



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Testes preliminares para obtenção de um protocolo de fabricação de filmes de amido com adição de cera de carnaúba

Autor: Gabriela de Andrade Monteiro

Orientadora: Prof^a. Dra. Isabel Cristina Tessaro

Coorientadora: Dra. Cláudia Leites Luchese

Porto Alegre, novembro de 2021

Autor: Gabriela de Andrade Monteiro

Testes preliminares para obtenção de um protocolo de
fabricação de filmes de amido com adição de cera de
carnaúba

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química*

Orientadora: Prof^a. Dra. Isabel Cristina Tessaro
Co-orientadora: Dra. Cláudia Leites Luchese

Banca Examinadora:

Prof. Dr., Nilson Romeu Marcilio, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof^a. Dra., Patrícia Benelli, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre

2021

- ii Testes preliminares para obtenção de um protocolo de fabricação de filmes de amido com adição de cera de carnaúba

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à minha família pelo incentivo, apoio, suporte e carinho durante toda a graduação.

À minha orientadora Prof^a. Dra. Isabel Cristina Tessaro e à minha co-orientadora Cláudia Luchese pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação, pela amizade e por todo o auxílio e disposição.

A todos do LATEM e LASEM pela convivência e ajuda.

Aos colegas de graduação e amigos que estiveram ao meu lado.

Aos professores por todos os ensinamentos e experiências passadas e ao departamento de Engenharia Química da UFRGS.

Muito obrigada!

RESUMO

A utilização de materiais plásticos para a produção de bens de consumo vem aumentando a cada ano, especialmente para a produção de embalagens. Visando minimizar a dependência de recursos fósseis não renováveis para a produção de plásticos e a quantidade de resíduos gerada após o uso destes produtos, as pesquisas acerca de embalagens biodegradáveis produzidas com matérias-primas renováveis vêm ganhando atenção. Várias substâncias presentes em fontes renováveis apresentam a capacidade de formar filmes através de ligações poliméricas, entre essas se destaca o amido. O amido é um polissacarídeo encontrado em diversas fontes alimentícias, como em leguminosas, raízes e cereais, e será a base para o desenvolvimento dos filmes neste trabalho. Porém, os filmes de amido apresentam resultados indesejados de propriedades de barreira para a água, indicando sua afinidade com a água, o que compromete o seu desempenho na utilização mais ampla como embalagens. Portanto, neste trabalho será avaliada a incorporação da cera de carnaúba como componente hidrofóbico para diminuir a afinidade com a água dos filmes à base de amido. Além disso, será avaliada a metodologia empregada para a formação de um filme homogêneo, sem que haja a separação das fases aquosa e oleosa. Para obtenção dos filmes foi elaborada uma solução gelatinizada de amido com o plastificante, o glicerol. A cera de carnaúba foi adicionada à solução de amido gelatinizada através de uma emulsão da cera de carnaúba com um componente surfactante, o Tween 80, e com etanol visando alcançar resultados satisfatórios de continuidade e homogeneidade dos filmes. Diferentes teores da emulsão foram adicionados às amostras de solução gelatinizada de amido separadamente para avaliação do aspecto visual de cada uma. A elaboração dos filmes foi realizada pela técnica de *casting* das soluções em placas Petri em duas gramaturas diferentes. Os filmes que continham menores teores da emulsão de cera de carnaúba e menores gramaturas apresentaram aspectos visuais satisfatórios em termos de continuidade e homogeneidade da fase aquosa com a fase oleosa. O teste de bancada realizado pingando-se uma gota de água sobre o filme para avaliar o ângulo de contato entre a gota e o filme, indicando a sua hidrofobicidade, e para verificar se a gota seria absorvida instantaneamente pelo filme como ocorre em filmes que contêm somente amido em sua formulação, também apresentou resultados satisfatórios. Portanto, a adição de cera de carnaúba aos filmes de amido demonstrou resultados satisfatórios e a continuidade deste estudo através desta formulação apresenta potencial. A metodologia também se mostrou uma alternativa promissora, visto a facilidade da incorporação da cera à solução de amido e também o aspecto homogêneo dos filmes, não apresentando separação das fases aquosa e oleosa visualmente.

Palavras-chave: *filmes biodegradáveis, amido, cera de carnaúba, casting*

ABSTRACT

The use of plastic materials for the production of goods has been increasing every year, especially for packaging production. Aiming to minimize the dependence on non-renewable fossil resources for the production of plastics and the amount of waste generated after the use of these products, research on biodegradable packaging produced with renewable raw materials has been gaining attention. Some substances present in renewable sources have film-forming capacity through polymeric bonds. Starch is a polysaccharide widely found in food sources, such as legumes, roots and cereals, which has this property and will be the main component for the development of the films in this work. However, starch films have undesired results of water barrier properties, indicating their affinity with water, which compromises their performance for use in packaging. Therefore, in this work, the incorporation of carnauba wax as a hydrophobic component to decrease the water affinity of starch films will be evaluated. In addition, the methodology used to form a homogeneous film will be evaluated to avoid aqueous and oil phases separation. The films were obtained through a gelatinized starch solution with a plasticizer, the glycerol. Carnauba wax was added to the gelatinized starch solution through an emulsion of carnauba wax with a surfactant component, Tween 80, and with ethanol to achieve satisfactory results in terms of film continuity and homogeneity. Different contents of the emulsion were added to the samples of gelatinized starch solution separately to evaluate the visual aspect of each one. The solutions were cast in Petri dishes in two different weights. Then, the Petri dishes were placed in an oven. The films containing lower levels of carnauba wax emulsion and lower weights presented satisfactory visual aspects in terms of continuity and homogeneity of the aqueous phase with the oil phase. The bench test performed by dropping a drop of water onto the film to assess the contact angle between the drop and the film, indicating its hydrophobicity, and to check whether the drop would be instantly absorbed by the film as it occurs in films containing only starch in its formulation also showed satisfactory results. Therefore, the addition of carnauba wax to starch films showed satisfactory results and the segment of this study through this formulation is indicated. The methodology also proved to be a promising alternative, given the ease of incorporating wax into the starch solution and also the homogeneous aspect of the films, with no visual separation of the aqueous and oil phases.

Keywords: *biodegradable, starch, carnauba wax, casting.*

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis..... 6
- Figura 2: Representação esquemática da estrutura química das moléculas de (a) amilose e (b) amilopectina..... 7
- Figura 3: Aspecto visual das amostras após permanecer na estufa a 35 °C com convecção de ar forçada por 24 h: (a) filme obtido a partir da solução 1 com gramatura de espalhamento equivalente a 0,35 g cm⁻² (A) filme obtido a partir da solução 1 com gramatura de espalhamento igual a 0,53 g cm⁻² (b) filme obtido a partir da solução 2 com gramatura de 0,35 g cm⁻² (B) filme da solução 2 com gramatura de 0,53 g cm⁻². 24
- Figura 4: Aspecto visual das amostras após permanecerem na estufa a 35 °C com convecção de ar forçada por 24 h: (c) filme obtido a partir da solução 3 com gramatura de 0,35 g cm⁻² e (C) filme obtido a partir da solução 3 com *casting* na gramatura de 0,53 g cm⁻² (d) filme obtido a partir da solução 4 com gramatura de 0,35 g cm⁻² (D) filme obtido a partir da solução 4 com gramatura de 0,53 g cm⁻². 25
- Figura 5: Teste qualitativo para avaliar a interação da amostra de filme obtida a partir da solução 2 (contendo compostos hidrofóbicos) quando em contato direto com 2 gotas de água, sendo possível observar (a) gota de água logo após ser pingada com pipeta Pasteur no filme e (b) gota de água pingada depois permanecer aproximadamente 10 min em contato com o filme. 27
- Figura 6: Medição dos ângulos de contato entre as gotas de água e os filmes contendo cera de carnaúba com auxílio do software Image J, sendo (a) e (b) ângulos de contato entre a gota de água recém-pingada e a superfície do filme, (c) e (d) ângulos de contato entre a gota de água pingada e a superfície do filme após aproximadamente 10 min. 28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físico-químicas de filmes e/ou revestimentos à base de diferentes biopolímeros com incorporação de diferentes compostos lipídicos.....	13
Tabela 2: Continuação das propriedades físico-químicas de filmes e/ou revestimentos à base de diferentes biopolímeros com incorporação de diferentes compostos lipídicos.	13
Tabela 3: Propriedades físico-químicas de filmes à base de diferentes biopolímeros com incorporação de cera de carnaúba ou cera de abelha.	16
Tabela 4: Formulações utilizadas para o preparo de filmes à base de amido com teor de glicerol fixo (0,6 g por 100 mL; 30% em relação ao teor de amido) e diferentes teores da emulsão (cera de carnaúba, Tween 80 e etanol).....	21

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PVA – Permeabilidade ao Vapor de Água

PHA – polihidroxicanoato

SUMÁRIO

1	Introdução	1
1.1	Objetivo geral	2
1.2	Objetivos específicos	2
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Problemas ambientais gerados pelo descarte incorreto de materiais não biodegradáveis	3
2.2	Utilização de biopolímeros provenientes de fontes renováveis	5
2.3	Obtenção dos filmes biodegradáveis a partir de fontes amiláceas	7
2.3.1	Amido	7
2.3.2	Plastificante	8
2.3.3	Formação de filmes pelo método de casting	8
2.4	Limitações do uso do amido e incorporação de compostos hidrofóbicos	8
2.5	Cera de carnaúba	10
2.6	Filmes e coberturas com adição de compostos lipídicos	10
2.6.1	Filmes e coberturas com adição de cera	14
2.7	Considerações finais	16
3	Materiais e Métodos	19
3.1	Matérias-Primas	19
3.2	Testes para Determinação do Protocolo de Preparo dos Filmes	19
3.3	Caracterização das Amostras	21
4	Resultados e Discussão	23
5	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	29
	REFERÊNCIAS	30

1 Introdução

Os plásticos são um dos tipos de materiais mais consumidos na vida diária da sociedade. Algumas propriedades desses materiais como o baixo custo, elevada resistência à degradação solar, química e microbiana, impermeabilidade à água e baixo peso são as principais razões da sua popularidade, visto que oferecem diversos benefícios e facilidades à rotina dos consumidores. Porém, os impactos ambientais causados pela produção e disposição incorreta desses componentes oriundos de fontes fósseis causam sérias preocupações relacionadas com o futuro do nosso planeta.

Estima-se que são gerados aproximadamente 34 milhões de resíduos plásticos por ano em todo o mundo, sendo que cerca de 90% desse total acaba sendo disposto em aterros e nos oceanos (EMADIAN, ONAY, DEMIREL, 2017; PATHAK, SNEHA, MATHEW, 2014). Por esse motivo, alternativas sustentáveis que buscam substituir, mesmo que parcialmente, o uso de fontes fósseis pela utilização de recursos naturais para produzir materiais plásticos biodegradáveis têm sido alvo de pesquisas (DE OLIVEIRA, 2017). Esses bioplásticos estão sendo desenvolvidos principalmente para aplicação como embalagens para alimentos e filmes comestíveis para revestimento de frutos minimamente processados, tendo em vista o crescimento exponencial da utilização de embalagens descartáveis para esses fins (ASSIS et al., 2017; CARPINÉ, 2015). A dificuldade de reciclagem do material plástico ao ser transformado em resíduo e a necessidade de prolongar a vida útil de alimentos perecíveis como frutas, leguminosas e hortaliças, impulsiona ainda mais a realização de pesquisas nessa área (PATHAK, SNEHA, MATHEW, 2014).

Os estudos iniciais acerca das embalagens biodegradáveis são feitos a partir da formação de um filme polimérico, onde a estrutura e as propriedades mecânicas, físico-químicas e de barreira são avaliadas. Com a avaliação das propriedades e da estrutura dos filmes é possível prever a efetividade da formulação estudada para a utilização em embalagens. As vantagens da utilização de polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis são a não utilização de recursos oriundos do petróleo, a diminuição da emissão de gás carbônico na atmosfera e a biodegradabilidade do material que consiste no fechamento do ciclo de vida quando os materiais se tornam resíduos e são dispostos no meio-ambiente (PATHAK, SNEHA, MATHEW, 2014). Dentre os recursos renováveis existentes, o amido surge como uma boa alternativa, pois tem a capacidade de formar ligações poliméricas, está disponível em elevadas quantidades no mundo, visto que é proveniente de diferentes fontes vegetais, além de possuir baixo custo (HENRIQUE, CEREDA, SARMENTO, 2008; DE OLIVEIRA, 2017). Contudo, para que um filme de amido atenda às especificações necessárias para desempenhar as funções de embalagens plásticas, de filmes plásticos ou de coberturas comestíveis é necessário que haja a incorporação de outros componentes na sua formulação, como agentes plastificantes que conferem melhores propriedades mecânicas aos filmes. Uma característica que afeta significativamente a qualidade dos filmes produzidos a partir do amido é a sua afinidade com a água. O contato do filme de amido com a água compromete sua estrutura devido à elevada hidrofiliabilidade e pode dificultar a manutenção da qualidade do produto durante o armazenamento (DE OLIVEIRA, 2017; SYAHIDA et al., 2020). Para remediar esse problema, muitos estudos são feitos adicionando-se na formulação dos filmes componentes hidrofóbicos, sendo mais comumente utilizados os compostos lipídicos (SYAHIDA et al., 2020).

2 Testes preliminares para obtenção de um protocolo de fabricação de filmes de amido com adição de cera de carnaúba

A cera de carnaúba pode ser estudada como componente lipídico adicionado à solução polimérica com o objetivo de diminuir a hidrofiliabilidade dos filmes. A cera de carnaúba é composta de ácidos graxos de cadeia longa, assim como todas as ceras, o que lhe confere propriedades hidrofóbicas (SYAHIDA et al., 2020). Além disso, pode ser encontrada facilmente no Brasil, pois sua extração é feita das palmeiras de *Copernicia cerifera*, árvore nativa brasileira (WELLER, GENNADIOS, SARAIVA, 1998). Sua incorporação no filme é feita com a adição de um agente surfactante que possibilita maiores interações entre as fases aquosa e oleosa do filme.

Portanto, neste trabalho será incorporada a cera de carnaúba nos filmes biodegradáveis à base de amido para minimizar a afinidade pela água. Para a obtenção de um filme homogêneo, contínuo e com aspecto visual satisfatório, serão testadas metodologias para a elaboração dos filmes de acordo com os estudos e pesquisas realizados na literatura. Para uma análise mais adequada e representativa dos filmes desenvolvidos, as suas propriedades físico-químicas e mecânicas devem ser averiguadas, porém, devido à pandemia ocasionada pelo Coronavírus, os testes não puderam ser realizados como desejado inicialmente.

1.1 Objetivo geral

O presente trabalho objetivou buscar alternativas para reduzir a hidrofobicidade de filmes biodegradáveis de amido avaliando técnicas de homogeneização eficazes para incorporação da cera de carnaúba evitando a separação das fases oleosa e aquosa.

1.2 Objetivos específicos

- Realizar uma busca na literatura para determinação do atual estado da arte em relação ao desenvolvimento de filmes à base de polímeros biodegradáveis produzidos a partir de fontes renováveis com a incorporação de compostos lipídicos, avaliando as propriedades que indicam a afinidade com a água dos filmes estudados.
- Aplicar diferentes metodologias de mistura para o desenvolvimento de filmes com amido de mandioca e cera de carnaúba a fim de determinar um protocolo de preparo dos filmes.
- Caracterizar por microscopia ótica e medidas de ângulo de contato um dos filmes obtidos.

2 Revisão Bibliográfica e Fundamentação Teórica

Neste capítulo serão abordados os principais tópicos que contextualizam o presente trabalho, destacando os impactos ambientais da utilização de recursos não biodegradáveis, o uso do amido como alternativa para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis, a adição de compostos lipídicos na matriz polimérica visando à redução da hidrofobicidade de filmes de amido, a seleção da cera de carnaúba para elaboração das amostras, assim como, alguns estudos relevantes publicados na literatura relacionados com a incorporação de lipídeos em filmes, coberturas ou revestimentos à base de materiais biodegradáveis.

2.1 Problemas ambientais gerados pelo descarte incorreto de materiais não biodegradáveis

O consumo de materiais não biodegradáveis, dentre eles, em grande maioria os plásticos, tem recebido ampla atenção em todo o mundo. Em 1964 foram produzidas cerca de 15 milhões de toneladas de materiais plásticos no mundo. Em 2014, esse número aumentou significativamente, aproximadamente 311 milhões de toneladas foram produzidas, sendo 26% desse total destinado para a produção de embalagens (WORLD ECONOMIC FORUM, 2016). O uso excessivo de material plástico gera preocupações devido aos impactos negativos que a sua disposição incorreta causa ao meio ambiente. A utilização de recursos não renováveis, principalmente oriundos de fontes fósseis, como o petróleo, para a fabricação de polímeros com elevada durabilidade pode gerar materiais que irão permanecer centenas de anos no meio ambiente devido a sua não biodegradabilidade (PATHAK, SNEHA, MATHEW, 2014).

No entanto, é importante comentar que não é fácil, nem sequer simples, encontrar alternativas viáveis para a destinação correta dessa substancial quantidade de resíduos. Durante o processo de incineração de materiais plásticos podem ser originados compostos residuais tóxicos, tanto gasosos quanto sólidos (cinzas). Os aterros controlados construídos de forma adequada são limitados e algumas técnicas de reutilização desses materiais envolvem elevados custos em virtude do alto consumo energético. Em alguns casos também há dificuldade de separação dos materiais poliméricos, inviabilizando o processo de reciclagem (PATHAK, SNEHA, MATHEW, 2014). Atualmente, o Brasil produz cerca de 11 milhões de toneladas de lixo plástico por ano e, somente 1,2% destes resíduos é enviado para usinas de reciclagem. Esse percentual é expressivamente inferior à média mundial de materiais plásticos reciclados, correspondente a 9%. Em países desenvolvidos como Alemanha, Estados Unidos e Reino Unido, esse índice alcança valores de 30% (WWF, 2019).

Assim, grande parte desses resíduos plásticos não biodegradáveis é enviada para aterros sanitários, sendo incinerada ou, então, em um cenário ainda pior, permanece disposta no meio ambiente por períodos bastante longos. No Brasil, das 11 milhões de toneladas de lixo plástico geradas por ano, aproximadamente 7,7 milhões de toneladas são enviadas para aterros sanitários e mais de 1 milhão de toneladas não são recolhidas/recuperadas (WWF, 2019). Diferentemente do Brasil, em países como Japão, Alemanha e China, a incineração é uma prática comumente adotada. Porém, esta tecnologia deve ser utilizada de forma adequada e controlada, visto que a queima de materiais plásticos libera gases tóxicos na atmosfera prejudiciais à saúde humana, à fauna e à flora, promovendo alterações climáticas, e, contribuindo para a deterioração da camada de ozônio, devido à geração de gases do efeito estufa. Desta forma, é necessário um rígido controle operacional, assim como a

4 Testes preliminares para obtenção de um protocolo de fabricação de filmes de amido com adição de cera de carnaúba

utilização de filtros especiais para evitar a liberação de material tóxico (NAÇÕES UNIDAS, 2019).

Quando dispostos incorretamente no meio ambiente, estes materiais poliméricos também oferecem sérios riscos. Além de interferirem esteticamente nas paisagens naturais, prejudicam o ecossistema. Todo ano, o destino de aproximadamente 8 milhões de toneladas de resíduos plásticos é os corpos hídricos e estima-se que, até 2016, já havia mais de 150 milhões de toneladas nos oceanos (WORLD ECONOMIC FORUM, 2016). Esses números são consideravelmente preocupantes devido a não biodegradabilidade dos plásticos que podem permanecer centenas de anos no meio ambiente. Estima-se que 60% dos resíduos de plástico dispostos no ambiente é menos denso que a água e, portanto, permanece flutuando. Parte desses resíduos é transportada por correntes marítimas, pela ação de ventos e da rotação terrestre, promovendo a formação de “giros oceânicos”, responsáveis por concentrar em um local os dejetos flutuantes, originando as chamadas ilhas de plásticos. A Grande Mancha de Lixo no Oceano Pacífico, localizada entre a Califórnia e o Havaí, é um exemplo do aparecimento dessas ilhas, acumulando aproximadamente 76 mil toneladas de materiais plásticos em uma área de 1,6 milhões de m² (LEBRETON et al., 2018).

Os detritos de lixo plástico são causa da morte de várias espécies marinhas. Os animais acabam sendo enredados e/ou aprisionados e, acabam não conseguindo desempenhar suas funções vitais. Outra questão que deve ser considerada é que esses animais ficam suscetíveis à ingestão acidental desses materiais plásticos, inserindo-os na cadeia alimentar e, assim, atingindo diversos seres vivos, pois o plástico sintético não se desintegra em substâncias orgânicas, naturalmente (re)absorvidas pelo meio ambiente. Esse tipo de material é fragmentado em pedaços cada vez menores, os microplásticos, incluindo todas as partículas menores do que 5 mm, que são originados de pela degradação fotoquímica e pela abrasão devido aos fenômenos climáticos. Essas minúsculas partículas podem se tornar tão pequenas quanto algas e plâncton, base da alimentação de diversas espécies marinhas (SOBRAL, FRIAS, MARTINS, 2011). A presença indiscriminada de plásticos na natureza é motivo de preocupação, pois além de seus componentes poliméricos principais, os plásticos são compostos por aditivos químicos que lhes conferem melhores propriedades mecânicas, como o plastificante di-(2-etil-hexila), ftalatos e adipatos utilizados em filmes flexíveis de poli(cloreto de vinila) usados para o armazenamento de alimentos gordurosos. Sendo potencialmente cancerígenos, esses aditivos podem migrar para o alimento, provocando sérios problemas à saúde, caso sejam ingeridos. Da mesma forma, a presença dos microplásticos nos oceanos também representa um potencial vetor de transferência de compostos orgânicos com elevada toxicidade (BARROS, 2010).

Conforme mencionado, sabe-se que existem alguns fatores que dificultam a cadeia produtiva de reciclagem de resíduos plásticos. As diferentes resinas plásticas, quando misturadas (intencionalmente ou não) no processo de reciclagem, dão origem a produtos de baixa qualidade, com especificações técnicas inadequadas, devido à incompatibilidade química entre elas. Ou seja, para evitar esse problema, é necessária a realização de um processo de triagem não trivial e consideravelmente minucioso. Por exemplo, embalagens plásticas do tipo filme podem ser produzidas com diferentes polímeros, tais como: polietileno, polipropileno, poli(cloreto de vinila) ou com uma mistura destes e outros polímeros. Ao passarem pelo processo de reaproveitamento industrial esses materiais

podem apresentar problemas de compatibilidade, originando trincas, defeitos e perda de resistência mecânica (MESQUITA, 2018).

Entre outras dificuldades encontradas no mercado de reciclagem dos plásticos, é possível destacar a inviabilidade econômica como um fator impactante, pois os investimentos iniciais são significativamente superiores frente aos custos das resinas virgens, assim como a falta de incentivo fiscal, possível contaminação dos resíduos, incertezas sobre a quantidade de lixo plástico que será enviada às empresas recicladoras, visto que no Brasil, por exemplo, esse fornecimento depende, em grande parte, do trabalho informal de catadores de lixo (SANTOS; AGNELLI; MANRICH, 2004).

Apesar dos impactos ambientais causados pela disposição do plástico no meio ambiente, esses polímeros trouxeram grandes facilidades e progresso para a humanidade. Com baixo custo, elevada durabilidade e alta resistência, o plástico vem sendo escolhido como matéria-prima para fabricação de diversas utilidades que têm funcionalidades cruciais na vida humana, como nos setores de embalagens, equipamentos espaciais, instrumentos médicos, vestuário, meios de transporte, entre outros. Portanto, soluções que resolvam, mesmo que parcialmente, os problemas causados pelo excesso de resíduos plásticos não biodegradáveis gerados diariamente, principalmente pela ampla utilização de produtos descartáveis, estão sendo constantemente avaliadas. Atualmente, uma das alternativas mais promissoras envolve a produção de plásticos biodegradáveis a partir de recursos renováveis (PATHAK, SNEHA, MATHEW, 2014).

2.2 Utilização de biopolímeros provenientes de fontes renováveis

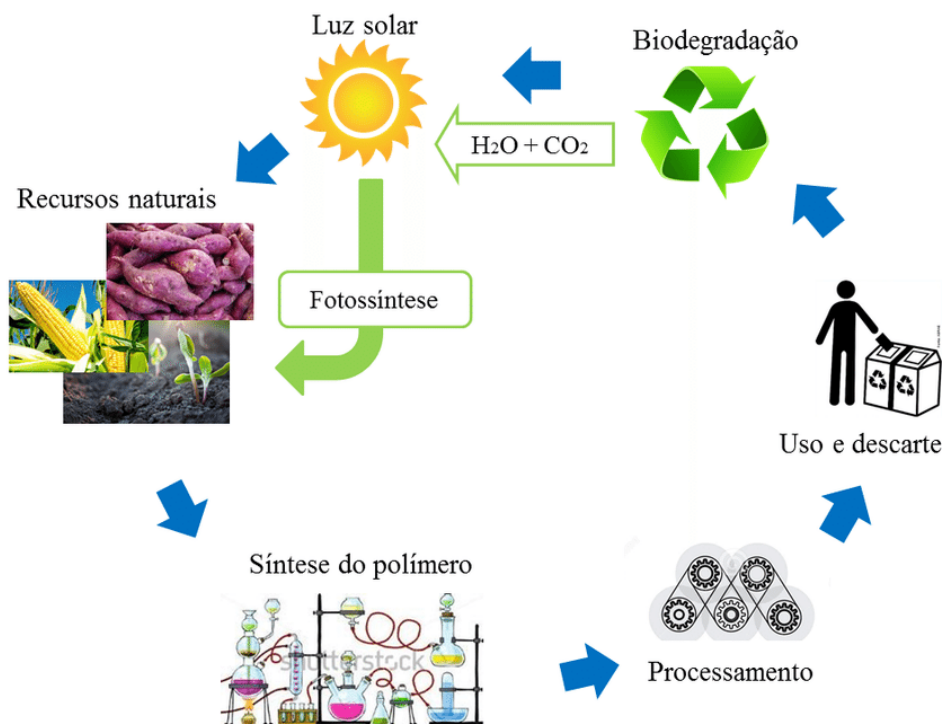
Para solucionar os problemas citados, pesquisas para o desenvolvimento de materiais biodegradáveis a partir de recursos renováveis que desempenhem funções semelhantes às dos plásticos, e que não causem impactos negativos ao meio ambiente, estão em ascensão. Os polímeros biodegradáveis são materiais cuja degradação resulta da ação direta de microrganismos, tais como bactérias, fungos e algas, de ocorrência natural no meio ambiente (ASTM D883-12, 2012).

Os principais motivos envolvidos no investimento e na escolha por plásticos biodegradáveis são a utilização de recursos renováveis que não agredem o meio ambiente, contribuem para reduzir a quantidade de gás carbônico na atmosfera, minimizando a poluição causada pela disposição inadequada de materiais plásticos. A utilização de polímeros biodegradáveis e provenientes de fontes renováveis possibilita o fechamento do ciclo de vida. O ciclo de vida ideal dos materiais biodegradáveis de origem renovável está apresentado na Figura 1. O ciclo começa com a plantação/cultivo dos recursos que são usados como matérias-primas para a produção dos plásticos que irão substituir as fontes derivadas do petróleo e que necessitam, principalmente, de luz solar, H₂O e CO₂ como fonte de energia para realização do processo de fotossíntese. Assim, com a obtenção da matéria-prima, os polímeros podem ser sintetizados por diferentes tipos de processamento. Após a síntese, os grãos e *pellets* de polímeros são processados e conformados no tamanho e no formato dos produtos desejados, por exemplo, como embalagens, copos, pratos e outros utensílios. Após o desempenho da função, os materiais perdem a utilidade proposta inicialmente. No entanto, esses produtos plásticos podem ser diretamente descartados em lixos orgânicos, onde os resíduos são destinados à compostagem. No processo de

6 Testes preliminares para obtenção de um protocolo de fabricação de filmes de amido com adição de cera de carnaúba

compostagem, a matéria orgânica é degradada e, portanto, pode ser usada como adubo para o cultivo de novas fontes de matéria-prima para produção de novos plásticos biodegradáveis, finalizando o ciclo e iniciando-o novamente (PATHAK, SNEHA, MATHEW, 2014).

Figura 1: Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis.



Fonte: Adaptado de BRITO et al. (2011).

Na busca pelo desenvolvimento de polímeros com propriedades similares às dos plásticos convencionais, diversas fontes renováveis vêm sendo amplamente estudadas, como cana-de-açúcar, soja, arroz, milho, celulose, óleos vegetais, resíduos agrícolas e industriais como soro de leite, lignina, cúrcuma, babaçu, urucum e, até mesmo, fontes bacterianas, entre outros (PATHAK, SNEHA, MATHEW, 2014). Existem estudos para o desenvolvimento e aplicação de quitosana, um polissacarídeo de origem animal cuja matéria-prima, a quitina, é retirada das cascas de camarões e/ou caranguejos (SONG et al., 2018). O gene da bactéria *Ralstonia eutropha* codifica uma enzima que permite que a bactéria produza o polihidroxialcanoato (PHA), um polímero biodegradável do qual podem ser produzidos produtos como sacolas plásticas, embalagens para cosméticos e utensílios domésticos (pratos e talheres), implantes médicos, entre outros. Novas tecnologias estão sendo desenvolvidas para produzir PHA, até mesmo, utilizando o carbono presente na atmosfera em forma de metano e gás carbônico, contribuindo para diminuir o efeito estufa e a degradação da camada de ozônio (ECYCLE, 2018; SONG et al., 2018). Outra aplicação em que os polímeros biodegradáveis desempenham papel importante são os biomateriais como implantes temporários utilizados em terapia com medicamentos. Para essa aplicação os polímeros são feitos a partir das proteínas, polissacarídeos, entre outros, destacando-se colágeno, fibrina, seda, alginato e derivados do ácido hialurônico (SONG et al., 2018).

Como já mencionado, esse trabalho tem como foco o desenvolvimento e a caracterização de bioplásticos à base de amido.

2.3 Obtenção dos filmes biodegradáveis a partir de fontes amiláceas

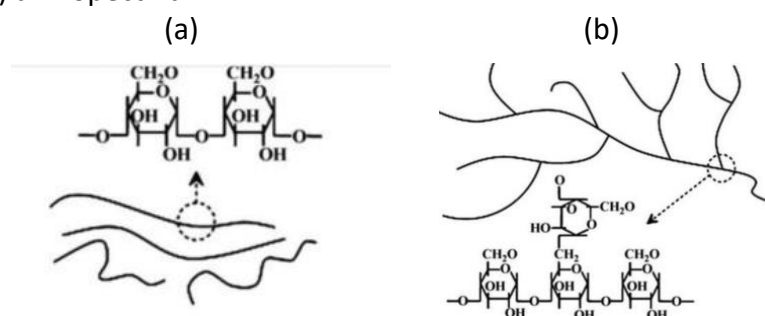
A obtenção dos filmes biodegradáveis usando amido como matéria-prima pode ser feita a partir da utilização de diferentes técnicas de processamento. Nesse trabalho, os filmes foram fabricados por *casting*, técnica também conhecida como espalhamento. Esse procedimento consiste na solubilização do biopolímero em um solvente, que pode ser água, etanol, água/etanol ou ácidos orgânicos. Nessa suspensão polimérica é acrescentado um composto com propriedades plastificantes que será o principal agente compatibilizante. Além disso, outros aditivos, como agentes reticulantes e modificadores de pH também podem ser incorporados a fim de melhorar propriedades físico-químicas e/ou mecânicas dos materiais desenvolvidos, no caso de aplicações específicas. Esses componentes são a base para a formação de uma suspensão filmogênica (CARPINÉ, 2015; HENRIQUE, CEREDA, SARMENTO, 2008) que, posteriormente, é espalhada em placas. Os componentes e técnicas utilizados para o desenvolvimento dos filmes deste trabalho serão analisados a seguir.

2.3.1 Amido

O amido é um polissacarídeo largamente utilizado para produção de materiais biodegradáveis devido ao seu baixo custo e alta disponibilidade (JIANG et al., 2019; HENRIQUE, CEREDA, SARMENTO, 2008; DE OLIVEIRA, 2017). O amido pode ser obtido a partir de diversas fontes vegetais como trigo, milho, batata, arroz e mandioca, podendo também ser modificado por tratamentos físicos, químicos e/ou enzimáticos a fim de obter melhores propriedades de compatibilização e formação da matriz polimérica (DE OLIVEIRA, 2017).

Na sua composição, o amido possui uma mistura de dois polissacarídeos: a amilose e a amilopectina. A diferença entre esses componentes está na sua microestrutura: as moléculas D-glicose da amilose possuem cadeia linear, com ligações α -(1 \rightarrow 4), e as moléculas D-glicose da amilopectina, além das ligações α -(1 \rightarrow 4), também apresentam ligações α -(1 \rightarrow 6), tornando sua cadeia ramificada (Figura 2) (JIANG et al., 2019; DE OLIVEIRA, 2017). A maioria dos amidos nativos apresenta cerca de 20-30% de amilose e 70-80% de amilopectina. Essa quantidade varia de acordo com o tipo de cultivar de extração, a botânica do material de extração, entre outros, porém, essa razão pode ser modificada com tratamentos químicos, físicos e/ou enzimáticos (DE OLIVEIRA, 2017).

Figura 2: Representação esquemática da estrutura química das moléculas de (a) amilose e (b) amilopectina.



Fonte: Adaptado de JIANG et al. (2019).

8 Testes preliminares para obtenção de um protocolo de fabricação de filmes de amido com adição de cera de carnaúba

A transformação da solução de amido em uma solução filmogênica acontece devido aos processos de gelatinização e retrogradação em que os grânulos de amido passam por mudanças estruturais (HENRIQUE, CEREDA, SARMENTO, 2008). No processo de gelatinização, uma solução de amido com excesso de água é aquecida em uma determinada faixa de temperatura (75-90 °C), dependendo da fonte do amido. Na temperatura de gelatinização, as ligações intermoleculares começam a ocorrer promovendo a perda da estrutura semicristalina dos grânulos de amido, formando um gel. Os grânulos de amido expandem-se aproximadamente 20% em relação ao volume original devido à difusão e absorção de água nas regiões amorfas durante esse processo. As mudanças estruturais dos grânulos de amido nesse processo são irreversíveis. Após a gelatinização, com a diminuição da temperatura, ocorre o processo de retrogradação em que o amido tende a sofrer uma reassociação, formando uma estrutura mais cristalina, pelo aumento de ligações intermoleculares, tornando a rede mais firme e compacta (JIANG et al., 2019; HENRIQUE, CEREDA, SARMENTO, 2008; DE OLIVEIRA, 2017).

2.3.2 *Plastificante*

Para conferir flexibilidade às amostras e melhorar as propriedades mecânicas dos filmes, é adicionado à solução de amido um agente plastificante cujas moléculas possuem hidroxilas (-OH), formando ligações de hidrogênio durante o processamento dos filmes. As ligações de hidrogênio diminuem a força das ligações intermoleculares, impedindo que ocorra a formação de uma estrutura bifásica, caracterizada por uma fase rica em amilose e outra rica em amilopectina, visto que essa separação favorece a formação de estruturas filmogênicas quebradiças e mais rígidas (CARPINÉ, 2015; DE OLIVEIRA, 2017).

O plastificante ideal para cada formulação pode ser escolhido dependendo das características do polímero e das propriedades físico-químicas e mecânicas desejadas. Os polióis, como o glicerol, o sorbitol e o glicol, são os plastificantes mais indicados para serem empregados em filmes à base de amido (CARPINÉ, 2015; DE OLIVEIRA, 2017). Neste trabalho, o glicerol, $C_3H_5(OH)_3$, foi o plastificante utilizado. O glicerol, glicerina ou propanotriol, é um composto orgânico pertencente ao grupo álcool. Na temperatura ambiente (25 °C), o glicerol é um líquido higroscópico, inodoro, viscoso, de sabor adocicado e completamente solúvel tanto em água quanto em álcool (CARPINÉ, 2015; DE OLIVEIRA, 2017).

2.3.3 *Formação de filmes pelo método de casting*

Para viabilizar a formação da matriz polimérica com a estruturação das ligações, após a gelatinização da solução de amido contendo o plastificante, a solução filmogênica é espalhada em um molde com formato e dimensões fixas e superfície lisa, em condições ambientes ou em condições controladas de temperatura e umidade relativa, processo conhecido como *casting*. Após o espalhamento, a solução é submetida ao processo de secagem para remoção do solvente (CARPINÉ, 2015).

2.4 **Limitações do uso do amido e incorporação de compostos hidrofóbicos**

Em filmes e coberturas comestíveis de alimentos, principalmente frutas e hortaliças, é desejado o desempenho de funções como inibição da perda de umidade dos alimentos, redução de trocas gasosas, diminuição da taxa de reação oxidativa, redução de distúrbios

metabólicos, proteção microbiana, extensão do tempo de vida útil e da qualidade (DE OLIVEIRA, 2017). A habilidade de retardar a perda de umidade dos alimentos é requerida, visto que afeta sua qualidade sensorial e nutricional (DE OLIVEIRA, 2017). Além disso, o excesso de umidade compromete significativamente a resistência mecânica dos filmes, limitando sua utilização, em alguns casos (SYAHIDA et al., 2020). Os filmes formados somente com amido nativo, geralmente, não são eficazes para realização destas funções devido à formação de estruturas com elevada hidrofiliabilidade, necessitando a adição de outros componentes à formulação a fim de conferir as características desejadas (DE OLIVEIRA, 2017).

Apesar de o amido possuir a capacidade de formação de filmes, esse polissacarídeo possui elevada afinidade com a água. As moléculas de água podem facilmente penetrar nos filmes de amido por ligações de hidrogênio, comprometendo as propriedades essenciais para o bom desempenho dos materiais poliméricos formados (DE OLIVEIRA, 2017). Desta forma, uma alternativa para minimizar a hidrofiliabilidade dos filmes de amido consiste na incorporação de materiais apolares que minimizem sua afinidade com a água. Sendo assim, os lipídeos surgem como uma opção sustentável, pois além de serem biodegradáveis e provenientes de fontes renováveis, existem em abundância na natureza. As ceras e os ácidos graxos são comumente utilizados para a fabricação dos filmes, porém, também podem ser incorporados constituintes lipossolúveis, como vitaminas A, D, E, K, esteróis, ácidos graxos livres, mono e diacilgliceróis (DE OLIVEIRA, 2017).

A transferência de água através do filme ocorre na parte hidrofílica pelas zonas amorfas. Com a incorporação de lipídeos, essa taxa de transferência tende a diminuir. Portanto, a redução da transferência de água pelo filme é influenciada pela razão entre os componentes hidrofílicos e hidrofóbicos presentes na matriz polimérica. Porém, esta razão deve ser controlada, pois a adição de quantidades muito elevadas de lipídeos também pode apresentar algumas desvantagens como aumento da opacidade (reduzindo a transparência dos filmes) e enfraquecimento das propriedades mecânicas. A eficácia da adição de lipídeos dependerá da natureza do composto (tamanho da cadeia de ácidos graxos, organização dos cristais, ramificações da cadeia, saturação), do seu estado físico, da interação destes lipídeos com os demais componentes da solução e do método utilizado para a sua incorporação na matriz polimérica (CARPINÉ, 2015; GARCÍA, MARTINO, ZARITZKY, 2000).

Assim, o filme será constituído por duas fases: a hidrofílica polar representada pela solução filmogênica de amido, e a hidrofóbica apolar representada pelo componente lipídico. Sabe-se que essas fases são essencialmente imiscíveis, portanto, a adição de um surfactante se faz necessária para que sejam obtidos filmes homogêneos, sem que haja separação das fases aquosa e oleosa (CARPINÉ, 2015; DE OLIVEIRA, 2017).

Os surfactantes são compostos orgânicos anfifílicos, ou seja, apresentam em sua estrutura molecular uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica, atuando para diminuir as tensões superficial e interfacial entre as fases. Normalmente, esses compostos são utilizados no processo de produção de filmes biodegradáveis para tornar a mistura mais estável e homogênea, promovendo a diminuição da absorção de água pelo filme (CARPINÉ, 2015; DE OLIVEIRA, 2017). Com a sua incorporação, podem ocorrer mudanças nas propriedades mecânicas dos filmes, como resistência a tração e flexibilidade, resultados reportados por alguns autores (DE OLIVEIRA, 2017; SONG, ZUO, CHEN, 2018). No entanto, a adição de

10 Testes preliminares para obtenção de um protocolo de fabricação de filmes de amido com adição de cera de carnaúba

alguns surfactantes pode não desempenhar a função esperada, visto que depende da estrutura de cada filme e da sua afinidade com os compostos adicionados. São utilizados principalmente como surfactantes não iônicos, o Tween 80 e o Span 80, além destes, experimentos são realizados com componentes naturais, como lecitina de soja, *Yucca schidigera* e óleo de girassol saponificado (CARPINÉ, 2015; DE OLIVEIRA, 2017; SONG, ZUO, CHEN, 2018).

2.5 Cera de carnaúba

Dentre os lipídeos já estudados, as ceras apresentam elevado potencial devido à elevada capacidade de formação de barreiras à umidade. Essa característica está associada à sua grande quantidade de cadeias longas de gordura com grupos álcool e alquenos. Devido a esse fato, tendem a apresentar baixa permeabilidade ao vapor de água e solubilidade em água e são amplamente utilizadas para a incorporação nas soluções filmogênicas (SYAHIDA et al., 2020; GALUS, KADZIŃSKA, 2015). Desta forma, neste trabalho, a cera de carnaúba foi o componente lipídico selecionado para ser incorporado nas soluções amiláceas.

A cera de carnaúba é geralmente usada em cosméticos e na indústria de alimentos, em revestimentos de papel e na fabricação de tintas. Na indústria de alimentos, é um componente secundário na produção de balas, gomas e revestimentos de frutas (LI, PARISH, 1997). A cera de carnaúba é um produto purificado das folhas da carnaubeira, a palmeira brasileira *Copernicia cerifera*, solúvel na maioria dos solventes orgânicos polares, sendo composta principalmente de ésteres alifáticos de cera (84 – 85%). Outros compostos também estão presentes na cera de carnaúba, tais como ácidos livres (3,0 - 3,5%), resinas (4 – 6%), álcoois (2 – 3%) e hidrocarbonetos (1,5 – 3,0%) (LI, PARISH, 1997). Em geral, a cera de carnaúba tem índices de saponificação variando entre 79 e 95 mg de KOH necessários para saponificar 1 g de óleo ou de gordura, sendo que a faixa de temperatura de fusão varia entre 78 e 86 °C (LI, PARISH, 1997; ZHANG, SIMPSON, DUMONT, 2018).

2.6 Filmes e coberturas com adição de compostos lipídicos

Neste tópico serão abordadas algumas pesquisas reportadas na literatura elaboradas por diversos autores sobre filmes e coberturas biodegradáveis buscando estudar e entender os efeitos da incorporação de compostos lipídicos em diferentes matrizes poliméricas, priorizando aqueles que utilizaram amido. Diversas propriedades foram avaliadas pelos autores, porém, o foco principal será direcionado às que visam avaliar a influência da adição de lipídios em relação à afinidade dos filmes com a água. Dentre as propriedades relacionadas com a determinação da afinidade do material com a água, a mais amplamente analisada é a permeabilidade ao vapor de água (PVA). Além dela, a solubilidade em água e o conteúdo de umidade do filme também são propriedades de barreira comumente averiguadas.

García, Martino e Zaritzky (2000) analisaram a incorporação de óleo de girassol em filmes e coberturas à base de amido de milho Além disso, também foi analisado o uso de dois plastificantes: o sorbitol e o glicerol. Um dos objetivos foi diminuir a PVA dos materiais desenvolvidos. Os filmes que continham 2 g L⁻¹ de óleo de girassol foram comparados com os filmes controle e com os filmes contendo os diferentes plastificantes, pois apresentaram menores resultados de PVA em comparação aos outros filmes produzidos com diferentes concentrações de óleo (1, 3, 4, 5, 6 e 8 g L⁻¹). A adição dos plastificantes, tanto do glicerol

quanto do sorbitol, contribuiu para a redução da PVA devido à redução de poros e rupturas na matriz observadas pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A incorporação do óleo de girassol nos filmes também potencializou a redução dos valores de PVA. A redução foi de aproximadamente 30% (0,63 para 0,44 g mm m⁻² h⁻¹ kPa⁻¹) quando 2 g L⁻¹ de óleo de girassol foram adicionados em filmes contendo sorbitol como plastificante. Esses resultados demonstraram que o efeito da incorporação do composto hidrofóbico em filmes e coberturas biodegradáveis foi alcançado conforme desejado (GARCÍA, MARTINO, ZARITZKY, 2000).

Song, Zuo e Chen (2018) estudaram os efeitos da adição do óleo de limão e dois surfactantes, Tween 80 e Span 80, em filmes de amido de trigo e de milho. Para esta avaliação, foram elaborados filmes com diferentes concentrações (0,5, 1 e 2%) de óleo de limão e filmes com concentração fixa (1%) de óleo de limão contendo: (a) 0,1% de Tween 80 e (b) 0,1% de Span 80. Além de determinar os valores de PVA, o teor de umidade nos filmes e a solubilidade dos filmes em água também foram analisados. Essas três propriedades apresentaram valores inferiores se comparadas com os resultados dos filmes usados como controle (sem composto lipídico e sem surfactante), ou seja, quanto maior o teor de lipídio no filme, menores os valores de PVA, umidade e solubilidade. A PVA apresentou redução aproximada de 16% para o filme com 2% de óleo de limão comparado com o filme controle (1,32 para 1,11 g mm m⁻² h⁻¹ kPa⁻¹). Nesta pesquisa, o fator que causou maiores alterações nos resultados foi o tipo de surfactante usado nas formulações. O Tween 80 é considerado mais hidrofílico, enquanto o Span 80 é mais hidrofóbico. Portanto, as propriedades de PVA, conteúdo de umidade e solubilidade em água dos filmes contendo Span 80 apresentaram menores valores. A PVA nos filmes com 1% de óleo e 0,1% de Span 80 apresentou redução aproximada de 16% em relação ao filme controle (1,32 para 1,11 g mm m⁻² h⁻¹ kPa⁻¹), já o filme com 1% de óleo de limão e 0,1% de Tween 80 apresentou valores 11% menores em relação ao filme controle (1,32 para 1,18 g mm m⁻² h⁻¹ kPa⁻¹). No entanto, a solubilidade dos filmes aumentou com a adição dos surfactantes. Esse fenômeno foi justificado pelos autores pela formação de uma estrutura mais porosa, pois a adição do surfactante na matriz reduziu as forças de interação do óleo com o amido, promovendo a ocorrência de separação das fases aquosa e oleosa (SONG, ZUO, CHEN, 2018).

Assis et al. (2017) desenvolveram filmes de amido de mandioca com incorporação de um composto lipídico com propriedades antioxidantes: o licopeno, que foi adicionado na matriz polimérica na forma de óleo e em nanocápsulas nas concentrações de 2%, 5% e 8% separadamente em cada filme. A PVA diminuiu com o aumento do teor de licopeno adicionado apesar de ter sido constatada pelas imagens de MEV a presença de descontinuidades na matriz polimérica. A PVA apresentou valores aproximadamente 22% menores nos filmes com 8% de licopeno em relação ao filme de controle (0,36 para 0,28 g mm m⁻² h⁻¹ kPa⁻¹) que não continha lipídeos na sua formulação. Isso se deve ao caráter hidrofóbico do licopeno. Já a adição do licopeno na forma encapsulada aumentou a PVA dos filmes, devido à baixa miscibilidade durante a gelatinização, originando poros e espaços vazios. O teor de umidade contido nos filmes e a solubilidade do filme em água tiveram comportamento similar aos resultados de PVA, devido à maior hidrofilicidade das nanocápsulas (ASSIS et al., 2017).

Syahida et al. (2020) elaboraram os filmes com gelatina e cera de palma como composto lipídico. Foram elaborados filmes com diferentes concentrações de cera de palma (15, 30, 45

12 Testes preliminares para obtenção de um protocolo de fabricação de filmes de amido com adição de cera de carnaúba

e 60%). A PVA foi 14% menor somente nos filmes com adição de 15% de cera em relação ao filme de controle (0,43 para 0,37 g mm m⁻² h⁻¹ kPa⁻¹). Os filmes fabricados com maiores concentrações de cera não apresentaram melhores resultados, indicando que pode existir um limite máximo a ser incorporado. Os autores reportaram que houve separação das fases aquosa e oleosa durante a etapa de secagem. Provavelmente esse efeito ocorreu em virtude do diferente grau de imiscibilidade entre a cera de palma e a gelatina, o que impede a ocorrência de interações entre esses dois componentes. Isso também pode ser justificado pelo fato de que em altas concentrações, os lipídeos que em condições ambiente permanecem em estado sólido, como é o caso das ceras, podem causar interferências na matriz dos filmes, promovendo a formação de uma estrutura mais porosa, originando espaços vazios na interface proteína/cera, facilitando a permeação ao vapor de água através dos filmes. Além disso, também foi verificado que quanto maior a concentração de cera, menor o teor de umidade dos filmes. A solubilidade apresentou comportamento similar: quanto maior a concentração de cera, menor a solubilidade em água, devido à presença de longos grupamentos álcool e alquenos das ceras. A adição de compostos hidrofóbicos permite reduzir as ligações e os espaços vazios entre as moléculas de água. Além das propriedades citadas, também foi medido o ângulo de contato. Todos os filmes apresentaram ângulos de contato maiores que 90°, indicando que eles possuem propriedades hidrofóbicas, porém a amostra que apresentou maior ângulo de contato com a superfície foi aquela fabricada com concentração de cera de 15%. Todos os filmes em que houve a incorporação de cera apresentaram maior ângulo de contato que o filme controle (SYAHIDA et al., 2020).

Nos filmes produzidos por Galus e Kadzińska (2015), óleo de amêndoas e óleo de nozes foram incorporados na matriz polimérica proteica de soro de leite e os efeitos dessa adição nas propriedades foram avaliados. Concentrações de óleo de 0,5% e 1% foram utilizadas nas formulações. A PVA diminuiu com a incorporação dos compostos hidrofóbicos. Quanto maior a quantidade de óleo adicionada, menor a permeabilidade. Os filmes que apresentaram melhores resultados continham óleo de nozes na composição. Houve uma redução da PVA de aproximadamente 49% nos filmes com 1% de óleo de nozes em relação ao filme controle (0,72 para 0,37 g mm m⁻² h⁻¹ kPa⁻¹) e de aproximadamente 36% nos filmes com 1% de óleo de amêndoas (0,72 para 0,46 g mm m⁻² h⁻¹ kPa⁻¹). Os autores também relatam que quanto menor o tamanho da partícula lipídica, menor a PVA, assim como quanto maior a homogeneização das partículas, menores serão os valores dessa propriedade. Por esses resultados, é possível inferir que não somente a quantidade e a concentração da solução hidrofóbica adicionada, mas também a sua distribuição na matriz polimérica, que é dependente do seu processo de elaboração, irá influenciar nas propriedades finais do material. A umidade do filme foi menor com a adição dos óleos, diminuindo proporcionalmente com o aumento da concentração de óleo. A diminuição mais significativa no conteúdo de umidade ocorreu com a adição do óleo de amêndoas, devido ao seu caráter hidrofóbico, promovendo a criação de interações intermoleculares entre a matriz proteica e o óleo. A solubilidade em água também apresentou resultados satisfatórios, sendo que não houve desintegração dos filmes após 24 horas em contato com a água. Porém, a adição dos óleos não contribuiu para melhorar significativamente os resultados em comparação com o filme controle. Somente o filme proteico contendo 1% de óleo de nozes apresentou resultados de solubilidade em água significativamente inferiores aos do filme controle. Os autores atribuíram essas diferenças nos resultados à composição

química do soro e dos óleos utilizados, assim como às interações entre os componentes (GALUS, KADZIŃSKA, 2015).

Na Tabela 1 e na Tabela 2 estão especificados os resultados (quando disponíveis na literatura) dos teores de umidade, solubilidade em água e PVA dos filmes ou revestimentos reportados pelos trabalhos descritos nesta Revisão Bibliográfica, a fim de avaliar o efeito da adição de diferentes compostos lipídicos em filmes biopoliméricos à base de amido, gelatina e proteína do soro do leite. Os dados de redução ou de aumento percentual das propriedades em relação ao filme de controle, aqueles que não contêm aditivos, foram calculados e estão apresentados entre parênteses abaixo dos respectivos valores de cada propriedade.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas de filmes e/ou revestimentos à base de diferentes biopolímeros com incorporação de diferentes compostos lipídicos.

Biopolímero	Aditivos	Teor de umidade (%)	Solubilidade em água (%)	Permeabilidade ao vapor de água (g mm m ⁻² h ⁻¹ kPa ⁻¹)	Referências
Amido de milho (aproximadamente 3,2% em base seca e a concentração foi 2 g/L)	-	-	-	1,32 ± 0,81	GARCÍA, MARTINO, ZARITZKY, (2000)
	glicerol (20 g/L)	-	-	0,93 ± 0,37 (↓30%)	
	glicerol (20 g/L) óleo de girassol (2 g/L)	-	-	0,69 ± 0,17 (↓48%)	
	sorbitol (20 g/L) sorbitol (20 g/L) óleo de girassol (2 g/L)	-	-	0,63 ± 0,05 (↓52%) 0,44 ± 0,04 (↓67%)	
Amido de milho e de trigo (6 % m/v)	-	23,30 ± 0,34	46,16 ± 1,05	1,32 ± 0,02	SONG, ZUO, CHEN, (2018)
	óleo essencial de limão (0,5 %)	17,50 ± 0,42 (↓25%)	43,25 ± 1,08 (↓13%)	1,24 ± 0,02 (↓6%)	
	óleo essencial de limão (1 %)	16,80 ± 0,38 (↓28%)	38,69 ± 1,09 (↓16%)	1,20 ± 0,03 (↓10 %)	
	óleo essencial de limão (1%) e Tween 80 (0,1%)	16,20 ± 0,29 (↓30%)	72,00 ± 1,10 (↑56%)	1,18 ± 0,02 (↓11%)	
	óleo essencial de limão (1%) e Span 80 (0,1%)	11,00 ± 0,33 (↓53%)	54,23 ± 1,08 (↑17%)	1,11 ± 0,03 (↓16%)	
	óleo essencial de limão (2%)	10,08 ± 0,27 (↓57%)	33,45 ± 1,01 (↓28%)	1,11 ± 0,02 (↓16 %)	

Fonte: Adaptado de GARCÍA, MARTINO, ZARITZKY (2000); SONG, ZUO, CHEN (2018).

Tabela 2: Continuação das propriedades físico-químicas de filmes e/ou revestimentos à base de diferentes biopolímeros com incorporação de diferentes compostos lipídicos.

Biopolímero	Aditivos	Teor de umidade (%)	Solubilidade em água (%)	Permeabilidade ao vapor de água (g mm m ⁻² h ⁻¹ kPa ⁻¹)	Referências
-------------	----------	---------------------	--------------------------	---	-------------

14 Testes preliminares para obtenção de um protocolo de fabricação de filmes de amido com adição de cera de carnaúba

Amido de mandioca (4% m/m)	-	11,50 ± 0,70	17,88 ± 0,016	0,36 ± 0,05	ASSIS et al., (2017)
	Licopeno (2 %)	12,45 ± 0,16 (↑8%)	17,48 ± 1,44 (↓2%)	0,33 ± 0,01 (↓8%)	
	Licopeno (5 %)	10,68 ± 0,09 (↓7%)	15,18 ± 1,41 (↓15%)	0,31 ± 0,03 (↓14%)	
	Licopeno (8 %)	11,16 ± 0,67 (↓3%)	16,57 ± 0,76 (↓7%)	0,28 ± 0,02 (↓22%)	
	Nanocápsula de licopeno (2%)	13,03 ± 0,52 (↑13%)	22,45 ± 0,90 (↑26%)	0,57 ± 0,02 (↑58%)	
	Nanocápsula de licopeno (5%)	13,46 ± 0,24 (↑17%)	20,35 ± 0,56 (↑14%)	0,55 ± 0,04 (↑53%)	
	Nanocápsula de licopeno (8%)	12,6 ± 0,35 (↑10%)	18,16 ± 0,81 (↑2%)	0,55 ± 0,03 (↑53%)	
Gelatina (6 % m/v)	-	430,41 ± 14,89	36,06 ± 0,37	0,43 ± 0,04	SYAHIDA et al., (2020)
	Cera de palma (15%)	337,00 ± 9,48 (↓22%)	25,92 ± 0,52 (↓28%)	0,37 ± 0,02 (↓14%)	
	Cera de palma (30%)	255,99 ± 11,28 (↓41%)	21,55 ± 0,29 (↓40%)	0,42 ± 0,02 (↓2%)	
	Cera de palma (45%)	228,66 ± 17,64 (↓47%)	19,47 ± 0,18 (↓46%)	0,43 ± 0,03 -	
Proteína de soro de leite (8% m/m)	Cera de palma (60%)	201,07 ± 5,44 (↓53%)	15,19 ± 0,18 (↓58%)	0,45 ± 0,02 (↑5%)	GALUS, KADZIŃSKA, (2015)
	-	51,6 ± 0,01	42,4 ± 0,18	0,72 ± 0,01	
	óleo de amêndoas (0,5%)	48,5 ± 0,01 (↓6%)	47,2 ± 0,69 (↑11%)	0,56 ± 0,02 (↓22%)	
	óleo de amêndoas (1%)	47,1 ± 0,01 (↓9%)	46,9 ± 0,64 (↑11%)	0,46 ± 0,07 (↓36%)	
	óleo de nozes (0,5%)	50,5 ± 0,03 (↓2%)	42,3 ± 0,50 (↓0,02%)	0,48 ± 0,07 (↓33%)	
óleo de nozes (1%)	50,1 ± 0,01 (↓3%)	41,4 ± 0,62 (↓2%)	0,37 ± 0,03 (↓49%)		

Fonte: Adaptado de ASSIS et al. (2017); SYAHIDA et al. (2020); GALUS, KADZIŃSKA (2015).

2.6.1 Filmes e coberturas com adição de cera

Um estudo realizado por Rodrigues (2012) em filmes de amido de mandioca com goma de cajueiro com adição de cera de carnaúba, em diferentes proporções, demonstrou que foi possível reduzir a PVA até 45,6% em relação ao filme de controle (os valores passaram de 5,99 para 3,26 g mm m⁻² h⁻¹ kPa⁻¹). A adição de cera de carnaúba também permitiu reduzir 18,7% a solubilidade das amostras em relação ao controle (passou de 98,66% para 80,2%) (RODRIGUES, 2012).

Zhang, Simpson e Dumont (2018) estudaram o efeito da adição da cera de carnaúba (temperatura de fusão entre 82-86 °C) e da cera de abelha (temperatura de fusão entre 62-64 °C) em filmes de gelatina de peixe. As ceras foram fundidas e incorporadas em diferentes concentrações (5%, 10% e 15%) em cada solução. A adição de cera de abelha promoveu melhores resultados de propriedade de barreira de água. A PVA nos filmes contendo 5% de cera de abelha foi reduzida em aproximadamente 69% em relação ao filme de controle (0,4 para 1,3 g mm m⁻² h⁻¹ kPa⁻¹). Curiosamente, com o aumento da concentração de cera de

abelha, os valores de PVA não foram ainda mais reduzidos, permanecendo inferiores em comparação com o filme controle. Comparando com os filmes com adição de cera de carnaúba, a maior redução da PVA foi de aproximadamente 15% em relação ao filme de controle ($1,3$ para $1,1 \text{ g mm m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$) nos filmes com 10% de cera de carnaúba. As concentrações de 5% e 15% não apresentaram reduções significativas. Os autores justificaram que os filmes com cera de abelha apresentaram melhores resultados em relação aos filmes com cera de carnaúba pelo fato de que a emulsão com a cera de abelha apresentou maior caráter hidrofóbico do que a emulsão com a cera de carnaúba. Este resultado foi verificado nas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, visto que incorporação da cera de carnaúba ocasionou maior quantidade de poros na estrutura formada do que a adição da cera de abelha. A solubilidade dos filmes reduziu com o aumento da concentração tanto da cera de abelha quanto da cera de carnaúba, com redução de aproximadamente 60% em relação ao filme controle nas amostras com 15% de cera de abelha e, aproximadamente, 30% para os filmes com 15% de cera de carnaúba (ZHANG, SIMPSON, DUMONT, 2018).

Dos Santos et al. (2017) analisaram o efeito da incorporação de cera de carnaúba em filmes de quitosana. Foram formadas soluções usando concentrações de 15%, 30%, 40% e 50% a partir de uma mistura de cera de carnaúba com Tween 20 na proporção de 1 g de cera para 0,5 g de surfactante. Filmes com adição de 15% da mistura de cera e Tween 20, não apresentaram diferenças significativas em relação à formulação controle. A solução com 30% da mistura originou filmes com redução da PVA de 61% em relação ao filme controle ($2,18$ para $0,85 \text{ g mm m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$). Os melhores resultados foram obtidos em filmes com 40% de adição da mistura, com redução de 64,7% ($2,18$ para $0,77 \text{ g mm m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$). Os filmes com 50% da mistura apresentaram menor redução da PVA em comparação com as outras concentrações adicionadas, indicando que há uma quantidade limite de cera a ser incorporada para que não haja perturbações na formação da matriz polimérica que poderão originar o aparecimento de descontinuidades. A solubilidade em água desses filmes apresentou melhores resultados quando acrescentada a mistura de 30% de cera com Tween 20, com redução de 60% em relação ao filme controle. Isso foi explicado devido à quantidade de sólidos no filme, que permaneceu constante, porém a cera ocupou o espaço dos componentes mais hidrofílicos do filme controle. Nas concentrações de 15% e 40% não houveram valores significativos de alteração de solubilidade e nos filmes com 50% de mistura, houve aumento desse parâmetro, justificado pela maior quantidade de surfactante que pode influenciar no aumento da solubilidade (DOS SANTOS et al., 2017).

Os efeitos da incorporação de cera de carnaúba ou cera de abelha nas propriedades de solubilidade em água e PVA de filmes biopoliméricos apresentados e discutidos nesta Revisão Bibliográfica foram avaliados e podem ser visualizados na Tabela 3. Para fins de comparação, os percentuais de aumento e/ou redução de cada propriedade foram calculados em relação ao filme controle (sem adição de ceras).

16 Testes preliminares para obtenção de um protocolo de fabricação de filmes de amido com adição de cera de carnaúba

Tabela 3: Propriedades físico-químicas de filmes à base de diferentes biopolímeros com incorporação de cera de carnaúba ou cera de abelha.

Biopolímero	Aditivos	Solubilidade em água (%)	Permeabilidade ao vapor de água (g mm m ⁻² h ⁻¹ kPa ⁻¹)	Referências
Amido de mandioca (30%) e goma de cajueiro (70%)	-	98,66	5,99	RODRIGUES (2012)
Amido de mandioca (25,0%) e goma de cajueiro (72,5%)	Cera de carnaúba (2,5%)	95,99 (↓3%)	5,46 (↓9%)	
Amido de mandioca (20,0%) e goma de cajueiro (75%)	Cera de carnaúba (5%)	94,21 (↓5%)	4,79 (↓20%)	
Amido de mandioca (22,5%) e goma de cajueiro (70%)	Cera de carnaúba (7,5%)	86,52 (↓12%)	4,66 (↓22%)	
Amido de mandioca (17,5 %) e goma de cajueiro (72,5%)	Cera de carnaúba (10%)	82,58 (↓16%)	3,74 (↓38%)	
Amido de mandioca (15,0%) e goma de cajueiro (70%)	Cera de carnaúba (15%)	80,19 (↓19%)	3,26 (↓46%)	
Gelatina de peixe (5% m/v)	-	98	1,3	ZHANG, SIMPSON, DUMONT, (2018)
	Cera de abelha (5%)	96 (↓2%)	0,4 (↓69%)	
	Cera de abelha (10%)	71 (↓28%)	0,5 (↓62%)	
	Cera de abelha (15%)	45 (↓54%)	0,5 (↓62%)	
	Cera de carnaúba (5%)	93 (↓5%)	1,3 -	
	Cera de carnaúba (10%)	73 (↓26%)	1,1 (↓15%)	
	Cera de carnaúba (15%)	65 (↓34%)	1,2 (↓8%)	
Quitosana (1% m/v)	-	12	2,18 ± 0,16	DOS SANTOS et al. (2017)
	Cera de carnaúba (15%)	12 -	2,05 ± 0,02 (↓6%)	
	Cera de carnaúba (30%)	4 (↓67%)	0,85 ± 0,20 (↓61%)	
	Cera de carnaúba (40%)	12 -	0,77 ± 0,07 (↓65%)	
	Cera de carnaúba (50%)	19 (↑58%)	1,12 ± 0,20 (↓47%)	

Fonte: Adaptado de RODRIGUES (2012); ZHANG, SIMPSON, DUMONT (2018); DOS SANTOS et al. (2017).

2.7 Considerações finais

Indubitavelmente, os plásticos surgiram para facilitar o dia a dia dos seres humanos. Devido às suas características e propriedades singulares, os plásticos foram introduzidos na confecção e na elaboração de diversos produtos, possibilitando o desenvolvimento de novas tecnologias e o aprimoramento de técnicas industriais. Porém, é ambientalmente

insustentável que a geração de resíduos plásticos continue tomando as proporções atuais. Estudos que visam desenvolver filmes biodegradáveis, buscando encontrar alternativas sustentáveis para substituição de polímeros provenientes de fontes não renováveis, como o petróleo, vêm ganhando espaço e apresentam elevado potencial para minimizar os impactos ambientais causados pelos resíduos plásticos que ficam dispersos no meio ambiente.

Nesse contexto, o amido se apresenta como uma matéria-prima promissora, pois além de ser biodegradável, é abundante, produzido em larga escala, possui baixo custo e pode ser encontrado em diversas fontes naturais, como mandioca, trigo e milho. O amido apresenta elevada capacidade de formação de filmes, visto que durante o processo de gelatinização ocorre a formação de uma estrutura tipo gel. Nesse processamento, a estrutura cristalina do amido é desconfigurada para a formação das ligações intermoleculares, seguido pelas etapas de espalhamento e secagem para remoção do solvente.

A adição de plastificantes pode conferir flexibilidade aos filmes de amido, aprimorando as propriedades mecânicas. No entanto, é importante ressaltar que o maior desafio acerca da utilização dos filmes de amido reside na afinidade desse material com a água, visto que esse fator pode impedir que o material desempenhe suas funções de barreira ao vapor de água, facilitando as transferências entre o ambiente, a embalagem e o produto. Portanto, convém realizar estudos com a incorporação de componentes lipídicos com características hidrofóbicas no processo de formação de filmes, objetivando minimizar as interações dos filmes com a água. Porém a incorporação de lipídeos, componentes apolares, na matriz polimérica de amido, com ligações polares, exige, na maioria das vezes, a utilização de agentes compatibilizantes. Desta forma, a introdução de surfactantes é requerida, a fim de evitar que ocorra a separação das fases aquosa e oleosa.

Ao serem comparadas com óleos essenciais, por exemplo, as ceras apresentam-se como uma alternativa promissora para reduzir a interação dos filmes de amido com a água, pois, além de apresentar menor valor de mercado, as ceras possuem cadeias de ácidos graxos longas conferindo maior hidrofobicidade aos materiais, obtendo filmes com menores valores de PVA, solubilidade em água e teor de umidade em comparação com as amostras controle. Essas propriedades são essenciais para o setor de embalagens e, portanto, são comumente medidas para avaliar a afinidade do filme com a água. No entanto, é importante ressaltar que a efetividade da formulação também é dependente da interação dos compostos lipídicos incorporados com a matriz polimérica selecionada para elaboração dos filmes. Dentre os diversos tipos de ceras, a cera-de-carnaúba apresenta-se como um componente lipídico com elevado potencial para ser incorporada nos filmes biodegradáveis visando à diminuição dos valores de PVA, da solubilidade em água e do teor de umidade diante dos resultados satisfatórios reportados na literatura.

As propriedades de barreira à passagem de água dependem da razão entre os componentes hidrofílicos e hidrofóbicos. Espera-se alcançar resultados mais satisfatórios com o aumento do teor de lipídeo adicionado à solução filmogênica, porém nem sempre isso ocorre. Alguns resultados da literatura sugerem que a incorporação do componente lipídico possui uma concentração limite. Caso essa quantidade seja excedida, a separação entre as fases oleosa e aquosa durante o processo de secagem pode ocorrer, dando origem a uma estrutura irregular e com defeitos, que irá facilitar a permeação de água.

18 Testes preliminares para obtenção de um protocolo de fabricação de filmes de amido com adição de cera de carnaúba

Além disso, o método escolhido para incorporação dos compostos lipídicos também determinará as propriedades das amostras: quanto menores forem as gotículas de lipídeo incorporadas, melhor será a homogeneização na matriz polimérica, evitando que haja separação das fases aquosa e oleosa, sendo possível, portanto, evitar que ocorra a formação de irregularidades, como poros ou espaços vazios nos filmes, ou seja, minimiza a formação de pontos de descontinuidades que facilitam a passagem do vapor de água.

Portanto, para aprimorar as propriedades de barreira à permeação de água e a fim de otimizar o desempenho das amostras, é necessário encontrar a combinação ideal entre os compostos lipídicos e a matriz polimérica para que os componentes interajam entre si, formando ligações efetivas e apresentando uma microestrutura homogênea para minimizar a passagem das moléculas de água. A quantidade de lipídeo adicionada também deve ser controlada, pois o excesso desse componente pode promover a separação das fases aquosa e oleosa, assim como, viabilizar a formação de irregularidades indesejadas. A metodologia de homogeneização do composto lipídico na matriz polimérica também irá influenciar nos resultados.

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentadas as principais matérias-primas utilizadas, assim como o processo de obtenção dos filmes. O trabalho experimental foi desenvolvido nos laboratórios LATEM (Laboratório de Tecnologia de Embalagens e Desenvolvimento de Membranas) e LASEM (Laboratório de Processos de Separação por Membranas) pertencentes ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.1 Matérias-Primas

Os filmes foram elaborados à base de amido de mandioca comercial (conteúdo de umidade igual a 14% e teor de amilose equivalente a 27% (LUCHESE, SPADA e TESSARO, 2017) adquirido em mercado local, marca Fritz e Frida (Ivoti, RS, Brasil). O glicerol (grau PA, Nuclear, SP, Brasil) foi utilizado como plastificante. A cera de carnaúba, cuja faixa de temperatura de fusão varia entre 78 e 86 °C (LI, PARISH, 1997; ZHANG, SIMPSON, DUMONT, 2018), foi o lipídeo escolhido para conferir hidrofobicidade ao filme. Para facilitar a fusão da cera e, conseqüentemente, a homogeneidade da solução filmogênica, foi utilizado o surfactante Tween 80 (Dinâmica, Brasil). O álcool etílico PA (Dinâmica, Brasil) foi adicionado à mistura de cera fundida com Tween 80 para viabilizar a formação da emulsão. Todas as matérias-primas foram armazenadas na temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) até sua utilização.

3.2 Testes para Determinação do Protocolo de Preparo dos Filmes

Os testes preliminares foram elaborados visando encontrar a formulação e o procedimento mais eficaz que possibilitasse a formação de filmes contínuos e estruturas homogêneas. A metodologia para obtenção dos filmes foi adaptada de Assis et al. (2017) e Syahida et al. (2020). Primeiramente, utilizando uma balança analítica (Bel Engineering M214Ai, Itália), as matérias-primas foram pesadas: amido (2 g) e glicerol (0,6 g; ou seja, 30% em relação à massa do amido), e colocadas em um béquer. Em seguida, foram adicionados 100 mL de água destilada para promover a gelatinização do amido. Essa dispersão foi colocada em um banho termostático sob agitação mecânica constante com agitador de duas pás, previamente aquecido em temperatura de 80 °C, durante 20 min.

Em um primeiro momento, buscando obter filmes utilizando somente uma etapa de processamento, nesse trabalho foi conduzida a tentativa de fundir a cera juntamente com o amido, usado como matriz polimérica, durante a etapa de gelatinização, sendo que esse teste foi realizado utilizando cera de abelha, que apresenta ponto de fusão entre 62 e 64 °C (FRATINI et al., 2016). Porém, os resultados dessa primeira tentativa não foram bem-sucedidos, uma vez que a cera não fundiu completamente, sendo possível observar visualmente alguns pequenos pedaços da cera no estado sólido dispersos na solução polimérica. Apesar da solução não estar completamente homogênea, mesmo assim, o processo de *casting* foi realizado, espalhando a solução em placas de Petri de polietileno e, após a secagem, realizada em estufa com convecção forçada de ar (DeLeo A5AFD/0915, Brasil), foi possível perceber que não houve a formação de filmes contínuos. Além disso, verificou-se, por inspeção visual, que houve separação das fases.

20 Testes preliminares para obtenção de um protocolo de fabricação de filmes de amido com adição de cera de carnaúba

A fim de fundir a cera completamente, um novo procedimento foi testado. Foi possível verificar que a cera de carnaúba fundida apresentou características mais homogêneas quando comparada à fusão da cera de abelha. Para esse ensaio, as matérias-primas foram novamente pesadas em balança analítica (Bel Engineering M214Ai, Brasil) conforme segue: cera de carnaúba e surfactante Tween 80 na proporção mássica de 10:90 (cera de carnaúba: Tween 80). A solução foi homogeneizada com auxílio de uma espátula de metal, em agitador magnético (FISATOM, Brasil) na temperatura de aproximadamente 90 °C (visto que faixa de fusão da cera de carnaúba varia de 78 a 86 °C) (LI, PARISH, 1997; ZHANG, SIMPSON, DUMONT, 2018) até que o processo de fusão da cera estivesse visualmente completo (aproximadamente 10 minutos foi o tempo necessário para obter a cera fundida).

A partir da solução de amido previamente gelatinizada (o processo de gelatinização foi realizado em banho termostático, na temperatura de 80 °C, durante 20 min) e da solução de cera previamente fundida, conforme descrito acima, outras tentativas foram feitas, conforme segue.

A solução gelatinizada de amido foi colocada diretamente em contato com o ultraturrax (IKA T18, Multitec, Brasil) e, durante esse processo de homogeneização, foi realizada a adição gradual de um total de 3 g da solução de cera previamente fundida. O tempo total de homogeneização no ultraturrax foi de aproximadamente 5 minutos, na velocidade de 15.500 rpm, visando promover a formação de uma emulsão estável. No entanto, houve formação de espuma durante o uso do ultraturrax. Uma parte dessa solução emulsionada com a espuma formada foi espalhada em placas de Petri (gramaturas de 0,35 g cm⁻² e 0,53 g cm⁻²). Após esse processo de *casting*, as placas foram colocadas na estufa a 35 °C com convecção forçada por 24 h. Ao final do processo de secagem, foi possível verificar que o procedimento experimental testado não foi efetivo, uma vez que não permitiu a formação de filmes contínuos; além disso, foi possível observar que houve separação das fases hidrofílicas e hidrofóbicas presentes na solução filmogênica.

Esse mesmo procedimento foi feito com a outra parte da solução, porém, antes de distribuir a solução nas placas Petri, foi proposto testar a utilização de um sistema para remoção da espuma, submetendo à solução ao processo de vácuo (Bomba a vácuo isenta de óleo TE-058, Tecnal, Brasil). No entanto, mesmo após a remoção da espuma da solução, os filmes obtidos não apresentaram características satisfatórias, visto que houve separação das fases aquosa e oleosa.

Tendo em vista o fenômeno da separação das fases hidrofílica (amido) e hidrofóbica (cera) observado nas tentativas até então realizadas, foi possível verificar a necessidade de incluir um compatibilizante na solução de cera fundida. Para tanto, foram adicionados 20 mL de etanol PA em 4 g da solução de cera previamente fundida, conforme descrito anteriormente. Em seguida, a mistura foi homogeneizada no ultraturrax por 5 min. A emulsão formada apresentou estabilidade satisfatória, observada por inspeção visual, e não houve formação de espuma.

Um volume de 5 mL dessa emulsão (cera fundida e etanol) foi adicionado à solução de amido gelatinizada descrita previamente. Essa mistura foi homogeneizada utilizando um agitador magnético durante 2 min previamente ao espalhamento em placas de Petri (gramaturas de 0,35 g cm⁻² e de 0,53 g cm⁻²) que foram colocadas na estufa a 35 °C com

convecção de ar forçada por 24 h. O uso desse procedimento permitiu a obtenção de filmes mais estruturados e homogêneos; além disso, visualmente, não foi possível identificar a presença de duas fases.

Neste contexto, foi preparada uma nova emulsão em ultraturrax (5 min) usando 10 g da solução de cera fundida com Tween 80 e 50 mL de etanol a fim de avaliar a influência da quantidade de emulsão (quantidade limite) que poderia ser adicionada na solução filmogênica de amido, a fim de garantir que não houvesse separação das fases aquosa e oleosa nas amostras após a secagem. Para tanto, foram preparadas 4 soluções com diferentes teores da emulsão (cera de carnaúba, Tween 80 e etanol), conforme especificado na Tabela 4. É importante ressaltar que cada solução foi espalhada em, pelo menos, cinco placas de Petri (para as diferentes gramaturas testadas), a fim de garantir a consistência e a reprodutibilidade dos resultados.

Tabela 4: Formulações utilizadas para o preparo de filmes à base de amido com teor de glicerol fixo (0,6 g por 100 mL; 30% em relação ao teor de amido) e diferentes teores da emulsão (cera de carnaúba, Tween 80 e etanol).

Matéria-prima	Formulações			
	SOLUÇÃO 1	SOLUÇÃO 2	SOLUÇÃO 3	SOLUÇÃO 4
Amido (g)	2	2	2	2
Glicerol (g)	0,6	0,6	0,6	0,6
Água (mL)	100	100	100	100
Emulsão: cera de carnaúba + Tween 80 + etanol (mL)	1	3	5	10

3.3 Caracterização das Amostras

Em virtude da pandemia ocasionada pelo Coronavírus, os laboratórios LATEM e LASEM, em que as caracterizações das amostras seriam realizadas, permaneceram fechados respeitando a decisão da UFRGS de suspender as atividades presenciais, impossibilitando o levantamento de dados e a realização de novos experimentos para que fosse possível avaliar os filmes obtidos, a fim de dar continuidade ao trabalho. Portanto, somente foi possível avaliar o aspecto visual das amostras e realizar alguns testes de bancada como parte da caracterização das amostras, ressaltando que seria necessário realizar mais testes quantitativos, avaliando propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas das amostras, a fim de caracterizar a influência da adição da cera nas formulações.

As amostras foram avaliadas por inspeção visual a fim de verificar a capacidade de formação de filmes contínuos e estruturas homogêneas em virtude da incorporação de compostos hidrofóbicos. Os registros fotográficos foram realizados com auxílio de uma câmera digital.

Além disso, foi realizado um teste qualitativo de inspeção visual para avaliar a influência da incorporação da cera (composto hidrofóbico) na solução hidrofílica de amido, a fim de

22 Testes preliminares para obtenção de um protocolo de fabricação de filmes de amido com adição de cera de carnaúba

examinar a interação do filme quando em contato direto com água. Para a realização desse teste, duas gotas de água (volume aproximado de cada gota igual a 10 μL) foram cuidadosamente depositadas, com auxílio de uma pipeta Pasteur, na superfície do filme da solução 2 (gramatura 0,53 g cm^{-2}), durante aproximadamente 10 minutos.

Para maior embasamento do resultado do teste qualitativo de inspeção visual, o *software* de domínio livre Image J foi utilizado para medir o ângulo de contato entre a superfície do filme e a gota de água pingada instantaneamente e após tempo de 10 min de contato. O ângulo de contato é medido para verificar se o material em contato com a gota de água apresenta características mais hidrofílicas ou hidrofóbicas. Caso o ângulo apresente valores maiores que 90°, significa que o material é mais hidrofóbico, por outro lado, se apresentar valores inferiores a 90°, é possível constatar que o material possui natureza mais hidrofílica (SYAHIDA et al., 2020).

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados e as discussões com base nos experimentos realizados utilizando o protocolo descrito para obtenção de filmes à base de amido contendo cera de carnaúba. Ainda, é importante ressaltar que esses resultados foram avaliados levando em consideração as informações referenciadas no capítulo de Revisão Bibliográfica e Fundamentos Teóricos.

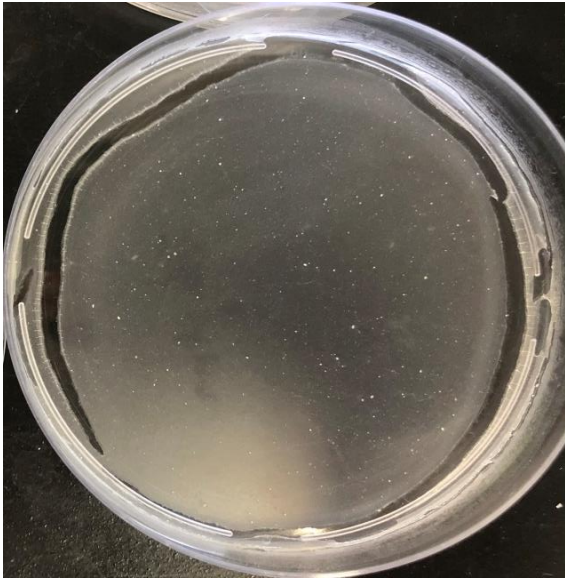
A ideia inicial do presente trabalho consistia na caracterização físico-química, térmica e mecânica das amostras a fim de avaliar a influência da incorporação da cera de carnaúba em filmes de amido de mandioca. No entanto, em virtude das restrições impostas pela pandemia do vírus COVID-19 promovendo a suspensão das atividades presenciais na UFRGS, o trabalho teve que ser reestruturado considerando o que já havia sido desenvolvido.

O aspecto visual das amostras obtidas a partir de cada solução, conforme apresentado na Tabela 4, usando diferentes gramaturas de espalhamento ($0,35 \text{ g cm}^2$ e de $0,53 \text{ g cm}^2$) pode ser visualizado nas Figura 3 e Figura 4.

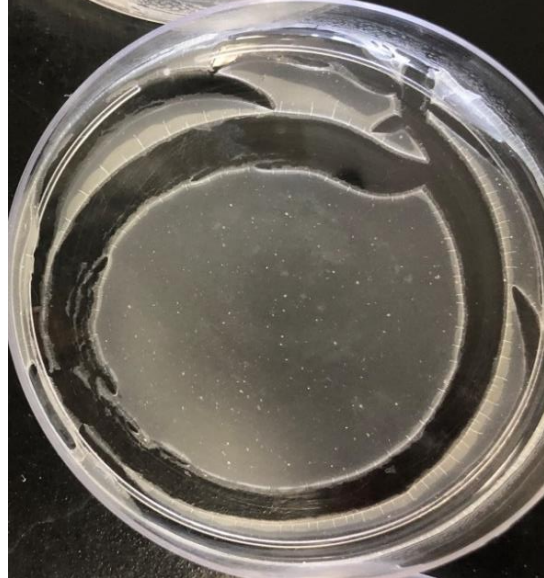
24 Testes preliminares para obtenção de um protocolo de fabricação de filmes de amido com adição de cera de carnaúba

Figura 3: Aspecto visual das amostras após permanecer na estufa a 35 °C com convecção de ar forçada por 24 h: (a) filme obtido a partir da solução 1 com gramatura de espalhamento equivalente a 0,35 g cm⁻² (A) filme obtido a partir da solução 1 com gramatura de espalhamento igual a 0,53 g cm⁻² (b) filme obtido a partir da solução 2 com gramatura de 0,35 g cm⁻² (B) filme da solução 2 com gramatura de 0,53 g cm⁻².

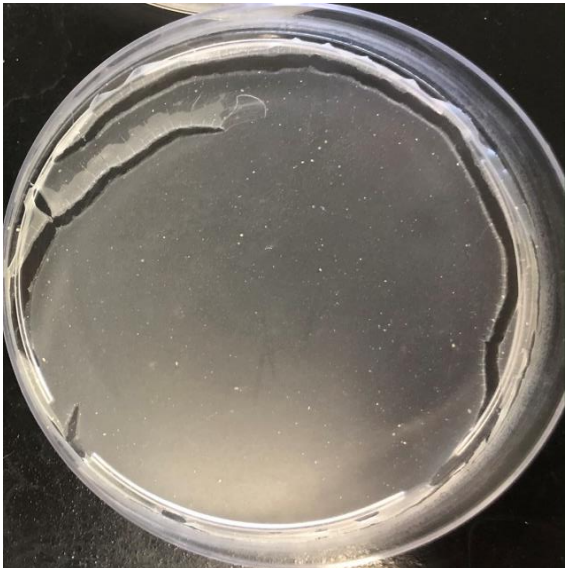
(a)



(A)



(b)



(B)

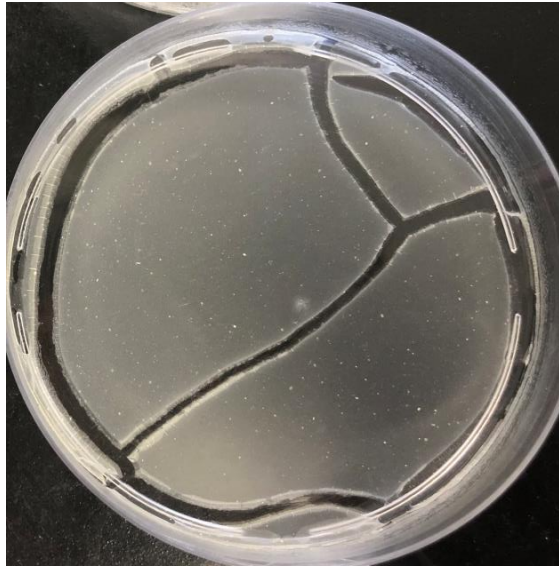
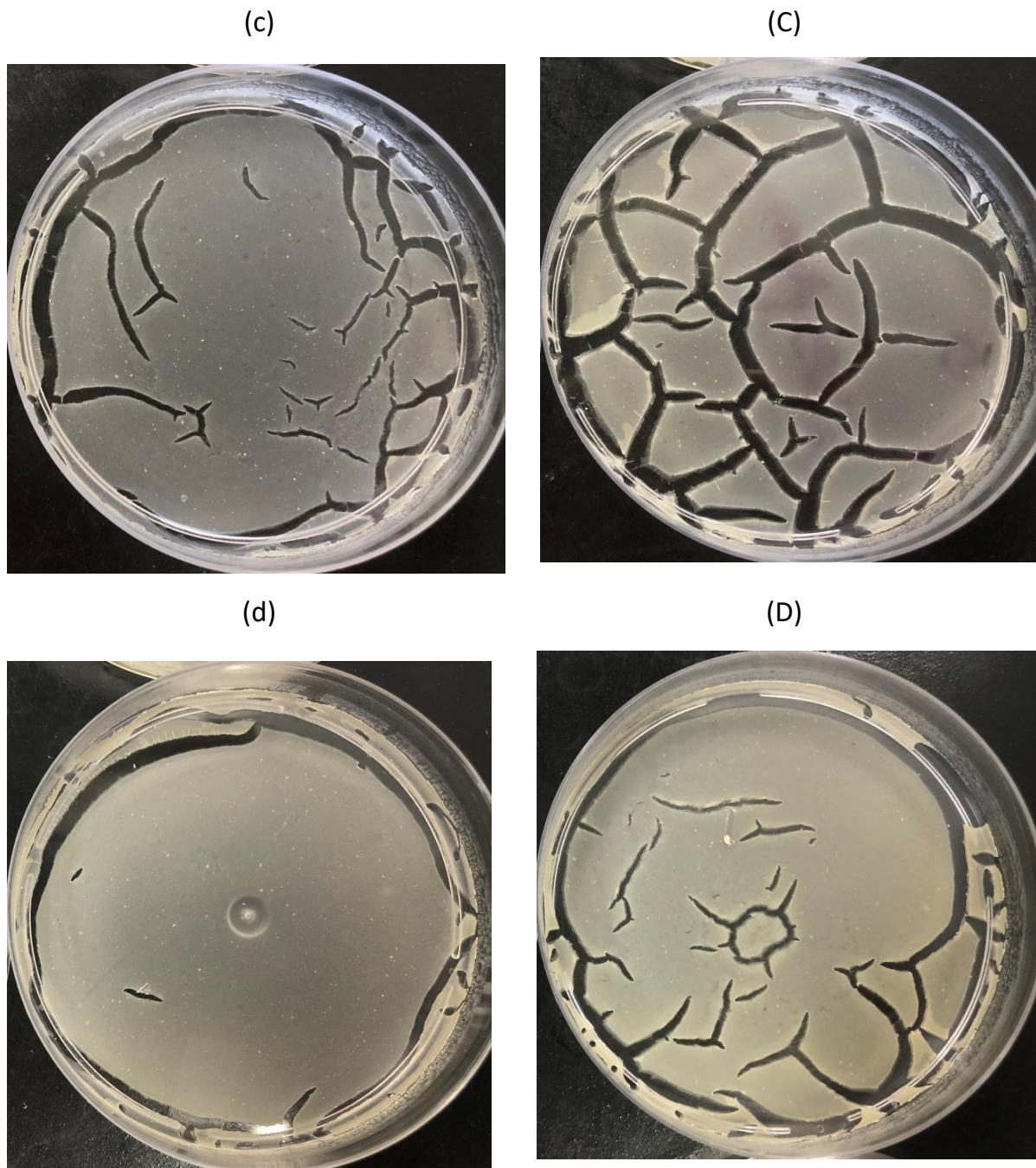


Figura 4: Aspecto visual das amostras após permanecerem na estufa a 35 °C com convecção de ar forçada por 24 h: (c) filme obtido a partir da solução 3 com gramatura de 0,35 g cm⁻² e (C) filme obtido a partir da solução 3 com *casting* na gramatura de 0,53 g cm⁻² (d) filme obtido a partir da solução 4 com gramatura de 0,35 g cm⁻² (D) filme obtido a partir da solução 4 com gramatura de 0,53 g cm⁻².



A análise por inspeção visual permitiu concluir que os filmes obtidos a partir das soluções 1 e 2, usando a gramatura de espalhamento correspondente a 0,35 g cm⁻² foram os que apresentaram resultados mais satisfatórios em termos de homogeneidade e continuidade da matriz polimérica.

26 Testes preliminares para obtenção de um protocolo de fabricação de filmes de amido com adição de cera de carnaúba

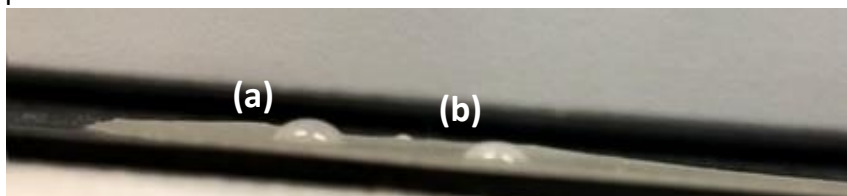
A adição de maiores teores da solução de cera de carnaúba com Tween 80 e etanol deu origem a filmes com duas fases visualmente perceptíveis, com a formação de uma película oleosa nas placas Petri (soluções 3 e 4). Syahida et al. (2020) também constataram visualmente a separação de fases nos filmes que continham concentrações muito altas de cera de palma (entre 30% e 60%). Estes filmes também apresentaram resultados mais elevados de PVA (SYAHIDA et al., 2020). No estudo de Assis et al. (2017) foi constatado através de imagens de MEV a presença de maior quantidade de poros nos filmes em que foram adicionadas maiores concentrações de licopeno (8%) (ASSIS et al., 2017). Além disso, os resultados de PVA dos filmes elaborados por Zhang, Simpson e Dumont (2018), por Dos Santos et al. (2017) e por García, Martino e Zaritzky (2000) em que foram adicionadas concentrações intermediárias do componente hidrofóbico em relação as concentrações avaliadas em cada estudo foram menores e, portanto, mais satisfatórios (ZHANG, SIMPSON, DUMONT, 2018; DOS SANTOS et al., 2017; GARCÍA, MARTINO, ZARITZKY, 2000).

Quanto a escolha da gramatura, Mali et al. (2017) em seu estudo sobre filmes de amido biodegradáveis citaram a espessura dos filmes como um fator que influencia suas propriedades mecânicas e na permeabilidade: quanto maior a espessura dos filmes, maior será a sua resistência a perfurações, porém maior será a permeabilidade. Sendo a gramatura a razão entre a massa de solução filmogênica adicionada ao recipiente e a área do recipiente usada no espalhamento, verifica-se que, quanto menor a gramatura, menor será a espessura do filme, em geral, os filmes de gramatura menores terão melhores resultados de PVA (MALI, GROSSMANN, YAMASHITA, 2010). No entanto, é importante encontrar um equilíbrio entre a permeabilidade e a resistência das amostras, visto que são propriedades essencialmente dependentes da espessura e decisivas para aplicações na área de embalagens. As maiores gramaturas dos filmes, correspondentes ao valor de $0,53 \text{ g cm}^{-2}$, deram origem a filmes descontínuos, com rachaduras, sendo possível observar visualmente a separação das fases aquosa e oleosa. Silva (2011) em seu estudo sobre filmes biodegradáveis de amido de pinhão citaram a diferença de espessura como fator importante para determinação da homogeneidade dos filmes (SILVA, 2011). Nesse trabalho não foi possível medir a espessura dos filmes após a secagem, não sendo possível constatar se houve diferença significativa de espessura a fim de relacionar essa informação com a homogeneidade dos filmes. Porém, pode-se atribuir a presença de maiores descontinuidades nos filmes cujos valores de gramatura eram maiores ao fato de que existe mais solução filmogênica em uma mesma área quanto maior for o valor de gramatura. Portanto, o tempo para a completa evaporação do solvente (água) também será maior. Além disso, a temperatura de evaporação da água ($100 \text{ }^\circ\text{C}$) é maior do que a temperatura de solidificação da cera de carnaúba (aproximadamente $70 \text{ }^\circ\text{C}$). Como a temperatura de secagem utilizada foi de $35 \text{ }^\circ\text{C}$, a hipótese mais provável é que a cera tenha sido solidificada antes da evaporação do solvente, dificultando a formação e a organização das ligações na matriz filmogênica e, portanto, originando estruturas descontínuas, sendo possível observar, em alguns casos, separação das fases aquosa e oleosa.

Na Figura 5 podem ser visualizados os resultados do teste qualitativo de inspeção visual para avaliar a influência da incorporação da cera (composto hidrofóbico) na solução hidrofílica de amido, a fim de verificar a interação do filme quando em contato direto com água. O teste foi realizado pingando duas gotas de água com auxílio de uma pipeta Pasteur sobre o filme obtido a partir da solução 2 (gramatura $0,53 \text{ g cm}^{-2}$). Na Figura 5 (a) está representada a gota de água instantaneamente pingada sobre o filme ($t = 0 \text{ s}$) e Figura 5 (b)

é possível observar o formato da gota de água pingada sobre o filme após 10 min ($t = 10$ min). A partir da Figura 5, foi possível visualizar o formato das gotas de água no filme, não sendo possível observar visualmente absorção de água instantaneamente, como observado em filmes de amido, produzidos em trabalhos anteriores nos laboratórios LATEM e LASEM, sem a adição de compostos lipídicos. Rodrigues (2012), Zhang, Simpson e Dumont (2018) e Dos Santos et al. (2017) constataram reduções nos valores de solubilidade em água dos filmes que continham cera de carnaúba em suas formulações. Na maioria dos casos, quanto maior o teor de cera incorporado, menores os percentuais de solubilidade (RODRIGUES, 2021; ZHANG, SIMPSON, DUMONT, 2018; DOS SANTOS et al., 2017). No caso do estudo de Dos Santos et al. (2017) em que foram adicionadas quantidades de cera muito elevadas em algumas formulações (superiores a 30%) a solubilidade aumentou em relação ao filme controle, que não contém lipídios em sua formulação, porém com adição de 30% de cera, foi possível observar a redução dos valores de solubilidade em água dos filmes cerca de 67%. Isso foi atribuído ao caráter hidrofóbico da cera, que dificulta a absorção da água pelos filmes pela formação de uma camada impermeável à passagem de água (DOS SANTOS et al., 2017). Foi possível constatar que, diferentemente das amostras produzidas contendo somente amido, nas quais a gota de água é rapidamente absorvida pelo material em virtude da elevada afinidade da água com a matriz polimérica hidrofílica, as gotas de água permaneceram na superfície da amostra, sendo possível visualizar o formato das gotas por aproximadamente 10 min, tempo no qual o teste foi realizado.

Figura 5: Teste qualitativo para avaliar a interação da amostra de filme obtida a partir da solução 2 (contendo compostos hidrofóbicos) quando em contato direto com 2 gotas de água, sendo possível observar (a) gota de água logo após ser pingada com pipeta Pasteur no filme e (b) gota de água pingada depois permanecer aproximadamente 10 min em contato com o filme.



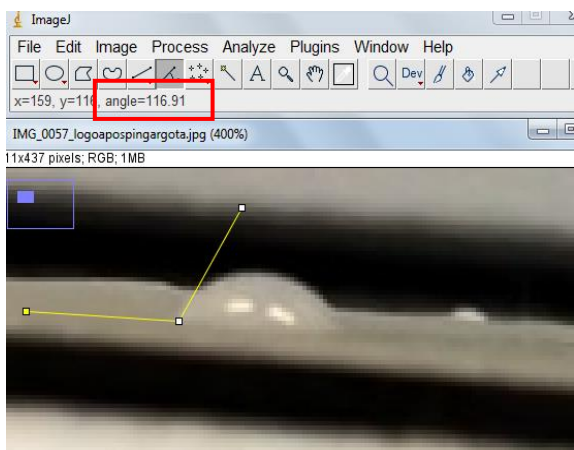
Os ângulos de contato obtidos com auxílio do software Image J podem ser observados na Figura 6. A gota pingada instantaneamente ($t = 0$ s), representada na Figura 6(a), apresentou ângulo de contato no valor de $116,91^\circ$ ao ser realizada a medição em relação à superfície do lado esquerdo do filme. No entanto, ao realizar a medição em relação à superfície do lado direito do filme, na Figura 6(b), o valor do ângulo de contato foi de $133,82^\circ$. Ressaltamos que a diferença entre esses valores provavelmente é decorrente da imprecisão da medida relacionada com a dificuldade de selecionar as superfícies manualmente. A fim de realizar uma avaliação global desse resultado foi calculado um valor médio do ângulo de contato da gota, que resultou em $125,37^\circ$. A gota de água que permaneceu em contato com a superfície do filme por aproximadamente 10 min também apresentou características hidrofóbicas. Na Figura 6(c) é possível observar que o ângulo de contato no valor de $115,79^\circ$ ao ser realizada a medição em relação à superfície do lado esquerdo do filme. No entanto, como pode ser observado na Figura 6(d), ao realizar a medição em relação à superfície do lado direito do filme, o valor do ângulo de contato foi de $123,50^\circ$. Novamente, para uma avaliação global

28 Testes preliminares para obtenção de um protocolo de fabricação de filmes de amido com adição de cera de carnaúba

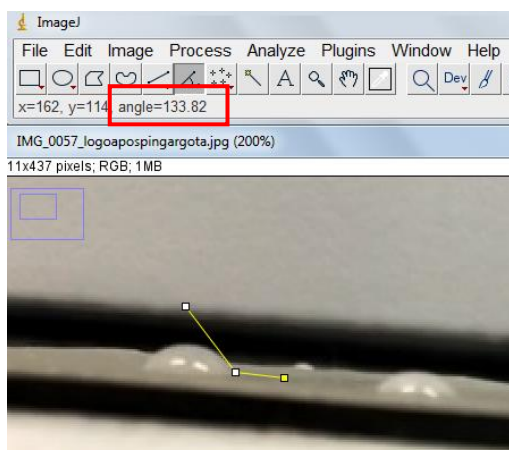
desse resultado foi determinado um valor médio do ângulo de contato da gota, que resultou em $119,66^\circ$.

Figura 6: Medição dos ângulos de contato entre as gotas de água e os filmes contendo cera de carnaúba com auxílio do *software* Image J, sendo (a) e (b) ângulos de contato entre a gota de água recém-pingada e a superfície do filme, (c) e (d) ângulos de contato entre a gota de água pingada e a superfície do filme após aproximadamente 10 min.

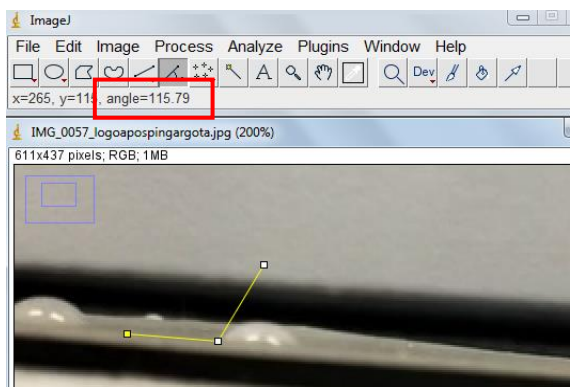
(a)



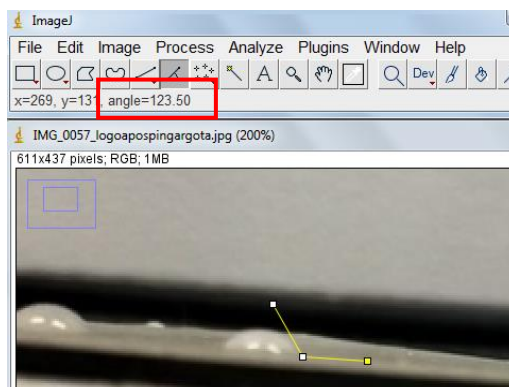
(b)



(c)



(d)



Esses resultados indicam que, sendo verificado por todos os ângulos apresentarem valores maiores que 90° , o filme apresenta características mais hidrofóbicas. Syahida et al. (2020) verificou o ângulo de contato dos filmes em seu estudo e todos apresentaram ângulos de contato maiores que 90° , indicando que eles possuem propriedades hidrofóbicas (SYAHIDA et al., 2020).

5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Os filmes biodegradáveis apresentam-se como uma solução promissora para amenizar a dispersão de resíduos plásticos oriundos de petróleo que permanecem dispostos no meio ambiente durante centenas de anos, caso sejam descartados incorretamente. Os filmes de amido de mandioca com adição de cera de carnaúba de duas formulações apresentaram bom aspecto visual e aparência homogênea, destacando o elevado potencial dessas formulações para substituir parcialmente algumas aplicações que atualmente utilizam plásticos sintéticos não biodegradáveis.

Os filmes com gramatura de $0,35 \text{ g cm}^{-2}$ apresentaram-se contínuos. Para dar continuidade à pesquisa, recomenda-se que os testes sejam elaborados com essa gramatura, ou então, que sejam avaliadas gramaturas ainda inferiores às testadas no presente trabalho. Quanto à homogeneidade do filme, a adição de um maior teor de emulsão contendo a cera, aparentemente prejudicou a estabilidade da mistura entre as fases, fazendo com que os componentes não formassem ligações e se separassem; portanto o seguimento deste estudo pode ser mais satisfatório com menores teores da mistura hidrofóbica.

O teste de bancada permitiu constatar a redução da afinidade com a água dos filmes de amido quando foi incorporada a cera de carnaúba na sua composição, o que é um resultado muito positivo, apesar de não ser possível medir propriedades importantes para avaliar a barreira do filme à água. Em estudos anteriores foi possível verificar que apesar da solubilidade em água e o conteúdo de umidade nos filmes diminuir com a adição do componente hidrofóbico, a PVA não apresentava o mesmo comportamento ou não obtinha o decaimento esperado, isso devido ao surgimento de poros e rachaduras nos filmes que podem ser verificadas através de imagens de MEV. Assim, é importante que as propriedades que indicam a afinidade da água com o filme como teor de umidade, solubilidade e PVA sejam medidas e comparadas. Recomenda-se também a realização de imagens por MEV para avaliar se houve separação de fases em nível microscópico, possibilitando observar o surgimento de descontinuidades nos filmes que podem não ser perceptíveis por inspeção visual.

Quanto à metodologia de elaboração dos filmes deste estudo, pode-se constatar que é adequada, pois possibilitou a formação de filmes contínuos, especialmente aqueles fabricados na menor gramatura ($0,35 \text{ g cm}^{-2}$). Também, é necessário caracterizar as amostras em relação às propriedades físico-químicas, mecânicas e térmicas a fim de determinar as características dos materiais e correlacionar os resultados. A emulsão da cera de carnaúba com etanol e Tween 80 apresentou-se estável, sendo um ponto positivo alcançado neste trabalho, pois favoreceu a incorporação da cera na solução de amido, possibilitando a formação de uma mistura mais homogênea. De acordo com a literatura, quanto menores forem as gotículas do componente hidrofóbico, maior será a homogeneização das fases oleosa e aquosa do filme e, portanto, mais efetivas serão as propriedades de barreira do material desenvolvido.

REFERÊNCIAS

ASSIS, Renato Queiroz et al., Active biodegradable cassava starch films incorporated lycopene nanocapsules. **Industrial Crops & Products**, v. 109, p. 818-827, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.09.043>>. Acessado em: 30 outubro 2021.

ASTM Standard D883-12. **Standard terminology relating to plastics**. 2012. ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/D0883-12. Disponível em: <<http://www.astm.org>>. Acessado em: 30 outubro 2021.

BARROS, Hilda Duval. **Estudo da exposição do consumidor aos plastificantes ftalato e adipato de di-(2-etil-hexila) adicionados a filmes de PVC, utilizados para acondicionamento de alimentos gordurosos**. 2010. 79 f. Tese (Doutorado) – Programa de Vigilância Sanitária, Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro. 2010.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, set. 2011.

CARPINÉ, Danielle. **Desenvolvimento e caracterização de filme emulsionado biodegradável produzido a partir de proteína isolada de soja, óleo de coco e surfactantes naturais**. 2015. 116 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

DE OLIVEIRA, Victor Rafael Leal. **Avaliação da Incorporação de Cera de Abelha na hidrofobização de filmes biopoliméricos e seu efeito como cobertura na conservação pós-colheita da goiaba**. 2017. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programe de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal Rural do Semi-árido, Mossoró, 2017.

DOS SANTOS, Francisco Klebson Gomes, et al. Effect of the Addition of Carnauba Wax on Physicochemical Properties of Chitosan Films. **Materials Research**, v. 20(Suppl. 2), p. 479-484, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-1010>>. Acessado em: 31 outubro 2021.

ECYCLE. Bioplástico PHA: o plástico do futuro? **eCycle**, 17 abril 2018. Disponível em: <<https://www.ecycle.com.br/bioplastico-pha-poli-hidroxialcanoato/>>. Acessado em: 30 outubro 2021.

EMADIAN S. Mehdi; ONAY Turgut T.; DEMIREL Burak. Biodegradation of bioplastics in natural environments. **Waste Management**, v. 59, p. 526–536, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.006>>. Acessado em: 30 outubro 2021.

FRATINI, F.; CILIA, G.; TURCHI, B.; FELICOLI, A. Beeswax: A minireview of its antimicrobial activity and its application in medicine. **Asian Pacific Journal of Tropical Medicine**, v. 9(9), p. 839–843, 2016.

GALUS, Sabina; KADZIŃSKA, Justyna. Whey protein edible films modified with almond and walnut oils. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 78-86, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.06.013>>. Acessado em: 31 outubro 2021.

GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Lipid Addition to Improve Barrier Properties of Edible Starch-based Films and Coatings. **Journal of Food Science**, v. 65, n. 6, p. 941-947, 2000.

HENRIQUE, Celina Maria; CEREDA, Marney Pascoli; SARMENTO, Silene Bruder Silveira. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Food Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 231-240, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0101-20612008000100033>>. Acesso em: 30 outubro 2021.

JIANG, Tianyu et al. Starch-based biodegradable materials: Challenges and opportunities. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, n. 1, p. 8-18, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2019.11.003>>. Acessado em: 31 outubro 2021.

LEBRETON, L. et al. Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic. **Sci Rep**, v. 8, n. 1, p. 4666, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-018-22939-w>>. Acessado em: 31 outubro 2021.

LI, S.; PARISH, E. **The chemistry of waxes and sterols**. In: AKOH, C.; MIN, D.B. (Eds.) *Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*. New York: Marcel Dekker, Inc., Parte I, Cap. 4, p. 89-114, 1997.

LUCHESE, Cláudia Leites; SPADA, Jordana Corralo; TESSARO, Isabel Cristina. Starch content affects physicochemical properties of corn and cassava starch-based films. **Industrial Crops & Products**, v. 109, p. 619-626, 2017.

MALI, Suzana; GROSSMANN, Maria Victória; YAMASHITA, Fábio. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-155, 2010.

MESQUITA, João Lara. Reciclagem do plástico, um drama da nossa geração. **Mar sem Fim**, 4 maio 2018. Disponível em: <<https://marsemfim.com.br/reciclagem-do-plastico/#>>. Acessado em: 6 novembro 2021.

NAÇÕES UNIDAS. ONU alerta para poluição causada pela queima de lixo plástico. **ONU News**, 9 maio 2019. Disponível em: <<https://news.un.org/pt/story/2019/05/1671451>>. Acessado em: 30 outubro 2021.

32 Testes preliminares para obtenção de um protocolo de fabricação de filmes de amido com adição de cera de carnaúba

PATHAK, Swati; SNEHA, CLR; MATHEW, Blessy Baby. Bioplastics: Its Timeline Based Scenario & Challenges. **Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry**, v. 2, n. 4, p. 84-90, 2014. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/275412348_Bioplastics_Its_Timeline_Based_Scenario_Challenges>. Acessado em: 30 outubro 2021.

RODRIGUES, D. C. **Influência de amido de mandioca e cera de carnaúba sobre as propriedades físicas de filme à base de goma de cajueiro**. 2012. 89 f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, 2012.

SANTOS, Amélia S. F.; AGNELLI, José Augusto M.; MANRICH, Sati. Tendências e Desafios da Reciclagem de Embalagens Plásticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 5, p. 307-312, 2004.

SILVA, Everton Menezes. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de pinhão**. 2011, 37f. Trabalho de Diplomação em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

SOBRAL, Maria Paula Oliveira; FRIAS, João; MARTINS, Joana. Microplásticos nos oceanos - um problema sem fim à vista. **Ecologi@**, v.3, p.12-21, 2011. Disponível em: <<https://novaresearch.unl.pt/en/publications/micropl%C3%A1sticos-nos-oceanos-um-problema-sem-fim-%C3%A0-vista>>. Acessado em: 31 outubro 2021.

SONG, Richard et al. Current development of biodegradable polymeric materials for biomedical applications. **Drug Des Devel Ther.**, v. 12, p. 3117-3145, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.2147/DDDT.S165440>>. Acessado em: 31 outubro 2021.

SONG, Xiaoyong; ZUO, Guanjie; CHEN, Fusheng. Effect of essential oil and surfactant on the physical and antimicrobial properties of corn and wheat starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, part A, p. 1302-1309, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.09.114>>. Acessado em 31 outubro 2021.

SYAHIDA, Sahid Nurul et al. Effects of palm wax on the physical, mechanical and water barrier properties of fish gelatin films for food packaging application. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 23, p. 100-437, 2020, ISSN 2214-2894. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100437>>. Acessado em: 30 outubro 2021.

WELLER Curtis L., GENNADIOS Aristippos, SARAIVA Raquel A. Edible Bilayer Films from Zein and Grain Sorghum Wax or Carnauba Wax. **LWT - Food Science and Technology**, v. 31, n. 3, p. 279-285, 1998, ISSN 0023-6438. Disponível em: <<https://doi.org/10.1006/fstl.1997.9998>> Acessado em: 30 outubro 2021.

WORLD ECONOMIC FORUM. The New Plastics Economy Rethinking the future of plastics. 2016. 91–93 route de la Capite CH-1223 Cologny/Geneva Switzerland. Disponível em: <https://www3.weforum.org/docs/WEF_The_New_Plastics_Economy.pdf>. Acessado em: 30 outubro 2021.

WWF. What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050. 04 março **WWF-Brasil**, 2019. Disponível em: <<https://www.wwf.org.br/informacoes/biblioteca/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundo-que-mais-gera-lixo-plastico>>. Acessado em: 30 outubro 2021

ZHANG, Yi; SIMPSON, Benjamin K.; DUMONT, Marie-Josée. Effect of beeswax and carnauba wax addition on properties of gelatin films: A comparative study. **Food Bioscience**, v. 26, p. 88-95, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fbio.2018.09.011>>. Acessado em: 31 outubro 2021.