



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO COM ADITIVOS PARA REDUÇÃO DA
HIDROFILICIDADE**

Helen Kotekewis

00221017

Orientadora: Prof^a Dr^a Ruth Marlene

Campomanes Santana

Porto Alegre

2021

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à UFRGS e aos seus colaboradores pelo ensino público e de qualidade.

À minha orientadora, Prof^a Dr^a Ruth Santana, pela sua dedicação, paciência e disponibilidade, e também por compartilhar comigo seu conhecimento.

Aos meus colegas do Laboratório de Materiais Poliméricos (LaPol): Nicole, Rafael, Gustavo, Ludmila, Samara, Magali e Vanessa, pela disposição em ajudar na realização deste trabalho.

Aos meus pais, pelo apoio e incentivo.

À minha amiga Danielle, pelas longas conversas, e ao meu namorado John, pelos momentos de distração; vocês foram essenciais para minha saúde mental nos momentos de sobrecarga.

Ao pessoal da EME Jr., onde desenvolvi muitas habilidades importantes para minha atuação profissional e para minha vida pessoal.

E a todos que conheci ao longo dessa jornada na universidade que me motivaram a seguir os meus sonhos.

RESUMO

O grande impacto ambiental do descarte de resíduos poliméricos motivou o desenvolvimento de novos materiais, entre eles os filmes biodegradáveis de amido termoplástico. A aplicação destes no setor de alimentos não é altamente empregada, mas de extremo potencial. A dificuldade de aplicação dos filmes de amido é devido à sua alta hidrofiliabilidade, resultando em propriedades limitadas. Nesse sentido, o objetivo desta pesquisa foi incorporar aditivos (ácido cítrico - AC e óleo essencial de orégano - OEO) para diminuir a hidrofiliabilidade de filmes de amido. Os filmes foram preparados pelo método de *casting* com a adição de glicerol como plastificante. O amido escolhido foi o amido de milho. Os filmes foram caracterizados com os seguintes ensaios: absorção de umidade, absorção de água, solubilidade em água, ângulo de contato, espessura, ecotoxicidade e compostagem. Inicialmente foi realizada a seleção da temperatura ótima do processo de mistura, depois foi analisado o efeito dos teores de AC (3,75; 7,5 e 15%) e de OEO (1, 2 e 4%), e por último foi produzido o filme híbrido, contendo ambos os aditivos no teor ótimo selecionado. As temperaturas de processo de mistura testadas foram 70, 80 e 90 °C. Os filmes de amido e AC produzidos a 90°C e os filmes de amido com OEO produzidos a 80 °C foram os selecionados para as próximas etapas. Os filmes produzidos a 80 °C com OEO tiveram a menor absorção de umidade (35,4%) com 2% de aditivo. Os filmes produzidos a 90 °C com AC tiveram a menor absorção de umidade (41,9%) com 7,5% de aditivo. Por fim, os filmes produzidos a 90 °C com 15% de AC apresentaram o maior ângulo de contato entre as composições analisadas. Porém, os teores ótimos foram 1% de OEO e 7,5% de AC. O filme híbrido não apresentou resultados vantajosos em comparação com os filmes possuindo seus respectivos teores ótimos. De modo geral, os filmes com AC tiveram resultados melhores e mais coerentes. A biodegradação resultou em grandes perdas de massa dos filmes de todas as composições avaliadas. Por outro lado, a adição dos filmes à água causou redução significativa do crescimento das raízes das cebolas no ensaio de ecotoxicidade independente de suas composições.

Palavras-chave: filmes de amido, *casting*, ácido cítrico, óleo essencial de orégano, hidrofiliabilidade.

ABSTRACT

The great environmental impact of polymeric waste disposal motivated the development of new materials, amongst them, biodegradable thermoplastic starch films. The application of these in the food industry is not widely employed, but of extreme potencial. The difficulty of starch films application is due to its high hydrophilicity, resulting in limited properties. In this sense, the objective of this research was to incorporate additives (citric acid - CA and oregano essential oil - OEO) to decrease the hydrophilicity of starch films. The films were prepared by the casting method with addition of glycerol as plasticizer. The chosen starch was corn starch. The films were characterized by the following tests: moisture absorption, water absorption, water solubility, contact angle, thickness, ecotoxicity and composting. Initially the optimum mixture processing temperature was selected, then the effect of the additives concentrations (CA - 3.75, 7.5 and 15%; OEO - 1, 2 and 4%) was analysed, and lastly, the hybrid film, containing both additives in the selected optimum concentrations, was produced. The mixture processing temperatures tested were 70, 80 and 90 °C. The starch and CA films produced at 90 °C and the starch and OEO films produced at 80 °C were the ones selected for the next steps. The films produced at 80 °C with OEO had the lowest moisture absorption (35.4%) with 2% of the additive. The films produced at 90 °C with CA had the lowest water absorption (41.9%) with 7.5% of the additive. Finally, the films produced at 90 °C with 15% of CA had the highest contact angle amongst the analysed compositions. Although, the optimum concentrations were 1% of OEO and 7.5% of CA. The hybrid film did not present advantageous results by comparison with the films containing their respective optimum concentrations. In general, the films with CA had better and more coherent results. The biodegradation resulted in large mass loss of films of every composition evaluated. On the other hand, the addition of films on the water caused significant reduction on the growth of the onions in the ecotoxicity test independent of its compositions.

Key words: starch films, casting, citric acid, oregano essential oil, hydrophilicity.

LISTA DE FIGURAS

[Figura 1](#) - Classificação de biopolímeros.

[Figura 2](#) - Estrutura química da amilose (a) e da amilopectina (b).

[Figura 3](#) - Microscopia Eletrônica de Varredura do amido de arroz (a), trigo (b), batata (c) e milho (d).

[Figura 4](#) - Possível estrutura molecular reticulada do amido (*starch*), glicerol (*glycerol*) e ácido cítrico (*citric acid*).

[Figura 5](#) - Estrutura molecular dos compostos fenólicos presentes no óleo essencial de orégano.

[Figura 6](#) - Etapas da produção dos filmes: Água sendo aquecida (a), solução formadora de filme (b), solução no molde (c), filme desmoldado (d).

[Figura 7](#) - Esquema mostrando as etapas do processo de produção dos filmes.

[Figura 8](#) - Fluxograma apresentando as etapas do procedimento experimental.

[Figura 9](#) - Câmara para o ensaio de umidade com quatro amostras de filme.

[Figura 10](#) - Erlenmeyers na Incubadora Shaker para o ensaio de Absorção e Solubilidade em água.

[Figura 11](#) - Montagem do microscópio, da seringa e das amostras para o ensaio de ângulo de contato.

[Figura 12](#) - Desenho dos pontos da amostra onde foi medida a espessura.

[Figura 13](#) - Amostra dentro do saco de tule para o ensaio de compostagem.

[Figura 14](#) - Cebolas imersas em água para o ensaio de ecotoxicidade.

[Figura 15](#) - Ganho de massa por absorção de umidade versus tempo de exposição dos FA em 3 temperaturas de processo de mistura.

[Figura 16](#) - Ganho de massa por absorção de umidade versus tempo de exposição dos FAA em 3 temperaturas de processo de mistura.

[Figura 17](#) - Ganho de massa por absorção de umidade versus tempo de exposição dos FAO em 3 temperaturas de processo de mistura.

[Figura 18](#) - Aspecto do FAO durante o ensaio de umidade.

[Figura 19](#) - Ganho de massa por absorção de umidade versus tempo de exposição dos FAA (a) e dos FAO (b) com diferentes teores de cada aditivo.

[Figura 20](#) - Ganho de massa por absorção de água versus teor de ácido cítrico (a) e óleo essencial de orégano (b).

[Figura 21](#) - Perda de massa por solubilidade em água versus teor de ácido cítrico (a) e óleo essencial de orégano (b).

[Figura 22](#) - Ângulo de contato dos FAA (a) e dos FAO (b).

[Figura 23](#) - Amostra de filme após o ensaio de ângulo de contato.

[Figura 24](#) - Mudança na espessura dos filmes com a adição de AC (a) e OEO (b).

[Figura 25](#) - Ganho de massa por absorção de umidade versus tempo de exposição do FA, FAA e FAO em comparação com o filme híbrido.

[Figura 26](#) - Ganho de massa por absorção de água versus teor de AC e OEO.

[Figura 27](#) - Perda de massa por solubilidade em água versus teor de AC e OEO.

[Figura 28](#) - Ângulo de contato do FA, FAA e FAO em comparação com o filme híbrido.

[Figura 29](#) - Espessura do FA, FAA e FAO em comparação com o filme híbrido.

[Figura 30](#) - Crescimento de microorganismos nos filmes produzidos a 90 °C: FA 90 °C após 2 semanas (a), FAA 7,5% após 2 semanas (b) e FAA 7,5% após 4 semanas (c).

[Figura 31](#) - Crescimento de microorganismos nos filmes produzidos a 80 °C: FA 80 °C após 2 semanas (a), FAO 1% após 2 semanas (b) e FAO 1% após 4 semanas (c).

[Figura 32](#) - Amostras para o ensaio de compostagem: antes do ensaio (coluna (a)), após 3 semanas de ensaio (coluna (b)), após a remoção do saquinho de tule (coluna (c)).

[Figura 33](#) - Comparação do pH da terra do ensaio de compostagem com a adição de filmes de diversas composições.

[Figura 34](#) - Seleção das cebolas com menor crescimento de raízes após 48 h de teste.

[Figura 35](#) - Crescimento das cebolas para o ensaio de ecotoxicidade após 1 semana (cebolas removidas marcadas em vermelho): SF (a), FA 80 °C (b), FA 90 °C (c), FAA (d), FAO (e) e FAAO (f).

[Figura 36](#) - Crescimento das cebolas para o ensaio de ecotoxicidade após 2 semanas: SF (a), FA 80 °C (b), FA 90 °C (c), FAA (d), FAO (e) e FAAO (f).

[Figura 37](#) - Comparação pH da água do ensaio de ecotoxicidade com a adição de filmes de diversas composições.

[Figura 38](#) - Número de raízes e comprimento das raízes das cebolas do ensaio de ecotoxicidade com filmes de diversas composições.

[Figura 39](#) - Filme com regiões heterogêneas devido à má dispersão do amido.

[Figura 40](#) - Amostras do FA 80 °C (a), FA 90 °C (b), FAO 1% (c), FAA 7,5% (d) e FAAO (e) em fundo preto.

[Figura 41](#) - Transparência do FAA produzido a 90 °C com 7,5% de AC.

LISTA DE TABELAS

[Tabela 1](#) - Nomenclatura, teor de aditivos e temperatura de mistura dos filmes produzidos em cada etapa.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC - Ácido Cítrico

FA - Filme de Amido

FAA - Filme de Amido e Ácido cítrico

FAAO - Filme de Amido, Ácido cítrico e Óleo essencial de orégano

FAO - Filme de Amido e Óleo essencial de orégano

OEO - Óleo Essencial de Orégano

PS - Poliestireno

TPS - *Thermoplastic Starch* (Amido Termoplástico)

SUMÁRIO

1. Introdução	12
2. Objetivos	14
2.1. Objetivo Geral	14
2.2. Objetivos Específicos	14
3. Revisão Bibliográfica	15
3.1. Embalagens	15
3.1.1. Embalagens para Alimentos	15
3.1.2. Propriedades de Barreira	16
3.2. Polímeros	16
3.2.1. Biopolímeros	16
3.2.2. Polímeros Biodegradáveis	17
3.3. Filmes Poliméricos	18
3.3.1. Processamento de Filmes	19
3.3.1.1. Casting	20
3.4. Amido	20
3.4.1. Amido de Milho	22
3.5. Amido Termoplástico	23
3.5.1. Aditivos em Filmes de TPS	24
3.5.1.1. Glicerol	24
3.5.1.2. Ácido Cítrico	25
3.5.1.3. Óleo Essencial de Orégano	27
3.6. Degradação de Polímeros	28
3.6.1. Biodegradação do TPS	30
4. Procedimento Experimental	31
4.1. Materiais	31
4.2. Produção dos Filmes	31
4.3. Etapas dos Experimentos	34
4.4. Caracterização	36

4.4.1. Absorção de Umidade	36
4.4.2. Absorção e Solubilidade em Água	37
4.4.3. Ângulo de Contato	38
4.4.4. Espessura	39
4.4.5. Compostagem	40
4.4.6. Ecotoxicidade	41
5. Resultados e Discussões	42
5.1. Etapa 1: Determinação da Temperatura Ótima de Processo de Mistura	42
5.1.1. Absorção de Umidade	42
5.2. Etapa 2: Determinação do Teor Ótimo dos Aditivos	44
5.2.1. Absorção de Umidade	44
5.2.2. Absorção e Solubilidade em Água	46
5.2.3. Ângulo de Contato	48
5.2.4. Espessura	50
5.3. Etapa 3: Efeito da Interação dos Aditivos	51
5.3.1. Absorção de Umidade	51
5.3.2. Absorção e Solubilidade em Água	52
5.3.3. Ângulo de Contato	54
5.3.4. Espessura	54
5.4. Etapa 4: Biodegradação e Impacto Ambiental	55
5.4.1. Absorção de Umidade	55
5.4.2. Compostagem	57
5.4.3. Ecotoxicidade	59
5.5. Produção dos Filmes	63
6. Conclusões	66
7. Sugestões para Futuros Trabalhos	68
8. Referências Bibliográficas	69

1. INTRODUÇÃO

Embalagens são essenciais para manter as características dos produtos do momento que são produzidos até chegarem ao consumidor final. Porém, mesmo produtos de alta rotatividade, como os alimentos, acabam utilizando embalagens com materiais que levam centenas de anos para se decompor. Em 2018, o setor de alimentos liderava com 20,4% do consumo de transformados plásticos em produtos de curto ciclo de vida (ABIPLAST, 2020). Polímeros derivados de petróleo usados na produção de embalagens representam um dos maiores problemas ambientais atuais. O uso indiscriminado de materiais plásticos acarreta em grandes volumes de descarte. Das 79,6 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU) geradas no Brasil por ano, 16,8% são plásticos (ABRELPE, 2020). Apesar de serem recicláveis, devido à alta taxa de destinação inadequada, nem todos os resíduos poliméricos serão reciclados. A disposição final inadequada de RSU é de 40,5% (ABRELPE, 2020) e a taxa de reciclagem de polímeros é de 24% (ABIPLAST, 2020).

A busca por soluções sustentáveis para o problema das embalagens para alimentos incentivou o desenvolvimento de novos materiais. Algumas das alternativas são os materiais biodegradáveis (decomposição feita por microorganismos) e os bioplásticos (polímeros derivados de fontes renováveis). Bioplásticos, como o polietileno (PE) verde de cana de açúcar da Braskem, já possuem grande espaço no mercado. A capacidade de produção global de embalagens flexíveis de bioplástico é de 663 mil toneladas (ABIPLAST, 2019). Porém, nem todo bioplástico é considerado biodegradável. Um bom substituto aos plásticos usados em embalagens que causam tanto impacto ambiental é o amido termoplástico (ou "Thermoplastic Starch" - TPS), que além de ser um bioplástico, é biodegradável.

Amido é um polissacarídeo encontrado em grande quantidade em vegetais como o arroz, a batata e o milho. Possui dois tipos de polímeros em sua composição: a amilopectina e a amilose. O amido de milho vem sendo usado com sucesso em pesquisas de produção de filmes para uso em alimentos. O Brasil é o terceiro maior produtor de milho do mundo, com produção de 102,9 milhões de toneladas por ano (CONAB, 2020). Grande parte do milho brasileiro é usada na

produção de carnes. Aproximadamente 7,8% do milho é usado na indústria alimentícia (ABIMILHO, 2021) na produção de óleos, xaropes, farinhas e amidos.

Mas não é tão simples haver uma substituição bem sucedida de um material largamente usado no mundo todo. Deve haver baixo preço de insumos e equipamentos, facilidade de produção em larga escala, boa aceitação do consumidor e, principalmente, boas propriedades. Uma desvantagem do uso de biofilmes de amido é sua alta interação com a água. O amido forma filmes altamente hidrofílicos, o que os torna de difícil uso em contato com alimentos de alto teor de água. É preciso buscar formas de reduzir a hidrofiliabilidade de filmes biodegradáveis de amido para que estes possam ser usados de forma segura e eficiente como embalagens para alimentos.

Existem alguns métodos para essa finalidade; um deles é o uso de aditivos. Entre os diversos aditivos já estudados na aplicação em biofilmes de amido, foram escolhidos dois: o ácido cítrico (AC) e o óleo essencial de orégano (OEO). Estudos mostram a habilidade do AC em reticular as cadeias poliméricas do amido (CHENG et al., 2021). O OEO é usado para conceder propriedades antioxidantes e antibacterianas aos filmes, e também para melhorar suas propriedades de barreira (VIANNA et al., 2021). Além de serem de fonte vegetal, e naturalmente biodegradáveis, a combinação dos efeitos dos dois aditivos se torna muito importante para a conservação de alimentos. Até o momento não foram encontrados estudos científicos que avaliem a interação do AC com o OEO como aditivos em filmes de amido de milho.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Incorporar ácido cítrico e óleo essencial de orégano em filmes biodegradáveis de amido e avaliar os efeitos sobre sua hidrofiliicidade com a finalidade de utilizar os filmes como embalagens para alimentos.

2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar os filmes em função de sua hidrofiliicidade pelos ensaios de absorção de umidade, absorção de água, solubilidade em água e ângulo de contato;
- Determinar o teor ótimo de cada aditivo utilizado;
- Avaliar a interação do ácido cítrico com o óleo essencial de orégano através da caracterização de filmes híbridos;
- Analisar o impacto ambiental dos filmes pela sua biodegradação e ecotoxicidade.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Embalagens

O início da produção industrial de polímeros em 1950 marcou uma grande mudança nas embalagens, que antes usavam materiais como metais, vidros, tecidos ou papéis. Os polímeros foram se tornando essenciais na produção de embalagens pois eles possuem todas as características mais desejadas para essa finalidade: baixa densidade, alta flexibilidade e barreira contra a umidade. Com o desenvolvimento de novas tecnologias, as embalagens foram se tornando mais práticas, não só usadas para proteger o produto, mas também como ferramenta de marketing. (CHENG et al, 2021; ABIEF, 2017?).

Atualmente as embalagens possuem curto ciclo de vida, sendo geralmente descartadas logo após a compra do produto pelo consumidor final. O descarte incorreto do plástico contamina o solo, o oceano e causa riscos à saúde dos seres humanos e de outros seres vivos. Com isso, se iniciou uma onda de banimento do uso de plásticos descartáveis em diversos países. Cada vez mais as empresas buscam a substituição de suas embalagens plásticas por materiais reciclados ou biodegradáveis como uma forma de diminuir o impacto ambiental. (CHENG et al, 2021; ABIEF, 2017?).

3.1.1. Embalagens para Alimentos

De acordo com a Anvisa (2001), a embalagem de um alimento serve para protegê-lo de agentes externos que causem alterações, contaminações e adulterações. Quaisquer componentes indesejáveis, tóxicos ou contaminantes com teores acima dos limites permitidos poderão causar modificações na composição ou nas características sensoriais do alimento e até risco à saúde.

Os materiais permitidos para uso em embalagens para alimentos são classificados em: plásticos; celulose regenerada; elastômeros e borrachas; vidro; metais; madeira; produtos têxteis; ceras de parafina e microcristalinas; outros. A grande maioria dos alimentos é embalado em plástico, sendo o polietileno de baixa densidade (PEBD) um dos mais utilizados, pois possui boa resistência, boa estabilidade e baixa permeabilidade à água. Por outro lado, muitos pesquisadores

vêm desenvolvendo materiais biodegradáveis e de origem natural - como proteínas, lipídeos e polissacarídeos - para substituir os polímeros sintéticos. (ANVISA, 2001; ABIEF, 2017?; LI et al., 2018).

3.1.2. Propriedades de Barreira

Como descrito anteriormente, uma embalagem deve proteger o produto das alterações do ambiente externo, formando uma barreira. As propriedades de barreira que um material utilizado em embalagens para alimentos deve possuir são: barreira à luz, à gases e à umidade. A luz (visível e ultravioleta) e o oxigênio causam oxidação dos lipídios presentes no alimento. O dióxido de carbono retarda o crescimento de microrganismos; enquanto que a umidade acelera. As propriedades de barreira dependem de diversos fatores, entre eles: estrutura das ramificações, características das ligações de hidrogênio, massa molecular, teor de reticulações, grau de cristalinidade, método de síntese e processamento. Entre os polímeros mais utilizados na indústria de embalagens para alimentos, o polietileno tereftalato (PET) possui ótima barreira ao oxigênio, e o polietileno de alta densidade (PEAD) possui ótima barreira ao vapor d'água. (CAETANO et al., 2018; DUNCAN, 2011).

3.2. Polímeros

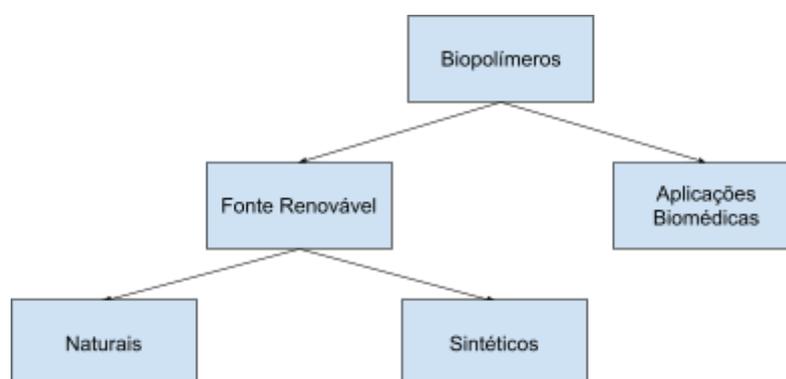
Polímero é um material geralmente orgânico de alta massa molar cuja estrutura consiste na repetição de pequenas unidades chamadas meros. A síntese de polímeros ocorre pela formação de ligações covalentes entre os monômeros (molécula que possui um mero). Os monômeros podem ser de origem fóssil, como o petróleo e o carvão mineral, ou de origem natural, como a celulose e a borracha natural. O petróleo é a mais importante fonte de monômeros na produção de polímeros, porém, por não ser renovável, já causou diversas crises econômicas. (CANEVAROLO, 2006; MANO e MENDES, 1999).

3.2.1. Biopolímeros

Biopolímeros podem ser identificados como aqueles produzidos por seres vivos - ou seja, de fonte renovável - ou aqueles usados em aplicações biomédicas. Porém, não há consenso sobre a definição de biopolímero. Os polímeros de fonte

renovável representam uma solução para o problema da escassez de petróleo. Dentre eles temos os polímeros verdes, que são biopolímeros sintéticos com a mesma estrutura, propriedades e processamento de um polímero de petróleo. Estes são comumente produzidos com a cana-de-açúcar. Polímeros verdes, como o polietileno (PE) verde e o policloreto de vinila (PVC) verde, não são biodegradáveis. O poliácido láctico (PLA) também é de origem vegetal e sintético, porém é biodegradável. A Figura 1 mostra a classificação dos biopolímeros. (CANEVAROLO, 2006; BASTOS, 2007; VALERO-VALDIVIESO, ORTEGÓN e USCATEGUI, 2013).

Figura 1 - Classificação de biopolímeros.



Biopolímeros naturais possuem composição, estrutura e propriedades variáveis. Eles podem ser obtidos de plantas (amido, celulose), algas marinhas (agar, carragena), bactérias (dextrano) e animais (gelatina, quitosana). Estes produzem bioplásticos biodegradáveis utilizados no segmento de embalagens, substituindo o polietileno (PE) e o polipropileno (PP). Os principais obstáculos do uso deste tipo de bioplástico são as propriedades mecânicas e o custo de processamento. (BASTOS, 2007; FARIAS et al., 2016; VALERO-VALDIVIESO, ORTEGÓN e USCATEGUI, 2013).

3.2.2. Polímeros Biodegradáveis

Mesmo que os biopolímeros sejam mais ecológicos ao não necessitar da extração do petróleo, seu descarte pode causar impacto ao ambiente se não houver sua degradação completa. A degradação de um material é a alteração da sua

estrutura química, que gera perda irreversível de suas propriedades. Para os polímeros, é um processo que demora até 500 anos. Quando a degradação é natural, ou seja, causada por microorganismos, é chamada de biodegradação, podendo ocorrer na presença de oxigênio (aeróbica) ou não (anaeróbica). Para que um polímero seja considerado biodegradável, esse processo deve levar até 180 dias, transformando pelo menos 90% do carbono em dióxido de carbono. (ABNT, 2008).

Os biopolímeros naturais são mais sensíveis à biodegradação do que os sintéticos (MANO e MENDES, 1999). Entretanto, existem polímeros sintéticos baseados em petróleo que são biodegradáveis. Adicionando 6 a 20% de amido aos polímeros tradicionais é possível acelerar sua degradação (BEMILLER e WHISTLER, 2009). Mais recentemente foram criados polímeros que se tornam biodegradáveis ao utilizar aditivos pró-degradantes. Estes aditivos não são considerados ambientalmente seguros pois geram microplásticos, além disso, alguns deles possuem sais de metais de transição que podem contaminar o meio ambiente (BASTOS, 2007).

3.3. Filmes Poliméricos

Filme polimérico é definido como uma placa de espessura menor que 0,254 mm. Tanto no processamento quanto na aplicação, é necessário que o filme tenha boa resistência à perfuração e ao rasgo. O plastificante é um aditivo de grande importância na formação do filme ao reduzir a temperatura de transição vítrea do polímero. Ele aumenta a flexibilidade e a resistência ao rasgo devido ao enfraquecimento das interações intermoleculares das moléculas poliméricas com seus grupos funcionais. As características físico-químicas e mecânicas e a permeabilidade do filme podem ser modificadas com a ação do plastificante, podendo ser controlada com alterações no seu teor. (CANEVAROLO, 2006; WU e MCGINITY, 1999).

O processamento do filme pode gerar um material não orientado, unidirecionalmente orientado ou bidirecionalmente orientado (biorientado), o que gera grande influência em suas propriedades finais. Filmes orientados têm maior

resistência à tração na direção de orientação e menor resistência ao rasgo na direção perpendicular. A orientação do filme pode ocorrer naturalmente devido ao fluxo de material, que gera cisalhamento, ou de forma forçada. (CANEVAROLO, 2006; WU e MCGINITY, 1999).

3.3.1. Processamento de Filmes

Filmes poliméricos podem ser produzidos por extrusão, calandragem, injeção, sopro, compressão e *casting*. Um dos processos mais fundamentais usados na transformação de polímeros é a extrusão. Utilizam-se pellets para a alimentação da extrusora (equipamento em forma de cilindro com um parafuso no seu interior), que, com o aumento da temperatura e do cisalhamento, funde o polímero. A saída do material pela matriz o molda com o formato desejado, sendo oco ou em formas unidimensionais. (CHENG et al., 2021).

O processamento por calandragem utiliza materiais previamente processados por extrusão, podendo produzir filmes contínuos. O material passa por rolos sobrepostos interligados em formato de “L”, “T” ou “Z” que comprimem o filme no sentido da espessura e estiram no sentido do comprimento. (MANO e MENDES, 1999).

O processo de injeção também sucede a extrusão. A ação de sopro de ar e vácuo faz com que o polímero se posicione nas paredes do molde. Após o resfriamento, o produto está formado. (CHENG et al., 2021).

Filmes são mais comumente produzidos por sopro. Na saída da extrusora é posicionado um equipamento que sopra ar para expandir o material extrusado, diminuindo sua espessura de forma uniforme. Portanto, formando filmes biorientados. (MANO e MENDES, 1999).

Filmes produzidos por compressão podem utilizar material formador de filme extrusado ou em forma de pasta. O material é pressionado em prensa hidráulica aquecida para atingir a espessura desejada. (CHENG et al., 2021; ZUBELDÍA, ANSORENA e MARCOVICH, 2015).

3.3.1.1. *Casting*

Apesar dos processos anteriormente apresentados serem muito comuns na indústria, o processamento de filmes deve ser adaptado quando feito em pequena escala, como em laboratórios de pesquisa. Nesse caso, um processo usual, que também é muito utilizado em filmes biodegradáveis de amido, é o *casting*. (MALI, GROSSMANN e YAMASHITA, 2010).

O processo se inicia com a preparação da solução formadora de filme. O polímero é dissolvido em solução (aquosa, ou com outro tipo de solvente) sob a ação de temperatura e agitação. Após isso, a solução é vertida uniformemente em uma placa, geralmente de vidro. A etapa seguinte é a secagem do solvente, que pode ser feita em forno, estufa ou capela. O filme formado deve ser removido da placa de vidro e então guardado. Um importante fator desse processamento é a espessura do filme. Ela influencia em diversas propriedades mecânicas e de barreira. (CHENG et al., 2021; MALI, GROSSMANN e YAMASHITA, 2010).

Algumas características do processo de *casting* o torna de difícil uso em larga escala (alto tempo de processamento, alto custo, alto gasto energético com a secagem). Porém, já encontram-se estudos sobre a extrusão de filmes de amido que indicam a possibilidade do uso em escala industrial. Em alguns casos é necessária a adição de outros biopolímeros e plastificantes para uma composição que cumpra com as exigências do mercado. (GROSSMANN e YAMASHITA, 2010; CHENG et al., 2021).

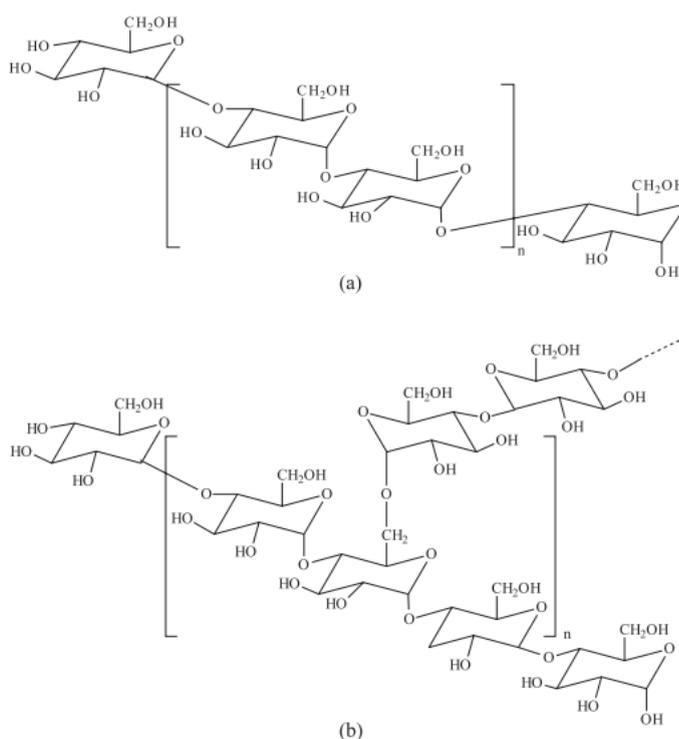
3.4. Amido

Amido é o carboidrato de maior importância na alimentação humana. Ele é encontrado em altos teores em sementes, tubérculos e raízes de diversas plantas, onde é armazenado em forma de grânulos de tamanho e formato variável em função de sua origem. A produção industrial de amido utiliza principalmente o arroz, o milho, a cevada e o trigo. Porém existem muitos outros vegetais dos quais é possível extrair amido, entre eles: batata, aveia, mandioca, araruta e banana. A característica mais importante ao uso industrial do amido envolve modificação de textura. Ele é usado na indústria de alimentos como espessante, estabilizante de colóides,

gelificante, adesivo, entre outros. Além disso, o amido é bastante usado nas indústrias de papel, de tecidos, farmacêutica e de polímeros. (SCHWARTZ e WHISTLER, 2009; CORRADINI et al., 2007; SINGH et al., 2003).

De acordo com Corradini et al. (2007), os grânulos de amido são compostos por glicosídeos, proteínas, lipídeos, umidade e minerais como cálcio, magnésio, potássio, fósforo e sódio. Os glicosídeos formam cadeias lineares (amilose) e ramificadas (amilopectina). As moléculas de amilose são menores que as moléculas de amilopectina (Figura 2). A massa molar da amilose varia entre 10^5 e 10^6 g/mol, enquanto que a massa molar da amilopectina varia entre 10^6 e 10^9 g/mol. Os teores de amilose nos vegetais variam de 11 a 37%, exceto em cereais cerosos, que são praticamente livres de amilose. O milho possui de 20% a 36% de amilose; as batatas, de 18% a 23%; o trigo, de 17% a 29%; a cevada, de 11% a 26% e o arroz, de 8% a 37% (BEMILLER e WHISTLER, 2009). A variação das proporções de amilose e amilopectina em uma mesma espécie se dá devido a diferentes graus de maturação das plantas.

Figura 2 - Estrutura química da amilose (a) e da amilopectina (b).



Fonte: Corradini et al. (2005).

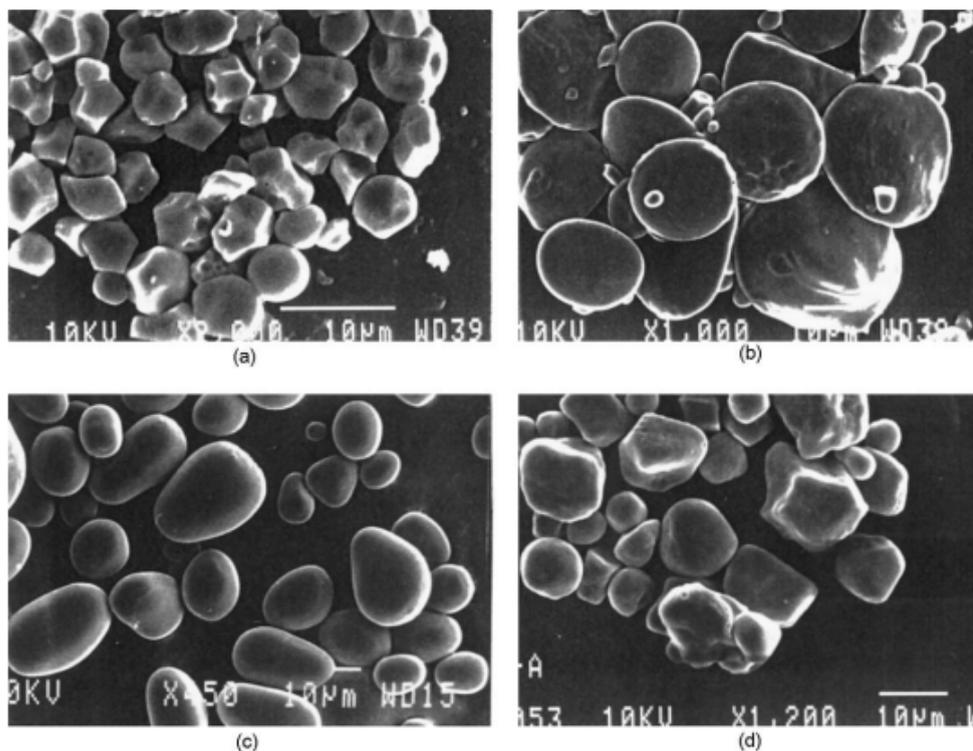
Apesar de possuírem grupos hidroxila em sua estrutura polimérica - o que indica hidrofilicidade - os grânulos são insolúveis em água fria. Eles apenas incham de 10 a 20%, de forma reversível. As regiões amorfas são responsáveis pelo inchamento, ocorrendo difusão e absorção de água, porém, as ligações de hidrogênio impedem a solubilidade. Quando o amido é aquecido em água, em temperaturas de 60 a 75°C, ocorre um processo chamado gelatinização. A energia térmica causa a quebra das ligações de hidrogênio, o que leva à perda de organização estrutural e desaparecimento das regiões cristalinas. Com o inchamento dos grânulos, a amilose é lixiviada para a fase aquosa da solução, o que causa o aumento da viscosidade ao interagir com os grânulos altamente inchados. O inchamento e a gelatinização são controlados pela estrutura molecular da amilopectina, pela proporção de amilose e amilopectina, pelo teor de fósforo e pela proporção de regiões cristalinas e amorfas dos grânulos. (DENARDIN e SILVA, 2009; CORRADINI et al., 2007; BEMILLER e WHISTLER, 2009).

3.4.1. Amido de Milho

O milho é a fonte majoritária da produção mundial de amido, representando 75% do total. O amido de milho possui preços relativamente baixos, pelo alto teor de amido em nos grãos de milho, o que torna o processo de extração muito eficiente. A moagem úmida, criada no século XIX, é atualmente o processo utilizado na recuperação de amido do milho. (VIANNA et al., 2021; BEMILLER e WHISTLER, 2009).

O grão de milho possui, em média: 71,3% de amido (25% de amilose e 75% de amilopectina), 16,7% de umidade, 9,91% de proteínas, 9,5% de fibras, 4,45% de lipídeos, 3,3% de celulose e lignina e 15,16% de outros componentes. Um grão de milho possui quatro partes: ponta, pericarpo, germe e endosperma. O endosperma é fonte de 83,9 a 88,9% do amido e sua contribuição no peso total do grão é de 82%. O tamanho do grânulo de amido varia entre 1 e 20 µm e pode inchar até 30 vezes o seu volume original. O formato dos grânulos de amido de alguns vegetais é mostrado na Figura 3. Em comparação com o amido de batata, os grânulos de amido de milho possuem superfície menos lisa. Os grânulos do amido de milho possuem formato mais angular que os de trigo, mas menos que os de arroz. (BEMILLER e WHISTLER, 2009; SINGH et al., 2003).

Figura 3 - Microscopia Eletrônica de Varredura do amido de arroz (a), trigo (b), batata (c) e milho (d).



Fonte: Singh et. al, 2003.

3.5. Amido Termoplástico

Os grãos de amido se tornam termoplásticos quando se rompem em temperaturas entre 90 e 180 °C, sob pressão, cisalhamento e na presença de um plastificante (CORRADINI et al., 2007). O processo que envolve a gelatinização do amido e a reorganização das moléculas de amilose e amilopectina, resulta em um produto com características semelhantes aos polímeros termoplásticos (MALI, GROSSMANN e YAMASHITA, 2010).

Inicialmente o amido foi utilizado como carga no processamento de polímeros. A partir da década de 90 foi observado que o amido termoplástico (TPS) tem melhores propriedades do que quando usado como carga. A principal diferença do TPS em comparação com os polímeros sintéticos é sua alta hidrofiliçidade, que é devido à presença de grupos hidroxila em sua estrutura molecular. (BEMILLER e WHISTLER, 2009; CORRADINI et al., 2007).

Em 2007 foi lançado o primeiro polímero biodegradável de amido brasileiro: o EcoBras. Foi criado pela BASF e pela Corn Products do Brasil utilizando amido de milho e um polímero biodegradável sintético. Isso foi resultado das pesquisas na Universidade Estadual de Londrina (UEL), no Paraná. Atualmente existem muitas pesquisas sobre o uso do TPS na produção de filmes para aplicação em alimentos, por suas características de biocompatibilidade e biodegradabilidade. (CORRADINI et al., 2007; VIANNA et al., 2021).

3.5.1. Aditivos em Filmes de TPS

A redução da hidrofobicidade dos filmes de amido é essencial para sua aplicação em embalagens. Para isso são feitas modificações físicas e químicas através da produção de blendas, compósitos ou da aditivação. Os polímeros, em geral, têm facilidade em incorporar diversos aditivos, o que permite amplas possibilidades de alterações em suas propriedades finais. No caso do TPS, é importante observar como estas modificações alteram a biodegradabilidade do material. (VIANNA et al., 2021; CORRADINI et al., 2007; CANEVAROLO, 2006).

3.5.1.1. Glicerol

Plastificante é um aditivo utilizado para facilitar o processamento e aumentar a flexibilidade dos filmes, sendo o glicerol e outros polióis os mais utilizados na produção de amido termoplástico. Suas moléculas pequenas diminuem o ponto de fusão do amido ao reduzir as forças intermoleculares, diminuindo a temperatura de processamento e evitando sua degradação. Geralmente é adicionado até 40%, quantidade cuja plastificação é mais elevada. (CORRADINI, 2007; MALI, GROSSMANN e YAMASHITA, 2010).

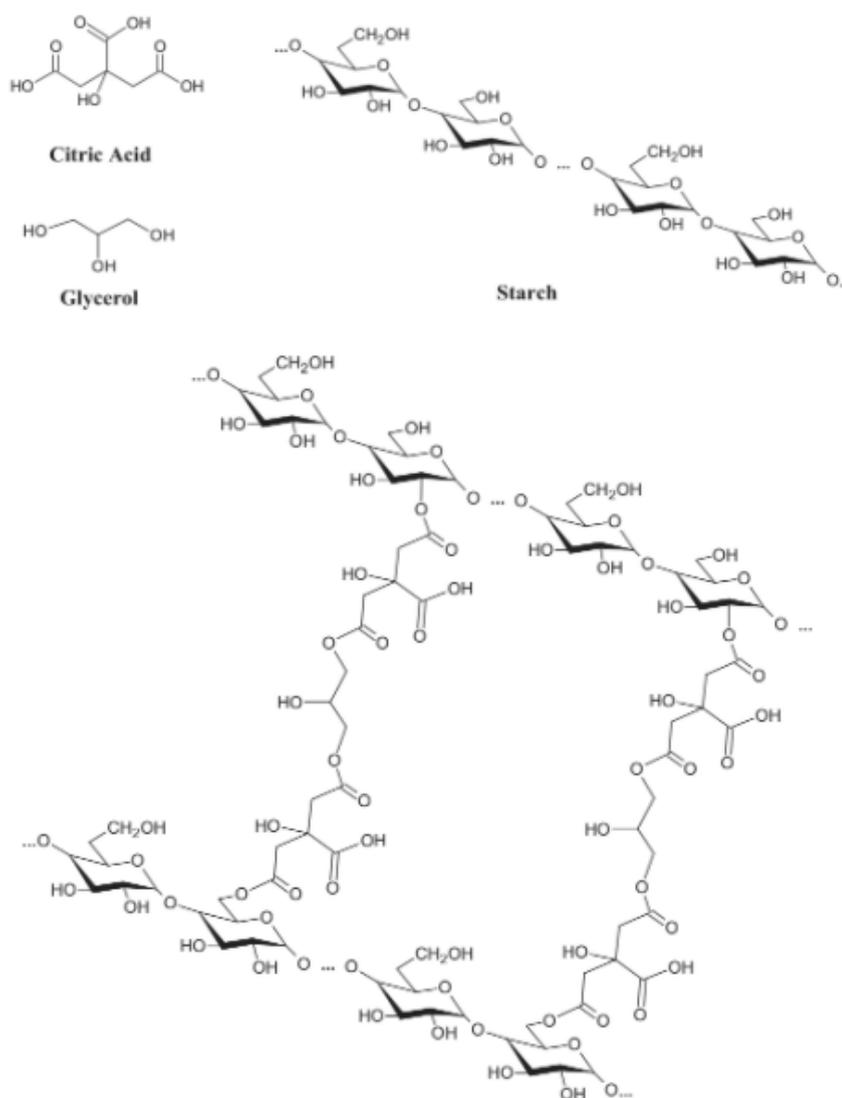
O estudo de Corradini (2007) indica que a adição de 15% de glicerol gera filmes rígidos e frágeis; com o aumento do teor até 30%, os filmes vão apresentando maior deformação; entre 30 e 40% de glicerol, a plastificação é tão elevada que acaba aumentando novamente a fragilidade do material. Por outro lado, como o glicerol também é bastante hidrofílico, o aumento do seu teor aumenta a absorção de umidade dos filmes.

3.5.1.2. Ácido Cítrico

A modificação química da estrutura do amido pelo uso de aditivos é um dos métodos para diminuição da hidrofobicidade de filmes de TPS. Para filmes cujo objetivo é a aplicação em embalagens para alimentos, é preferível a utilização de aditivos alimentares. O ácido cítrico (AC) é o ácido orgânico mais produzido no mercado, utilizado em geleias, doces, frutas congeladas e refrigerantes. Além disso, ele pode ser usado em filmes de TPS, causando reticulação (*crosslinking*) da estrutura molecular, assim aumentando a resistência à água dos filmes de amido. (MENZEL, 2020; BEMILLER e WHISTLER, 2009).

Na reticulação, os grupos hidroxila do amido reagem com moléculas de grupos multifuncionais formando ligações entre as cadeias poliméricas, podendo gerar grupos éster - bastante hidrofóbicos - que substituem os grupos hidroxila - bastante hidrofílicos (SELIGRA et al., 2016). Uma possível estrutura da reticulação causada pelo AC é mostrada na Figura 4. O AC como aditivo em filmes de amido afeta a sensibilidade à água, a estabilidade térmica e as propriedades mecânicas (MENZEL, 2020). Seligra et al. (2016) mostra que os filmes de amido de mandioca e glicerol, produzidos por *casting*, tiveram diminuição do teor de umidade, da absorção de umidade e da permeabilidade ao vapor d'água quando aditivados com AC. No estudo de Menzel (2020) a adição de AC aos filmes de amido de batata, produzidos por compressão (*compression molding*), causou aumento do módulo de elasticidade e diminuição da absorção de água. Wilpiszewska, Antosik e Zdanowicz (2019) observaram que o aumento do teor de AC de 15 para 30% (m/m) causa aumento da resistência à tração e do módulo de elasticidade dos filmes de carboximetil amido produzidos por *casting*.

Figura 4 - Possível estrutura molecular reticulada do amido (*starch*), glicerol (*glycerol*) e ácido cítrico (*citric acid*).



Fonte: Seligra et al., 2016.

O efeito do AC nas propriedades de barreira dos filmes de amido é altamente dependente das variáveis de processamento. Foi observado que a formação de ligações cruzadas é maior em temperaturas mais altas. Por outro lado, no estudo de Seligra et al. (2016), o AC reticulou as cadeias mesmo na temperatura de processo de mistura mais baixa testada (75 °C). Na pesquisa de Menzel (2020), os filmes produzidos por compressão não tiveram mudanças na permeabilidade ao vapor d'água. Porém, estudos indicam que há diminuição da permeabilidade quando os filmes são processados por *casting*, mesmo não havendo consenso sobre a etapa

que se deve adicionar o AC (antes ou após a gelatinização) para a obtenção de melhores resultados.

Apesar que a reticulação interfira na absorção de água dos filmes, o que pode dificultar a biodegradabilidade, a adição do AC não afeta a biodegradação. No estudo de Seligra et al. (2016), a degradação dos filmes aditivados com AC foi mais lenta, iniciando em 6 dias e terminando em 18 dias (6 dias a mais do que os filmes sem o aditivo).

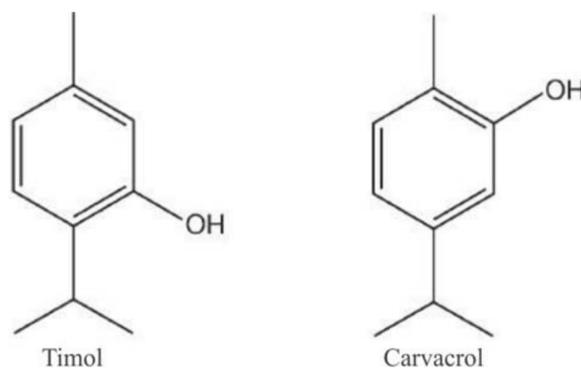
3.5.1.3. Óleo Essencial de Orégano

Embalagens ativas são embalagens que interagem com o alimento de forma a manter as propriedades sensoriais e aumentar seu prazo de validade. A adição de componentes ativos na matriz polimérica de filmes pode inclusive substituir conservantes sintéticos utilizados nos alimentos, como o hidroxitolueno butilado (BHT), que é prejudicial à saúde. Embalagens com propriedades antimicrobianas é o tema atual de maior crescimento na pesquisa de embalagens para alimentos. (CAETANO et al., 2018; PELISSARI et al., 2009; MENZEL, 2020).

Óleos essenciais extraídos de plantas são substâncias naturais que possuem propriedades antimicrobianas, antioxidantes e antifúngicas. Diversos óleos essenciais podem ser usados como aditivos em filmes poliméricos para criar embalagens ativas com as mesmas propriedades. Além disso, eles podem melhorar as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes. (PELISSARI et al., 2009; LI et al., 2018; CAETANO et al., 2018).

O orégano (*Origanum vulgare*) é uma erva aromática bastante utilizada na culinária e como medicamento por ser estomáquica (estimula a atividade do estômago), expectorante (facilita a eliminação de secreções do sistema respiratório) e antiespasmódica (inibe a movimentação da musculatura do estômago, do intestino, do útero e da bexiga). A composição química do óleo essencial de orégano (OEO) apresenta alto teor de compostos fenólicos, como o timol e o carvacrol (Figura 5), que são responsáveis pela propriedade antimicrobiana do óleo. Além disso, estudos mostram que o OEO é antiviral, antifúngico, antioxidante, antiproliferativo, antiinflamatório, antidiabético e supressor de câncer. (UFSC, 2020; BOTRE et al., 2010; LI et al., 2018).

Figura 5 - Estrutura molecular dos compostos fenólicos presentes no óleo essencial de orégano.



Fonte: Botre et al., 2010.

Quando incorporado em filmes de TPS, o OEO tem efeito plastificante, nas propriedades mecânicas e de barreira, além de diminuir a proliferação de bactérias, o que é excelente para a aplicação em embalagens para alimentos. A incorporação do OEO substitui parte das interações intermoleculares fortes entre as moléculas de amido por interações fracas entre o amido e o óleo, assim aumentando o módulo de elasticidade dos filmes. A maior resistência à água se dá pelo aumento das frações hidrofóbicas do filme. (LI et al., 2018; CAETANO et al., 2018).

Li et al. (2021) mostra a diminuição do teor de água de filmes de amido de batata doce usando OEO como aditivo. O óleo também teve efeito na solubilidade em água e na permeabilidade ao vapor d'água, diminuindo seus valores com o aumento do teor de OEO. Na pesquisa de Caetano et al. (2018), os filmes de amido de mandioca incorporados com OEO tiveram menor resistência à tração e menor permeabilidade ao vapor d'água, mesmo em filmes com altos teores de glicerol. Os resultados de Pelissari et al. (2009) foram semelhantes. Os filmes de amido de mandioca tiveram adição de 0,1; 0,5 e 1% (m/m) de OEO, o que resultou em aumento no alongamento na ruptura com o aumento dos teores de óleo.

3.6. Degradação de Polímeros

Degradação é um processo causado por reações químicas que geram mudanças geralmente envolvendo quebra de ligações, perda de massa molar e

perda das propriedades do material. A iniciação da degradação ocorre por fornecimento de energia ao polímero, de forma que seja suficiente para a cisão de ligações covalentes da cadeia. Após a cisão, são formados os radicais livres que propagam o processo. A degradação pode ser classificada pelo tipo de iniciação: termólise (ação do calor), fotólise (ação da luz), hidrólise (ação da água), mecânica (ação do cisalhamento), radiação de alta energia (ação dos raios-x), biológica (ação de microorganismos), etc... (CANEVAROLO, 2006; DE PAOLI, 2008; ROMÃO, SPINACÉ e DE PAOLI, 2009).

Quando os polímeros sintéticos se degradam por fotólise ou termólise, eles geram fragmentos chamados de microplásticos. Estes microplásticos se espalham facilmente pelo meio ambiente e contaminam o oceano, podendo ser ingeridos por animais marinhos. Algumas empresas produzem poliolefinas (polietileno, polipropileno, poliestireno) com um aditivo pró-oxidante que contém óxidos metálicos. São os chamados oxi-biodegradáveis, que formam mais rapidamente os microplásticos. Por mais que os microplásticos sejam mais facilmente degradados por microorganismos que pedaços maiores, o processo é bastante lento quando comparado com a degradação biológica, podendo levar muitas décadas para que a degradação seja completa. (SIVAN, 2011; DE PAOLI, 2008).

A degradação biológica é resultado da atividade enzimática de microorganismos, como fungos e bactérias, que utilizam como nutriente o carbono presente nas cadeias do polímero. A biodegradação deve ocorrer em condições adequadas de temperatura, umidade, pH, teor de oxigênio e absorção de água pelo polímero. O processo gera biomassa microbiana, dióxido de carbono e água em ambientes com altos teores de oxigênio (aeróbica) ou biomassa microbiana, hidrogênio e metano em ambientes com baixos teores de oxigênio (anaeróbica). (CHENG et al., 2021; DE PAOLI, 2008; FERREIRA e SILVA, 2019; GÖPFERICH, 1996).

Por muito tempo o estudo da degradação se atentou à reduzir a perda de propriedades dos polímeros. Porém, o impacto ambiental do descarte destes materiais mostrou que a degradação pode ser uma aliada à resolução desse problema. Por isso a biodegradação é muito mais desejada atualmente.

3.6.1. Biodegradação do TPS

A biodegradação de filmes de TPS se inicia rapidamente quando o material é enterrado no solo. A degradação completa pode durar entre 30 e 45 dias, dependendo das condições do ambiente. A biodegradabilidade é medida pela perda de massa e pelo aumento do teor de dióxido de carbono no solo. A alta absorção de água é importante para que cause inchamento do filme, aumentando o crescimento dos microorganismos. Por outro lado, a alta absorção de água é indesejada para a aplicação dos filmes em embalagens para alimentos, portanto, deve ser usado em alimentos compatíveis com essa característica. (SELIGRA et al., 2016; CHENG et al., 2021; FERREIRA e SILVA, 2019).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

Os materiais utilizados na produção dos filmes de amido estão listados a seguir:

- Amido de milho, obtido por doação ao LaPol;
- Glicerina P.A./ACS, com pureza maior ou igual a 99,7%, produzida e comercializada pela NEON Comercial Reagentes Analíticos Ltda.;
- Ácido cítrico anidro P.A., com pureza de 99,85%, produzido e comercializado pela NEON Comercial Reagentes Analíticos Ltda.;
- Óleo essencial de orégano (*origanum vulgare*), destilado a vapor, possuindo de 60 a 70% de carvacrol e de 12 a 20% de timol, produzido pela Omnifarma Organização Mineira de Produtos Farmacêuticos Ltda. e comercializado pela Lazlo Aromatologia Eireli.

4.2. Produção dos Filmes

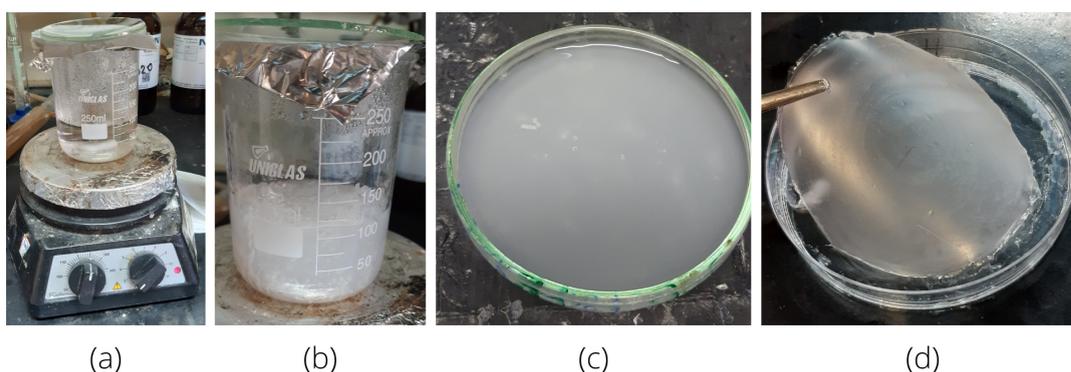
Todos os filmes de amido (FA) preparados nesta pesquisa utilizaram o método *casting*. A solução formadora de filme foi preparada utilizando um agitador magnético com aquecimento (Fisatom, modelo 752A) sob agitação constante, leve a moderada. Primeiramente foram aquecidos 100 ml de água deionizada até a temperatura predeterminada (70, 80 ou 90°C) em um béquer de vidro com capacidade para 250 ml. A temperatura da água foi verificada com o auxílio de um termômetro químico. Em seguida foram pesados 4 g de amido de milho em uma balança analítica (Mettler Toledo, modelo ME204), com precisão de 0,1 mg, e posteriormente adicionados à água aquecida.

Após 10 min da adição do amido, foi pesado 1 g de glicerol (25% m/m) na balança analítica, e adicionado à solução. Passados 30 min da adição do amido, a solução formadora de filme foi retirada do aquecimento e vertida nos moldes já identificados. A massa de solução por área do molde foi entre 0,31 e 0,37 g/cm². Os moldes foram deixados na estufa (De Leo, modelo DL-AFD) a aproximadamente

35°C para a evaporação do solvente por 21 a 44 h, dependendo das dimensões do molde utilizado. A temperatura de secagem foi escolhida com base nas pesquisas de Li et al. (2018) e Caetano et al. (2018) que utilizavam 40 °C e 30 °C respectivamente para a secagem de soluções formadoras de filme contendo OEO.

Após a secagem completa, os filmes foram levados a um dessecador de sílica por algumas horas, a fim de facilitar a remoção do filme. Os filmes foram removidos com o auxílio de uma pinça e guardados em sacos de polietileno identificados com a data e o tipo de filme. Os sacos foram armazenados no dessecador de sílica até o momento da preparação das amostras para a caracterização dos filmes. A Figura 6 mostra algumas etapas do processo de produção dos filmes.

Figura 6 - Etapas da produção dos filmes: Água sendo aquecida (a), solução formadora de filme (b), solução no molde (c), filme desmoldado (d).



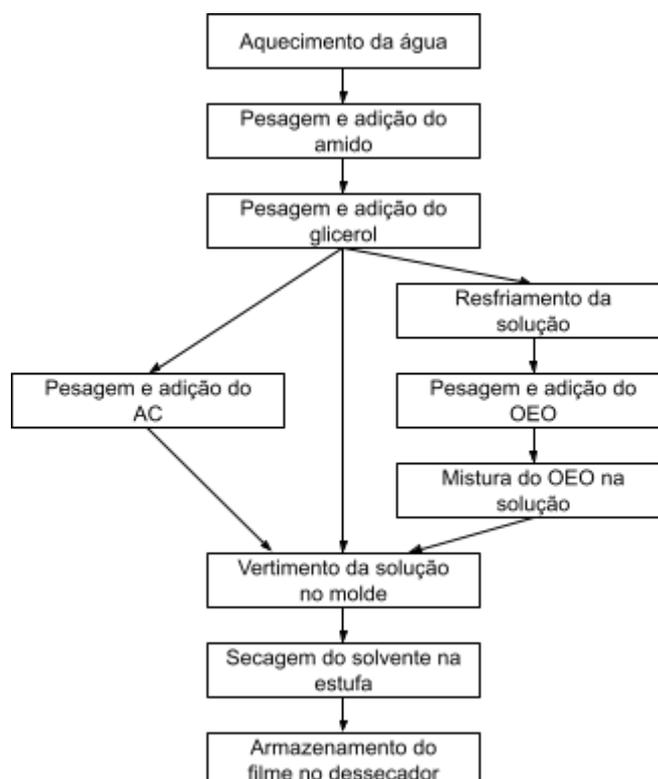
Os filmes de amido com ácido cítrico (FAA) foram produzidos com as mesmas etapas iniciais que os FA, até a adição do glicerol. A adição do AC foi feita após 25 min da adição do amido, restando 5 min para o término do processo. Desta forma o AC foi adicionado após a gelatinização completa do amido para evitar a hidrólise, como é discutido no estudo de Seligra et al. (2016). Os teores de AC utilizados foram: 3,75; 7,5 e 15% m/m. O teor utilizado na primeira etapa (7,5%) foi escolhido com base na pesquisa de Menzel (2020).

Os filmes de amido com óleo essencial de orégano (FAO) foram produzidos com as mesmas etapas iniciais que os FA, até o final dos 30 min de aquecimento. Posteriormente a solução foi resfriada em temperatura ambiente até atingir 40 °C. O

OEO foi pesado, adicionado, e incorporado à solução com o auxílio do agitador magnético por 5 min, sem aquecimento. O resfriamento e a temperatura de secagem do filme foram determinados com base nos métodos de Caetano et al. (2018) e Li et al. (2018). O OEO também foi adicionado em três diferentes teores: 1, 2 e 4% m/m. O teor utilizado na primeira etapa (1%) foi escolhido com base na pesquisa de Caetano et al. (2018).

Uma combinação dos dois métodos apresentados foi utilizada para a produção dos filmes híbridos (FAAO), adicionando o AC durante o aquecimento e o OEO após o resfriamento. Um esquema mostra as etapas do processo de produção dos filmes (Figura 7), onde a rota da esquerda indica o processo de produção do FAA, a rota do centro, do FA, e a rota da direita, do FAO.

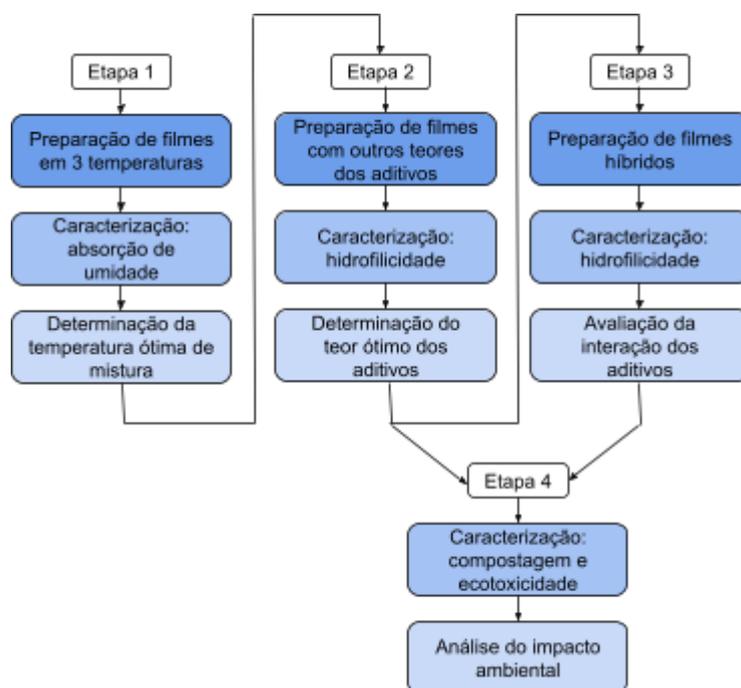
Figura 7 - Esquema mostrando as etapas do processo de produção dos filmes.



4.3. Etapas dos Experimentos

Os experimentos desta pesquisa foram realizados em quatro etapas, em ordem cronológica, como no fluxograma na Figura 8. Na primeira etapa o objetivo foi determinar a temperatura do processo de mistura que gerava os filmes com menor absorção de umidade. Para isso foram preparados filmes em três temperaturas de processo de mistura de solução, que foram posteriormente caracterizados através do ensaio de absorção de umidade. Desta forma, foram selecionadas as temperaturas ótimas para os filmes de amido com AC e com OEO.

Figura 8 - Fluxograma apresentando as etapas do procedimento experimental.



Na seguinte etapa os filmes tiveram adição de diferentes teores dos aditivos para que fossem determinados os teores ótimos. Todos os filmes foram preparados nas temperaturas ótimas observadas na primeira etapa. Os testes de caracterização realizados nesta etapa foram os seguintes: absorção de umidade, absorção de água, solubilidade em água, ângulo de contato e espessura.

Na terceira etapa os filmes tiveram adição dos dois aditivos nos seus respectivos teores ótimos para observar se houve melhora das propriedades do

filme com a interação do AC com o OEO. Os filmes híbridos também tiveram sua hidrofiliidade analisada da mesma forma que na etapa dois.

A etapa quatro caracterizou os filmes com teores ótimos dos aditivos e o filme híbrido em função do seu impacto ambiental. Foi realizado o ensaio de compostagem e o de ecotoxicidade.

Para facilitar a compreensão, as informações sobre todos os filmes produzidos durante as etapas da pesquisa estão apresentadas na Tabela 1. O teor de glicerol e o tempo de processo de mistura das soluções não tiveram mudanças.

Tabela 1 - Nomenclatura, teor de aditivos e temperatura de mistura dos filmes por etapa.

Etapas	Filme	Aditivos (%m/m)		Temperatura de mistura (°C)
		AC	OEO	
1	FA 70 °C	0	0	70
	FA 80 °C			80
	FA 90 °C			90
	FAA 70 °C	7,5	0	70
	FAA 80 °C			80
	FAA 90 °C			90
	FAO 70 °C	0	1	70
	FAO 80 °C			80
	FAO 90 °C			90
2	FAA 3,75%	3,75	0	90
	FAA 7,5%	7,5	0	
	FAA 15%	15	0	
	FAO 1%	0	1	80
	FAO 2%	0	2	
	FAO 4%	0	4	
3	FAAO	7,5	1	90

4.4. Caracterização

Os filmes foram caracterizados no Laboratório de Materiais Poliméricos da UFRGS (LaPol). Foram analisadas a hidofilicidade, a biodegradabilidade e o impacto ambiental do descarte dos filmes.

4.4.1. Absorção de Umidade

A primeira propriedade de barreira analisada foi a absorção de umidade, que calcula o aumento de massa dos filmes em um ambiente com umidade relativa controlada para comparar sua higroscopicidade. O método foi baseado na norma ASTM D5229/D5229M - 92.

Os filmes previamente guardados no dessecador foram retirados e cortados com estilete em amostras de 2x3 cm. As amostras foram enumeradas de 1 a 4 e colocadas na estufa a aproximadamente 35 °C por alguns minutos para remoção da umidade residual. Em seguida, as amostras foram pesadas em uma balança analítica e colocadas nas câmaras de umidade identificadas com o auxílio de um fio de nylon, como mostra a Figura 9. A umidade relativa de equilíbrio de 75% foi obtida com base na norma ASTM E104 - 02, utilizando uma solução salina saturada de NaCl. As câmaras foram levadas à estufa a 35 °C pelo período do teste (48 h). Ao longo das 48 h as câmaras foram retiradas da estufa e as amostras foram pesadas três vezes - com 22, 24 e 48 h de tempo de exposição. O ganho de massa foi calculado usando a Equação 1.

$$\text{Ganho de massa (\%)} = ((m_f - m_i) / m_i) * 100 \quad (1)$$

Onde m_i é a massa inicial e m_f é a massa final. Também foi calculada a média e o desvio padrão do ganho de massa. Ao final das 48 h as câmaras foram deixadas em temperatura ambiente por 2 ou 4 semanas para a observação do desenvolvimento de microorganismos.

Figura 9 - Câmara para o ensaio de umidade com quatro amostras de filme.



4.4.2. Absorção e Solubilidade em Água

O ensaio de absorção de água e o de solubilidade em água foram realizados sucessivamente, baseado no método proposto por Fakhouri et al. (2013). Cinco amostras de 2x3 cm que estavam previamente no dessecador por pelo menos 48 h foram pesadas e imersas em 50 ml de água destilada em Erlenmeyers de 250 ml identificados com o tipo de filme. Os Erlenmeyers foram fechados com pedaços de papel alumínio e encaixados na incubadora shaker (Solab, modelo SL-222) com agitação orbital de 30 rpm a 30 °C por 24 horas (Figura 10). Os filmes foram então retirados dos Erlenmeyers e o excesso de líquido foi removido com papel toalha para a pesagem e o cálculo da absorção de água. O ganho de massa foi calculado da mesma forma que para o ensaio de umidade (Equação 1). As amostras foram levadas à estufa a 35 °C por aproximadamente 1 h e depois guardadas no dessecador de sílica por 24 h ou até a secagem total. A última pesagem foi feita para calcular a perda de massa relacionada à solubilidade do filme. O cálculo da perda de massa foi feito com a Equação 2.

$$\text{Perda de massa (\%)} = ((m_i - m_f) / m_i) * 100 \quad (2)$$

Figura 10 - Erlenmeyers na Incubadora Shaker para o ensaio de Absorção e Solubilidade em água.



4.4.3. Ângulo de Contato

O ensaio de ângulo de contato avalia a molhabilidade de um material em relação a um líquido; no caso da água, podemos determinar a hidrofobicidade do material. O microscópio digital (sem marca) com ampliação de 1600x foi posicionado em uma mesa diante de um suporte com garra para o posicionamento de uma seringa de 1 ml com água destilada. Abaixo da seringa foi colocado uma placa de Petri de PS com dois pedaços de fita dupla-face para fixar as amostras. A Figura 11 mostra a montagem feita para o ensaio. Foram utilizadas 2 amostras de 1,5x7 cm de cada tipo de filme que estavam anteriormente armazenadas no dessecador de sílica por pelo menos 48 h.

Em cada amostra foi possível pingar de 5 a 8 gotas sésses. Pela alta absorção de água do material, as imagens foram obtidas 3 segundos e 1 minuto após as gotas serem pingadas, ao invés de 3 minutos, como indicam algumas normas. Os ângulos de contato foram obtidos manualmente com a análise visual das imagens usando o programa SurfTens 3.0 (OEG GmbH). Os ensaios foram realizados no período de 8 de setembro a 7 de outubro de 2021.

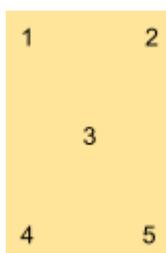
Figura 11 - Montagem do microscópio, da seringa e das amostras para o ensaio de ângulo de contato.



4.4.4. Espessura

A espessura é uma propriedade de barreira, pois influencia na absorção de água e umidade dos filmes. 4 amostras de 2x3 cm previamente guardadas no dessecador por pelo menos 48 h foram utilizadas neste teste. A medida da espessura foi feita usando um especímetro (Mainard, modelo M-73010) com resolução de 10 μm , em cinco pontos da amostra, como mostra a Figura 12. Os resultados foram obtidos pelo cálculo da média e do desvio padrão.

Figura 12 - Desenho dos pontos da amostra onde foi medida a espessura.

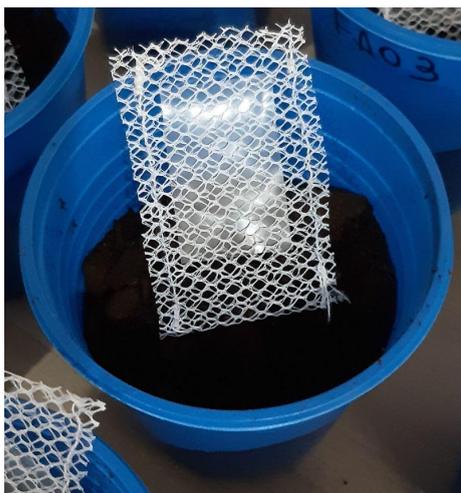


4.4.5. Compostagem

Para analisar o efeito dos aditivos na biodegradação dos filmes foi feito um ensaio de compostagem baseado na norma ASTM G160-03. Foram utilizadas 4 amostras de 2x3 cm de cada composição de filme para o estudo da compostagem. Substrato para plantas com fertilizante orgânico e casca de eucalipto compostada (Humosolo) foi colocado em copos de PS para simular um ambiente para a degradação aeróbica. As amostras foram colocadas em sacos de tule de 2,5x3,5 cm para facilitar sua remoção após o tempo do ensaio, como pode ser visto na Figura 13. As amostras foram enterradas nos copos identificados pela duração de 3 semanas, entre 6 e 27 de outubro de 2021. A cada 2 dias ou mais a terra foi umedecida com água potável.

Após 3 semanas as amostras foram retiradas, lavadas para a remoção de terra e secas na estufa a 35 °C por aproximadamente 3 h. Posteriormente as amostras foram retiradas dos sacos de tule, podendo observar a perda de massa. O pH da terra em cada copo foi testado após o ensaio com o phmetro (AKSO, modelo AK90) para comparação com a terra que não foi utilizada no ensaio.

Figura 13 - Amostra dentro do saco de tule para o ensaio de compostagem.



4.4.6. Ecotoxicidade

O teste de ecotoxicidade busca avaliar se há solubilização de substâncias tóxicas quando os filmes estão no meio ambiente. Foi feita uma adaptação do método utilizado por Fiskesjö et al. (1985). 30 cebolas (*Allium cepa*) foram colocadas em potes de vidro com suas raízes imersas em água potável com o auxílio de palitos para posicioná-las (Figura 14). Após 48 h, com exposição diária ao sol, as 6 cebolas com menor crescimento de raízes foram descartadas do teste e as outras tiveram suas raízes cortadas com tesoura. 4 amostras de cada composição de filme a ser testado foram imersas nos recipientes contendo 20 das cebolas restantes; enquanto que as outras 4 foram mantidas como amostras para controle. As soluções foram agitadas por 20 segundos. As amostras utilizadas possuíam 2x3 cm e pesavam de 100 a 160 mg, ou 4x3 cm e 200 a 320 mg, dependendo do volume dos recipientes.

A cada 2 dias a água evaporada foi repostada. Após 1 semana de ensaio, as cebolas que tiveram menor crescimento de raízes foram removidas do teste, restando 3 para cada composição. Após 2 semanas da adição das amostras, as cebolas foram retiradas da água e foi medida a quantidade de raízes e seu tamanho, usando uma régua. A água de cada recipiente teve seu pH medido com o phmetro. O teste foi realizado entre 4 e 21 de outubro de 2021.

Figura 14 - Cebolas imersas em água para o ensaio de ecotoxicidade.



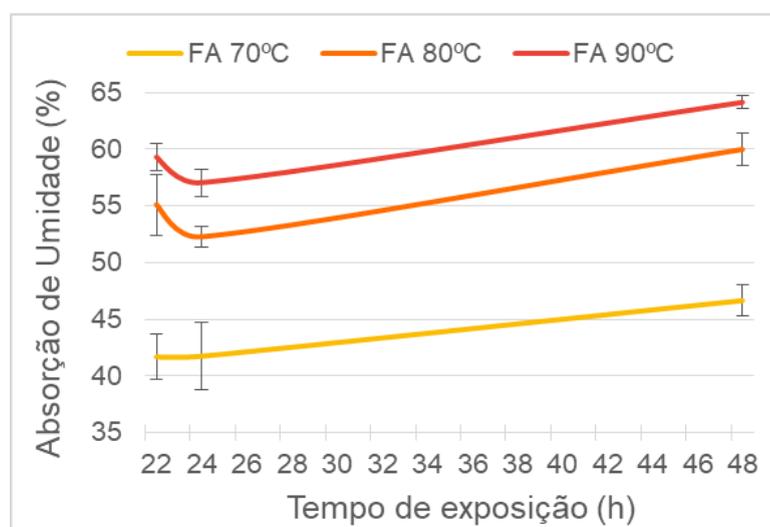
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Etapa 1: Determinação da Temperatura Ótima do Processo de Mistura

5.1.1. Absorção de Umidade

Na primeira etapa foi realizado o ensaio de absorção de umidade para análise do efeito da temperatura do processo de mistura, podendo definir uma temperatura ótima. A Figura 15 mostra este efeito nos filmes de amido sem aditivos (FA). É possível observar que o aumento da temperatura gerou um aumento também na absorção de umidade. De 70 para 80 °C, teve aumento de 13,4% na absorção de umidade, enquanto que de 80 para 90 °C aumentou apenas 4,1%. A menor absorção foi de 46,6%, no filme produzido a 70 °C, sendo essa a temperatura ótima. As medidas em 24 h de exposição tiveram uma queda causada pela alteração da temperatura das câmaras de umidade ao serem retiradas da estufa. Observa-se que houve aumento da absorção entre 22 e 48 h, não havendo estabilização nesse período.

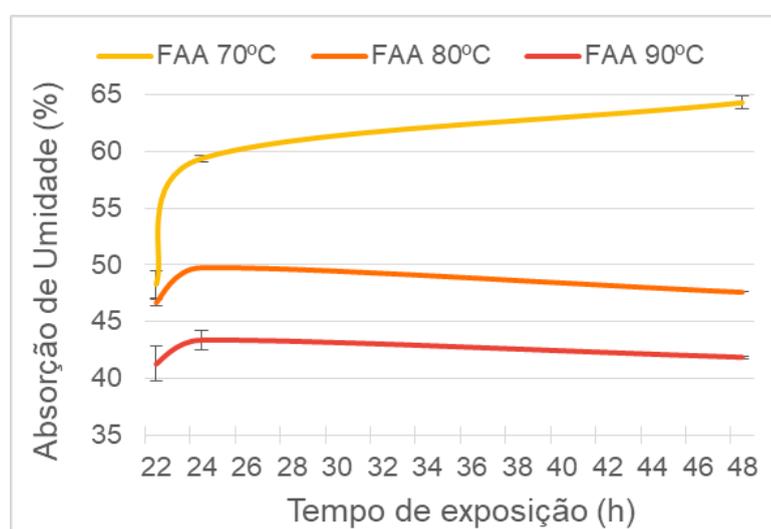
Figura 15 - Ganho de massa por absorção de umidade versus tempo de exposição dos FA em 3 temperaturas de processo de mistura.



Os filmes de amido com 7,5% de ácido cítrico (FAA) apresentaram comportamento inverso do que os FA, como pode ser observado na Figura 16. O aumento da temperatura de 70 para 80 °C teve redução de 16,7%. A temperatura ótima para a produção do FAA foi a de 90 °C, tendo a absorção de umidade no valor de 41,9%, 5,7% menor que a 80 °C. A diferença entre a absorção em 22 e 48 h de exposição do FAA 90 °C foi menor que 1%, o que significa que houve estabilização em menos de 22 h.

O estudo de Seligra et al. (2016) comparou a absorção de umidade em filmes de amido com e sem ácido cítrico (AC). Os FAA tiveram absorção de umidade entre 20 e 25%, enquanto que os filmes sem o aditivo tiveram absorção de umidade entre 30 e 35%. A hipótese de que houve decréscimo na absorção com a adição do AC devido à diminuição dos grupos hidroxila disponíveis pela reticulação da estrutura corresponde com os resultados apresentados.

Figura 16 - Ganho de massa por absorção de umidade versus tempo de exposição dos FAA em 3 temperaturas de processo de mistura.



O resultado do ensaio de umidade dos filmes de amido com 1% de óleo essencial de orégano (FAO) é mostrado na Figura 17. A absorção de umidade dos filmes teve seu menor valor (37,6%) na temperatura intermediária, 80 °C. Na temperatura de 90 °C a absorção foi 14,4% mais alta, e a 70 °C, foi 48,4% mais alta.

Sendo assim, a temperatura ótima para a produção dos FAO foi de 80 °C. Diferente das outras composições de filme, os FAO ficaram enrolados com a absorção de umidade, como mostra a figura 18.

Figura 17 - Ganho de massa por absorção de umidade versus tempo de exposição dos FAO em 3 temperaturas de processo de mistura.

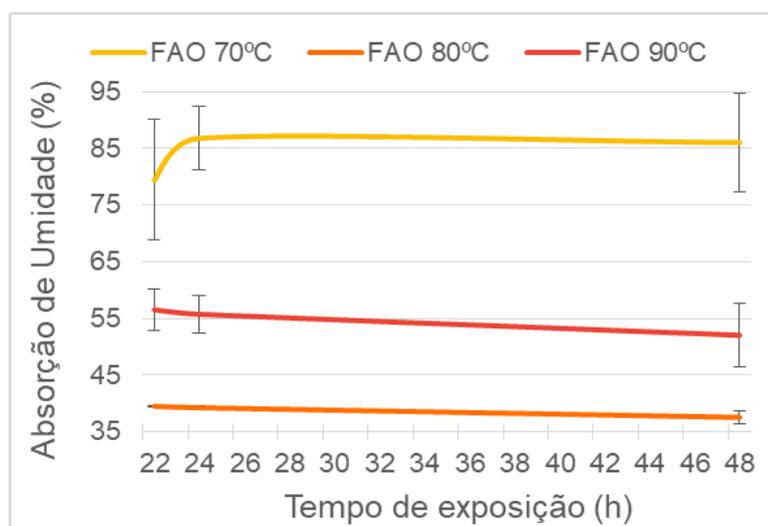


Figura 18 - Aspecto do FAO durante o ensaio de umidade.



5.2. Etapa 2: Determinação do Teor Ótimo dos Aditivos

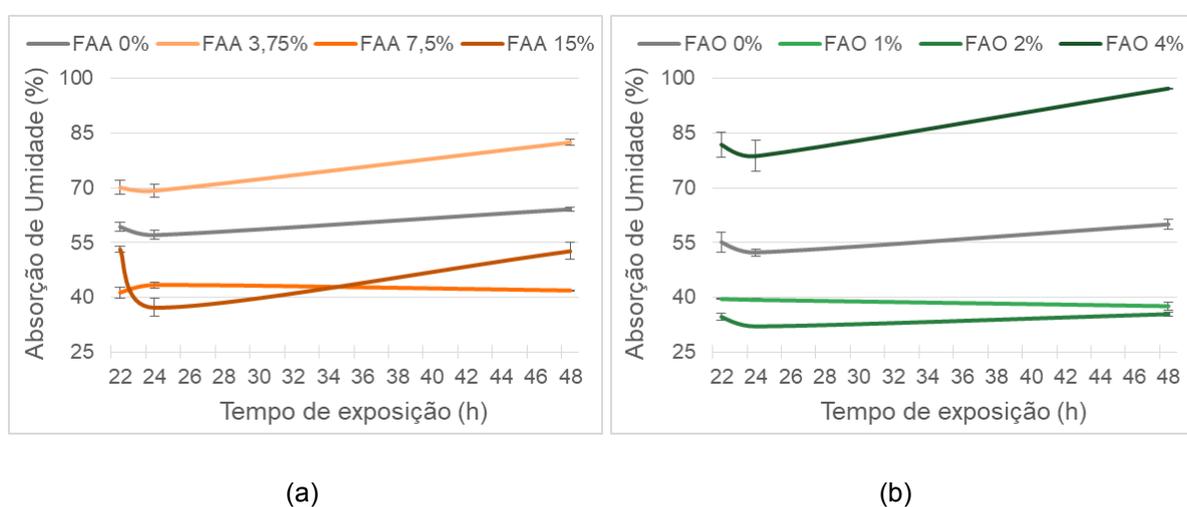
5.2.1. Absorção de Umidade

Na segunda etapa o ensaio de umidade foi repetido para outros teores de aditivos. Para determinar o teor ótimo, foi analisada a absorção de umidade de filmes produzidos com as respectivas temperaturas ótimas de mistura. Na Figura 19

(a) é possível observar que o FAA 7,5% teve o melhor resultado. Ao dobrar o teor de AC, de 7,5% para 15%, a absorção de umidade aumentou 10,7%. O filme com adição de 3,75% de AC foi o único que teve aumento em comparação com o filme sem aditivo (FA 90 °C). A curva do FAA 15% teve uma grande queda na absorção em 24 h de exposição; acredita-se que ocorreu erro experimental devido à mudança de temperatura dentro e fora da estufa.

Na pesquisa de Wilpiszewska, Antosik e Zdanowicz (2019), o aumento do teor de AC de 15 a 30 e de 30 a 60% mostrou redução da absorção de umidade, porém a adição de 45% teve a menor absorção, com uma diferença de aproximadamente 8% do filme com 60% de AC. Com isso concluímos que não há linearidade na comparação de absorção de umidade com o aumento do teor do aditivo, apesar de que este aumento indique que haverá maior reticulação dos filmes e consequentemente menor absorção de umidade.

Figura 19 - Ganho de massa por absorção de umidade versus tempo de exposição dos FAA (a) e dos FAO (b) com diferentes teores de cada aditivo.



A Figura 19 (b) mostra as curvas de absorção de umidade dos FAO. Os teores com melhores resultados foram 1 e 2%, o segundo tendo absorção 2,2% menor após as 48 h de exposição. O FAO 4% chegou a 97,3% de absorção, 59,7% acima do FAO 1%. Uma hipótese para isso é a incorporação ineficaz do óleo na

solução devido à diferença de polaridade, causando a separação do OEO do filme de amido e deixando a estrutura mais aberta para a entrada de água.

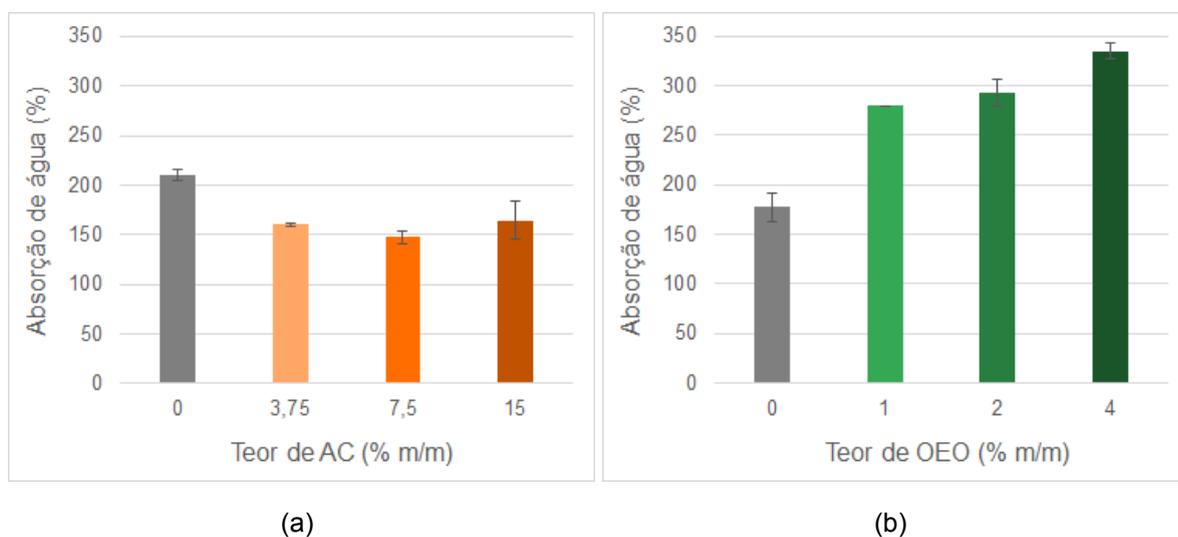
A adição de teores mais baixos de óleo essencial de orégano (OEO) mostraram redução na absorção de umidade. Por outro lado, a adição do teor mais baixo de AC teve a maior absorção. Essa observação pode ser contraditória, porém sabe-se que o OEO atua na absorção de umidade pelas interações intermoleculares enquanto que o AC provoca reticulações na estrutura. Então, é esperado que a partir de certo teor de OEO ele enfraqueça as interações intermoleculares a ponto de fragilizar a estrutura e facilitar a absorção de umidade.

5.2.2. Absorção e Solubilidade em Água

Os resultados do ensaio de absorção de água das amostras avaliadas estão na Figura 20. Todas as quantidades de ácido cítrico causaram redução da absorção de água dos filmes. O que teve a maior redução de absorção foi o FAA 7,5%, que foi 63% mais baixo que o FAA 0% (filme sem aditivo produzido a 90 °C). Menzel (2020) mostrou redução de 145% para 95% da absorção de água de filmes com a adição de 3% de AC. O aumento da integridade dos filmes, observado pela redução da absorção de água, também pode ser explicado pela criação de reticulações.

Na Figura 20 (b) vemos que o OEO aumentou a absorção de água dos filmes em todos os teores, porém o menor aumento ocorreu no filme com 1% de aditivo (279,6%). No filme sem aditivo produzido a 80 °C a absorção foi de 177,2%. Uma hipótese para isso é a incorporação ineficaz do óleo na solução formadora de filme devido à diferença de polaridade, causando a separação do OEO do filme de amido e deixando a estrutura mais aberta para a entrada de água. Por outro lado, no ensaio de absorção de umidade, como o filme não está em contato com a água, a separação do óleo o fez migrar para a superfície e formar uma película que protege o filme da ação da umidade.

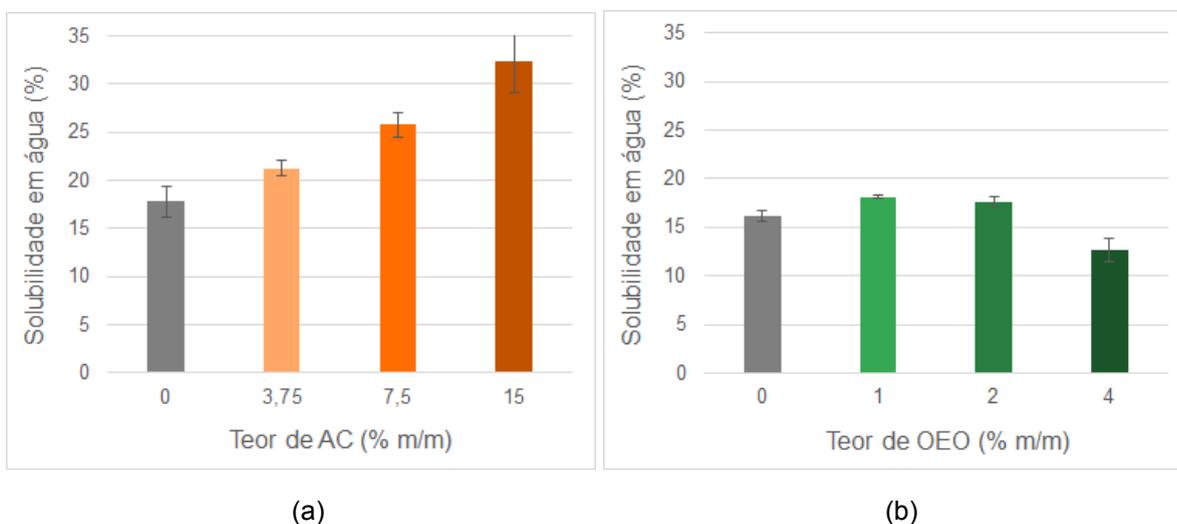
Figura 20 - Ganho de massa por absorção de água versus teor de ácido cítrico (a) e óleo essencial de orégano (b).



A solubilidade em água foi testada logo após a absorção, pela secagem das amostras na estufa. Os resultados aparecem na Figura 21. A solubilidade dos FAA (Figura 21 (a)) aumentou com o aumento da quantidade de AC nos filmes. A perda de massa variou entre 21,2%, para o FAA 3,75%, e 32,3%, para o FAA 15%.

A solubilidade dos filmes com 1 e 2% de OEO (figura 21 (b)) foi maior que o filme sem aditivo, enquanto que a adição de 4% teve redução da solubilidade. A diferença da perda de massa do FAO 1% e do FAO 2% foi de 0,5%. A baixa diferença de solubilidade em FAO foi observada na pesquisa de Li et al. (2018). O aumento de 0,5 para 1,5% de OEO nos filmes de amido, resultou em diminuição de 1,3% da solubilidade.

Figura 21 - Perda de massa por solubilidade em água versus teor de ácido cítrico (a) e óleo essencial de orégano (b).



Pode-se observar que a menor solubilidade ocorreu nos FAO, pois eles possuíam os maiores valores de absorção de água. Isso pode ter ocorrido por um aumento da retenção de água pela ação do OEO, mas, ainda mais provável é a hipótese de que a perda de água foi mais demorada para estes filmes, não obtendo a solubilidade total nos resultados apresentados.

5.2.3. Ângulo de Contato

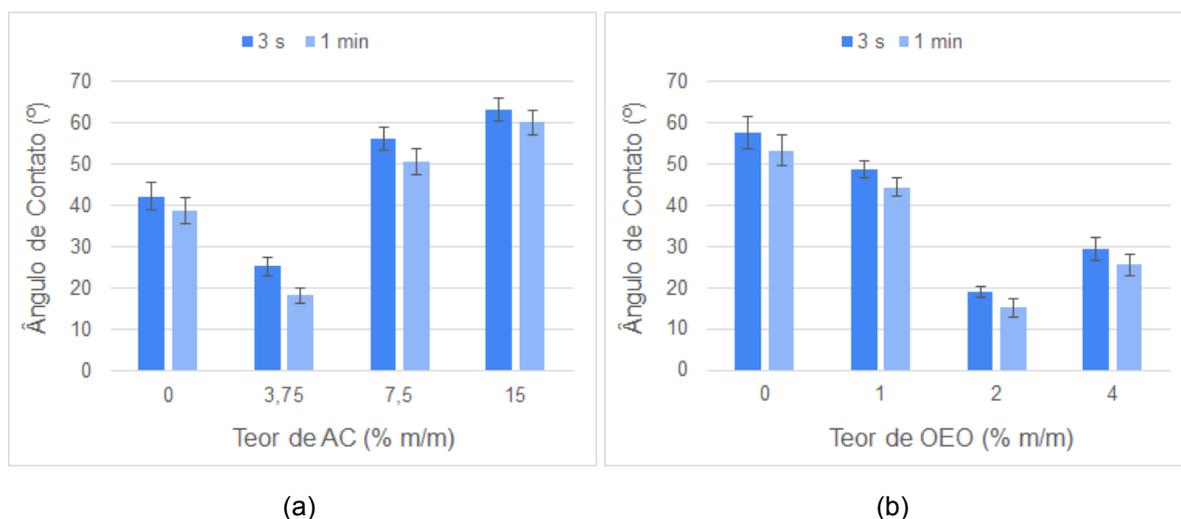
A Figura 22 apresenta os resultados do ensaio de ângulo de contato. A adição de 7,5 e 15% de AC elevou o ângulo de contato de 42,3° (FAA 0%) para 56,1 e 63,2°, respectivamente. A adição de 3,75% de AC causou a redução do ângulo de contato. A redução do ângulo pelo espalhamento da gota entre 3 s e 1 min foi entre 3 e 7°.

Os FAO tiveram redução do ângulo de contato em todos os teores de OEO. A maior redução foi de 38,3° no FAO 2%, chegando a 19,1°. O FAO 1% teve o melhor resultado, com 48,7°, apenas 8,7° abaixo do filme sem o aditivo.

Comparando estes resultados com os resultados de absorção de umidade dos FAA, vemos que o filme com maior absorção (FAA 3,75%) teve o menor ângulo de contato, o que confirma a alta hidrofiliabilidade desta composição. Também é possível observar que o FAO com menor absorção de água também teve o maior

ângulo de contato. Isso mostra que o FAO 1% é mais hidrofóbico entre os FAO com outros teores.

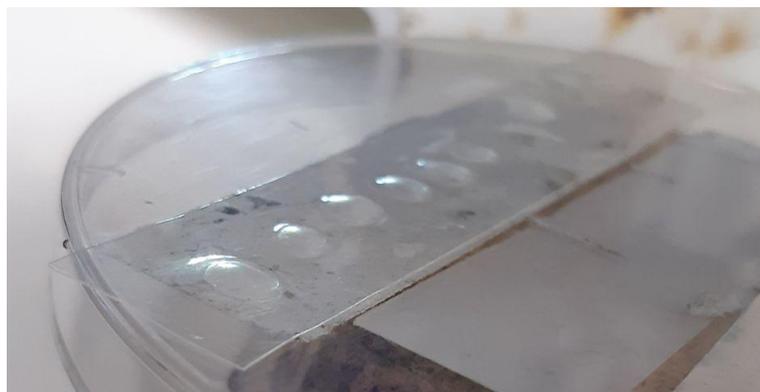
Figura 22 - Ângulo de contato dos FAA (a) e dos FAO (b).



Os ângulos foram medidos entre 3 s e 1 min, e não 3 s e 3 min, como em algumas normas para o teste. Por causa da alta hidrofiliçidade, os filmes tiveram um efeito de inchaço e deformação na posição da gota, que pode ser observado na Figura 23, que mostra o filme seco após o ensaio. Isso dificultou a leitura do ângulo de contato nos primeiros testes, sendo necessária a redução de 3 min para 1 min.

Outra observação importante ocorreu em relação à posição dos filmes para o ensaio. Após observar grande diferença no formato da gota devido também à hidrofiliçidade, todas as amostras foram posicionadas com seu lado mais brilhoso para cima, cuja superfície estava em contato com o molde durante o processo de casting. Dessa forma foi possível observar ângulos de contato maiores.

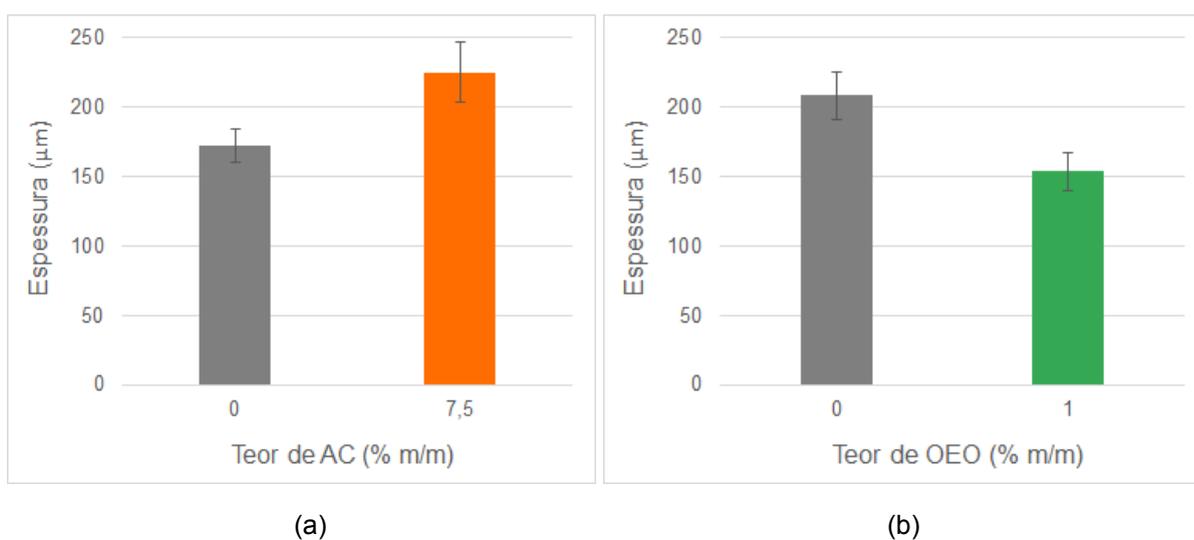
Figura 23 - Amostra de filme após o ensaio de ângulo de contato.



5.2.4. Espessura

Na Figura 24 (a) é possível observar que a adição de 7,5% de AC elevou a espessura do filme. O FAA 7,5% teve 225,0 μm , um aumento de aproximadamente 53 μm . Diferente do FAA, o FAO teve redução da espessura com a adição do aditivo, indo de 208,1 a 153,8 μm , uma redução de 54,4 μm ; que é observada na Figura 24 (b).

Figura 24 - Mudança na espessura dos filmes com a adição de AC (a) e OEO (b).



Após a realização de todos os ensaios apresentados acima, foi feita uma comparação para determinar o teor ótimo dos aditivos. O FAA 7,5% teve os melhores resultados nos testes de umidade e absorção de água. Enquanto que o teste de ângulo de contato teve o maior ângulo pro FAA 15%, apenas 7° acima do FAA 7,5%. Desta forma, 7,5% foi considerado o teor ótimo de AC nos filmes de amido.

Os ensaios realizados com os FAO tiveram maior divergência de resultados. Enquanto que o FAO 2% teve a menor absorção de umidade, o FAO 1% teve a menor absorção de água e o maior ângulo de contato. Como a absorção de umidade do FAO 1% foi apenas 2,2% maior, e o ângulo de contato foi 29,6° menor em comparação com o FAO 2%, o teor ótimo escolhido foi 1%.

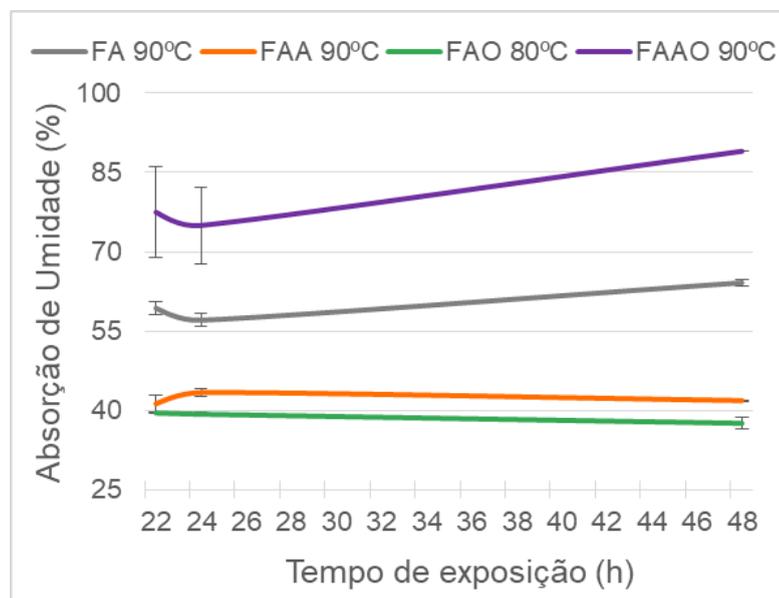
5.3. Etapa 3: Efeito da Interação dos Aditivos

5.3.1. Absorção de Umidade

Nesta etapa os filmes de amido com 7,5% de AC e 1% de OEO foram comparados com o filme híbrido, contendo os mesmos teores dos dois aditivos. A temperatura de mistura selecionada foi 90 °C pelo fato de que os resultados dos FAA serem mais coerentes que os FAO, produzidos a 80 °C.

Para a comparação da absorção de umidade foi utilizado o FAO 1% produzido a 80 °C, enquanto que os outros filmes foram produzidos a 90 °C. A Figura 25 mostra que a interação dos aditivos teve efeito indesejado (antagônico) na absorção de umidade, com um valor 24,9% acima do FA.

Figura 25 - Ganho de massa por absorção de umidade versus tempo de exposição do FA, FAA e FAO em comparação com o filme híbrido.



O efeito da interação do AC com o OEO pode ser melhor compreendido pela pesquisa de Davoodi, Kavooosi e Shakeri (2017). O estudo mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de filmes de amido de batata e AC produzidos por casting contendo ou não micelas de polissorbato e timol (um componente do OEO). A adição das micelas resultou em uma superfície áspera e com rachaduras, o que modificou a microestrutura do filme e aumentou a transmissão de vapor d'água. Por outro lado, as interações intermoleculares das micelas com os grupos hidroxila do amido causou uma menor interação da água com o amido, assim diminuindo a solubilidade do material.

5.3.2. Absorção e Solubilidade em Água

O ganho de massa por absorção de água das amostras avaliadas é mostrado na Figura 26. O FAAO teve um resultado intermediário porém próximo do valor do FAA (aumento de 19%). O resultado está dentro do esperado, pois o teor de AC foi 7,5 vezes maior que o teor de OEO. A solubilidade (Figura 27) também teve resultados semelhantes para os filmes contendo AC, a diferença foi de 1,3%. Novamente foi observado que a secagem das amostras foi insuficiente, ou seja, as

amostras que apresentaram maior absorção de água tiveram menor perda de massa por solubilidade.

Figura 26 - Ganho de massa por absorção de água versus teor de AC e OEO.

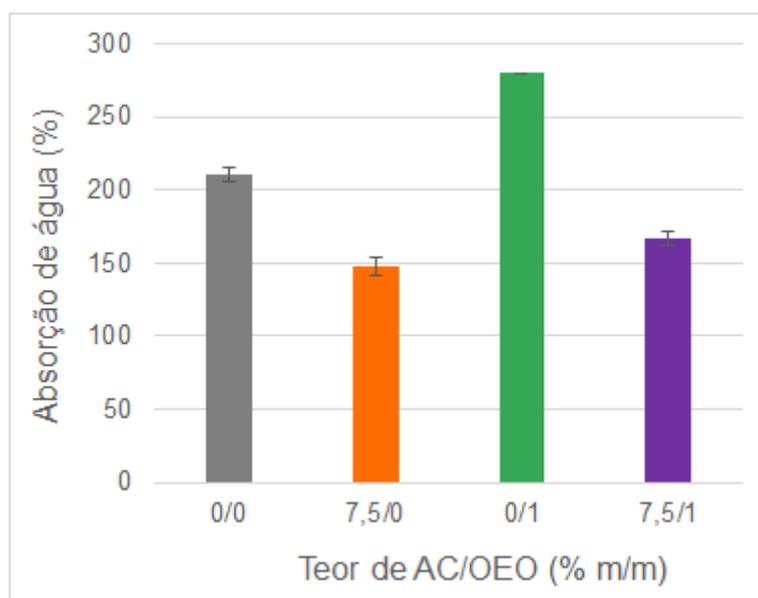
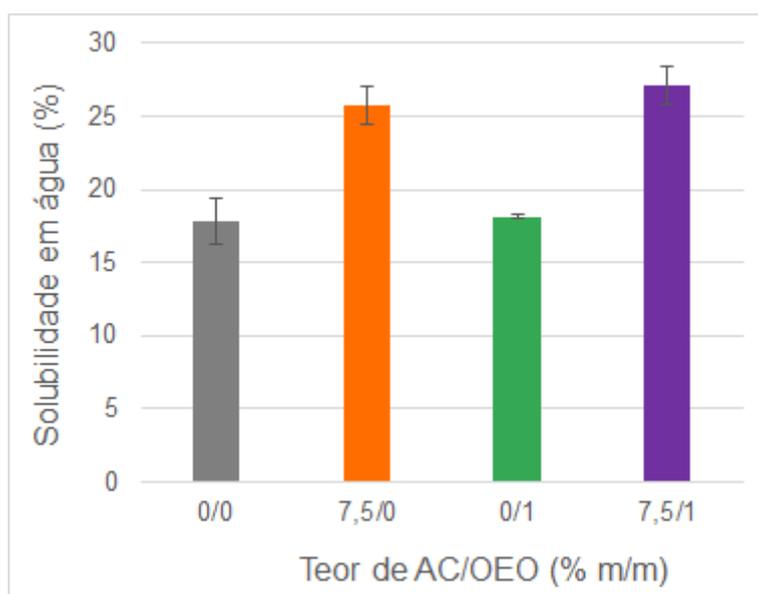


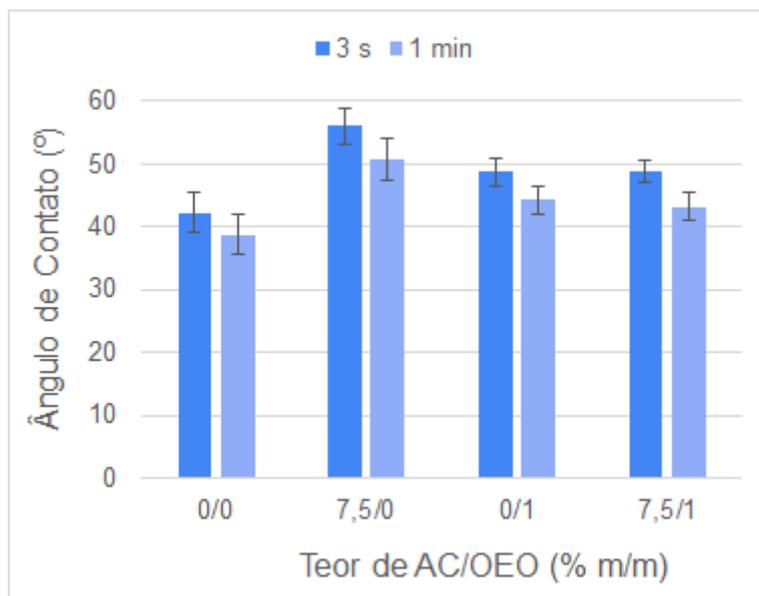
Figura 27 - Perda de massa por solubilidade em água versus teor de AC e OEO.



5.3.3. Ângulo de Contato

O ângulo de contato do filme híbrido apresentou resultados próximos ao FAO, como é constatado na Figura 28. O ângulo de contato em 1 min do FAO estava 1° abaixo do FAAO, e em 3 s a diferença foi ainda menor: 0,08°.

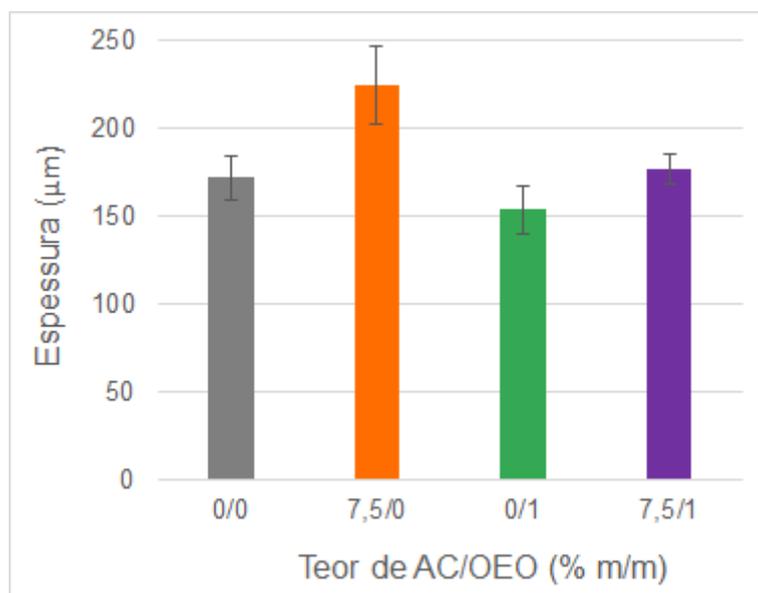
Figura 28 - Ângulo de contato do FA, FAA e FAO em comparação com o filme híbrido.



5.3.4. Espessura

Os resultados de espessura do filme híbrido em comparação com os outros filmes são mostrados na Figura 29. A espessura do filme híbrido ficou próxima do FA e intermediária entre o FAA e o FAO. O FAAO ficou com 47,8 μm a menos que o FAA, e 23,4 μm a mais que o FAO.

Figura 29 - Espessura do FA, FAA e FAO em comparação com o filme híbrido.



Os filmes híbridos tiveram resultados de absorção de água e solubilidade mais semelhantes aos filmes com AC, e resultados de ângulo de contato mais semelhante aos filmes com OEO. Porém, a absorção de umidade foi muito superior. Dessa forma, é possível afirmar que a interação dos aditivos não resultou em nenhum benefício à hidrofiliicidade dos filmes quando comparados com o FAA 7,5% e o FAO 1%.

5.4. Etapa 4: Biodegradação e Impacto Ambiental

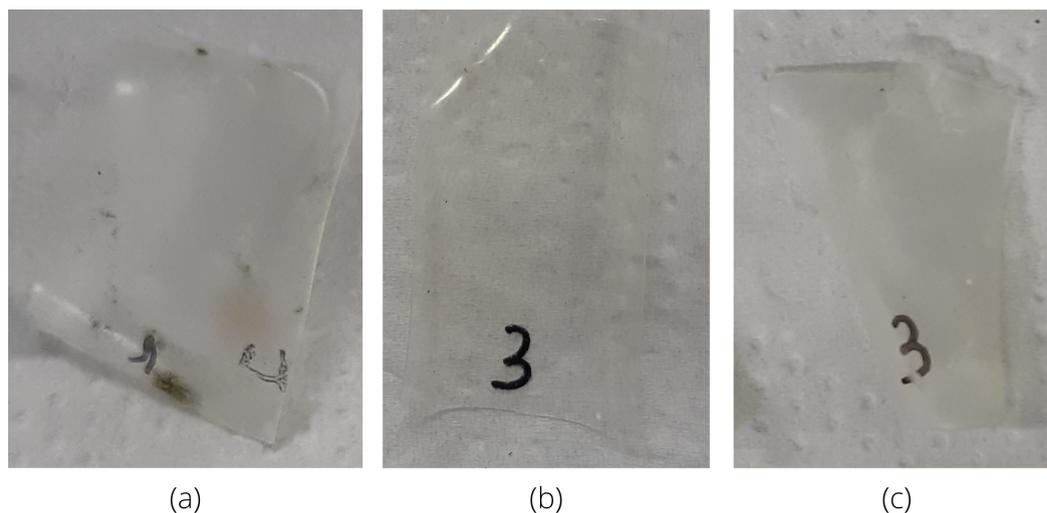
5.4.1. Absorção de Umidade

Ao final dos ensaios de umidade, as câmaras foram deixadas em temperatura ambiente por 2 ou 4 semanas para o acompanhamento do crescimento de microorganismos nos filmes. As Figuras 30 e 31 mostram os resultados.

A Figura 30 (a) mostra o filme sem aditivos produzido a 90 °C com o desenvolvimento de mofo com coloração preta e vermelha após 2 semanas. Os filmes aditivados com AC (Figuras 30 (b) e (c)) não tiveram desenvolvimento de microorganismos após 2 e 4 semanas do ensaio. A mudança de transparência entre

as Figuras 30 (b) e (c) não foi causada pelo ensaio, sendo amostras produzidas em datas diferentes que apresentaram essa alteração.

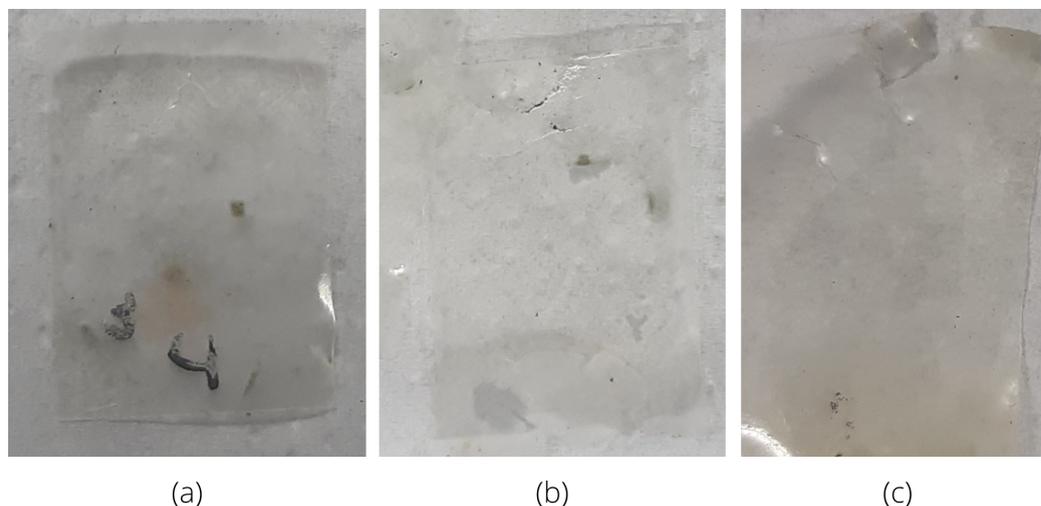
Figura 30 - Crescimento de microorganismos nos filmes produzidos a 90 °C: FA 90 °C após 2 semanas (a), FAA 7,5% após 2 semanas (b) e FAA 7,5% após 4 semanas (c).



O filme de amido a 80 °C (Figura 31 (a)) também mostrou crescimento de mofo preto e vermelho em 2 semanas. A adição de 1% de OEO mostrou efetividade na proteção contra o mofo por até 4 semanas. Porém, a integridade dos filmes foi comprometida com a absorção da umidade, resultando em rasgos com maior facilidade quando comparados com os FAA.

Li et al. (2018) comprovou a ação antimicrobiana do OEO em filmes de amido, sendo significativa para a inibição de *E. coli* e *S. aureus* em filmes com 1 e 1,5% de aditivo. No estudo de Caetano et al. (2018) o efeito foi significativo apenas nos filmes com 2% de OEO.

Figura 31 - Crescimento de microorganismos nos filmes produzidos a 80 °C: FA 80 °C após 2 semanas (a), FAO 1% após 2 semanas (b) e FAO 1% após 4 semanas (c).

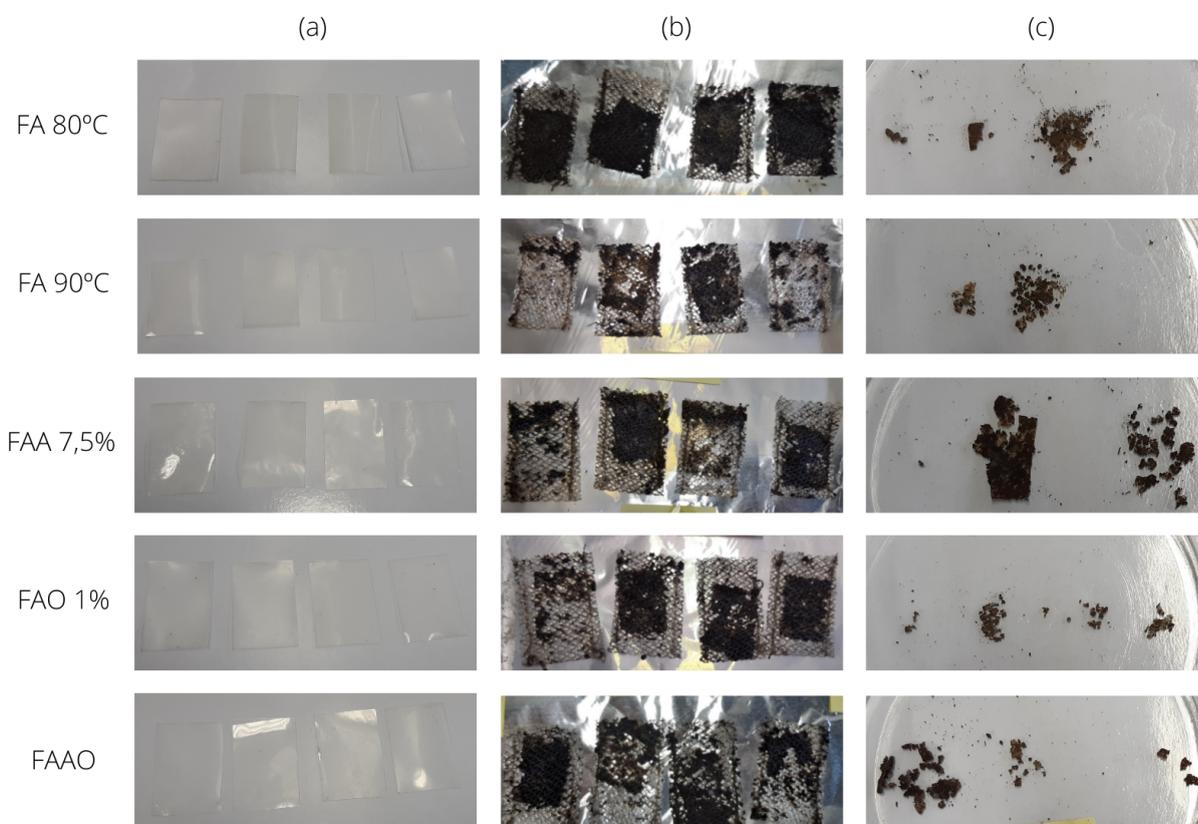


O controle da ação de microorganismos nos filmes é essencial para a aplicação em alimentos, promovendo uma proteção contra o desenvolvimento dos mesmos no produto a ser embalado. Por outro lado, este efeito pode dificultar sua biodegradação.

5.4.2. Compostagem

Para observar como a biodegradação dos filmes foi afetada com a adição do AC e do OEO, foi realizado o teste de compostagem no período de 3 semanas. A comparação do aspecto dos filmes antes e após a compostagem é mostrada na Figura 32. A coluna (a) apresenta as amostras antes do ensaio. Após 3 semanas, as amostras nos sacos de tule foram retiradas da terra e lavadas com um jato de água destilada para remover o excesso de terra e foram fotografadas novamente (coluna (b)). A coluna (c) mostra os pedaços das amostras removidos dos sacos após a secagem na estufa.

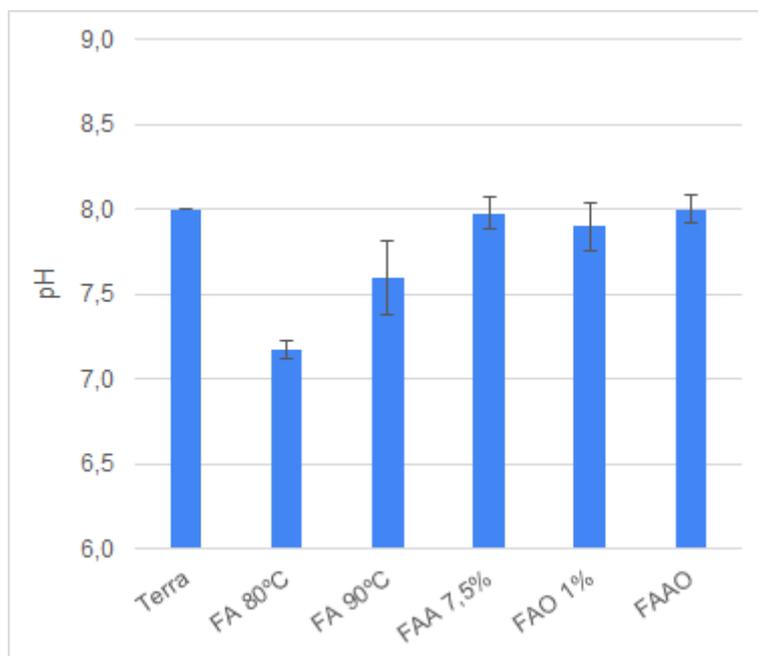
Figura 32 - Amostras para o ensaio de compostagem: antes do ensaio (coluna (a)), após 3 semanas de ensaio (coluna (b)), após a remoção do saquinho de tule (coluna (c)).



Os filmes que resultaram com os maiores pedaços após a compostagem foram o FAA 7,5% e o FAAO, ambos contendo AC. Podemos concluir que o OEO não teve efeito sobre a degradação dos filmes, mas que o AC causou um aumento do tempo da degradação das amostras. Porém, quase todos os filmes tiveram perda de massa considerável no tempo de 3 semanas.

Também foi medido o pH da terra após a compostagem (Figura 33). Todos os valores de pH tiveram redução, com exceção do FAAO, que manteve a média em 8,0. A compostagem do FA 80 °C liberou compostos que reduziram o pH a 7,2, que foi a maior redução entre todas as composições. As mudanças de pH estão coerentes com os resultados apresentados na Figura 32; ou seja, quanto maior a degradação, maior a redução do pH.

Figura 33 - Comparação do pH da terra do ensaio de compostagem com a adição de filmes de diversas composições.



5.4.3. Ecotoxicidade

A biodegradação dos filmes pode envolver a eliminação de compostos tóxicos no meio ambiente. Portanto, o teste de ecotoxicidade irá avaliar se os filmes e seus aditivos causam esse efeito indesejado. A primeira etapa do teste foi a seleção das cebolas com o menor crescimento de raízes para serem eliminadas do teste, que aparecem na fileira inferior na Figura 34. Após essa etapa, as cebolas tiveram suas raízes cortadas e posteriormente foram colocadas aleatoriamente em potes contendo os filmes a serem analisados, além de 4 cebolas que foram colocadas em potes sem filme (SF).

Figura 34 - Seleção das cebolas com menor crescimento de raízes após 48 h de teste.



Após 1 semana de ensaio, o crescimento das raízes foi avaliado novamente, para que as cebolas que tiveram menor crescimento fossem removidas do teste. Na Figura 35 é possível observar as amostras que foram removidas.

Após 2 semanas o ensaio foi finalizado (Figura 36). Foi observada maior turbidez do líquido nos recipientes cujos filmes haviam sido desintegrados em pedaços menores. Em seguida foram feitas as medidas de pH da água (Figura 37), número de raízes e tamanho das raízes (Figura 38).

O pH da água que não continha nenhum filme foi de 5,9 e todos os outros resultados tiveram pH mais baixo. A adição de AC fez o pH cair de 5,8 (FA 90 °C) para 5,3, e no FAO foi para 4,9. A adição do OEO aumentou de 4,8 (FA 80 °C) para 5,0.

Figura 35 - Crescimento das cebolas para o ensaio de ecotoxicidade após 1 semana (cebolas removidas marcadas em vermelho): SF (a), FA 80 °C (b), FA 90 °C (c), FAA (d), FAO (e) e FAO (f).

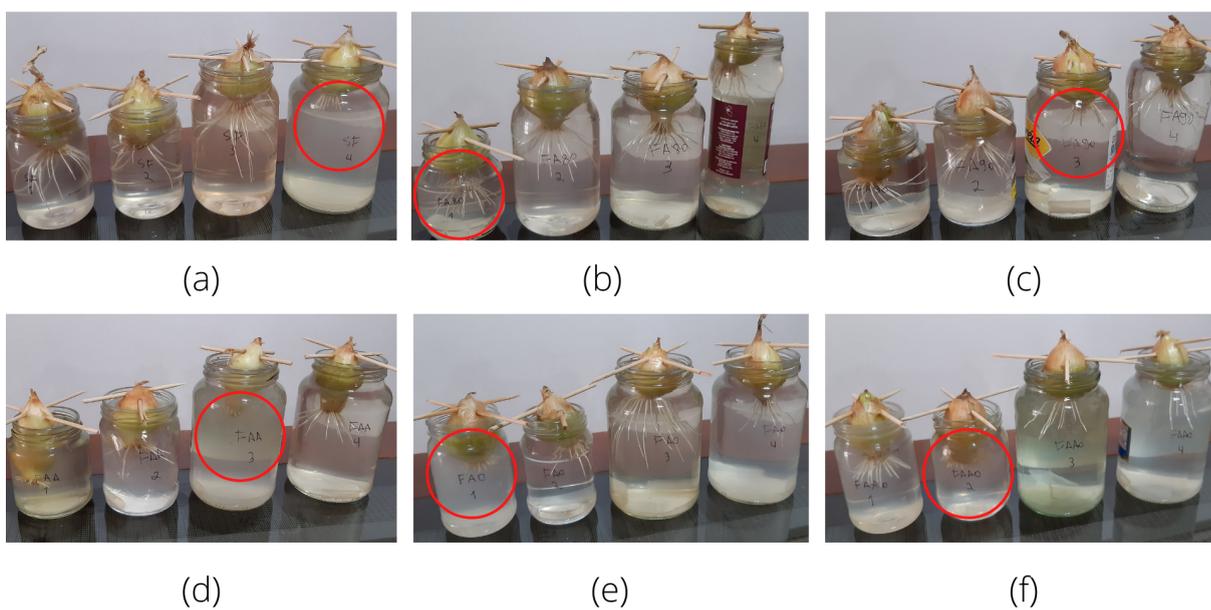


Figura 36 - Crescimento das cebolas para o ensaio de ecotoxicidade após 2 semanas: SF (a), FA 80 °C (b), FA 90 °C (c), FAA (d), FAO (e) e FAO (f).

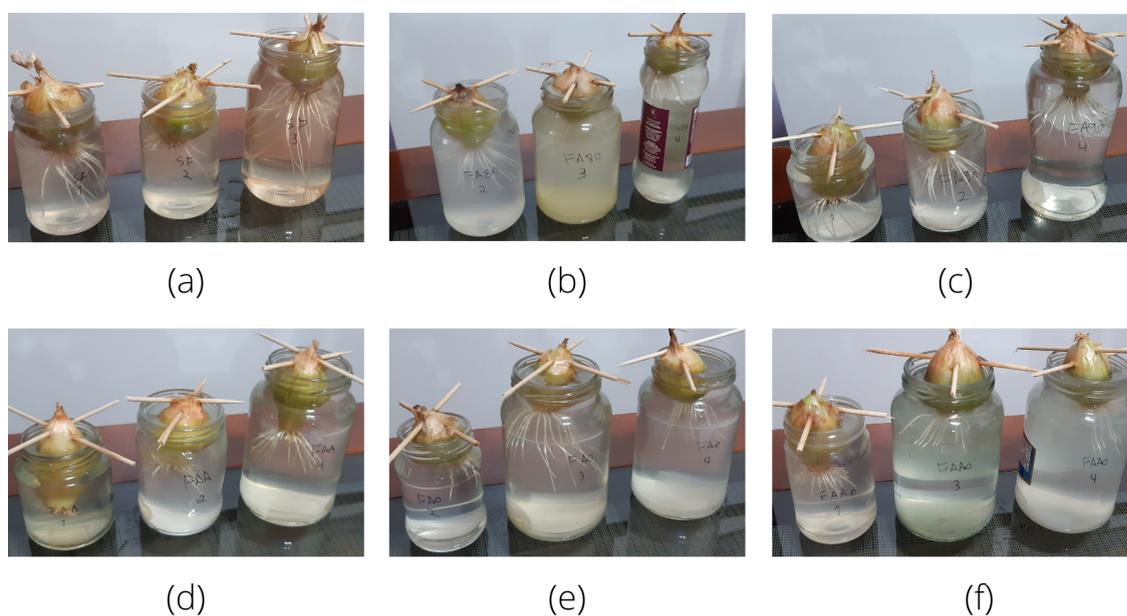
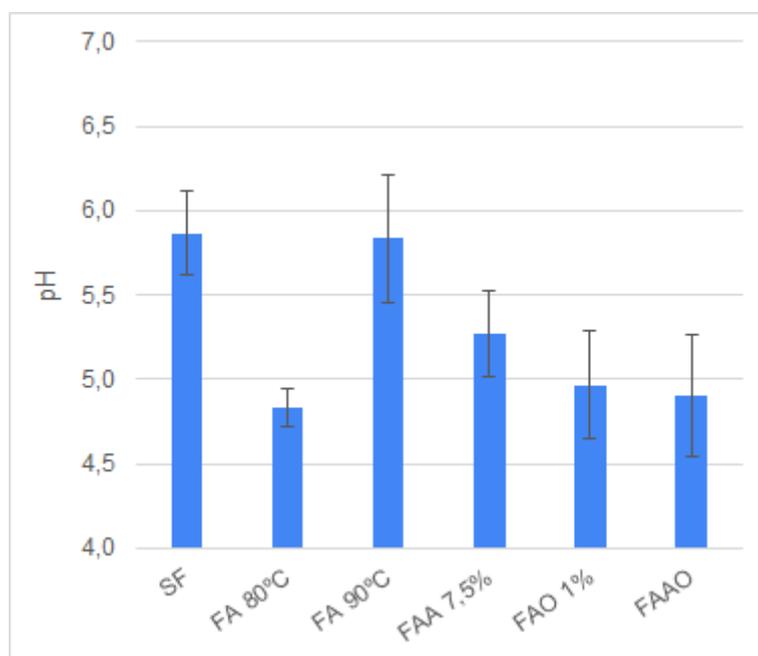
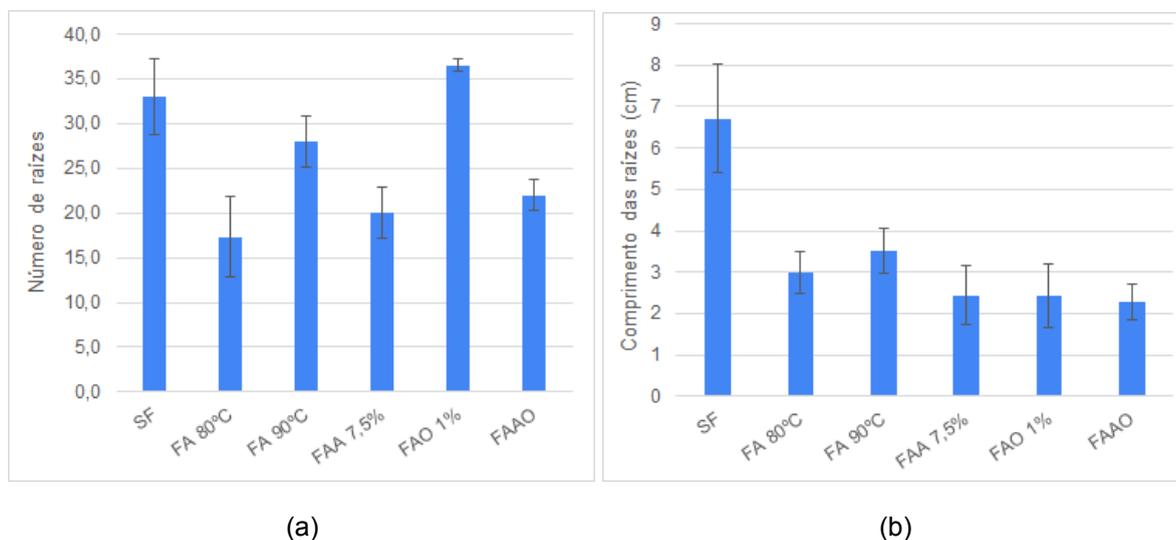


Figura 37 - Comparação pH da água do ensaio de ecotoxicidade com a adição de filmes de diversas composições.



O número de raízes (Figura 38 (a)) teve correspondência com os valores de pH, exceto para o FAO 1% e para o FAAO. O menor número de raízes foi de 17 (FA 80 °C) e o maior foi 36 (FAO 1%). O comprimento das raízes (figura 38 (b)) também teve seu maior valor nas cebolinhas SF (6,7 cm). A menor queda foi para o FA 90 °C (3,2 cm a menos) e a maior queda foi para o FAAO (4,4 cm a menos). Todos os filmes com aditivos tiveram resultados semelhantes para o comprimento de raízes.

Figura 38 - Número de raízes e comprimento das raízes das cebolas do ensaio de ecotoxicidade com filmes de diversas composições.



Com este ensaio podemos concluir que tanto o AC quanto o OEO alteraram a composição da água, retardando o crescimento das raízes das cebolas em aproximadamente 64% após o período de 2 semanas.

5.5. Produção dos Filmes

Durante a produção dos filmes foram observados alguns defeitos. Um deles ocorreu nos filmes produzidos na temperatura de 90 °C. O amido teve que ser previamente disperso em 10 ml de água deionizada em um béquer, enquanto 90 ml de água eram aquecidos. O procedimento foi necessário devido à incapacidade de dispersão do amido de milho em temperaturas elevadas, dificultando sua gelatinização completa e causando o aparecimento de regiões heterogêneas no filme formado, o que pode ser observado na Figura 39.

Figura 39 - Filme com regiões heterogêneas devido à má dispersão do amido.



Outra dificuldade encontrada ao longo da pesquisa aconteceu no momento da remoção dos filmes de seus moldes. Inicialmente foram utilizadas placas de Petri de vidro de 10 e 15 cm de diâmetro como molde para os filmes, porém foi observada alta aderência dos filmes ao vidro. Desta forma, os moldes de vidro foram substituídos por moldes de poliestireno (PS) redondos com 9 cm de diâmetro ou retangulares com 12 por 22 cm. O PS é mais indicado por ser praticamente apolar, podendo diminuir a adesão dos filmes ao molde. Por outro lado, os moldes de PS podem ser facilmente riscados, o que aumenta a aderência aos filmes e causando o aparecimento de rachaduras durante a secagem do solvente.

Em relação às propriedades ópticas, na Figura 40 são mostradas amostras de filmes de diversas composições. Verifica-se uma maior transparência e maior brilho nos filmes contendo ácido cítrico (Figuras 40 (d) e (e)). isso também pode ser observado na Figura 41, onde é mostrado um filme com ácido cítrico (AC) após a remoção do molde. Enquanto que a opacidade dos filmes sem aditivos (Figuras 40 (a) e (b)) se tornou levemente maior com a adição do óleo essencial de orégano (Figura 40 (c)).

Figura 40 - Amostras do FA 80 °C (a), FA 90 °C (b), FAO 1% (c), FAA 7,5% (d) e FAAO (e) em fundo preto.

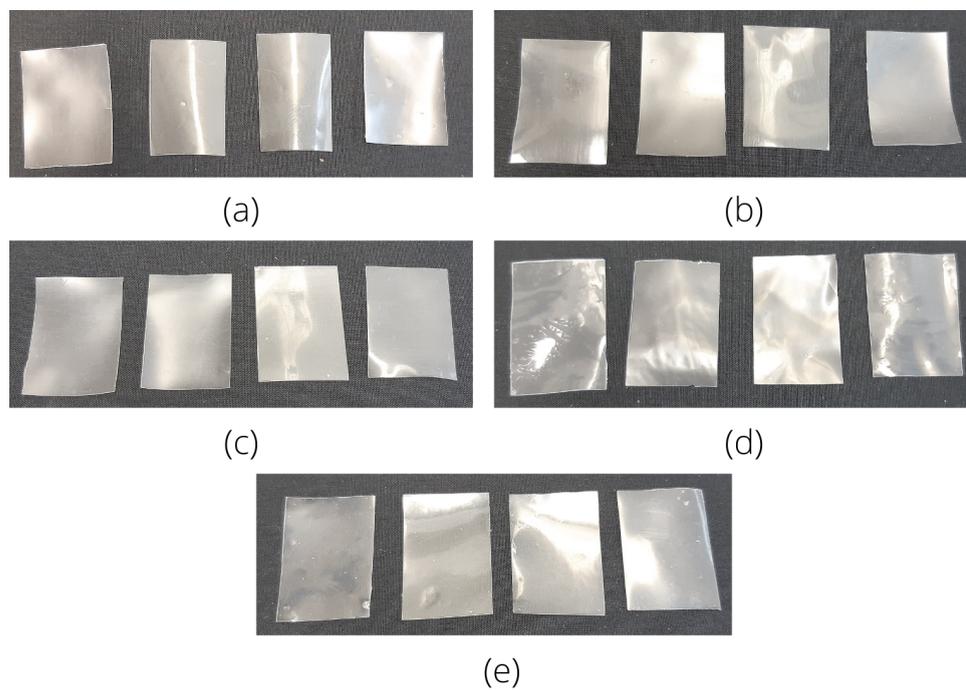


Figura 41 - Transparência do FAA produzido a 90 °C com 7,5% de AC.



6. CONCLUSÕES

Este trabalho analisou a hidrofiliidade e o impacto ambiental de filmes de amido com ácido cítrico (AC) e com óleo essencial de orégano (OEO) com o objetivo de utilizá-los como embalagens biodegradáveis para alimentos. Os resultados dos ensaios realizados em cada etapa levaram às seguintes conclusões:

Etapa 1: A análise do efeito da temperatura de mistura no processo de *casting* dos filmes teve efeito contrário quando adicionados os aditivos. Os filmes de amido (FA) tiveram aumento da absorção de umidade com o aumento da temperatura, e os filmes de amido com ácido cítrico (FAA) e com óleo essencial de orégano (FAO) tiveram diminuição da absorção de umidade com o aumento da temperatura, com exceção do FAO produzido a 80 °C.

Etapa 2: Os ensaios dos FAA tiveram bons resultados, apresentando a menor absorção de água (FAA 7,5%) e o maior ângulo de contato (FAA 15%). O FAO teve a menor absorção de umidade (FAO 2%) e a menor solubilidade (FAO 4%). Porém, os ensaios de solubilidade apresentaram mais inconsistências, possivelmente causadas pela secagem incompleta das amostras. A definição do teor ótimo do FAA foi concordante em todos os ensaios. Porém, os resultados dos FAO apresentaram mais divergências, tendo os teores de 1 e 2% considerados similares. O desempate foi baseado no resultado do ângulo de contato.

Etapa 3: Como esperado, os FAO apresentaram resultados mais próximos ao FAA 7,5%. Entretanto, todos os resultados foram intermediários, e não superiores, aos filmes analisados na etapa 3. Além disso, a absorção de umidade foi extremamente alta. Pode-se determinar que a interação dos aditivos não foi bem sucedida.

Etapa 4: A ação antimicrobiana do OEO foi confirmada com o ensaio de umidade. O AC também teve bom resultado na inibição do crescimento de microorganismos quando comparados com os FA sem aditivos. A compostagem foi completa em 3 semanas para as amostras de FA 80 °C, FA 90 °C e FAO 1%. Algumas amostras de FAA 7,5% e FAO apresentaram-se parcialmente degradadas. Os resultados do teste de pH foram condizentes com a análise visual

qualitativa das amostras. O ensaio de ecotoxicidade mostrou que os aditivos liberaram substâncias na água que tornaram seu pH mais ácido e diminuíram o crescimento das raízes da cebolinha.

Finalmente, conclui-se que houve melhora das hidrofiliçidade com a adição dos aditivos nos seus respectivos teores ótimos (1% de OEO e 7,5% de AC). O filme híbrido na composição testada não apresentou melhora da hidrofiliçidade, indicando que a interação do AC com o OEO teve efeito antagônico. Todos os filmes avaliados se mantiveram biodegradáveis com a adição dos aditivos.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Após a realização deste trabalho, foram observadas algumas limitações para a aplicação dos filmes como embalagens no setor alimentício. Existem algumas alternativas para a continuidade da busca pelos objetivos deste trabalho, que são apresentadas a seguir:

- Análise das propriedades mecânicas dos filmes;
- Produção de blendas de amido com poliácido láctico (PLA) ou álcool polivinílico (PVA) utilizando os mesmos aditivos;
- Escolha de produtos alimentícios para utilização dos filmes de amido com os aditivos estudados;
- Métodos alternativos de processamento dos filmes por extrusão ou compressão;
- Estudo das propriedades antioxidantes dos filmes de amido com óleo essencial de orégano.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. **Perfil 2020: A indústria de Transformação e Reciclagem de Plástico no Brasil**. 2020.

ABIPLAST - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. **Perfil 2019**. 2019.

ABRELPE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil**. 2020.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento de Safra Brasileira: Grãos**. Brasil, 8 jul. 2021. 2020.

ABIMILHO - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DO MILHO. **Consumo de Milho Humano e Industrial do Brasil**. Brasil, jan. 2021. Disponível em: <<http://www.abimilho.com.br/estatisticas/consumo>>. Acesso em: 13 jul. 2021.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: Produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina Ciências Agrárias**. 2010.

CHENG, H. et al. Starch-based biodegradable packaging materials: A review of their preparation, characterization and diverse applications in the food industry. **Trends in Food Science & Technology**, Volume 114, Páginas 70-82, 2021.

VIANNA, T. C. et al. Essential oils as additives in active starch-based food packaging films: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, Volume 182, Páginas 1803-1819, 2021.

ABIEF - Associação Brasileira da Indústria de Embalagens Plásticas Flexíveis. **Um paralelo com a história da embalagem plástica flexível no Brasil**. Gráfica Eskenazi, 2017?. Disponível em: <<http://www.abief.org.br/assets/uploads/historia.pdf>>. Acesso em: 01 ago. 2021.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 91, de 11 de maio de 2001, Regulamento Técnico, Critérios Gerais para Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 2001. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2001/rdc0091_11_05_2001.html>. Acesso em 01 ago. 2021.

LI, J. et al. Combined effects of octenylsuccination and oregano essential oil on sweet potato starch films with an emphasis on water resistance. **International Journal of Biological Macromolecules**, Volume 115, Páginas 547-553, 2018.

CAETANO, K. dos S., et al. Characterization of active biodegradable films based on cassava starch and natural compounds. **Food Packaging and Shelf Life**, Volume 16, Páginas 138-147, 2018.

DUNCAN, T. V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. **Journal of Colloid and Interface Science**, Volume 363, Páginas 1-24, 2011.

CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ª edição. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

MANO, E.B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2ª edição. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

BASTOS, V. D. Biopolímeros e Polímeros de Matérias-primas Renováveis Alternativos aos Petroquímicos. **Revista do BNDES**, Volume 14, Número 28, Páginas 201-234, 2007.

VALERO-VALDIVIESO, M. F.; ORTEGÓN, Y.; USCATEGUI, Y. Biopolímeros: Avances y Perspectivas. **DYNA**, Ano 80, Número 181, Páginas 171-180, 2013.

FARIAS, S. S. et al. Biopolímeros: Uma Alternativa Para Promoção do Desenvolvimento Sustentável. **Revista Geonorte**, Edição Especial 5, Volume 7, Número 26, Páginas 61- 77, 2016.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15448-1: Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis - Parte 1: Terminologia**. Rio de Janeiro, 2008.

WU, C.; MCGINITY, J. W. Non-traditional plasticization of polymeric films. **International Journal of Pharmaceutics**, Volume 177, Páginas 15–27, 1999.

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

BEMILLER, J. N.; WHISTLER, R. L. (org.). **Starch: Chemistry and Technology**. 3ª edição. Cambridge: Academic Press, 2009.

CORRADINI, E. et al. **Amido Termoplástico**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007.

SINGH, N. et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, Volume 81, Páginas 219-231, 2003.

CORRADINI, E. et al. Estudo Comparativo de Amidos Termoplásticos Derivados do Milho com Diferentes Teores de Amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Volume 15, Número 4, Páginas 268-273, 2005.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, Santa Maria, Volume 39, Número 3, Páginas 945-954, mai-jun, 2009.

MENZEL, C. Improvement of starch films for food packaging through a three-principle approach: Antioxidants, cross-linking and reinforcement. **Carbohydrate Polymers**, Volume 250, 2020.

SELIGRA, P. G. et al. Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch–glycerol with citric acid as crosslinking agent. **Carbohydrate Polymers**, Volume 138, Páginas 66-74, 2016.

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

PELLISSARI, F. M. et al. Antimicrobial, Mechanical, and Barrier Properties of Cassava Starch-Chitosan Films Incorporated with Oregano Essential Oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Volume 57, Páginas 7499-7504, 2009.

UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina. Orégano. **Horto Didático de Plantas Medicinais do HU/CCS**, Florianópolis, SC, 2020. Disponível em: <<https://hortodidatico.ufsc.br/oregano/>>. Acesso em 18 set. 2021.

BOTRE, D. A. et al. Avaliação de filme incorporado com óleo essencial de orégano para conservação de pizza pronta. **Revista Ceres**, Volume 57, Número 3, Páginas 283-291, 2010.

DE PAOLI, M. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2ª edição. Campinas: ChemKeys, 2008.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Volume 19, Número 2, Páginas 121-132, 2009.

SIVAN, A. New perspectives in plastic biodegradation. **Current Opinion in Biotechnology**, Volume 22, Páginas 422-426, 2011.

FERREIRA, M. C.; SILVA, J. S. G. da. Embalagens biodegradáveis: um estudo sobre as vantagens e desvantagens no setor de alimentos. **7º Simpósio Design Sustentável**, Páginas 436-447. São Paulo: Blucher, 2019.

GÖPFERICH, A. Mechanisms of polymer degradation and erosion. **Biomaterials**, Volume 17, Páginas 103-114, 1996.

FAKHOURI, F. M.; COSTA, P.; YAMASHITA, F.; MARTELLI, S.M.; JESUS, R.C.; ALGANER, K.; COLLARES-QUEIROZ, F. P.; INNOCENTINI-MEI, L.H. Comparative study of processing methods for starch/gelatin films. **Carbohydrate Polymers**, Volume 95, Número 2, Páginas 681-689, 2013.

FISKESJÖ, G. The Allium test as a standard in environmental monitoring. **Hereditas**, Volume 102, Páginas 99-112, 1985.

DAVOODI, M.; KAVOOSI, G.; SHAKERI, R. Preparation and characterization of potato starch-thymol dispersion and film as potential antioxidant and antibacterial materials. **International Journal of Biological Macromolecules**, Volume 104, Parte A, Páginas 173-179, 2017.