido de milho (comercial, adquirido em comércio local), sericina e poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT - Ecoflex®) (BASF, Ludwigshafen, Alemanha). O plastificante empregado foi o glicerol ( $C_3H_8O_3 - 92,09 \text{ g mol}^{-1}$  - Dinâmica, Diadema, Brasil). Ácido cítrico anidro ( $C_6H_8O_7 - 192,1 \text{ g mol}^{-1}$  - Nuclear, Diadema, Brasil) e ácido itacônico ( $C_5H_6O_4 - 130,1 \text{ g mol}^{-1}$ ) da Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha) foram usados como compatibilizantes. A sericina foi extraída dos casulos do bicho da seda (*Bombyx mori*), doados pela empresa Fiação de Seda Bratac, localizada na cidade de Londrina (Paraná).

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Extração e Precipitação da Sericina e Fibroína

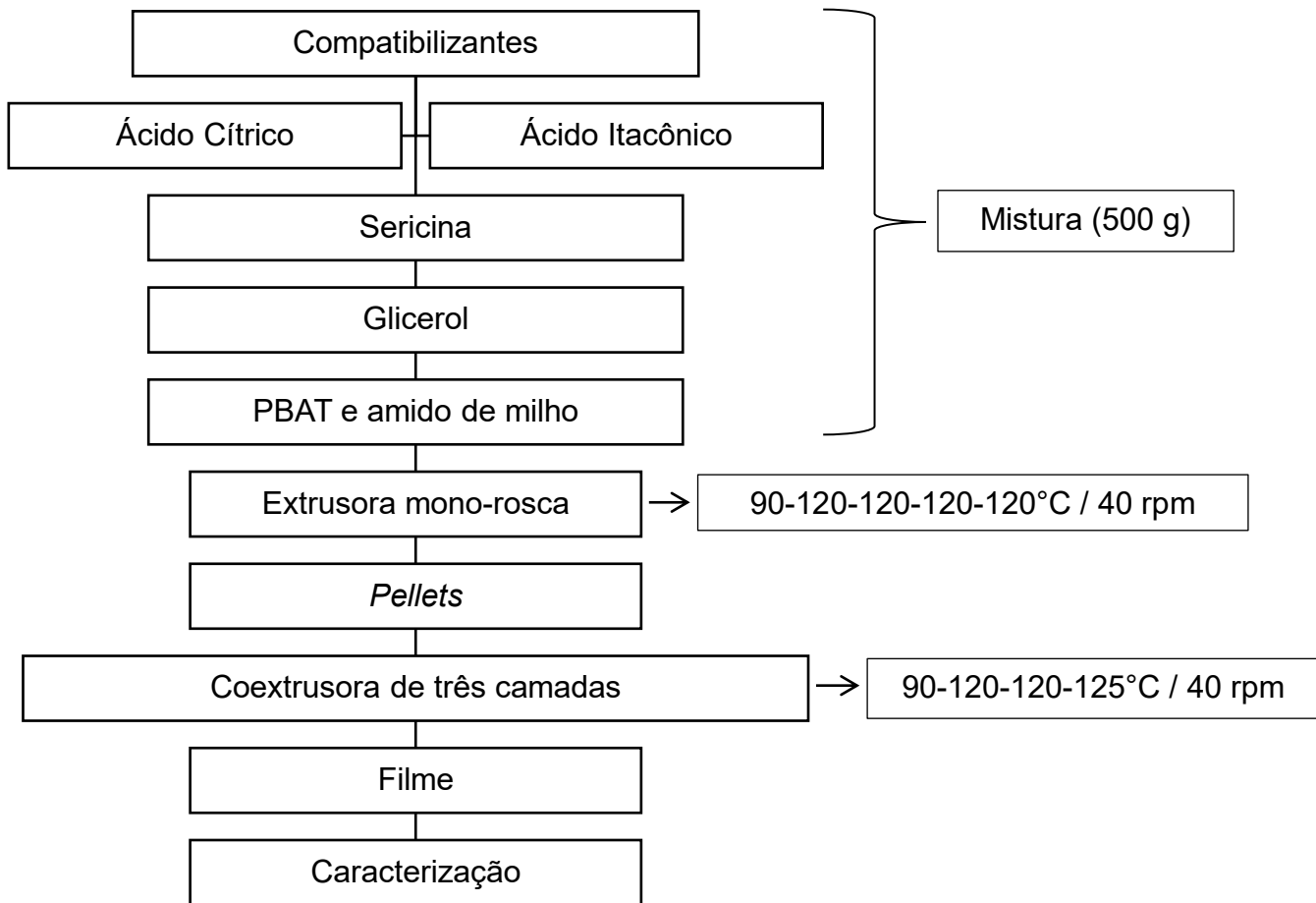
A sericina foi extraída a partir dos casulos do bicho da seda (*Bombyx mori*) de acordo com Garcia *et al.*, (2018b). Os casulos foram cortados e em seguida colocados em *Erlenmeyers*, onde ficaram imersos em água destilada na proporção 3:100 (m/v). Posteriormente, os *Erlenmeyers* foram fechados com papel filtro e levados em autoclave vertical a temperatura de 120 °C correspondente à pressão manométrica de 1kgf cm<sup>-2</sup> durante 60 minutos. Após a retirada da pressão da autoclave, o material foi resfriado em temperatura ambiente por um período de 24 horas.

A solução de sericina, após o processo de extração em autoclave, foi armazenada em garrafas PET e levada ao *freezer* vertical onde permaneceu em 20 °C por 24 horas. Após este período, a solução foi retirada do *freezer* e deixada à temperatura ambiente (25 °C) até descongelar. Para separar a fibroína da sericina, a solução descongelada foi filtrada a vácuo. Finalmente, a sericina extraída dos casulos do bicho da seda foi acondicionada em recipientes plásticos, congelada em *freezer* (-80 °C) e então colocada no liofilizador (CHRIST ALPHA 2-4 LD PLUS) onde permaneceu sob vácuo de 0,040 mbar e temperatura de -50 °C por 24 horas até completa secagem. A sericina liofilizada foi colocada em um dessecador e permaneceu até a sua utilização para produção dos filmes. A fibroína foi armazenada em *freezer* vertical a -20 °C para pesquisas futuras.

### 4.2.2 Produção dos Filmes

Para a produção dos filmes de AM-SER-PBAT plastificados com glicerol com ou sem ácidos carboxílicos (ácido cítrico e/ou itacônico), foi empregada a extrusão-sopro. Seguindo o fluxograma apresentado na **Figura 2**.

**Figura 2** – Fluxograma para produção dos filmes.



**Fonte:** O autor.

A composição das formulações está apresentada na **Tabela 1** e foi realizada seguindo as recomendações do trabalho de Garcia *et al.*, (2018b). A ação compatibilizante dos ácidos orgânicos se estende a suas características multifuncionais, entre elas a de também atuarem como agente plastificante. Por esta razão, em todas as formulações a concentração máxima de plastificante, considerando glicerol e ácidos orgânicos (quando presentes) foi de 15% (m/m)/100g de mistura. A concentração de sericina também foi fixada em 1,0% (m/m)/100g de mistura em base seca. A proporção de amido termoplástico foi fixada em 60% e os 40% restantes corresponderam a PBAT, sericina e compatibilizantes (quando presentes).

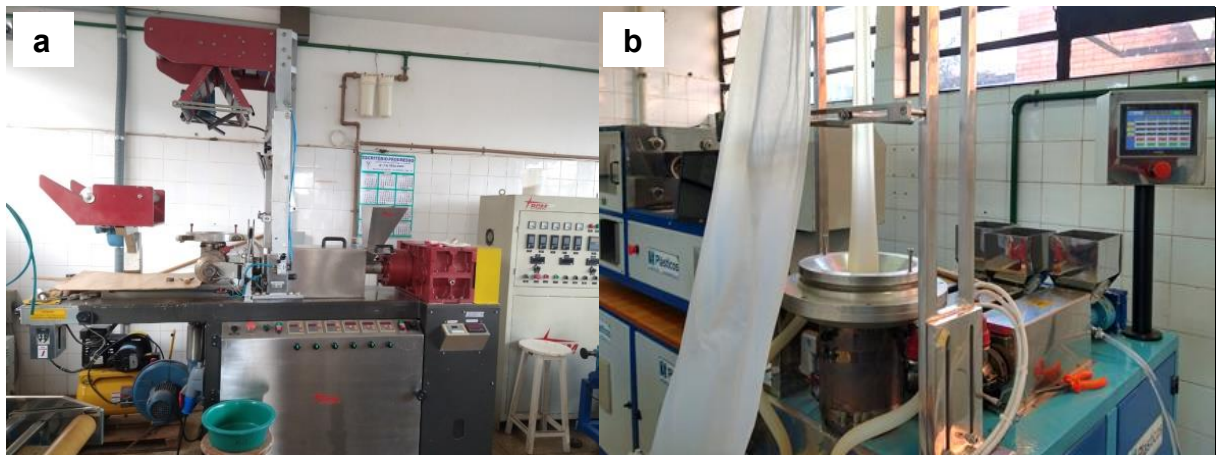
**Tabela 1** – Composição dos filmes de amido de milho-PBAT-SER plastificados com glicerol e compatibilizados com ácidos cítrico e/ou itacônico.

Formulação (100 g)	SER (%)	AC (%)	AI (%)
<b>C</b>	-	-	-
<b>C-SER</b>	1,0	-	-
<b>AC</b>	1,0	0,75	-
<b>AI</b>	1,0	-	0,75
<b>AC-AI-75</b>	1,0	0,375	0,375

**Notas:** C - Controle C-SER; C-SER - Controle sem Sericina; AC - Ácido Cítrico; AI - Ácido Itacônico; AC-AI-75 - Ácido Cítrico e Ácido Itacônico na concentração de 0,75%. **Fonte:** o autor.

Os compatibilizantes (ácido cítrico e ácido itacônico), quando inseridos, foram dissolvidos no glicerol. Em seguida, à mistura formada foram adicionados o poli(adipato co-tereftalato de butileno) e o amido de milho, misturando-os manualmente, totalizando 500g de mistura, que foi processada com auxílio de uma extrusora mono-roscas (BGM-EL-25, Taboão da Serra, Brasil) (**Figura 3a**) empregada para obtenção dos *pellets*, utilizando o perfil de temperatura de 90-120-120-120-120°C e velocidade da rosca de 40 rpm. Os filmes produzidos foram extrusados em uma coextrusora piloto (modelo AX-16L / D26, AX Plásticos, Brasil) (**Figura 3b**) para produzir filmes de três camadas por extrusão por sopro em balão. O perfil de temperatura usado foi 90-120-120-125°C com uma velocidade das roscas de 40 rpm para a extrusora.

**Figura 3** – a) Extrusora mono-roscas (BGM-EL-25, D = 25 mm, L = 26D). b) Coextrusora piloto de três camadas (modelo AX-16L / D26).



**Fonte:** o autor.

### 4.2.3 Caracterização dos Filmes

#### 4.2.3.1 Estiramento Transversal (ET)

O Estiramento Transversal (ET) dos filmes produzidos por extrusão-sopro foi calculado conforme a **Equação 1**:

$$E.T. = d(\text{filmes})/d(\text{matriz}) \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

**d(filmes)** = diâmetro dos filmes obtidos por extrusão sopro

**d(matriz)** = diâmetro da matriz circular (50 mm).

O resultado final foi uma média aritmética obtida a partir de dez pontos ao longo do filme produzido.

#### 4.2.3.2 Opacidade Aparente

O colorímetro BYK Gardner (Columbia, Estados Unidos) foi utilizado para determinar a opacidade aparente, segundo o método descrito por Sobral (2000) trabalhando com o iluminante D65 (luz do dia) e ângulo visual de 10°. A opacidade (Y) da amostra foi calculada como a relação entre a opacidade de amostra colocada sobre o padrão preto (L\*p) e a opacidade da amostra colocada sobre o padrão branco (L\*b), conforme a **Equação 2**:

$$Y = (L^*p / L^*b) \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

**Y** = opacidade aparente

**L\*p** = opacidade da amostra medida sobre um padrão preto

**L\*b** = opacidade da amostra medida sobre um padrão branco

Como a espessura influencia significativamente a opacidade das amostras, o resultado foi dividido pela espessura e expresso em ( $\% \mu\text{m}^{-1}$ ). As determinações foram realizadas em triplicata.

#### 4.2.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FT-IR-ATR)

Os filmes, previamente cortados, foram secos em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro ( $\text{CaCl}_2$ ) antes da realização das análises. Os espectros de FT-IR foram obtidos com auxílio de espectrofotômetro FT-IR (*Varian*, modelo 640-IR, São Paulo, Brasil) provido de um módulo para leitura de Refletância Total Atenuada Universal (UATR) *Pike Miracle* HATR com base de cristal diamante/ZnSe e tripla reflexão. As análises foram realizadas na região do infravermelho médio com Transformada de *Fourier*, abrangendo número de onda de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , com resolução espectro de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Foram realizadas doze varreduras em cada amostra.

#### 4.2.3.4 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

Para as análises de DSC, cerca de  $10 \text{ mg}$  de cada amostra foram colocados em cadinho de alumínio com tampa furada e submetidos a um programa de aquecimento controlado. Os ensaios foram realizados no equipamento *Netzsch* (modelo DSC-204), em uma atmosfera com fluxo de nitrogênio gasoso de  $10 \text{ mL/min}$ . A faixa de temperatura foi de  $0$ - $300 \text{ }^\circ\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C/min}$ . A análise foi realizada no Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) da central multiusuário de laboratórios de pesquisa da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

#### 4.2.3.5 Difração de Raios - X

A análise de Difração de Raios-X foi realizada em difratômetro *Panalytical*, *X'Pert* PRO MPD (*Eindhoven*, Holanda) utilizando radiação  $\text{K}\alpha$  de cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  angstrom), a radiação do ânodo será de  $40 \text{ kV}$  e  $50 \text{ mA}$  e monocromizada usando uma corrente de  $20 \text{ mA}$ . As medidas de intensidade de difração foram realizadas entre  $2\theta = 2^\circ$  e  $2\theta = 60^\circ$ , a temperatura ambiente. O Índice de

Cristalinidade Relativa (ICR) foi estimado a partir das áreas relativas de regiões cristalinas e amorfas, de acordo com a **Equação 3** (KÖKSEL; SAHBAZ; ÖZBOY, 1993; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2011):

$$IC = A_c / A_c + A_a \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

**A<sub>c</sub>** = área cristalina

**A<sub>a</sub>** = área amorfa

#### 4.2.3.6 Propriedades Mecânicas

Um texturômetro modelo TA.TX2 *plus* (Stable Micro Systems, Inglaterra) foi utilizado para realizar os testes de tração segundo método da ASTM D882-02 (2002) com algumas modificações quanto às dimensões dos corpos de prova. As propriedades avaliadas foram: resistência à tração ( $\sigma$  -MPa), alongamento na ruptura ( $\epsilon$  -%) e módulo de *Young* ( $E_0$  -MPa). Dez corpos de prova de cada formulação foram cortados no sentido longitudinal (50 mm x 25 mm). A velocidade do ensaio foi de 0,83 mm s<sup>-1</sup> e a distância inicial entre as garras de 30 mm. Antes da realização do teste de tração, os filmes foram previamente condicionados a 25 ± 2°C por 48 horas em Umidade Relativa de Equilíbrio (URE) de 53 ± 2% (solução saturada de Nitrato de Magnésio (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)).

#### 4.2.3.7 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

A permeabilidade ao vapor d'água foi determinada gravimetricamente, segundo o método da ASTM E-96-(00) (2000) com algumas modificações quanto ao gradiente de umidade e o intervalo de pesagem. O filme, previamente condicionado a 25 ± 2°C por 48 horas em URE de 53 ± 2% (solução saturada de nitrato de magnésio (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), foi fixado na abertura circular (60 mm de diâmetro) da cápsula de permeabilidade. O interior da cápsula foi parcialmente preenchido com cloreto de magnésio (MgCl<sub>2</sub>) -33 ± 2% (URE), e o sistema foi introduzido no dessecador contendo solução saturada correspondente a uma URE maior que a do interior da cápsula (75,3 ± 2% URE -cloreto de sódio (NaCl)), criando um gradiente

de URE para a passagem de vapor d'água para o interior da cápsula. Foram realizadas dez pesagens sucessivas, em intervalos de tempo de 3 horas. O ganho de massa (m) foi graficado em função do tempo (t), e então o coeficiente angular (m/t) e a Taxa de Permeabilidade ao Vapor de Água (TPVA) foram determinados conforme a **Equação 4**.

$$TPVA = (m/t) \times (1/A) \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

**A** = área de permeação do corpo de prova (m<sup>2</sup>).

Para cada formulação os ensaios foram realizados em triplicata. A Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) foi obtida pela **Equação 5**.

$$PVA = (TPVA \times e) / ps \times (UR1 - UR2) \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

**e** = espessura média do corpo de prova (m)

**ps** = pressão de saturação de vapor à temperatura do ensaio (Pa)

**UR1** = umidade relativa no interior do dessecador

**UR2** = umidade relativa no interior da cápsula

#### 4.2.3.8 Ensaio de Biodegradação em Solo

Para a realização do experimento, seguiu-se o método de enterramento do solo citado por Deepika *et al.* (2021), com algumas adaptações. Utilizou-se um vaso indicado para plantio, composto por terra vegetal, esterco e carvão (**Figura 4**). As amostras foram cortadas em quadrados de 5,0 x 5,0 cm, pesadas, identificadas e enterradas horizontalmente a uma profundidade de 5 cm.

O experimento ocorreu em condições ambientais naturais e os filmes foram removidos a cada 15 dias por 90 dias. Após removê-los, eles foram limpos com o auxílio de um pincel (1" - 25,4 mm) e pesados. As amostras foram pesadas inicialmente antes de serem enterradas no solo (massa inicial – Mi) e após o término

de cada período (massa final – Mf). A perda de massa (%) foi calculada conforme a **Equação 6**:

$$\text{Perda de massa} = [(M_i - M_f) / M_i] \times 100$$

**Equação 6**

**Figura 4** - Ensaio de biodegradação dos filmes.



Fonte: o autor.

#### 4.2.4 Análise Estatística

Análise de variância (ANOVA) seguido de teste *Tukey* (nível de significância de 5%, ou seja,  $p \leq 0,05$ ) foi utilizada para comparar os resultados de espessuras, opacidade aparente, estiramento transversal e propriedades mecânicas, empregando o *software* STATISTICA versão 10.0 (StatSoft, Inc. Tulsa, USA). Para obtenção dos gráficos de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FT-IR-ATR), Difração de Raios – X (DR-X), Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) e Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) foi empregado o *software* OriginPro 2021 versão 9.8.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ASPECTO VISUAL, ESTIRAMENTO TRANSVERSAL, ESPESSURA E OPACIDADE APARENTE

As amostras de filmes apresentaram boa processabilidade e manuseabilidade durante o processo de extrusão-sopro, independente da formulação, com ou sem sericina, na presença ou ausência dos ácidos carboxílicos como compatibilizantes. Na **Figura 5** é possível observar que os filmes produzidos neste trabalho possuem superfícies lisas, sem presença de bolhas ou grumos.

**Figura 5** - Formulações de filmes (C, C-SER, AC, AI e AC-AI-75).



Fonte: o autor.

O Estiramento Transversal (ET), uma medida simples do diâmetro ao longo do comprimento do filme, pode também fornecer informações importantes sobre a processabilidade do material. No geral, formulações com maiores valores de ET podem indicar materiais com maior capacidade de suportar a pressão do ar que é inserido no interior dos filmes e que caracteriza a extrusão como extrusão-sopro. A manutenção deste ar no interior do filme supõe maior resistência do filme, o que o torna ideal para um processo de produção contínua. Essa manutenção também

pode ser atribuída à ausência de bolhas e grumos, conforme mencionado anteriormente (**Figura 5**).

No presente trabalho, o Estiramento Transversal (ET) variou de 3,82 a 4,64 considerando as cinco formulações processadas (C, C-SER, AC, AI, AC-AI-75). De acordo com os resultados apresentados na **Tabela 2**, a adição de sericina favoreceu significativamente o processamento dos filmes por extrusão, resultando em amostras com maior capacidade de suportar e manter a pressão do ar injetado e menores valores de espessura, comprovando que existe uma correlação direta entre o ET e a espessura do material final.

**Tabela 2** – ET, espessura, opacidade aparente.

Formulação	ET	e (mm)	Y (%)
Controle	3,82 ± 0,51 <sup>b</sup>	0,242 ± 0,07 <sup>b</sup>	63,03 ± 0,29 <sup>c</sup>
C-SER	4,64 ± 0,09 <sup>a</sup>	0,152 ± 0,03 <sup>a</sup>	61,03 ± 0,76 <sup>b</sup>
AC	4,53 ± 0,09 <sup>a</sup>	0,156 ± 0,02 <sup>a</sup>	62,55 ± 1,28 <sup>b</sup>
AI	4,26 ± 0,40 <sup>a</sup>	0,150 ± 0,02 <sup>a</sup>	65,30 ± 0,50 <sup>a</sup>
AC-AI-75	4,54 ± 0,12 <sup>a</sup>	0,145 ± 0,02 <sup>a</sup>	61,52 ± 0,48 <sup>b</sup>

**Notas:**

ET: estiramento transversal; e: espessura; Y: opacidade aparente. Resultados expressos em média ± desvio padrão. <sup>a,b</sup> Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas pelo Teste Tukey ( $p \leq 0,05$ ).

**Fonte:** o autor.

A espessura média (e) (**Tabela 2**) das amostras de filmes variou de 0,145 a 0,242 mm, havendo diferenças significativas ( $p \leq 0,05$ ) entre o filme controle e as demais formulações. A espessura do filme pode ser influenciada pela composição da formulação (AGUIRRE-LOREDO *et al.*, 2018) e é uma característica que influencia diretamente as propriedades mecânicas, de barreira a gases e ao vapor e a opacidade e cor dos filmes.

Houve diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) quanto à opacidade aparente (Y) dos filmes produzidos no presente trabalho (**Tabela 2**). A opacidade dos filmes foi significativamente maior para a formulação com ácido itacônico (65,30%). Resultado que pode ser explicado devido ao efeito hidrolítico do ácido itacônico diminuindo o tamanho das cadeias poliméricas, favorecendo a interação, aproximação e empacotamento. Conseqüentemente, a maior interação e empacotamento favorece a formação de uma estrutura mais organizada, ou seja, menos transparente e mais opaca.

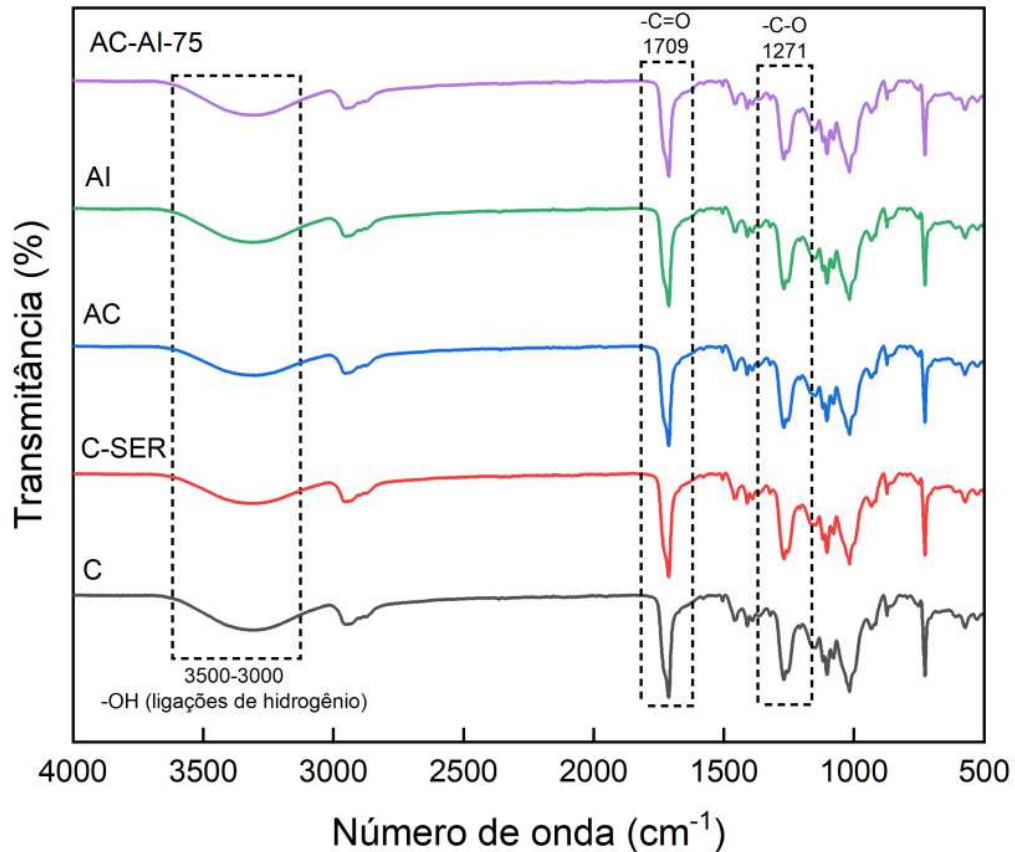
Estes resultados estão de acordo com os observados por Garcia *et al.* (2018a), em que os autores avaliaram a compatibilização de filmes de amido de mandioca/poli(adipato co-tereftalato de butileno) utilizando ácido itacônico (compatibilizante) e hipofosfito de sódio (catalisador), e constaram que a ação hidrolítica do ácido itacônico, quando exercido em cadeias de amilopectina, pode originar estruturas mais lineares, que possuem maior facilidade de alinhamento, formando filmes mais opacos. As amostras C-SER (61,03%), AC (62,55%), e AC-AI-75 (61,52%) apresentaram resultados estatisticamente semelhantes. Para o filme controle (63,03%), notou-se diferença significativa em relação às outras formulações.

É importante destacar que a extrusão-sopro é caracterizada como um processo bi-orientado, e que filmes opacos são sempre esperados quando este método de produção é utilizado em substituição aos filmes produzidos por *casting*, em que o material final sofre um rearranjo, uma reestruturação mais amorfa e, portanto apresentam-se transparentes. Filmes produzidos por extrusão-sopro têm orientação molecular biaxial (SANTANA; MANRICH, 2005) e as forças de tração aplicadas levam à formação de cristais induzida pelo processamento.

## 5.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE *FOURIER* E REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR)

Para determinar as mudanças conformacionais e/ou estruturais dos filmes, a análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de *Fourier* e Refletância Total Atenuada (FTIR/ATR) foi realizada para identificar possíveis interações entre plastificante, ácidos carboxílicos, sericina além dos polímeros base (amido de milho e PBAT). Os espectros de FTIR/ATR dos filmes (C, C-SER, AC, AI e AC-AI-75) podem ser observados na **Figura 6**.

**Figura 6** - Espectros de FTIR dos filmes.



Fonte: o autor.

Não foi possível observar diferenças entre os espectros de FTIR/ATR dos filmes produzidos no presente trabalho. Isso porque a composição elementar dos filmes plastificados com glicerol (poliol - OH), compatibilizados com ácidos carboxílicos (-COOH) com ou sem sericina (ligações amida - NHCO) tem como base amido de milho (polímero de glicose, rico em - OH) e PBAT (co-poliéster aromático-alifático – rico em C=O). Desta forma, nenhuma nova banda e nem deslocamento de bandas já existentes em relação à formulação controle foi observada.

Na região entre 3500-3000  $\text{cm}^{-1}$ , há para todas as formulações uma banda alargada, associada às interações de hidrogênio entre os grupos hidroxila (-OH) livres, tanto do amido de milho, quanto do glicerol presentes em todas as composições. Essa banda larga de 3320  $\text{cm}^{-1}$  foi encontrada no trabalho de Lili Ren *et al.* (2017) que avaliou a influência da concentração de quitosana nas propriedades mecânicas e de barreira de filmes de amido de milho/quitosana. Os grupos característicos de amido, na região entre 3450–3100  $\text{cm}^{-1}$ , também foram observados na pesquisa de García-Fonseca *et al.* (2021), que estudaram a

preparação de um novo filme de embalagem biodegradável à base de amido de milho-quitosana, atribuindo a banda nesta região do espectro à interações de hidrogênio de grupos hidroxila livres (OH).

Em função da presença de poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) como polímero base da blenda em conjunto com o amido de milho, a banda em  $1709\text{ cm}^{-1}$  pode ser observada nas cinco formulações, uma vez que é referente ao estiramento da ligação C=O do grupo carbonila de éster conjugada com grupo aromático. Resultado observado também por Cruz *et al.* (2015), em que os pesquisadores desenvolveram biofilmes de amido utilizando diferentes ácidos carboxílicos como plastificantes e notaram bandas entre  $1710$  e  $1690\text{ cm}^{-1}$  referente a ligação C=O.

Na **Figura 6**, a banda destacada em  $1271\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento da ligação C-O presente em todos os componentes das cinco formulações, estando mais associada ao estiramento de C-O de álcoois, como o amido de milho e o glicerol. Também estão relacionadas aos estiramentos desta ligação (C-O) as bandas em próximo à  $1110$  e  $1030\text{ cm}^{-1}$ .

Não foi possível observar a presença de bandas características de sericina nas formulações C-SER, AC, AI, AC-AI. Conforme descrito no trabalho de Garcia *et al.* (2018b), o estiramento da ligação C=O de amida I deveria aparecer na região de  $1690\text{ cm}^{-1}$ , enquanto a deformação N-H de amidas II aparece na região de  $1520\text{ cm}^{-1}$ . Nenhuma destas duas bandas pode ser observada nas formulações contendo sericina no presente trabalho, e isso pode ser atribuído à sobreposição das bandas de C=O de éster na região de  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

Há de se considerar ainda que os resíduos de aminoácido da sericina, principalmente aspartato e asparagina, possuem em sua estrutura terminais carboxílicos, e, portanto, a presença de ligações C=O com estiramento na região de  $1700$  a  $1750\text{ cm}^{-1}$ , no espectro de FTIR/ATR (GARCIA *et al.*, 2018b).

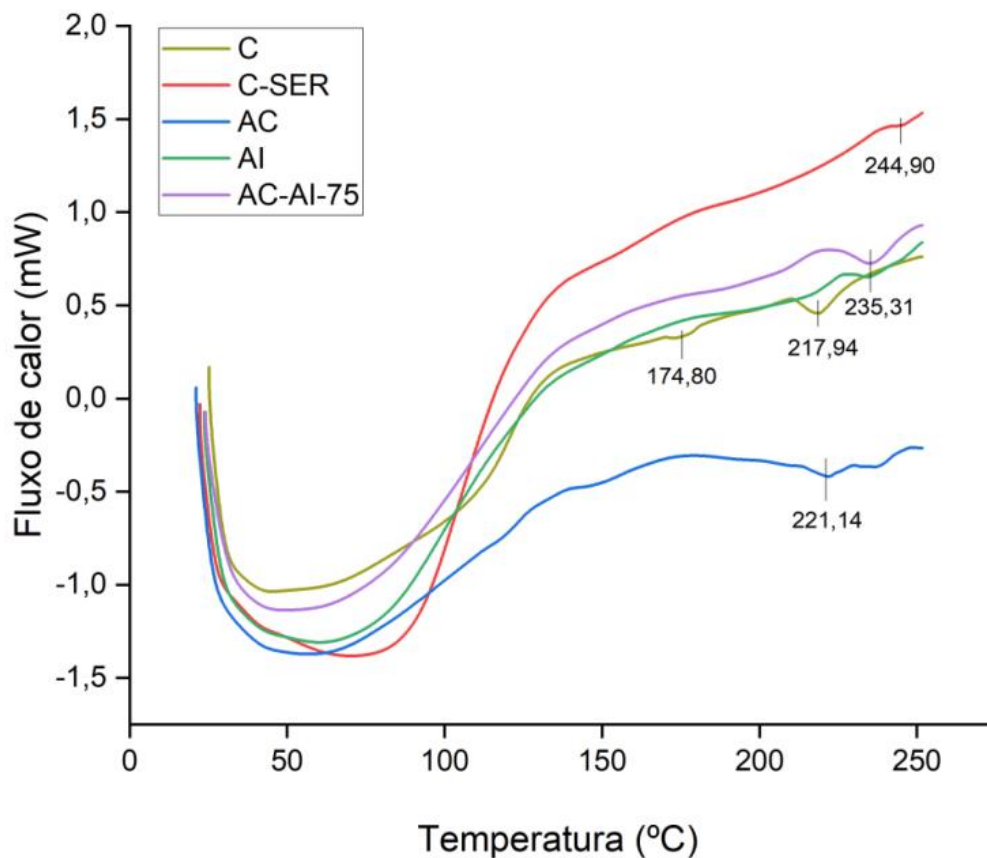
Apesar de não apresentar diferenças nos espectros de FTIR/ATR, os filmes produzidos no presente trabalho parecem possuir diferenças estruturais que se refletem principalmente nas propriedades térmicas e mecânicas.

### 5.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A DSC é uma técnica utilizada principalmente para detectar a Temperatura de Fusão ( $T_m$ ) dos polímeros, ou seja, o movimento significativo das cadeias

moleculares devido ao rompimento dos cristais quando a temperatura aumenta (LUCHESE *et al.*, 2015). Os termogramas de DSC das amostras podem ser observados na **Figura 7**. Nos termogramas dos filmes C, AC, AI e AC-AI-75 foram constatados picos endotérmicos entre 174,80 e 235,31°C, que podem ser explicados devido ao processo de degradação térmica dos filmes. A amostra C-SER iniciou o processo de degradação após atingir à temperatura de 244,90°C, isto é, a formulação suporta temperaturas superiores quando comparado com as demais.

**Figura 7** – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) dos filmes.



**Fonte:** o autor.

Embora seja uma macromolécula, a sericina como uma proteína possui cadeias laterais com grupos polares (COOH no aspartato e CONH<sub>2</sub> na asparagina) capaz de interagir com amido via grupos hidroxila e com o próprio PBAT, porém em menor proporção. Sendo assim, conforme sugerido por Garcia *et al.* (2018b), a sericina inclusive na concentração utilizada no presente trabalho poderia atuar como um agente compatibilizante, ou nas palavras dos autores, como agente surfactante

entre o amido altamente polar e o PBAT, parcialmente hidrofóbico. Por esta razão, os filmes de amido-PBAT contendo sericina sem ácido carboxílico apresentaram maiores temperaturas de degradação térmica conforme mencionado anteriormente e observado na **Figura 7**.

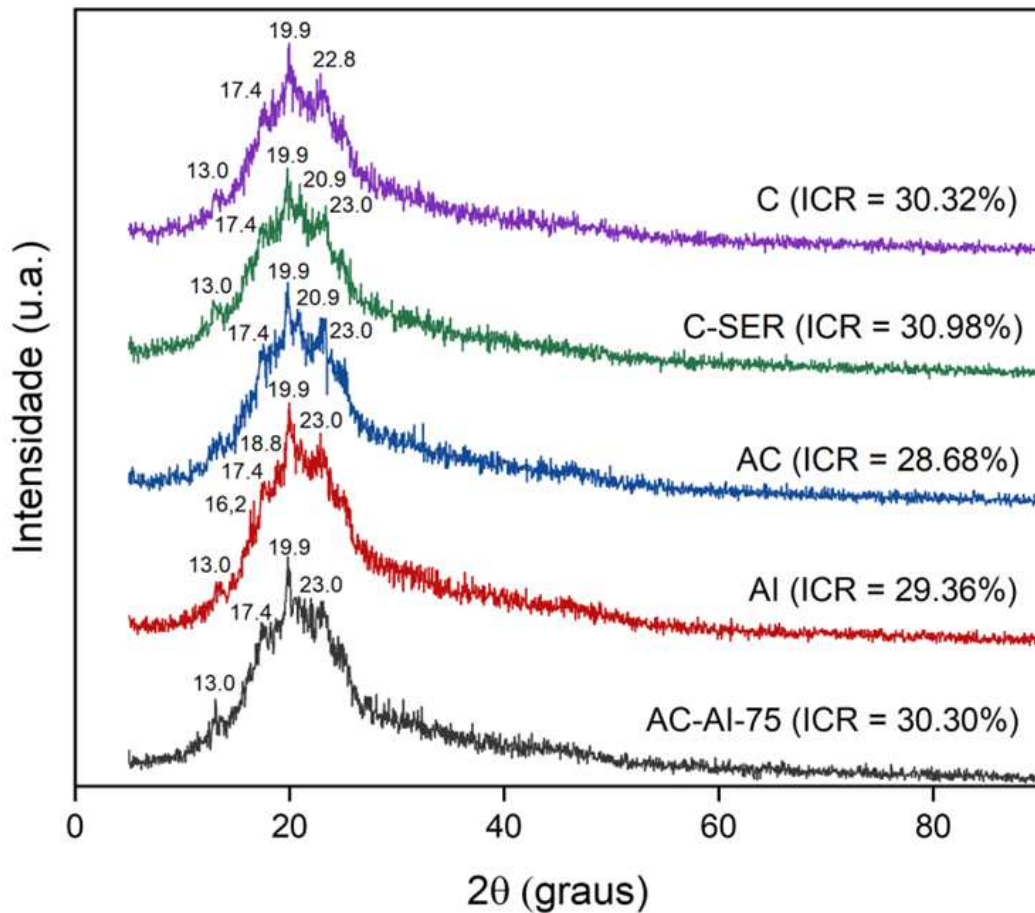
A incorporação de ácido, seja o cítrico ou o itacônico, parece favorecer mecanismos de hidrólise, fragmentando as cadeias que suportam menos o aumento da temperatura e por esta razão os filmes AC, AI e AC-AI-75 apresentaram picos de degradação em temperaturas menores que o filme C-SER.

Os termogramas da **Figura 7** apresentaram perfil padrão com a presença de um único pico endotérmico, confirmando a homogeneidade dos filmes (**Figura 5 e 6**). Este pico endotérmico, conforme sugerido por Tongdeesoontorn *et al.* (2011) está associado à fusão de domínios de amido reorganizados durante o processo de retrogradação que ocorre com o resfriamento do material na saída da extrusora, reforçando inclusive a característica biorientada dos filmes produzidos por extrusão.

#### 5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DR-X)

A caracterização dos filmes poliméricos por DR-X é utilizada para determinar a sua estrutura cristalina, uma vez que permite avaliar se um material tem caráter amorfo ou cristalino. Os difratogramas dos filmes produzidos estão apresentados na **Figura 8** e mostraram-se similares para as cinco formulações avaliadas no presente trabalho. Nenhuma diferença foi observada nos difratogramas.

**Figura 8** – Padrão de difração e índice de cristalinidade dos filmes produzidos por extrusão: C, C-SER, AC, AI e AC-AI-75.



**Fonte:** o autor.

Os picos em  $2\theta = 13, 17, 23^\circ$  podem ser atribuídos ao amido presente em todas as formulações, conforme também observado por Guzmán e Murillo (2018) e indicam que a estrutura cristalina predominante para o amido é o do tipo A. Uma unidade celular monocíclica altamente condensada e cristalina caracteriza a cristalinidade tipo A (DENARDIM; SILVA, 2009). Não foram detectados, pelos difratogramas picos referentes à cristais do tipo B no amido ( $2\theta = 5^\circ$ ), conforme sugerido por Guzmán e Murillo (2018).

De acordo com Castro, Garcia e Andrade-Silva (2020) os picos  $2\theta$  em 17, 20 e  $23^\circ$  estão presentes em amostras de PBAT puro, e se sobrepõem aos do amido no caso de uma blenda, como no presente trabalho.

A formação de cristais do tipo A, conforme sugerido por (DENARDIM; SILVA, 2009) é favorecida por um menor comprimento médio de cadeias de amilopectina. Uma redução no tamanho das cadeias poliméricas pode ser explicada pelo efeito

hidrolítico dos ácidos carboxílicos empregados como compatibilizantes no presente trabalho. No entanto, nos filmes C e C-SER, não foram adicionados nem ácido cítrico e/ou itacônico, porém, elevadas temperaturas, como a utilizada nos processos de extrusão poderiam também induzir a formação de cristais do Tipo A.

Conforme indicado no trabalho de Li et al. (2004), existe uma maior suscetibilidade de os amidos com cristais do tipo A sofrerem hidrólise em razão da presença de poros superficiais que facilitam a ação de agentes hidrolíticos no interior do grânulo.

Somados ao mencionado anteriormente, estes efeitos podem em parte responder também pela obtenção de filmes mais opacos, principalmente para a formulação AI. O tamanho do ácido pode influenciar na hidrólise, se ela estiver de fato relacionada à capacidade de penetrar no grânulo. O ácido itacônico dicarboxílico, um C<sub>5</sub> de menor massa molar (130 g mol<sup>-1</sup>) que o ácido cítrico, um ácido tricarboxílico (C<sub>6</sub> – 192 g mol<sup>-1</sup>). Quanto menor o ácido, mais fácil penetrar na estrutura do grânulo, favorecer mecanismos de hidrólise com mais formação de cristais do tipo A que são mais organizados e “cristalinos”. Por isso, mesmo sem diferença dos índices de cristalinidades (**Figura 8**) calculados para as formulações do presente trabalho, o filme AI foi significativamente mais opaco (**Tabela 2**).

## 5.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES

O efeito da incorporação de sericina e ácidos carboxílicos nas propriedades mecânicas de filmes foram analisados em termos de resistência à tração ( $\sigma$ ) e alongamento percentual na ruptura ( $\epsilon$ ) e módulo de *Young* ( $E_0$ ). Os resultados estão apresentados na **Tabela 3**.

**Tabela 3** – Propriedades mecânicas dos filmes.

Formulação	$\sigma$ (Mpa)	$\epsilon$ (%)	$E_0$ (Mpa)
Controle	5,61 ± 0,21 <sup>a</sup>	514,83 ± 34,25 <sup>c</sup>	34,74 ± 1,65 <sup>a</sup>
C-SER	5,40 ± 0,14 <sup>a</sup>	539,68 ± 9,57 <sup>c</sup>	31,00 ± 2,16 <sup>c</sup>
AC	5,12 ± 0,35 <sup>a</sup>	436,77 ± 15,36 <sup>ab</sup>	33,61 ± 1,20 <sup>b</sup>
AI	5,78 ± 0,11 <sup>a</sup>	554,30 ± 17,45 <sup>b</sup>	31,37 ± 0,54 <sup>b</sup>
AC-AI-75	5,44 ± 0,96 <sup>a</sup>	616,01 ± 36,59 <sup>a</sup>	30,27 ± 0,56 <sup>c</sup>

**Notas:**

$\sigma$ : resistência à tração;  $\epsilon$ : alongamento na ruptura e  $E_0$ : módulo de *Young*.

Resultados expressos em média ± desvio padrão.

<sup>a,b,c</sup> Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas pelo Teste *Tukey* ( $p \leq 0,05$ ).

**Fonte:** o autor.

Nenhuma formulação diferiu significativamente ( $p > 0,05$ ) quanto à resistência à tração ( $\sigma$ ), que variou de 5,12 a 5,78 MPa. Os dados referentes ao alongamento na ruptura expressam resultados semelhantes para as formulações C (514,83%) e C-SER (539,68%). Os filmes AC (436,77%), AI (554,30%) e AC-AI-75 (616,01%) apresentaram resultados divergentes estatisticamente. O módulo de *Young* ( $E_0$ ) das amostras de filmes variou de 30,27 a 34,74 MPa, havendo diferenças significativas ( $p \leq 0,05$ ). A formulação controle diferiu de todas as outras, os filmes C-SER e AC-AI-75 apresentaram resultados semelhantes, assim como as amostras de AC e AI (**Tabela 3**).

As propriedades mecânicas dos filmes de embalagem desempenham um papel fundamental no fornecimento de uma proteção física ao alimento embalado do ambiente externo (YURONG; DAPENG, 2020). Os filmes precisam de resistência mecânica e extensibilidade suficientes para garantir sua integridade e sustentar o estresse externo durante seu ciclo de vida, de transporte e exposição de materiais embalados (HOSSEINI; REZAEI, 2016).

O efeito sinérgico dos ácidos cítrico e itacônico pode ser melhor observado nos resultados de alongamento na ruptura. A formulação AC-AI-75 formou filmes mais flexíveis (616%), e aparentemente a maior contribuição está relacionada com a presença do ácido itacônico (AI – 554%).

Ácidos carboxílicos podem atuar como plastificantes internos (efeito estérico de grupos ésteres enxertados nas cadeias de amido) e/ou plastificantes externos (atuando de maneira semelhante aos polióis), conforme já verificado por diversos autores (SHI *et al.*, 2008; OLIVATO *et al.*, 2012; GARCIA *et al.*, 2014; GARCIA *et al.*, 2018a; SIMÕES *et al.* 2020a; SIMÕES *et al.* 2020b).

A estrutura tricarboxílica do ácido cítrico pode ter contribuído para um grau de hidrólise suficiente para provocar fragmentação dos polímeros presentes nas formulações, incluindo a sericina, respondendo por filmes com menores valores de alongamento na ruptura, quando comparado às formulações C e C-SER.

Simões *et al.* (2020a) empregaram ácido cítrico (0,75; 1,5 e 2,5% m/m) como compatibilizante em hidrogéis de amido de mandioca e goma xantana produzidos por extrusão. Os autores observaram que o aumento na concentração de ácido cítrico de 0,75 para 1,5% formou hidrogéis com maior alongamento na ruptura, 99% e 135%, respectivamente, e que a concentração de 2,5% de AC não alterou significativamente a flexibilidade dos filmes, embora os tenha tornado menos

resistentes (1,04 Mpa) e menos rígidos (5,22 Mpa), em relação ao controle. Segundo os autores, o processo de extrusão aliado ao possível efeito hidrolíticos do ácido cítrico pode influenciar significativamente nas propriedades mecânicas de filmes de amido.

Em 2018a, Garcia et al., produziram filmes de amido de mandioca e poliéster por extrusão sopro empregando ácido itacônico como compatibilizante e hipofosfito de sódio como catalisador. A adição de Al aos filmes não apenas os tornou mais resistentes (8,2 MPa) que o controle (5,5 MPa), como também formou filmes mais flexíveis, 891 e 487%, respectivamente Al e controle (sem ácido itacônico). A possível formação de monoésteres de amido (itaconoato de amido) foi utilizada pelos autores como justificativa à plastificação interna que favorece a formação de filmes com maiores valores de alongamento na ruptura.

Também em 2018b, Garcia *et al.* produziram filmes de amido de mandioca e poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) contendo 0,5; 1,0 e 1,5% de sericina (m/m em base úmida) por extrusão sopro. Os autores sugeriram que a sericina poderia atuar como agente surfactante na interface amido e poliéster, melhorando a compatibilidade entre as fases poliméricas, o que justifica a produção de filmes com boas propriedades mecânicas encontradas por estes autores, conforme observado na **Tabela 3**.

Ao produzirem filmes de amido de mandioca, ácido itacônico e nanoargila, Simões *et al.* (2020b) atribuíram ao agente de reforço (montimorilonita sódica – MMT-Na – nanoargila) o aumento nos valores de resistência à tração, e ao efeito sinérgico entre a nanoargila e o ácido itacônico a produção de filmes mais flexíveis sem perdas significativas na resistência, uma vez que, por se tratar de variáveis inversamente proporcionais, esperar-se-ia que ao aumentar o alongamento na ruptura houvesse uma redução na resistência à tração dos filmes.

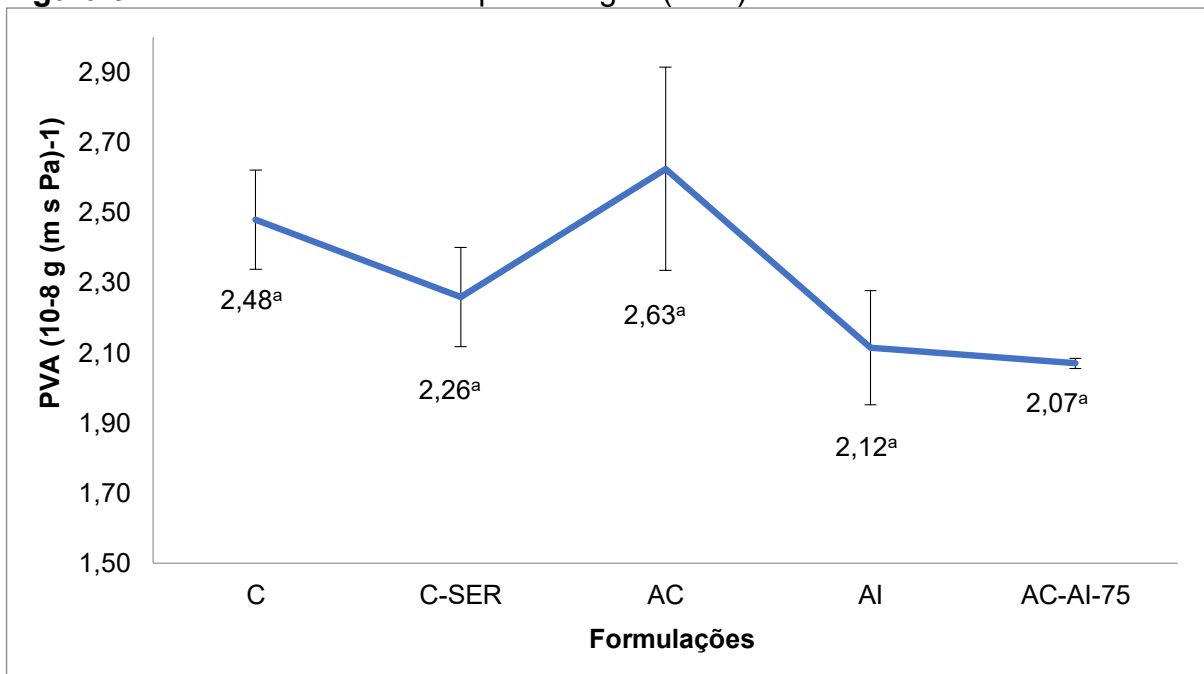
Castro *et al.* (2021) produziram filmes de amido de mandioca, álcool polivinílico (PVOH) contendo sericina por *casting* e observaram que a presença de sericina formou filmes mais frágeis, porém mais flexíveis quando comparados aos filmes somente de amido de mandioca e PVOH.

## 5.6 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA)

Em aplicações de embalagem de alimentos, espera-se que o material de embalagem utilizado consiga impedir ou reduzir a transferência de umidade entre o alimento a ser protegido e a atmosfera externa da embalagem, com a finalidade de evitar a perda do teor de água do alimento dentro da embalagem. Para isso, torna-se interessante reduzir a Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) dos filmes (EL MIRI et al., 2015).

Nas formulações C-SER, AI, e AC-AI-75, a inclusão dos ácidos carboxílicos e sericina (compatibilizantes) reduziu o índice de PVA dos filmes. Efeito contrário ocorreu na amostra AC, apresentando o maior índice de PVA. Ressalta-se que não houve diferença significativa entre os filmes em relação a análise citada anteriormente (**Figura 9**).

**Figura 9** – Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) dos filmes.



**Notas:**

Resultados gráficos expressos em média  $\pm$  desvio padrão;

a,b Letras diferentes entre pontos na mesma linha indicam diferenças significativas ao nível de 95% de confiança ( $p \leq 0,05$ ) de acordo com Teste *Tukey*.

**Fonte:** o autor.

Novamente o efeito sinérgico dos ácidos carboxílicos em filmes de amido de milho e PBAT contendo sericina se faz presente. Embora os filmes não tenham apresentado diferenças significativas para esta variável, o filme AC-AI-75 foi aparentemente menos permeável à umidade.

Há de se considerar que um efeito compatibilizante pode ser tido como um somatório de características que melhoram a interação entre fases poliméricas, por diminuir a tensão interfacial gerada principalmente quando a blenda é composta por polímeros com diferentes polaridades (amido – hidrofílico) e PBAT (essencialmente hidrofóbico).

Os resultados encontrados estão de acordo com o estudo de Yao *et al.* (2022) e Wu *et al.* (2019), em que o resultado de PVA mais alto foi observado em amostras de filmes com adição de Ácido Cítrico (AC), os autores relatam que dependendo da concentração, em caso de excesso, o AC não consegue mais reticular o amido e atua como plastificante. Desta forma, assim como sugerido por Shi *et al.* (2008), Garcia *et al.* (2014) e Simões *et al.* (2020a) existe uma concentração de ácido cítrico tida como ideal, de maneira que abaixo desta concentração não são percebidas melhorias nas propriedades dos filmes e acima poder-se-á observar efeitos contrários aos esperados, como por exemplo, antiplastificante, redução da resistência e do alongamento na ruptura, aumento da hidroflicidade e consequentemente da PVA. As moléculas de ácido cítrico livres na matriz polimérica aumentam o caráter hidrofílico dos filmes, promovendo maior difusibilidade das moléculas de água para o interior da cápsula de teste.

No trabalho de Garcia *et al.* (2014) o AC foi utilizado para melhorar as propriedades de filmes de amido/poliéster. Os pesquisadores constataram que a adição de excesso de ácido cítrico aumentou a PVA devido à plastificação interna, externa e hidrólise do amido, que muito contribuíram para o aumento do caráter hidrofílico do material. Em outros casos, o uso do AC em filmes biodegradáveis pode diminuir a permeabilidade ao vapor de água, da mesma forma em que ocorreu no estudo de Gürler *et al.* (2021). Os autores observaram a diminuição de PVA com a incorporação do ácido cítrico nos filmes de amido, devido a interação intermolecular do ácido cítrico com o amido. Os pesquisadores relatam que as interações designadas causam diminuição na mobilidade do filme e aumento da resistência à água, bem como a prevenção no fluxo de moléculas de água pela área do filme.

Referente à adição do ácido itacônico e a diminuição da Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) na formulação AI, o mesmo efeito foi encontrado no trabalho de Garcia *et al.* (2018a), em que os pesquisadores utilizaram ácido itacônico e hipofosfito de sódio na compatibilização de amido/ poli(adipato co-tereftalato de butileno), podendo justificar o ocorrido em função da possível redução do caráter

hidrofílico do material causado pelo enxerto de grupos éster nas cadeias de amido, reticulações, reações hidrolíticas e a consequente aumento da compatibilidade entre as fases poliméricas que contribuíram para essa redução.

A incorporação da sericina também pode ter colaborado para a redução de PVA, conforme ocorreu na pesquisa de Garcia *et al.* (2018b), a composição anfífila da sericina pode ter proporcionado uma melhor interação com amido e PBAT, formando um material mais compactado, o que restringiu a difusão da água.

De forma geral, materiais compatibilizados apresentam matriz mais homogênea e mais densa devido à melhoria na adesão interfacial. A **Tabela 4** mostra a comparação das propriedades mecânicas e PVA de filmes de amido com compatibilizantes e/ou sericina em diferentes trabalhos.

**Tabela 4** – Comparação das propriedades mecânicas e PVA de filmes de amido com compatibilizantes e/ou sericina.

Referência	Composição	Material	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	PVA g (m s Pa) <sup>-1</sup>
Garcia <i>et al.</i> (2014)	AMd; PBAT; AC; HPS	Filmes por extrusão sopro	C: 2,55 AC: 3,75	C: 205 AC: 406	C: $6,72 \times 10^{-11}$ AC: $4,02 \times 10^{-11}$
Garcia <i>et al.</i> (2018a)	AMd; PBAT; Al; HPS	Filmes por extrusão sopro	C: 5,55 Al: 8,17	C: 488 Al: 891	C: $6,39 \times 10^{-11}$ Al: $5,02 \times 10^{-11}$
Garcia <i>et al.</i> (2018b)	AMd; PBAT; S	Filmes por extrusão sopro	C: 4,76 S: 5,75-6,59	C: 252 S: 46-96	C: $7,55 \times 10^{-11}$ S: $(5,94-6,91) \times 10^{-11}$
Simões <i>et al.</i> (2019)	AMd; GX; AC; HPS	Hidrogéis por extrusão	C: 3,83 AC: 1,04-2,23	C: 63 AC: 99-139	ND
Simões <i>et al.</i> (2020)	AMd; PBAT; MMT-Na; Al	Filmes por extrusão sopro	C: 4,70 MMT: 5,55 Al: 5,34-5,40	C: 116 MMT: 91 Al: 113-124	C: $9,37 \times 10^{-11}$ MMT: $8,44 \times 10^{-11}$ Al: $8,29-10,84 \times 10^{-11}$
Castro <i>et al.</i> (2021)	AMd; PVOH; S	Filmes por <i>casting</i>	C: 12,31 S: 6,73	C: 11 S: 94	ND
Gürler <i>et al.</i> (2021)	AMm; PVOH; A; C; G; F	Filmes por <i>casting</i>	SPG: 7,94 SPF: 8,16 SPG: 3: 8,24 SPF: 3: 40,17	SPG: 120 SPF: 30 SPG3: 30 SPF3: 40	AC/G: $1,7 \times 10^{-6}$ AC/G/F: $2,4 \times 10^{-6}$
Lima (2022) Pesquisa atual	AMm; PBAT; S; AC; Al	Filmes por extrusão	C: 5,61 S: 5,40 AC/Al: 5,12-5,78	C: 515 S: 539 AC/Al: 436-616	C: $2,48 \times 10^{-8}$ S: $2,26 \times 10^{-8}$ AC/Al: $2,07-2,63 \times 10^{-8}$

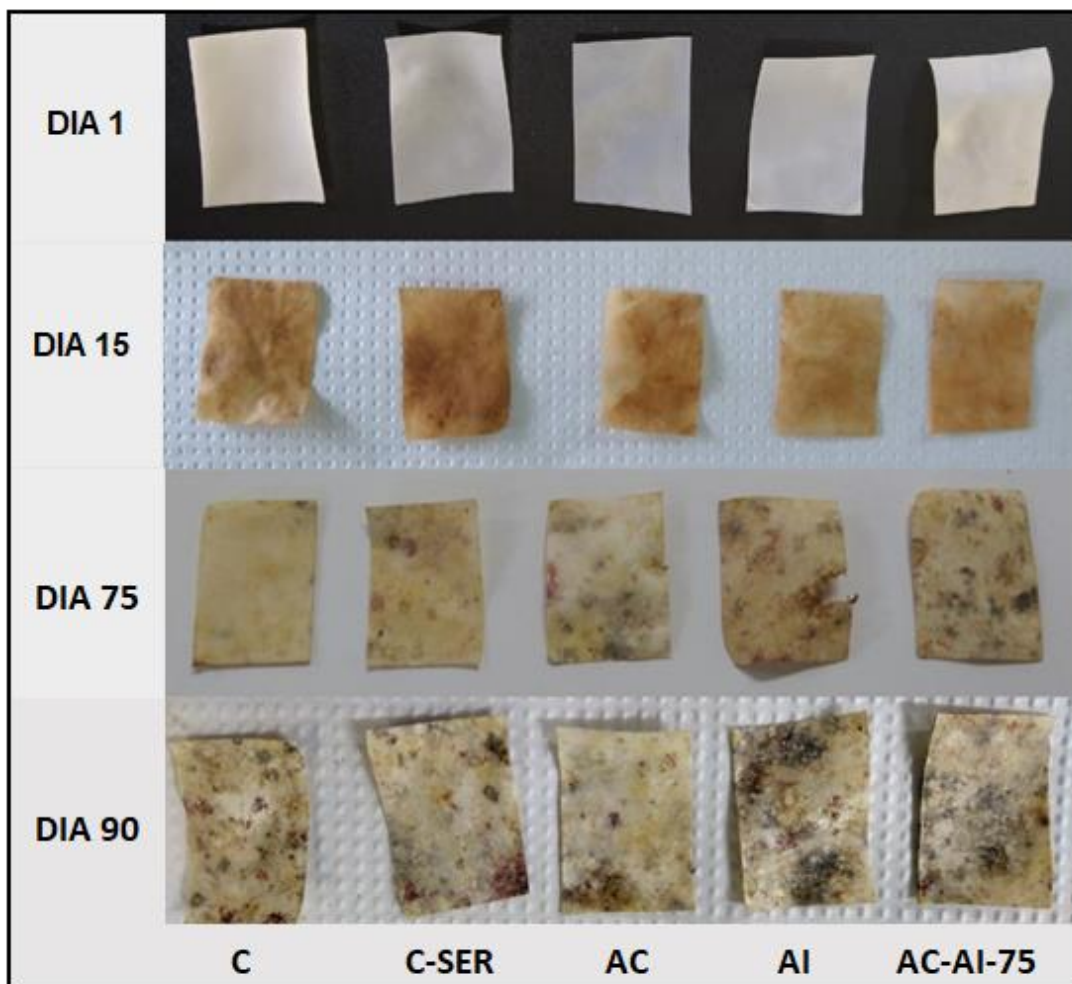
**Notas:** AMd: amido de mandioca; HPS: Hipofosfito de sódio; GX: Goma Xantana; MMT-Na: montmorilonita sódica (nanoargila); S: sericina; AMm: amido de milho; G: glicose; F: frutose; 3: 3% de AC; C: controle; ND: nada;  $\sigma$ : resistência à tração;  $\epsilon$ : alongamento na ruptura; PVA: Permeabilidade ao Vapor de Água. **Fonte:** o autor.

Os autores desenvolveram filmes e hidrogéis e incorporaram compatibilizantes em suas formulações, após avaliarem a resistência à tração, alongamento na ruptura e PVA, constaram permeabilidade ao vapor de água menor e propriedades mecânicas superiores a amostra controle.

### 5.7 ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO EM SOLO

Há de se considerar ainda que, melhorar as propriedades físicas, estruturais e térmicas dos filmes de amido e poliéster, com a incorporação de compatibilizantes, preferencialmente atóxicos como os empregados neste trabalho, não deve diminuir o potencial de biodegradação do material final, por isso a biodegradabilidade dos filmes C, C-SER, AC, AI e AC-AI-75 foi estudada pelo teste de soterramento no solo em condições ambientais (**Figura 10**).

**Figura 10** – Resultado visual do ensaio de biodegradação dos filmes.

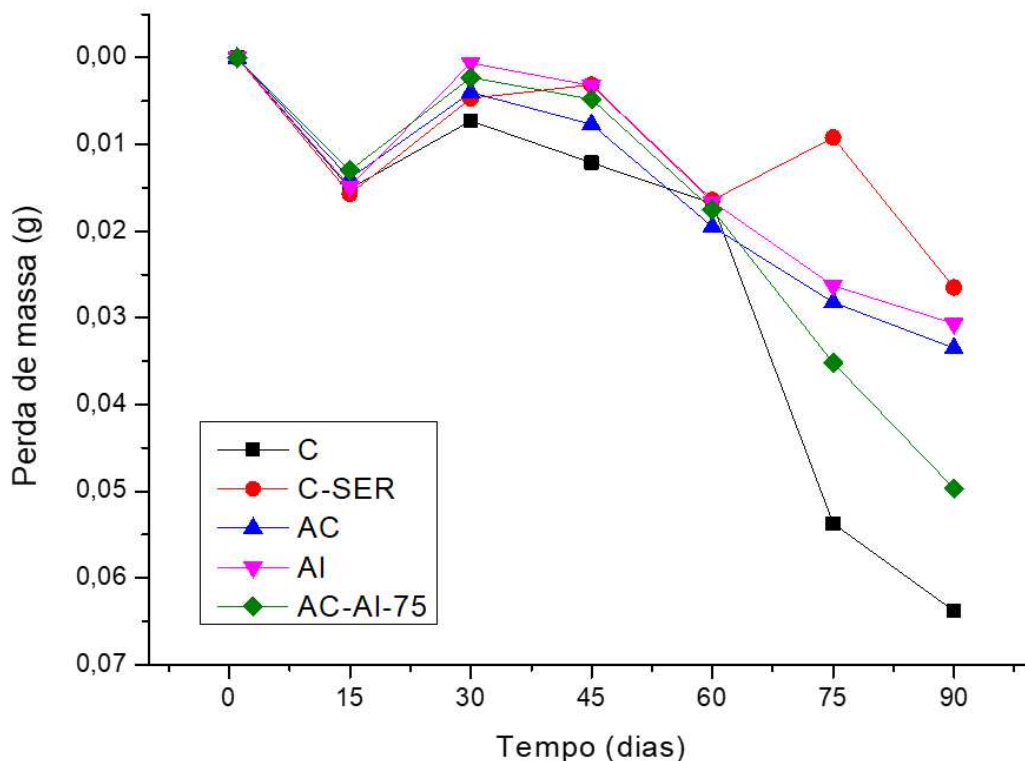


Fonte: o autor.

Observou-se que todas as amostras de filmes se degradaram rapidamente no solo, porém o período de 90 dias não pode ser considerado suficiente para a degradação total das formulações, no entanto, a ação de microrganismos naturalmente presentes no solo onde as amostras de filmes foram enterradas é perceptível.

Estes dados de biodegradação corroboram com o fato de que os filmes produzidos no presente trabalho apresentam boa resistência mecânica e à umidade. Há de se considerar que a cada quinzena uma nova amostra de cada formulação (C; SER; AC; AI e AC-AI-75) era retirada do solo. A perda de massa dos filmes apresentadas na **Figura 11** indica que com mais tempo de ensaio, o material poderia ser naturalmente degradado.

**Figura 11** – Perda de massa dos filmes biodegradáveis.



**Fonte:** o autor.

Filmes à base de amido/PBAT enterrados por 90 dias no solo perderam sua aparência inicial e integridade estrutural e apresentaram superfícies mais rugosas e buracos porosos indicando um nível considerável de biodegradação pelos

microrganismos presentes no solo, favorecendo o que foi mencionado no trabalho de Han *et al.* (2021), em que foi avaliada a mudança impulsionada pelo tipo de solo na comunidade microbiana e a influência no potencial de degradação do PBAT.

A formulação Controle (C) exibiu a maior perda de massa durante o experimento em enterramento no solo, corroborando com o que foi relatado anteriormente para os dados encontrados de PVA. Os filmes que tinham a sericina em sua composição mostraram uma melhor interação entre o amido e PBAT, estruturando um material mais compactado e limitando a difusão da água, conseqüentemente, dificultando a ação de microrganismos nas amostras (C-SER, AC, AI e AC-AI-75).

Na pesquisa realizada por Ahmad *et al.* (2022), foram caracterizadas as propriedades físicas, barreira à água e biodegradação de filme à base de casca e Sago, os autores constataram que a amostra controle apresentou rápida redução de peso e registrou a maior biodegradabilidade. Da mesma forma ocorreu na pesquisa realizada por Qi *et al.* (2021) após o teste de campo sobre a biodegradação de filmes de cobertura à base de poli(adipato de butileno- co - tereftalato) em solo. A formulação controle exibiu maior porcentagem para a perda de massa.

A perda gradual de peso dos filmes ao longo do tempo após o enterramento do solo sugere que a biodegradação ocorreu. Embora não tenha ocorrido a degradação total das formulações na pesquisa atual, o resultado encontrado para a biodegradabilidade foi significativo.

## **6 CONCLUSÕES**

Os filmes produzidos no presente trabalho apresentaram boa processabilidade e manuseabilidade, com valores de estiramento transversal que corroboram com a capacidade do material em manter uma produção contínua para o caso da extrusão-sopro.

A presença de sericina e/ou compatibilizantes na blenda de amido de milho e poliéster, que formaram os filmes, pouco influenciou na resistência mecânica do material, embora os filmes incorporados com AC e/ou AI apresentaram-se mais flexíveis quando comparados ao C e ao C-SER.

O efeito sinérgico do AC e do Al nas blendas de amido e PBAT contendo sericina foi mais efetivamente verificado no alongamento na ruptura e na permeabilidade ao vapor de água dos filmes.

Mudanças estruturais não puderam ser evidenciadas no presente trabalho, pois aparentemente o PBAT sobrepõe tanto as bandas de absorção do infravermelho (FTIR) quanto os picos dos difratogramas do DR-X.

No entanto, a incorporação de sericina aos filmes de amido e PBAT aumenta a estabilidade térmica, enquanto que a hidrólise das cadeias poliméricas responde por filmes com menores temperaturas de degradação quando AC e/ou Al são adicionados à matriz.

O ensaio de biodegradação foi um teste piloto para avaliar a tendência de biodegradação do material, que certamente com mais tempo, e em condições de clima mais chuvoso, poderia ter se degradado mais.

Análise da morfologia do material e novos testes de biodegradação podem ser realizados a fim de elucidar os mecanismos de ação de cada um dos componentes incorporados à blenda de amido de milho e poliéster.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADILAH, A. N.; JAMILAH, B.; NORANIZAN, M. A.; HANANI, Z. A. N. Utilization of mango peel extracts on the biodegradable films for active packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, p. 1-7, 2018.

AGÊNCIA BRASIL. **Brasil gera 79 milhões de toneladas de resíduos sólidos por ano.** São Paulo, 2019. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2019-11/brasil-gera-79-milhoes-de-toneladas-de-residuos-solidos-por-ano>. Acesso em 02 de fevereiro de 2020.

AGUILAR-BOLADOS, H.; QUIJADA, R.; YAZDANI-PEDRAM, M.; MALDONADO-MAGNERE, S.; VERDEJO, R.; LOPEZ-MANCHADO, M. A. SEBS-Grafted Itaconic Acid as Compatibilizer for Elastomer Nanocomposites Based on BaTiO<sub>3</sub> Particles. **Polymers**, v. 12, n. 3, p. 1-10, 2020.

AGUIRRE-LOREDO, R. Y. *et al.* Effect of airflow presence during the manufacturing of biodegradable films from polymers with different structural conformation. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 17, p. 162–170, 2018.

AHMAD. *et al.* Mosambi (*Citrus limetta*) peel and Sago based biodegradable film: Development and characterization of physical, water barrier and biodegradation Properties. **Bioresource Technology Reports**, v. 18, 2022.

AHREUM JU; KYUNG BIN SONG. Active biodegradable films based on water soluble polysaccharides from white jelly mushroom (*Tremella fuciformis*) containing roasted peanut skin extract, **LWT**, v. 126, n. 109293, p. 1-6, 2020.

ALI, A.; XIE, F.; YU, L.; LIU, H.; MENG, L.; KHALID, S.; CHEN, L. Preparation and characterization of starch-based composite films reinforced by polysaccharide-based crystals. **Composites Part B: Engineering**, v. 133, p. 122-128, 2018.

ALMEIDA, D. M., PRESTES, R. A., PINHEIRO, L. A., WOICIECHOWSKI, A. L., WOSIACKI, G. Propriedades Físicas, Químicas e de Barreira em Filme Formados por Blenda de Celulose Bacteriana e Fécula de Batata. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 4, p. 538–546, 2013.

ALQAHTANI, N., ALNEMR, T.; ALI, S. Development of low-cost biodegradable films from corn starch and date palm pits (*Phoenix dactylifera*). **Food Bioscience**, 42, 101199, 2021.

ALQAHTANI, N.; ALNEMR, T.; ALI, S. Development of low-cost biodegradable films from corn starch and date palm pits (*Phoenix dactylifera*). **Food Bioscience**, v. 42, p. 1-7, 2021.

ALTIOK, D.; ALTIOK, E.; TIHMINLIOGLU, F. Physical, antibacterial and antioxidant properties of chitosan films incorporated with thyme oil for potential wound healing applications. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 21, n. 7, p. 2227–2236, 2010.

- ALTMAN G. H. *et al.* Silk-based biomaterials. **Biomaterials**, v. 24, p. 401–416, 2003.
- ALVES, V. D.; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 3, p. 941-946, 2007.
- ARAMWIT, P., SIRITIENTONG, T.; SRICHANA, T. Potential applications of silk sericin, a natural protein from textile industry by-products. **Waste Management & Research**, v. 30, p. 217–224, 2011.
- ARIETA, P. F. Caracterização de produtos comerciais à base de amido de milho. Projeto final (Curso de Graduação em Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, 2014.
- ATARÉS, L.; CHIRALT, A. Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 48, p. 51–62, 2016.
- BABU, K. M. **Silk Fibres. Handbook of natural fibres**, v.2, p. 146-170. Processing and applications. 2012.
- BAHRAMI, A.; FATTAHI, R. Biodegradable carboxymethyl cellulose–polyvinyl alcohol composite incorporated with *Glycyrrhiza Glabra* L. essential oil: Physicochemical and antibacterial features. **Food Science & Nutrition**, v. 9, p. 4974–4985, 2021.
- BALAN, G. C. *et al.* Elaboration and characterization of extruded films from blends of poly (butylene adipate-co-terephthalate) and wheat flour with different Falling number. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, p. 41426–41438, 2020.
- BALAN, G. C.; YAMASHITA, F.; SAKANAKA, L. S.; SHIRAI, M. A. Elaboração e caracterização de filmes extrusados a partir de blendas de poli(adipato-co-tereftalato de butileno) e farinha de trigo com diferentes Falling number. **Braz. J. of Develop.**, v.6, n.6, p. 41426-41438, 2020.
- BARIZÃO DE LIMA, C.; CREPALDI, M. I.; JUNIOR, O. DE OS; DE OLIVEIRA, A. C.; MARTINS, A. F.; GARCIA, P. S BONAFÉ, E. G. Biodegradable films based on commercial  $\kappa$ -carrageenan and cassava starch to achieve low production costs, **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 165, p. 582–590, 2020.
- BARROS, T. T., TOSI, M. M.; ASSIS, O. B. G. Aproveitamento de rejeitos da cadeia hortifrutícola no processamento de plásticos biodegradáveis. **Revista Gestão Industrial**, v. 13, p. 215-229, 2017.
- BERISTAIN-BAUZA, S. DEL C.; MANI-LÓPEZ, E.; PALOU, E.; LÓPEZ-MALO, A. Antimicrobial activity of whey protein films supplemented with *Lactobacillus sakei* cell-free supernatant on fresh beef. **Food Microbiology**, v. 62, p. 207-211, 2017.
- BERTOFT, E. Understanding Starch Structure: Recent Progress. **Agronomy**, v. 7, n. 3, p. 1-29, 2017.

BEZERRA, E. B.; FRANÇA, D. C. DE; MORAIS, D. D. DE S.; FERREIRA, E. S. B.; ARAÚJO, E. M.; WELLEN, R. M. R. Comportamento reológico do Bio-PE e do PCL na presença do PEGAA e PEGMA. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 1, 2017.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Aprova o Regulamento Técnico sobre “Lista positiva para materiais e plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos” RDC N°. 17, DE 17 de março de 2008. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2008.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2 ago, 2010.

BRATAC. Institucional. **Nossa História**. 2016. Disponível em: <<http://www.bratac.com.br/bratac/pt/index.php>>. Acesso em 10/06/2021.

BRIZIO, A. P. D. R.; PRENTICE, C. Use of smart photochromic indicator for dynamic monitoring of the shelf life of chilled chicken based products. **Meat Science**, v.96, n. 3, p. 1219-1226, 2014.

BROCKGREITENS, J.,; ABBAS, A. Responsive Food Packaging: Recent Progress and Technological Prospects. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, p. 3–15, 2015.

BOUVIER J-M. Campanella OH: Extrusion Processing Technology. **Hoboken: Wiley**, 2014.

CAO, T.-T.; ZHANG, Y.-Q. Processing and characterization of silk sericin from Bombyx mori and its application in biomaterials and biomedicines. **Materials Science and Engineering: C**, v. 61, p. 940-952, 2016.

CAO, T-T.; ZHANG, Y-Q.; Mater. **Sci. Eng.**, v. 61, p. 940, 2016.

CAPAR, G., AYGUN, S. S.; GECIT, M. R. Separation of sericin from fatty acids towards its recovery from silk degumming wastewaters. **Journal of Membrane Science**, v. 342, p.179–189, 2009.

CARDOSO, T. **Avaliação da Spirulina platensis na produção de biofilmes de derivados de mandioca e gelatina com aplicação em pimenta Cambuci (Capsicum sp.)**. 2017. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual De Ponta Grossa, Ponta Grossa, 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.

CASTRO, D. P. DE. *et al.* Characterization using X-ray diffraction and study of the crystallinity of the thermoplastic starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends irradiated by gamma rays. **Braz. J. of Develop.**, v. 6, p. 9635-9643, 2020.

CAZÓN, P.; VELAZQUEZ, G.; RAMÍREZ, J. A.; VÁZQUEZ, M. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 1-13, 2017.

CHEN, Y.; YU, L.; GE, X.; LIU, H.; ALI, A.; WANG, Y.; CHEN, L. Preparation and characterization of edible starch film reinforced by laver. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 129, p. 944-951, 2019.

CHO, SY; LEE, SY; RHEE, C. Edible oxygen barrier bilayer film pouches from corn zein and soy protein isolate for olive oil packaging. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, n. 8, p. 1234-1239, 2010.

CINELLI, P.; SCHMID, M.; BUGNICOURT, E.; WILDNER, J.; BAZZICHI, A.; ANGUILLES, I.; LAZZERI, A. Whey protein layer applied on biodegradable packaging film to improve barrier properties while maintaining biodegradability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 108, p. 151-157, 2014.

COBO, F. N.; SANTANA, H.; CARVALHO, G. M. Study of the miscibility of poly (lactic acid) / poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends prepared by solvent-casting method. **Revista Matéria**, v. 26, n. 2, 2021.

COUTO, C. A. de O.; SILVA, B. C. da; BACKES, E. H.; PASSADOR, F. R. Propriedades mecânicas e térmicas das blendas e nanocompósitos de UHMWPE/LLDPE/CNT para aplicação balística. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n.4, 2018.

CRUZ, L. C. DA *et al.* Development of Starch Biofilms Using Different Carboxylic Acids as Plasticizers. **Materials Research**, v. 18, 2015.

DA SILVA, ISV; DE SOUSA, RMF; DE OLIVEIRA, A; DE OLIVEIRA, WJ; MOTTA, LAC, PASQUINI, D., OTAGURO, H. Polymeric blends of hydrocolloid from chia seeds/apple pectin with potential antioxidant for food packaging applications. **Carbohydrate Polymers**. v. 202, p. 203-210, 2018.

DEEPIKA, K. *et al.* Development and evaluation study of polyvinyl alcohol with gluten film. **Materials Today: Proceedings**, v. 45, 2020.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. DA. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, p. 945-954, 2009.

DICASTILLO, L. C.; RODRÍGUEZ, F.; GUARDA, A.; GALOTTO, M. J. Antioxidant films based on cross-linked methyl cellulose and native Chilean berry for food packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 1052-1060, 2016.

DOMENE-LÓPEZ, D. *et al.* Study of the behavior of biodegradable starch/polyvinyl alcohol/rosin blends. **Carbohydrate Polymers**. 2018.

DOMINICI, F.; GIGLI, M.; ARMENTANO, I.; GENOVESE, L.; LUZI, F.; TORRE, L.; LOTTI, N. Improving the flexibility and compostability of starch/poly(butylene cyclohexanedicarboxylate)-based blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 246, p. 1-20, 2020.

DTHMAN1, S. H; MAJOD, N. A.; TAWAKKAL, O. S. M. A.; BASHA, R. K.; NDRDON, N.; SHAPO'O, R. A. Tapioca starch films reinforced with microcrystalline cellulose for potential food packaging application. **Food Sci.Technol**, v. 39, n. 3, p. 605-612, 2019.

EL MIRI, N. *et al.* Bio-nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals: Rheology of film-forming solutions, transparency, water vapor barrier and tensile properties of films. **Carbohydrate Polymers**, v. 129, p. 156–167, 2015.

FADINI, A. L.; ROCHA, F. S.; ALVIM, I. D.; SADAHIRA, M. S.; QUEIROZ, M. B.; ALVES, R. M. V.; SILVA, L. B. Mechanical properties and water vapour permeability of hydrolysed collagen–cocoa butter edible films plasticised with sucrose. **Food Hydrocolloids**, v. 30, p. 625-631, 2013.

FAN, H.; JI, N.; ZHAO, M.; XIONG, L.; SUN, Q. Characterization of starch films impregnated with starch nanoparticles prepared by 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO)-mediated oxidation. **Food Chemistry**, v. 192, p. 865-872, 2016.

FERREIRA, S. P.; RUIZ, W. A.; GASPAR-CUNHA, A. Influência da temperatura de extrusão nas propriedades reológicas do bioplástico de glúten de trigo. **Revista de Ciências Agrárias (Portugal)**, v. 37, n. 1, p. 10-19, 2014.

FIDELIS J.; MARCHI L.; MARQUES D.; SCAPIM M.; MADRONA G.; MONTEIRO C.; YAMASHITA F.; MONTEIRO A. Development of Biodegradable Films of Cassava Starch and Poly (Butylene Adipate Co-Terephthalate): Effects of Oregano Essential Oil and Potassium Sorbate in Films Characterization. **Chemical Engineering Transactions**, v. 57, p. 1969-1974, 2017.

FIGUEROA-LOPEZ, K. J.; TORRES-GINER, S.; ANGULO, I.; PARDO-FIGUERAZ, M.; ESCUIN, J. M.; BOURBON, A. I.; LAGARON, J. M. Development of Active Barrier Multilayer Films Based on Electrospun Antimicrobial Hot-Tack Food Waste Derived Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and Cellulose Nanocrystal Interlayers. **Nanomaterials**, v. 10, n. 12, p. 1-24, 2020.

FONSECA-GARCÍA, A.; JIMÉNEZ-REGALADO, E. J.; AGUIRRE-LOREDO, R. Y. Preparation of a novel biodegradable packaging film based on corn starch-chitosan and poloxamers. **Carbohydrate Polymers**, v. 251, n. 117009, p. 1-8. 2021.

GALDEANO, M. C.; WILHELM, A. E.; GROSSMANN, M. V. E.; MALI, S. Efeito do processamento e das condições ambientais nas propriedades de materiais biodegradáveis de amido de aveia. **Polímeros**, v. 24, n. 1, p. 80-87, 2014.

GARCIA, P. S. *et al.* Compatibilization of starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blown films using itaconic acid and sodium hypophosphite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 33, 2018a.

GARCIA, P. S. *et al.* Sericin as compatibilizer in starch/ polyester blown films. **Polímeros**, v. 28, p. 389–394, 2018b.

GARCIA, P. S. *et al.* Citric acid as multifunctional agent in blowing films of starch/PBAT. **Química Nova**, v. 34, p. 1507–1510, 2011.

GHADERI, J.; HOSSEINI, S. F.; KEYVANI, N.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. Polymer blending effects on the physicochemical and structural features of the chitosan/poly(vinyl alcohol)/fish gelatin ternary biodegradable films. **Food Hydrocolloids**, v. 95, p. 122-132, 2019.

GOMES, L. P.; SOUZA, H. K. S.; CAMPIÑA, J. M.; ANDRADE, C. T.; SILVA, A. F.; GONÇALVES, M. P.; PASCHOALIN, V. M. F. Edible chitosan films and their nanosized counterparts exhibit antimicrobial activity and enhanced mechanical and barrier properties. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 24, n. 1, p. 1-14, 2019.

GONZÁLEZ, A.; IGARZABAL, C. I. Soy protein – Poly (lactic acid) bilayer films as biodegradable material for active food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 33, n. 2, p. 289-296, 2013.

GRZELAK, K. Control of expression of silk protein genes. **Comp Biochem Physiol B Biochem Mol Biology**, v. 110, n. 4, p. 671-681, 1995.

GUO, C.; LI, C.; UM, X.; KAPLAN, DL. Engineering silk materials: From natural spinning to artificial processing. **Appl. Phys. Rev.**, v. 7, n. 011313, p. 1-18, 2020.

GÜRLER, N. *et al.* Physicochemical Properties for Food Packaging and Toxicity Behaviors Against Healthy Cells of Environmentally Friendly Biocompatible Starch/Citric Acid/Polyvinyl Alcohol Biocomposite Films. **Starch - Stärke**, v. 2100074, p. 1-10, 2021.

GUTIÉRREZ, T. J. Advances in Reactive and Functional Polymers: Editor's Perspective. **TJ Gutiérrez (Ed.)**. 2020.

GUTIÉRREZ, T. J.; TAPIA, M. S.; PÉREZ, E.; FAMÁ, L. Edible films based on native and phosphate 80:20 waxy:normal corn starch. **Starch**, v. 67, n. 1–2, p. 90-97, 2015.

GUTIÉRREZ, TOMY; AYALA VALENCIA, GERMÁN. Reactive extrusion-processed native and phosphated starch-based food packaging films governed by the hierarchical structure. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 172, p. 439-451, 2021.

GUZMÁN, M.; MURILLO E. A. Structural, thermal, rheological, morphological and mechanical properties of thermoplastic starch obtained by using hyperbranched polyester polyol as plasticizing agent. **DYNA**, v. 85, p. 178–186, 2018.

HAN, Y. *et al.* Soil Type Driven Change in Microbial Community Affects Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Degradation Potential. **Environmental Science & Technology**, v. 55, p. 4648–4657, 2021.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal analysis: Fundamentals and applications to polymer**. New York: Wiley, p. 158, 1994.

HE, H.; CAI, R.; WANG, Y.; TAO, G.; GUO, P.; ZUO, H.; XIA, Q. Preparation and characterization of silk sericin/PVA blend film with silver nanoparticles for potential antimicrobial application. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 457-464, 2017.

HEE-SEON HAN; KYUNG BIN SONG. Noni (*Morinda citrifolia*) fruit polysaccharide films containing blueberry (*Vaccinium corymbosum*) leaf extract as an antioxidant packaging material, **Food Hydrocolloids**, v. 112, n. 106372, p. 1-8, 2021.

HONG, J.; ZENG, X.-A.; BRENNAN, C.; BRENNAN, M.; HAN, Z. Recent Advances in Techniques for Starch Esters and the Applications: A Review. **Foods**, v. 5, n. 50, p. 1-15, 2016.

HOSSEINI, S. F., JAVIDI, Z.; REZAEI, M. Efficient gas barrier properties of multi-layer films based on poly(lactic acid) and fish gelatin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 92, p. 1205–1214, 2016.

IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1215-1233, 2013.  
JASSO-GASTINEL C. F.; KENNY, J.M. Modification of Polymer Properties. Elsevier, **Cambridge**, Edição 1, 2017.

JEYA J.J. *et al.* Scaling up difficulties and commercial aspects of edible films for food packaging: a review. **Trends Food Sci Technol**, v. 100, p. 210- 222. 2020,

JHA, P. Effect of plasticizer and antimicrobial agents on functional properties of bionanocomposite films based on corn starch-chitosan for food packaging applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 160, p. 571-582, 2020.

JORGE, NEUZA. Embalagens para alimentos / Neuza Jorge. – São Paulo: Cultura Acadêmica: Universidade Estadual Paulista, Pró-Reitoria de Graduação, p.194, 2013.

KARAN, H. *et al.* Green Bioplastics as Part of a Circular Bioeconomy. **Trends in Plant Science**. 2019.

KARIMI, S.; DUFRESNE, A.; MD. TAHIR, P.; KARIMI, A.; ABDULKHANI, A. Biodegradable starch-based composites: Effect of micro and nanoreinforcements on composite properties. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 13, p. 4513-4521, 2014.

KARNJANAPRATUML, S.; KINGWASCHARAPONG, P.; NALINANON, S. Antimicrobial activity of oil extracted from *Rana tigerina* skin and its impact on gelatin-based film. **Journal of Food Science and Agricultural Technology**, v. 5, p. 114-119, 2019.

KESARI, A. K. *et al.* DES-ultrasonication processing for cellulose nanofiber and its compounding in biodegradable starch based packaging films through extrusion. **Industrial Crops and Products**, v. 188, p. 115566, 2022.

KIM, J. S., KIM, D. H.; LEE, Y. S. Various properties of PP/EVOH blends applying itaconic acid based compatibilizer according to ethylene content in the EVOH. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, v. 60, n. 11, p. 1176–1184, 2021.

KUNDU, B. *et al.* Silk proteins for biomedical applications: Bioengineering perspectives. **Progress in Polymer Science**, v. 39, p. 251–267, 2014.

KUORWEL, KK; CRAN, MJ; SONNEVELD, K.; MILTZ, J.; BIGGER, SW. Antimicrobial Activity of Biodegradable Polysaccharide and Protein-Based Films Containing Active Agents. **Journal of Food Science**, v. 76, n. 3, p. 90-102, 2011.

KWAK, H. W.; LEE, H.; LEE, M. E.; JIN, H.-J. Facile and green fabrication of silk sericin films reinforced with bamboo-derived cellulose nanofibrils. **Journal of Cleaner Production**, v. 200, p. 1034-1042, 2018.

LA MANTIA, F. P.; MORREALE, M.; BOTTA, L.; MISTRETTA, M. C.; CERAULO, M.; SCAFFARO, R. Degradation of polymer blends: A brief review. **Polymer Degradation and Stability**, v. 145, p. 79-92, 2017.

LAGOS, J. B.; VICENTINI, N. M.; SANTOS, R. M. C. DOS.; BITTANTE, A. M. Q. B.; SOBRAL, P. J. A. Mechanical properties of cassava starch films as affected by different plasticizers and different relative humidity conditions. **International Journal of Food Studies**, v. 4, n. 1, p. 116-125, 2015.

LANDIM, A. P. M.; BERNARDO, C. O.; MARTINS, I. B. A.; FRANCISCO, M. R.; SANTOS, M. B.; MELO, N. R. DE. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polimeros**, n. 26, p. 82-92, 2016.

LEE, R.; PRANATA, M.; USTUNOL, Z.; ALMENAR, E. Influence of glycerol and water activity on the properties of compressed egg white-based bioplastics. **Journal of Food Engineering**, v. 118, n. 1, p. 132-140, 2013.

LEWANDOWSKA, K.; SIONKOWSKA, A.; GRABSKA, S. Chitosan blends containing hyaluronic acid and collagen. Compatibility behaviour. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 879-884, 2015.

LI, J.H. *et al.* Starch from hull-less barley: V. In vitro susceptibility of waxy, normal, and high-amylose starches towards hydrolysis by alpha-amylases and amyloglucosidases. **Food Chemistry**, v.84, p.621-632, 2004.

LI, Y.; WANG, Y.; LI, J. Antibacterial activity of polyvinyl alcohol (PVA)/ $\epsilon$ -polylysine packaging films and the effect on longan fruit. **Food Sci. Technol**, v. 40, n. 4, p. 838-843, 2020.

LIM, W. S.; OCK, S. Y.; PARK, G. D.; LEE, I. W.; LEE, M. H.; PARK, H. J. Heat-sealing property of cassava starch film plasticized with glycerol and sorbitol. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 26, n. 100556, p. 1-7. 2020.

LLANOS, R. *et al.* New strategies to fabricate starch/chitosan-based composites by extrusion. **Journal of Food Engineering**, v. 290, 2021.

LOPES, A. C.; BARCIA, M. K.; VEIGA, T. B.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E.; OLIVATO, J. B. Eco-friendly materials produced by blown-film extrusion as potential active food packaging. **Polymers for Advanced Technologies**, p. 1-10, 2020.

LUBIS, M.; HARAHAP, M. B.; GINTING, M. H. S.; SARTIKA, M.; AZMI, H. Production of bioplastic from avocado seed starch reinforced with microcrystalline cellulose from sugar palm fibers. **Journal of Engineering Science and Technology**, v. 13, n. 2, p. 381-393, 2018.

LUCHESE, C. L. *et al.* Synthesis and characterization of biofilms using native and modified pinhão starch. **Food Hydrocolloids**, v. 45, p. 203–210, 2011.

LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F. da; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. de; OLIVEIRA, A. D. de. Comportamento reológico, mecânico, termomecânico e morfológico de blendas de poliestireno/resíduo de calçados com diferentes granulometrias. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, v. 14, n. 3, p. 219-226, 2017.

LUNA, C. B. B.; SILVA, W. A. DA. S.; ARAÚJO, E. M. SIQUEIRA, D. D.; OLIVEIRA, A. D. B. de. Propriedades reológicas de blendas de polipropileno copolímero/polipropileno reciclado oriundo de recipientes industriais. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 3, 2020.

ŁYSZCZARZ, E.; BRNIAK, W.; SZAFRANIEC-SZCZĘSNY, J.; MAJKA, T. M.; MAJDA, D.; ZYCH, M.; JACHOWICZ, R. The Impact of the Preparation Method on the Properties of Orodispersible Films with Aripiprazole: Electrospinning vs. Casting and 3D Printing Methods. **Pharmaceutics**, v. 13, n. 8, p. 1-21, 2021.

LYU, J. S.; LEE, J.-S.; HAN, J. Development of a biodegradable polycaprolactone film incorporated with an antimicrobial agent via an extrusion process. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1-11, 2019.

MACEDO, K. B. de, SANT'ANNA, M. R. O primitivo flerta com o moderno: encontros amorosos nos filmes de Carmen Miranda no contexto da Boa Vizinhança. **DAPesquisa**, v. 14, n. 24, p. 003-024, 2019.

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

MANGARAJ, S *et al.* Application of Biodegradable Polymers in Food Packaging Industry: A Comprehensive Review. **Journal of Packaging Technology and Research**, v. 3, p. 77–96, 2018.

MARIS, S.; MEIRA, M.; ZEHETMEYER, G.; ORLANDINI, J.; BRANDELLI, A. A novel active packaging material based on starch-halloysite nanocomposites incorporating antimicrobial peptides. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 561-570, 2017.

MELLINAS, C.; VALDÉS, A.; RAMOS, M.; BURGOS, N.; GARRIGÓS, M. DEL C.; JIMÉNEZ, A. Active edible films: Current state and future trends. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, p. 1-15, 2016.

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

MENZEL, C.; KOCH, K. Impact of the coating process on the molecular structure of starch-based barrier coatings. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, n. 23, p. 1-9, 2014.

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

MORO, T. M. A.; ASCHERI, J. L. R.; ORTIZ, J. A. R.; CARVALHO, C. W. P.; MELÉNDEZ-ARÉVALO, A. Bioplastics of native starches reinforced with passion fruit peel. *Food and Bioprocess Technology*, v. 10, n. 10, p. 1798-1808, 2017.

MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; DEFERSHA, F.; MOHANTY, A. K. Influence of processing parameters on the impact strength of biocomposites: A statistical approach. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 83, p. 120-129, 2016.

MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 135, n. 24, p. 1-35, 2017.

NGUYEN V. U.; H. P. E LUMDUBWONG, N. Starch behaviors and mechanical properties of starch blend films with different plasticizers. *Carbohydrate Polymers*, v. 154, p. 112-120, 2016.

NIE, C *et al.* Branched Chain Amino Acids: Beyond Nutrition Metabolism. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 19, p. 954, 2018.

NILSUWAN, K.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T. Physical/thermal properties and heat seal ability of bilayer films based on fish gelatin and poly(lactic acid). *Food Hydrocolloids*, v. 77, p. 248–256, 2018.

NING, W.; JIUGAO, Y.; XIAOFEI, M.; YING, W. Influência do ácido cítrico nas propriedades de blendas termoplásticas de amido / polietileno linear de baixa densidade. *Carbohydrate Polymers*, v. 67, n. 3, p. 446–453, 2007.

NOGUEIRA, G. M.; RODAS, A. C. D.; LEITE, C. A. P.; GILES, C.; HIGA, O. Z.; POLAKIEWICZ, B.; BEPPU, M. M. Preparation and characterization of ethanol-treated silk fibroin dense membranes for biomaterials application using waste silk fibers as raw material. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 21, p. 8446-8451, 2010.

NOURADDINI, M.; ESMAILI, M.; MOHTARAMI, F. Development and characterization of edible films based on eggplant flour and corn starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 1639-1645, 2018.

OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; NOBREGA, M. M.; SCAPIN, M. R. S.; EIRAS, D.; PESSAN, L. A. Compatibilisation of starch/poly(butylene adipate co-terephthalate) blends in blown films. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 46, n. 9, p. 1934–1939, 2011.

OLUWASINA, O. O.; OLALEYE, F. K.; OLUSEGUN, S. J.; OLUWASINA, O. O.; MOHALLEM, N. D. S. Influence of oxidized starch on physico mechanical, thermal properties, and atomic force micrographs of cassava starch bioplastic film. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 135, p. 282-293, 2019.

ORTEGA-TORO, R.; JIMÉNEZ, A.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Properties of starch–hydroxypropyl methylcellulose based films obtained by compression molding. **Carbohydrate Polymers**, v. 109, p. 155-165, 2014.

OTHMAN, S. H.; MAJID, N. A.; TAWAKKAL, I. S. M. A.; BASHA, R. K.; NORDIN, N.; SHAPI'I, R. A. Tapioca starch films reinforced with microcrystalline cellulose for potential food packaging application. **Food Science and Technology**, p. 1-8, 2019.

OTONI, C. G.; LODI, B. D.; LOREVICE, M. V.; LEITÃO, R. C.; FERREIRA, M. D.; MOURA, M. R. DE; MATTOSO, L. H. C. Optimized and scaled-up production of cellulose-reinforced biodegradable composite films made up of carrot processing waste. **Industrial Crops and Products**, v. 121, p. 66-72, 2018.

PARAGINSKI, R. T.; VANIER, N. L.; BERRIOS, J. D. J.; DE OLIVEIRA, M.; ELIAS, M. C. Physicochemical and pasting properties of maize as affected by storage temperature. **Journal of Stored Products Research**, v. 59, p. 209-214, 2014.

PARTLOW, B. P. *et al.*; *Macromol. Biosci*, v; 16, p. 666, 2016.

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

PEREDA, M., AMICA, G., MARCOVICH, N. E. Development and characterization of edible chitosan/olive oil emulsion films. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1318–1325, 2012.

PEROU, A. L.; LAOUBI, S.; VERGNAUD, J. M. Contaminant transfer during the coextrusion of tri-layer polymer films with a recycled layer. Effect of this transfer on the time of protection of the food. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 81, n. 1, p. 19-33, 1999.

PRIYADARSHI, R.; SAURAJ; KUMAR, B.; NEGI, Y. S. Chitosan film incorporated with citric acid and glycerol as an active packaging material for extension of green chilli shelf life. **Carbohydrate Polymers**, v. 195, p. 329–338, 2018.

QI, R. *et al.* Field test on the biodegradation of poly(butylene adipate-co-terephthalate) based mulch films in soil. **Polymer Testing**, v. 93, 2021.

RAQUEZ, J.-M.; NABAR, Y.; SRINIVASAN, M.; SHIN, B.-Y.; NARAYAN, R.; DUBOIS, P. Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 2, p. 159-169, 2008.

RAZAVI, S. M. A.; MOHAMMAD AMINI, A.; ZAHEDI, Y. Characterisation of a new biodegradable edible film based on sage seed gum: Influence of plasticiser type and concentration. **Food Hydrocolloids**, v. 43, p. 290-298, 2014.

REICHERT, A. A.; SÁ, M. R.; FREITAS, T. C. DE.; BARBOSA, R.; ALVES, T. S.; BACKES, E. H.; ALANO, J. H.; OLIVEIRA, A. D. Barrier, Mechanical and Morphological Properties of Biodegradable Films Based on Corn Starch Incorporated with Cellulose Obtained from Pineapple Crowns. **Journal of natural fibers**, p. 1-14, 2021.

REN, L. *et al.* Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/chitosan films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 105, p. 1636–1643, 2017.

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

ROCHA, G. O.; FARIAS, M. G.; CARVALHO, C. W. P.; ASCHERI, J. L. R.; GALDEANO, M. C. Filmes compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e proteína de soja. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 587-595, 2014.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros**, v. 11, n. 2, p. 82-88, 2001.

SABERI, B.; CHOCKCHAIWASDEE, S.; GOLDING, J.B.; SCARLETT, C.J.; STATHOPOULOS, C.E. Physical and mechanical properties of a new edible film made of pea starch and guar gum as affected by glycols, sugars and polyols. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 345-359, 2017.

SAID, N. S.; SARBON, N. M. Response surface methodology (RSM) of chicken skin gelatin based composite films with rice starch and curcumin incorporation. **Polymer Testing**, p. 1-8, 2019.

SAKAGUTISHU K. Y.; WANG, H. Preparation of Poly(3-hydroxybutyrate-b- $\epsilon$ -caprolactone) by Reactive Extrusion and Production of Electrospun Fibrous Mats. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 32, n. 2, p. 355-362, 2021.

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

SANTANA, R. M. C.; MANRICH, S. Filmes tubulares de compósitos de termoplásticos pós-consumo: análise térmica e mecânica. **Polímeros**, v. 15, p. 163–170, 2005.

SARASINI, F. Thermoplastic biopolymer matrices for biocomposites. **Biocomposites for High-Performance Applications**, Edição 1, p. 81-123, 2017.

SARICAOGLU, F. T.; TURAL, S.; GUL, O.; TURHAN, S. High pressure homogenization of mechanically deboned chicken meat protein suspensions to improve mechanical and barrier properties of edible films. **Food Hydrocolloids**, v. 84, p. 135-145, 2018.

SARTORI, T.; MENEGALLI, F. C. Development and characterization of unripe banana starch films incorporated with solid lipid microparticles containing ascorbic acid. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 210–219, 2016.

SCAFFARO, R.; SUTERA, F.; BOTTA, L. Biopolymeric bilayer films produced by co-extrusion film blowing. **Polymer Testing**, v. 65, p. 35-43, 2018.

SHELLER, J.; CONRAD, U. Plant-based material, protein and biodegradable plastic. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 8, n. 2, p. 188-196. 2005.

SEAB/DERAL - Secretaria da Agricultura e do Abastecimento do Paraná/Departamento de Economia Rural. **RELATÓRIO TAKII - Sericicultura no Estado do Paraná** – Safra 2017/2018: Curitiba, 2018.

SEBASTIÃO, V. CANEVAROLO, JR. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros, 2ª ed., **Artible: São Paulo**, 2006.

SHI, R.; BI, J.; ZHANG, Z.; ZHU, A.; CHEN, D.; ZHOU, X.; TIAN, W. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 4, p. 763–770, 2008.

SIEMANN U. Solvent cast technology – a versatile tool for thin film production. *Scattering Methods and the Properties of Polymer Materials*. **Berlin Heidelberg: Springer**, p.1-14. 2005.

SIKORA, J.; MAJEWSKI, Ł.; PUSZKA, A. Modern Biodegradable Plastics - Processing and Properties: Part I. **Materials**, v. 13, n. 8, p. 1-20, 2020.

SILVA, A. R.; CARREIRA, P.; SANTOS, C.; REIS, M.; MATEUS, A. I. Film: Using Electrospinning to Create Bioactive Films. **Applied Mechanics and Materials**, v. 890, p. 260-267, 2019.

SILVA, F.; DOURADO, F.; GAMA, M.; POÇAS, F. Compostos Bio-Baseados em Nanocelulose para Embalagem de Alimentos. **Nanomateriais**, v. 10, p. 1-29, 2020.

SILVA, V. D. M; MACEDO, M. C. C.; RODRIGUES, C. G.; SANTOS, A. N. DOS.; LOYOLA, A. C. DE F.; FANTE, C. A. Filmes comestíveis biodegradáveis de casca de

banana madura e amido enriquecidos com extrato de folhas de *Eriobotrya japonica*. **Food Bioscience**, v. 38, 2020.

SIMÕES, B. M. *et al.* Citric acid as crosslinking agent in starch/xanthan gum hydrogels produced by extrusion and thermopressing. **LWT**, 2019.

SIMÕES, B. M. *et al.* Production of starch-polyester bio-support for lipases immobilization: synergistic action of itaconic acid and nanoclay. **Preparative Biochemistry & Biotechnology**, v. 51, p. 580–588, 2020.

SIQUEIRA, DO V. L. *et al.* Starch-based biodegradable plastics: methods of production, challenges and future perspectives. **Current Opinion in Food Science**, v. 38, p. 122-130, 2020.

SOBRAL, O. J. A. Propriedades funcionais de biofilmes de gelatina em função da espessura. **Ciência e Engenharia Uberlândia**, v. 8, n. 1, p. 60-67, 1999.

SOUZA, A. F.; BEHRENSCHSEN, L.; SOUZA, S. J.; YAMASHITA, F.; LEIMANN, F. V.; SHIRAI, M. A. Production and characterization of starch composite films with silver loaded zeolite. **International Food Research Journal**, v. 25, n. 3, p. 1309-1314, 2018.

STOLL, L. *et al.* Microencapsulation of Anthocyanins with Different Wall Materials and Its Application in Active Biodegradable Films. **Food and Bioprocess Technology**, v. 9, p. 172–181, 2015.

SUN, Q.; XIONG, C. S. L. Functional and pasting properties of pea starch and peanut protein isolate blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 1134-1139, 2014.

SUN, X.-Z.; MINOWA, T.; YAMAGUCHI, K.; GENCHI, Y. Avaliação do consumo de energia e das emissões de gases de efeito estufa na produção de poli (ácido fenilático) com sorgo doce. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 208-215, 2015.

TABARI, M. Investigation of Carboxymethyl Cellulose (CMC) on Mechanical Properties of Cold Water Fish Gelatin Biodegradable Edible Films. **Foods**, v. 6, n. 41, p. 1-7, 2017.

TELEKY, B.-E.; VODNAR, D. C. Biomass-Derived Production of Itaconic Acid as a Building Block in Specialty Polymers. **Polymers**, v. 11, n. 6, p. 1-27, 2019.

THIRMIZIR, A. M. Z.; ISHAK, M. Z. A.; SALIM, S. M. Compatibilization and Crosslinking in Biodegradable Thermoplastic Polyester Blends. **TJ Gutiérrez (Ed.)**. 2020.

TONGDEESOONTORN, W. *et al.* Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films. **Chemistry Central Journal**, v. 5, p. 1-8, 2011.

TORRE, G. B.; DOGNANI, G.; CABRERA, F. C. C.; ALZATE, J. C.; SOUZA, J. A. de.; REIS, E. P. dos. R.; TEIXEIRA, S. R.; JOB, A. E. Misturas sosteníveis de

PEBD/BN e cinzas de bagaço da cana de açúcar com PE-g-AM relações termomecânicas. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, n. 3, 2019.

TRINETTA, V. *Edible Packaging. Reference Module in Food Science*. 2016.

TURBIANI, F. R. B. **Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Biodegradáveis de Sericina E PVA Reticulados com Dimetiloluréia**. Tese de doutorado. 2011. 147 p. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, 2011.

VENKATESA P. S.; HEMALATHA, P., TIZAZU, B. Z.; GOSU, A. Development of Teff-Starch based Edible Film: Mechanical and Optical Properties. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, p. 1-6, 1091, 2021.

VERBEEK, C.J.R.; GAVIN. C. Grafting Functional Groups onto Biodegradable Thermoplastic Polyesters. **TJ Gutiérrez (Ed.)**. 2020.

VICENTINI, N.M. Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita. 2013. 198 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2003.

WAN, Z.; WANG, L.; YANG, X.; GUO, J.; YIN, S. Enhanced water resistance properties of bacterial cellulose multilayer films by incorporating interlayers of electrospun zein fibers. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 269-276, 2016.

WANG, B.; SUI, J.; YU, B.; YUAN, C.; GUO, L.; ABD EL-ATY A. M.; CUI, B. Physicochemical properties and antibacterial activity of corn starch-based films incorporated with *Zanthoxylum bungeanum* essential oil. **Carbohydrate Polymers**, v. 254, n. 117314, p. 1-36, 2021.

WANG, F. *et al.* Correction: Transgenic PDGF-BB/sericin hydrogel supports for cell proliferation and osteogenic differentiation. **Biomaterials Science**, v. 9, p. 4212-4213, 2021.

WANG, F.; GUO, C.; YANG, Q.; LI, C.; ZHAO, P.; XIA, Q.; KAPLAN, DL. Protein composites from silkworm cocoons as versatile biomaterials, **Acta Biomaterialia**, v. 121, p. 180-192, 2021.

WANG, W.; ZHOU, H.; YANG, H.; ZHAO, S.; LIU, Y.; LIU, R. Effects of salts on the gelatinization and retrogradation properties of maize starch and waxy maize starch. **Food Chemistry**, v. 214, p. 319-327, 2017.

WILPISZEWSKA, K.; ANTOSIK, A. K.; ZDANOWICZ, M. The Effect of Citric Acid on Physicochemical Properties of Hydrophilic Carboxymethyl Starch-Based Films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, p. 1379–1387, 2019.

YURONG, G.; DAPENG, L. Preparação e caracterização de filmes compostos de amido de milho/PVA/glicerol incorporados com  $\epsilon$ -polilisina como um novo material de embalagem antimicrobiano. **e-Polymers**, v. 20, p. 154-161, 2020.

ZOU, Y. *et al.* Mechanical and antimicrobial properties of high amylose corn starch/konjac glucomannan composite FILM enhanced by cinnamaldehyde/ $\beta$ -cyclodextrin complex. **Industrial Crops and Products**, v. 170, p. 113781, 2021.

ZUBELDÍA, F.; ANSORENA, M. R.; MARCOVICH, N. E. Wheat gluten films obtained by compression molding. **Polymer Testing**, v. 43, p. 68-77, 2015.