



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC



CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E HUMANAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS
AVANÇADOS

Talita Angelica dos Santos

BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO REFORÇADOS COM
CELULOSE BACTERIANA

Santo André, SP

2020

Talita Angelica dos Santos

BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO REFORÇADOS COM
CELULOSE BACTERIANA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Nanociências e Materiais Avançados da Universidade
Federal do ABC como requisito parcial para obtenção do
título de Doutor em Nanociências e Materiais Avançados.

Linha de pesquisa: materiais compósitos.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Márcia Aparecida da Silva
Spinacé.

Santo André, SP

2020

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

dos Santos, Talita Angelica

Biocompósitos de amido termoplástico reforçados com celulose bacteriana / Talita Angelica dos Santos. — 2020.

207 fls. : il.

Orientadora: Márcia Aparecida da Silva Spinacé

Tese (Doutorado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2020.

1. Biocompósitos. 2. Celulose bacteriana. 3. Amido termoplástico. 4. Biodegradação. I. da Silva Spinacé, Márcia Aparecida. II. Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2020. III. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca examinadora no dia da defesa, sob responsabilidade única do(a) autor(a) e com a anuência do(a) (co)orientador(a).

Santo André , 04 de janeiro de 2021 .

Julita Amg. dos Santos

Nome completo e Assinatura do(a) autor(a)

Marcia A. Silva Spinace

Nome completo e Assinatura do(a) (co)orientador(a)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

Fundação Universidade Federal do ABC

Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata, TALITA ANGELICA DOS SANTOS realizada em 11 de Dezembro de 2020:

p/ Mano Gise Spinoi
Prof.(a) **DANILO JUSTINO CARASTAN**
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

p/ Mano Gise Spinoi
Prof.(a) **MARIA ISABEL FELISBERTI**
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

p/ Mano Gise Spinoi
Prof.(a) **MARIANA AGOSTINI DE MORAES**
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO

p/ Mano Gise Spinoi
Prof.(a) **MATHILDE JULIENNE GISELE CHAMPEAU FERREIRA**
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) **ANNE CRISTINE CHINELLATO**
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) **EVERALDO CARLOS VENANCIO**
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) **LIGIA PASSOS MAIA OBI**
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) **RENATO ALTOBELLI ANTUNES**

* Por ausência do membro titular, foi substituído pelo membro suplente descrito acima: nome completo, instituição e assinatura



Universidade Federal do ABC

"O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001"

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Antonio (in memoriam) e Creusa.

AGRADECIMENTOS

A Deus, razão da minha existência e força motora que esteve comigo em todos os momentos permitindo-me chegar até aqui.

À minha mãe, Creusa Ferraz, por estar comigo na adversidade e na alegria, por me educar, me amar, me ensinar que a vida vale a pena porque temos pessoas maravilhosas, amáveis e bondosas ao nosso lado. Por me mostrar que o verdadeiro valor das coisas está no amor que está empregado nelas.

A meu amado pai (*in memoriam*), Antonio Barbosa, por me educar, me amar, por estar sempre vivo dentro do meu coração e em minhas memórias mais doces e felizes. Por me mostrar que existem pessoas com um coração bondoso e por me ensinar a ser uma cidadã honesta, persistente e amorosa.

A toda minha família (avós, tios e primos) por me amarem, em especial à Adriane Ferraz, Claudete Ferraz, Eunice Aparecida, Eurides Barbosa, Gregório Ferraz, Ivani Ferraz, Janete Ferraz, Juliana Ferraz, Milena Ferraz e Vicentina Angelica.

A minha orientadora Márcia Spinacé por me acompanhar desde 2013, por ter paciência, por me ensinar e me mostrar que a ciência é feita com muita persistência e principalmente com muita honestidade.

Aos professores doutores membros da banca avaliadora de qualificação e defesa: Cristiane Reis Martins, Danilo Justino Carastan, Demétrio Jackson, Everaldo Venâncio, Jean-Jacques Bonvent, Lúcia Passos Maia, Maria Isabel Felisberti, Mariana Agostini de Moraes e Mathilde J. G. Champeau Ferreira.

Aos colegas do grupo de pesquisa e do Laboratório de Espectroscopia, Eletrônica e Óptica, Aline Lima, Aline Sugano, Carolina Rossi, Carolina Martão, Gustavo Omena, Juliana Merli, Lilian Martins, Mariana Borges, Renan Menegassi, Sheila Carvalho e Wagner José, em especial ao doutor Asaph Jacinto pelo auxílio com as análises térmicas, ao mestre Bruno Henrique pelo auxílio no desenvolvimento do projeto e manuseio de alguns equipamentos e a doutora Karen Prado pelo auxílio com a análise elementar, difração de raios X e desenvolvimento geral do projeto.

Ao laboratório de materiais II pela utilização da extrusora, mufla, microscópio óptico e realização dos ensaios de tração, e aos técnicos Arnaldo, Marília, Rogério e Wilson pelo auxílio com a parte experimental.

A Central Experimental Multiusuário da Universidade Federal do ABC do campus de Santo André pela realização da difração de raios X e análise elementar. À Central

Experimental Multiusuário da Universidade Federal do ABC (campus São Bernardo do Campo) pela utilização do microscópio eletrônico de varredura e aos técnicos Adrian Rocha e Danilo pelo treinamento e auxílio com o manuseio deste equipamento.

Aos professores doutores Hueder Paulo e Mirela Inês por me recomendarem ao programa de pós-graduação e por serem excelentes docentes. As professoras doutoras Luciana Campos e Maria Carlan por cederem alguns reagentes que foram utilizados nos ensaios de microbiologia. Aos professores que aceitaram o convite para participação na banca de defesa e qualificação.

A Universidade Estadual de Campinas – Unicamp pela realização dos ensaios de tração e ao técnico do Laboratório de Processamento de Polímeros, Renan Gadioli pelo auxílio com a realização de algumas análises.

A Membracel[®] - Vuelo Pharma pelo fornecimento das membranas de celulose bacteriana durante todo o projeto.

Aos meus colegas de trabalho dos Laboratórios Didático Úmidos do campus de São Bernardo do Campo, Cristiane Ribeiro, Henrique, Priscila Alba, Vinicius Godoi, Walter Gomes e em especial à Aline Faverani, Barbara Popovits e Bianca Devora pelo auxílio com as análises microbiológicas.

A Universidade Federal do ABC por possibilitar a realização da minha graduação e pós-graduação e por ampliar os meus conhecimentos acadêmicos, científicos e culturais. A todos os professores que contribuíram para o meu desenvolvimento acadêmico e colaboraram para a construção do meu conhecimento.

A minha amada amiga e irmã de alma Carolina Biscalquim por estar comigo há anos e me ajudar nas mais diversas situações e a Bruno Oliveira por anos de amizade. Aos queridos amigos que fiz na UFABC, que me ajudam a prosseguir e pelos quais tenho imenso amor e admiração: André Takao, Bruno Henrique, Cláudia Duarte, Erika Kurike, Humberto França, Larissa Paulo, Lucas Sanches, Karen Prado, Renata Paes, Thiago Almeida e em especial as minhas queridas amigas Aline Lima e Thais Pacheco.

Sem vocês eu não conseguiria! Obrigada!

EPÍGRAFE

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

Marthin Luther King, 1950.

RESUMO

A substituição parcial de polímeros convencionais em aplicações de baixa vida útil por polímeros biodegradáveis é vantajosa, devido ao seu menor período de degradação. Dentre os polímeros biodegradáveis, destaca-se o amido, por seu baixo custo e abundância na natureza, e a celulose bacteriana (CB) devido à sua alta cristalinidade, pureza química e boa resistência à tração. O amido é constituído pelos polissacarídeos amilose e amilopectina, e pode ser transformado em amido termoplástico (TPS) que possui propriedades semelhantes aos termoplásticos. Portanto, o objetivo deste trabalho foi à obtenção e a caracterização de biocompósitos de TPS e CB. O TPS foi obtido do amido da batata e do amido de milho por extrusão e moldagem por compressão, usando diferentes teores de glicerol, água e ácido cítrico como plastificantes. Os biocompósitos foram obtidos no formato de painel “sanduíche”, por moldagem por compressão, usando os filmes de TPS como matriz e os filmes de CB como fase dispersa. Os amidos, a CB, os TPS e os biocompósitos foram caracterizados por meio de análises térmicas, morfológicas, químicas e mecânicas. A CB, o TPS e o biocompósito que apresentou melhores propriedades mecânicas foram submetidos aos ensaios de biodegradação em solo compostado, por liberação de dióxido de carbono (CO_2), envelhecimento higrotérmico e análise de estabilidade ao ambiente. Os ensaios de tração mostraram que o TPS proveniente do milho plastificado com 20% (m/m) de glicerol, 20% (m/m) de água e 0,6% (m/m) de ácido cítrico apresentou maior valor de tensão máxima (5,22 MPa). O biocompósito usando o TPS do milho (20% de água e 20% (m/m) de glicerol) e a água como agente de acoplamento apresentou o maior valor de tensão máxima (13,87 MPa). O ensaio de biodegradação em solo compostado mostrou que 90% da biodegradação do biocompósito ocorreu em 70 dias; o ensaio de biodegradação por liberação de CO_2 mostrou que a biodegradação completa ocorre em períodos superiores a 120 dias. O envelhecimento higrotérmico mostrou que o TPS se dissolve em água em 26 dias e que a CB não degrada e absorve água por um período de 126 dias. Após 326 dias de análise de estabilidade ao ambiente a CB, TPS e biocompósito não apresentaram degradação visual, o que indica que podem ser utilizados neste período. O biocompósito estudado apresenta propriedades desejáveis para utilização na área de embalagens descartáveis ou de baixa vida útil, para produtos de higiene ou alimentos secos.

Palavras-chave: celulose bacteriana, amido termoplástico, biocompósitos, biodegradação.

ABSTRACT

Partial replacement of conventional polymers in applications with a short life span by biodegradable polymers is advantageous due to their shorter degradation period. Among the biodegradable polymers, starch stands out for its low cost and abundance in nature, and bacterial cellulose (BC) due to its high crystallinity, chemical purity and good tensile strength. Starch consists of the polysaccharides amylose and amylopectin, and can be transformed into thermoplastic starch (TPS) which has properties similar to thermoplastics. Therefore, the objective of this work was to obtain and characterize TPS and BC biocomposites. TPS was obtained from potato starch and corn starch by extrusion and compression molding, using different proportions of glycerol, water and citric acid as plasticizers. The biocomposites were obtained in the “sandwich” panel format, by compression molding, using TPS films as a matrix and BC films as a dispersed phase. Starches, BC, TPS and biocomposites were characterized by thermal, morphological, chemical and mechanical analysis. BC, TPS and the biocomposite that showed better mechanical properties were submitted to biodegradation tests in composted soil, by release of carbon dioxide (CO₂), hygrothermal aging and analysis of stability to the environment. The tensile tests showed that TPS from plasticized corn with 20% (w/w) glycerol, 20% (w/w) water and 0.6% (w/w) citric acid showed the highest tension value maximum (5.22 MPa). The biocomposite using corn TPS (20% water and 20% (w/w) glycerol) and water as a coupling agent showed the highest maximum stress value (13.87 MPa). The biodegradation test in composted soil showed that 90% of the biodegradation of the biocomposite occurred in 70 days; the CO₂ release biodegradation test showed that complete biodegradation occurs in periods greater than 120 days. Hygrothermal aging showed that TPS dissolves in water in 26 days and that BC does not degrade and absorbs water for a period of 126 days. After 326 days of environmental stability analysis, BC, TPS and biocomposite did not present visual degradation, which indicates that they can be used in this period. The studied biocomposite has desirable properties for use in the area of disposable or short-life packaging for hygiene products or dry foods.

Keywords: bacterial cellulose, thermoplastic starch, biocomposites, biodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Composição dos RSU produzidos em 2015 no Brasil.....	31
Figura 2: Representação do processo de biodegradação mostrando as etapas de biodeterioração, fragmentação, bioassimilação e mineralização de um polímero.....	33
Figura 3: a) Reação química (fotossíntese) de consumo de CO ₂ durante o desenvolvimento do amido na planta (pé de milho); Reações químicas envolvidas b) na hidrólise da amilose e c) na bioassimilação e mineralização da amilose.....	36
Figura 4: a) Representação da estrutura química da amilose, onde n é o grau de polimerização; b) Representação tridimensional do empacotamento em hélice da amilose mostrando as interações de hidrogênio no interior da hélice.....	39
Figura 5: Representação da estrutura química da amilopectina, onde n é o grau de polimerização.....	40
Figura 6: a) Representação da estrutura semicristalina de um grânulo de amido composto por amilose e amilopectina; e b) ampliação mostrando uma representação da estrutura de cachos da amilopectina com as regiões amorfas e cristalinas.....	41
Figura 7: Diagrama esquemático do processo de gelatinização para a transformação do amido em TPS.....	43
Figura 8: Representação a) cadeias de a.milose unidas por interações intermoleculares de hidrogênio; b) cadeias de amilose unida ao plastificante por interações de hidrogênio.....	45
Figura 9: Representação da estrutura química do glicerol.....	47
Figura 10: Representação da estrutura química do ácido cítrico.....	48
Figura 11: Esquema da extrusão do amido com plastificantes utilizando uma extrusora monorosca com três zonas de aquecimento.....	50
Figura 12: Estrutura química de um mero de celobiose com duas moléculas de β-D-glicose unidas por uma ligação glicosídica β-D-glicose, onde n é o grau de polimerização.....	52

Figura 13: Representação da a) Estrutura supramolecular da celulose mostrando as regiões amorfas e cristalinas; b) célula unitária monoclinica da celulose I β e da c) célula unitária da celulose II.....	53
Figura 14: Processo simplificado de obtenção da CB: a) Biorreator com meio de cultura e bactérias; b) reações bioquímicas para a biossíntese da CB; c) CB com meio de cultura; d) MEV da CB com as bactérias; e) CB purificada e f) CB seca....	57
Figura 15: Aplicações da CB, fotografias da a) sobremesa nata de coco; b) sorvete: CB como modificador reológico; c) análogo de carne; d) curativo cutâneo; e) representação da estabilização de emulsão <i>pickering</i> água-óleo; e) Embalagem coloridas de CB e g) sabonete embalado com CB.....	59
Figura 16: a) Classificação dos compósitos poliméricos; b) Esquema da seção transversal de um painel sanduíche.....	62
Figura 17: Representação da adesão a) por intertravamento mecânico; b) física; c) química e d) por interdifusão na interface de um compósito polimérico bifásico formado pelos polímero A e B.....	63
Figura 18: Fotografia das membranas de: a) Celulose bacteriana perfurada (CBP) e b) Celulose bacteriana (CB); c) resíduos de celulose bacteriana após chegarem da fábrica e d) resíduo de CBP que foi utilizado no trabalho.....	70
Figura 19: Fluxograma da metodologia desenvolvida no trabalho.....	72
Figura 20: Fluxograma do processamento do TPS por extrusão e moldagem por compressão.....	73
Figura 21: Modelo esquemático das etapas de a) montagem manual do painel sanduíche e b) moldagem por compressão dos biocompósitos de TPS, CB e CBP....	75
Figura 22: Exemplo do cálculo do índice de cristalinidade usando a metodologia de Hulleman <i>et al.</i> (1999), para o difratograma do amido de milho (72% de amilopectina), indicando a região amorfa, halo cristalino (H _c) e halo amorfo (H _a)....	78
Figura 23: Exemplo de cálculo do IC para um difratograma de celulose da casca do arroz, mostrando a desconvolução dos picos e usando como ajuste a função Gaussiana.....	79

Figura 24: Exemplo da medição do r_{maior} e r_{menor} realizadas nas perfurações elipsoidais da CBP.....	83
Figura 25: Fotografias da placa de Petri a) com água e silicone nas bordas; b) com a amostra de TPS colada com o silicone e c) Placas de Petri dentro do dessecador que contém sílica.....	87
Figura 26: Fotografia do ensaio de biodegradação em solo compostado, mostrando o recipiente de vidro com o solo e com as amostras dentro da estufa.....	92
Figura 27: Esquema do sistema usado na biodegradação por liberação de CO_2	93
Figura 28: Fotografias a) da parte externa dos frascos de biodegradação dentro da estufa e b) da parte interna (vista superior) dos frascos usados para a biodegradação por liberação de CO_2	94
Figura 29: Esquema mostrando a retirada da alíquota de 10 mL de $\text{Ba}(\text{OH})_{2(\text{aq.})}$ do recipiente de biodegradação seguido da titulação com HCl.....	94
Figura 30: Fotografia do ensaio de envelhecimento higrotérmico onde se observa, dentro da estufa, os béqueres contendo água destilada e as amostras.....	97
Figura 31: Fotografias a) amostras expostas a degradação ao ambiente (vista superior); b) prateleira e bandeja onde foi realizado o ensaio de degradação ao ambiente.....	98
Figura 35: Curva de calibração do teor de amilose em função da ABS_{Diff} ($\text{ABS}_{620} - \text{ABS}_{510}$), onde o coeficiente x da Eq. da reta é o teor de amilose das amostras de AB e AM.....	97
Figura 32: Imagens de MEV dos grânulos de amido de a e b) batata; c e d) milho..	102
Figura 33: Distribuição de tamanho do diâmetro dos grânulos do a) AB e b) AM.	103
Figura 34: Difractogramas de DRX indicando os valores de 2θ dos picos e a medida do H_a (halo amorfo), H_c (halo cristalino) e IC (%) para o amido de a) batata e b) milho.....	104
Figura 35: Curvas de a) TGA e b) DTG para o AB e AM.....	108
Figura 36: Espectros de FTIR-ATR para o AB e AM a) de 4000 a 2000 cm^{-1} ; b) de 2000 a 750 cm^{-1} ; c) ampliação da região entre 1175 e 850 cm^{-1}	104

Figura 37: Fotografias dos filetes de TPS-B1, TPS-B2, TPS-B3, TPS-B4, TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4 (~ 3 cm de comprimento) após a extrusão.....	109
Figura 38: Fotografias do filme de TPS-M4 mostrando sua a) flexibilidade; b) transparência e c) MEV da superfície do TPS-M4.....	110
Figura 39: Curvas médias de tensão <i>versus</i> deformação para a) TPS-B1, TPS-B2, TPS-B3 e TPS-B4 e b) TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4.....	111
Figura 40: Valores de a) Tensão máxima (MPa); b) Alongamento na ruptura (%) e c) Módulo de Young (MPa) para as amostras de TPS do milho (TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3, TPS-M4) e de batata (TPS-B1, TPS-B2, TPS-B3 e TPS-B4).....	112
Figura 41: Difrátogramas de DRX com os valores de IC e 2θ (°) dos picos e com a medida do H_a (halo amorfo) e H_c (halo cristalino) para as amostras a) TPS-M1; b) TPS-M2; c) TPS-M3 e d) TPS-M4.....	117
Figura 42: Espectros de FTIR-ATR: a) de 3600 a 1750 cm^{-1} e b) 1750 a 750 cm^{-1} para o TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4 e AC; c) Ampliação da banda entre 1015 e 995 cm^{-1} ; d) Ampliação da banda em 1740 cm^{-1}	121
Figura 43: Curvas de: a) TGA e b) DTG para as amostras TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4.....	124
Figura 44: Imagens de a) AFM e b) FESEM da CB.....	127
Figura 45: a) Imagem de microscopia óptica do poro da CBP, e b) Gráfico da distribuição da área das perfurações da CBP.....	128
Figura 46: Difrátograma de DRX da CB com a área e os valores de 2θ (°) para os picos e para a região amorfa, obtidos por desconvolução com ajuste de curva Gaussiano.....	129
Figura 47: Curvas de TGA e DTG para a CB.....	130
Figura 48: Espectro de FTIR para a CB, a) 4000 a 1750 cm^{-1} ; b) 1750 a 850 cm^{-1} ..	131
Figura 49: Fotografia do CT4-A mostrando sua a) flexibilidade e b) transparência.	134
Figura 50: Imagens de MEV da fratura criogênica dos biocompósitos: a) CT3-A; b) CT3-G; c) CT4-A e d) CT4-G.....	134

Figura 51: FTIR-ATR para as amostras CT3-A, CT3-G, CT4-A, CT4-G, CB, TPS-M3 e TPS-M4 a) de 1750 a 4000 cm^{-1} ; b) de 1750 a 750 cm^{-1} ; c) ampliação das bandas entre 3000 e 3680 cm^{-1}	138
Figura 52: Difrátogramas de DRX para as amostras CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G.....	139
Figura 53: Representação das interações de hidrogênio que ocorre na interface CB-TPS do painel sanduíche.....	141
Figura 54: Absorção de umidade (%) a) em função do tempo (h); b) em função do tempo ^{1/2} (h) para a CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A.....	142
Figura 55: Curvas de: a) TGA e b) DTG para as amostras TPS-M4, CB e CT4-A...	146
Figura 56: Espectro de UV-vis para o TPS-M4, CT4-A e CB mostrando os valores transmitância (%) em 600 nm.....	147
Figura 57: Fotografias sobre fundo preto, das amostras a) TPS-M4, b) CB e c) CT4-A, mostrando a sua transparência visual.....	149
Figura 58: Fotografias do aspecto visual das amostras de a) CB; b) CBP; c) TPS-M4; d) CT4-A e e) PP no início (0 dias) no 2º, 7º e 9º dia do ensaio de biodegradação em solo compostado.....	150
Figura 59: Fotografias do aspecto visual da biodegradação em solo compostado para a amostra CT4-A no a) 18º; b) 30º; c) 60º dia de ensaio; e d) amostra de PP no 60º dia.....	151
Figura 60: Imagens de MEV de superfície das amostras a) CB e b) TPS-M4 no 1º e 7º dia de biodegradação em solo compostado.....	154
Figura 61: Imagens de MEV da superfície do CT4-A no a) início (0 dias); b) 7º; c) 30º e d) 60º dia do ensaio de biodegradação em solo compostado.....	155
Figura 62: Fotografias das placas de Petri com os microrganismos (bactérias e fungos) com diluição de 10^{-3} para: a) controle (apenas o meio de cultura); b) após 72 h de incubação para o solo antes da biodegradação; c) 72 h de incubação para o solo após a biodegradação; d) 144 h de incubação para o solo após a biodegradação.....	156

Figura 63: Liberação de a) CO ₂ (g) e b) CO ₂ (%) em função do período (dias) para a biodegradação por liberação de CO ₂ para as amostras CB, CBP, TPS-M4, CT4-A e PP.....	157
Figura 64: Fotografias do aspecto visual das amostras de a) CB; b) CBP; c) TPS-M4 e d) CT4-A, no início (0 dias), 1º e no 26º dia do ensaio de envelhecimento higrotérmico	161
Figura 65: Absorção de água (%) em função do período (dias) da análise de envelhecimento higrotérmico para as CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A.....	161
Figura 66: Resultados dos ensaios de tração, para as amostras CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A, mostrando os períodos T0, T1 e T2 em função da a) Tensão máxima (MPa); b) Alongamento na ruptura (%); e c) Módulo de Young (MPa).....	163
Figura 67: Fotografia das amostras a) CB; b) CBP, c) TPS-M4 e d) CT4-A após 326 dias de exposição ao ambiente.....	165
Figura 68: Imagens de MEV mostrando a superfície de degradação após um período T1 (188 dias) e T2 (326 dias) para a) CB; b) TPS-M4 e c) CT4-A.....	165
Figura 69: Curva de tensão <i>versus</i> deformação para o a) TPS-M1, b) TPS-M2, c) TPS-M3, d) TPS-M4, e) CB e f) CBP.....	205
Figura 70: Curva de tensão <i>versus</i> deformação para o a) CT3-A, b) CT3-G, c) CT4-A e d) CT4-G.....	206

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Período (anos) de degradação no meio ambiente de fralda descartável convencional e biodegradável, e de sacola convencional (PEBD) e biodegradável...	32
Tabela 2: Porcentagem de amilose, amilopectina, índice de cristalinidade (χ), diâmetro do grânulo (ϕ) e temperatura de gelatinização (Temp. gel) para o amido de batata e amido de milho.....	38
Tabela 3: Valores de tensão máxima ($\sigma_{\text{máx.}}$), módulo Young (E) e alongamento (ϵ) de TPS obtidos de diferentes fontes de amido, plastificantes e metodologias de preparo.....	46
Tabela 4: Valores de tensão máxima, tamanho das fibras, índice de cristalinidade, hidrofobicidade relativa, pureza, grau de polimerização e área superficial da celulose bacteriana e da celulose vegetal.....	55
Tabela 5: Composição do TPS, tipo de CB, resumo do processamento e principais conclusões da revisão bibliográfica de biocompósitos e nanocompósitos de TPS e CB.....	65
Tabela 6: Composição e siglas das amostras de TPS processadas a partir do amido de milho ou de batata e usando glicerol, água e ácido cítrico como plastificantes....	73
Tabela 7: Descrição da composição do TPS e dos agentes de acoplamento usados nos biocompósitos CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G.....	76
Tabela 8: Teores de amilose e amilopectina para o AB e AM, obtidos por meio da análise de UV-vis.....	101
Tabela 9: Teores (%) de nitrogênio, oxigênio, carbono e hidrogênio, obtidos por análise elementar, para as amostras AB e AM e os valores teóricos.....	106
Tabela 10: Temperatura de perda de massa inicial (T_i), resíduos (580 °C), temperatura onde a velocidade de perda de massa é máxima ($T_{\text{máx.}}$) e perda de massa em cada um dos picos, obtidos da análise do TGA e DTG para o AB e AM.,	106
Tabela 11: Principais bandas e suas atribuições, referentes aos FTIR-ATR da Figura 39, para as amostras TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4.....	108

Tabela 12: Composição e valores de tensão máxima ($\sigma_{\text{máx.}}$), alongamento na ruptura (ϵ) e módulo Young (E) para as amostras TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4.....	114
Tabela 13: Valores de tensão máxima ($\sigma_{\text{máx.}}$), composição e condições de processamento por extrusão de TPS do milho encontrados na literatura.....	115
Tabela 14: Valores de 2θ ($^{\circ}$) e estruturas cristalinas para as amostras TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4 e os picos de referência (literatura).....	118
Tabela 15: Valores de intensidade I_{3300} , I_{1149} e I_{3300}/I_{1149} e teor de umidade para as amostras TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4.....	123
Tabela 16: Temperatura de perda de massa inicial (T_i), resíduos (%) (a 580 $^{\circ}\text{C}$), temperatura onde a velocidade de perda de massa é máxima ($T_{\text{Máx.}}$) e perda de massa em cada um dos picos, obtidos da análise do TGA e DTG para as amostras TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4.....	124
Tabela 17: Teores de nitrogênio, oxigênio, carbono e hidrogênio obtidos por análise elementar para a CB e valor teórico.....	129
Tabela 18: Resultados do ensaio de tração com os valores de tensão máxima ($\sigma_{\text{máx.}}$), alongamento na ruptura (ϵ) e módulo Young (E) e teor de umidade para a CB e CPB e resultados obtidos por Yin <i>et al.</i> , 2020.....	132
Tabela 19: Composição, valores de tensão máxima ($\sigma_{\text{máx.}}$), alongamento na ruptura (ϵ) e módulo Young (E) para os biocompósitos CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G....	136
Tabela 20: Propriedades mecânicas ($\sigma_{\text{máx.}}$, ϵ e E) para nanobiocompósitos de CB e TPS encontrados na literatura.....	137
Tabela 21: Valores de 2θ e distancia inter planar (d) (nm) dos picos cristalinos, para as amostras de TPS-M4, CB e biocompósito CT4-A.....	140
Tabela 22: Valores de absorção de umidade no equilíbrio (M_{∞}), coeficiente de difusão (D) e taxa de permeação ao vapor de água (TPVA) para as amostras de CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A.....	141

Tabela 23: Temperatura de perda de massa inicial (T_i), resíduos (580 °C), temperatura onde a velocidade de perda de massa é máxima ($T_{Máx.}$) e perda de massa em cada um dos picos, obtidos da análise do TGA e DTG para a CB, TPS-M4 e CT4-A.....	146
Tabela 24: Valores de índice de transparência (TI) (%), espessura (mm) e IC - índice de cristalinidade (%) para a CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A.....	148
Tabela 25: Período de biodegradação e degradação das amostras de CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A para os ensaios de degradação realizados neste trabalho.....	166
Tabela 26: Valores de tensão máxima ($\sigma_{máx.}$), taxa de permeação ao vapor de água (TPVA), alongamento na ruptura (ϵ), densidade (ρ), índice de transparência (TI) e período de degradação do CT4-A, PEBD e PP.....	168
Tabela 27: Volume lido e volume real (mL) para a calibração da bureta.....	202
Tabela 28: Massas das amostras usadas no ensaio de biodegradação por liberação de CO ₂	203
Tabela 29: Soluções utilizadas no ensaio de biodegradação por liberação de CO ₂ , volumes de titulante consumidos na padronização e concentração real das soluções.	204
Tabela 30: Resultados do ensaio de tração após a exposição ao ambiente com os valores de tensão máxima ($\sigma_{máx.}$), alongamento na ruptura (ϵ) e módulo Young (E) no T0 (0 dias), T1 (188 dias) e T2 (326 dias) para as amostras CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A.....	207

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AB	Amido de batata
ABRE	Associação Brasileira de Embalagens
ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
AC	Ácido cítrico
AFM	Microscopia de força atômica
AM	Amido de milho
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOAC	<i>Association of Official Analytical Chemistry</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	Refletância total atenuada
CB	Celulose bacteriana
CBP	Celulose bacteriana com perfurações
CEM - UFABC	Central Experimental Multiusuário da UFABC
CNC	Nanocristais de celulose (<i>cellulose nanocrystals</i>)
CNF	Nanofibrilas de celulose (<i>cellulose nanofibrils</i>)
ϕ	Diâmetro do grânulo
DRX	Difração de raios –X
E	Módulo elástico ou módulo de Young
ε	Alongamento na ruptura
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EVA	Etileno acetato de vinila
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
IC	Índice de cristalinidade

MEV	Microscopia eletrônica de varredura
FESEM	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
MCC	Celulose microcristalina (<i>Microcrystalline cellulose</i>)
Min	Minutos
MO	Microscopia óptica
PE	Polietileno
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PET	Poli (tereftalato de etileno)
pH	Potencial hidrogeniônico
PHA	Poli(hidroxialcanoato)
PHB	Poli(hidroxibutirato)
PLA	Poli(ácido láctico)
PP	Polipropileno
PVC	Policloreto de vinila
Rpm	Rotações por minuto
RSU	Resíduos sólidos urbanos
T	Tonelada
Temp. gel.	Temperatura de gelatinização
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
TPVA	Taxa de permeação ao vapor de água
TPS	Amido termoplástico (<i>Thermoplastic Starch</i>)
UFC	Unidades formadoras de colônias
UV-vis	Região espectral do ultravioleta visível
$\sigma_{\text{máx.}}$	Tensão máxima

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	30
1.1 Motivação	30
1.2 Polímeros biodegradáveis	32
1.3 Processo de biodegradação	33
1.4 Amido	37
1.5 Amido termoplástico (TPS)	42
1.5.1 Plastificantes	44
1.5.2 Agentes de reticulação	47
1.5.3 Processamento do TPS	49
1.5.4 Aplicações do TPS	51
1.6 Celulose	52
1.7 Celulose Bacteriana (CB)	55
1.7.1 Biossíntese da CB	56
1.7.2 Aplicações da CB	59
1.8 Compósitos: definição e classificação	61
1.9 Biocompósitos ou nanobiocompósitos de TPS com CB: revisão bibliográfica	65
2 OBJETIVOS	69
2.1 Objetivo geral	69
2.2 Objetivos específicos	69
3 MATERIAIS	70
4 METODOLOGIA	72
4.1 Preparo dos filmes de TPS	73
4.2 Preparo dos biocompósitos	74
4.2.1 Determinação da composição percentual dos biocompósitos	76

4.3 Caracterização química, morfológica, térmica e física	77
4.3.1 Análise elementar.....	77
4.3.2 Difração de raios X (DRX).....	77
4.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	80
4.3.4 Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-vis).....	80
4.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA).....	81
4.3.6 Teor de Umidade.....	81
4.3.7 Absorção de umidade.....	82
4.3.8 Microscopia óptica e distribuição da área das perfurações da CBP...	83
4.3.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	84
4.3.10 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM).....	84
4.3.11 Microscopia de força atômica (AFM).....	85
4.3.12 Ensaios de tração.....	85
4.3.13 Espessura.....	85
4.3.14 Densidade	86
4.3.15 Taxa de permeação ao vapor de água (TPVA).....	86
4.3.16 Determinação do teor aparente de amilose e amilopectina do AB e AM.....	88
4.4 Preparo e caracterização do solo para os ensaios de biodegradação em solo compostado e biodegradação por liberação de CO₂	89
4.4.1 Preparo do solo.....	89
4.4.2 Determinação do pH do solo.....	90
4.4.3 Determinação da razão carbono: nitrogênio (C:N) do solo.....	90
4.4.4 Ensaio microbiológico: unidades formadoras de colônias (UFC).....	90
4.5 Ensaio de biodegradação em solo compostado	91

4.6 Ensaio de biodegradação por liberação de dióxido de carbono (CO ₂).....	92
4.7 Envelhecimento higrotérmico.....	97
4.8 Análise de estabilidade ao ambiente – tempo de prateleira.....	98
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	100
5.1 Caracterização do amido de batata e do amido de milho.....	100
5.1.1 Determinação do teor de amilose e amilopectina do AB e AM por UV-vis.....	100
5.1.2 MEV do AB e AM.....	101
5.1.3 Difração de Raios X (DRX) para o AB e AM.....	102
5.1.4 Teor de umidade para o AM e AB.....	104
5.1.5 Análise elementar do AB e AM.....	105
5.1.6 Análise termogravimétrica (TGA) do AB e AM.....	106
5.1.7 FTIR-ATR do AB e AM	107
5.1.8 Considerações finais sobre a caracterização do AB e AM.....	109
5.2 Caracterização dos TPS.....	109
5.2.1 Análise do processamento dos TPS do milho e da batata.....	109
5.2.2 Análise da melhor fonte (AB ou AM) para a obtenção do TPS - ensaios de tração.....	110
5.2.3 Análise dos valores obtidos nos ensaios de tração para o TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4.....	113
5.2.4 Difração de raios X (DRX) do TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4..	116
5.2.5 Teor de Umidade do TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4.....	119
5.2.6 FTIR-ATR do TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4.....	120
5.2.7 Análise termogravimétrica (TGA) do TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4.....	123
5.2.8 Considerações finais sobre a escolha da melhor composição e caracterização dos TPS do milho.....	126

5.3 Caracterização da CB e CBP.....	126
5.3.1 Análises morfológicas: AFM, FESEM e MO da CB e CBP.....	126
5.3.2 Difração de raios X e análise elementar da CB.....	128
5.3.4 Análise termogravimétrica (TGA) da CB.....	130
5.3.5 FTIR-ATR da CB.....	130
5.3.6 Ensaios de tração e teor de umidade da CB.....	132
5.3.7 Considerações parciais sobre a caracterização da CB e CBP.....	133
5.4 Análise do processamento e caracterização dos biocompósitos.....	133
5.4.1 MEV dos biocompósitos CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G.....	134
5.4.2 Ensaios de tração dos biocompósitos CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G..	135
5.4.3 FTIR-ATR dos biocompósitos CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G.....	137
5.4.4 DRX dos biocompósitos CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G.....	139
5.4.5 Absorção de umidade, teor de umidade e ensaio de permeação do CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A.....	142
5.4.6 Densidade do CT4-A, CB e CT4-A.....	145
5.4.7 Análise termogravimétrica (TGA) da CB, TPS-M4 e CT4-A.....	145
5.4.8 Transparência e espessura do CT4-A, CB e CT4-A.....	147
5.4.9 Ensaios de biodegradação em solo compostado para a CB, CBP, TPS-M4, PP e CT4-A.....	149
5.4.9.1 Caracterização do solo para o ensaio por perda de massa: pH e razão C:N.....	149
5.4.9.2 Biodegradação em solo compostado: aspecto visual (fotografias)	150
5.4.9.3 MEV da biodegradação em solo compostado.....	153
5.4.9.4 Ensaio de biodegradação em solo compostado: análise microbiológica de unidades formadoras de colônias (UFC).....	155
5.4.10 Ensaio de biodegradação por liberação de CO₂ para a CB, CBP, TPS-M4, PP e CT4-A.....	157

5.4.10.1 Caracterização do solo para o ensaio de liberação de CO ₂ : pH e razão C:N.....	157
5.4.10.2 Análise quantitativa da biodegradação por liberação de CO ₂ ...	157
5.4.11 Envelhecimento higrotérmico da CB, CBP, TPS-M4, PP e CT4-A...	160
5.4.12 Análise de estabilidade – tempo de prateleira para a CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A.....	163
5.4.12.1 Análise de estabilidade ao ambiente – tempo de prateleira: fotografias e MEV.....	164
5.4.13 Avaliação dos resultados de biodegradação em solo compostado, por liberação de CO ₂ , envelhecimento higrotérmico e análise de estabilidade ao ambiente.....	166
5.4.14 Considerações parciais sobre a caracterização dos biocompósitos....	167
6 POSSIBILIDADES DE APLICAÇÃO DO BIOCOMPÓSITO CT4-A.....	168
7 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	170
8 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	171
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	173
ANEXO I – Parâmetros geométricos da rosca da extrusora AX plásticos usada para a extrusão dos TPS.....	201
APÊNDICE I – Calibração da bureta, proveta e pipeta usados no ensaio de biodegradação por liberação de CO ₂	202
APÊNDICE II - Massas das amostras de CB, CBP, TPS e CT4-A usadas nos ensaios de liberação de CO ₂	203
APÊNDICE III – Padronização das soluções de Ba(OH) ₂ e HCl usados no ensaio de biodegradação por liberação de CO ₂	204
APÊNDICE IV – Curvas de tensão <i>versus</i> deformação para o TPS-M2, TPS-M2,, TPS-M3, TPS-M4, CB e CBP.....	205

APÊNDICE V – Resultados de propriedades mecânicas (ensaios de tração) obtidos para as amostras CB, CBP, TPS-M4 após serem submetidas ao ensaio de estabilidade ao ambiente.....	207
--	------------

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Os polímeros sintéticos, conhecidos popularmente como plásticos, começaram a ser desenvolvidos por volta de 1870, e seu uso foi intensificado após a revolução industrial do século XX (RASMUSSEN, 2018). Atualmente são usados em diversas áreas da indústria automobilística, alimentícia, civil, farmacêutica, têxtil, na biomedicina entre outros (ABIPLAST, 2017; RASMUSSEN, 2018).

A utilização dos polímeros é vantajosa devido ao seu baixo custo (*commodities*), durabilidade, resistência química (à corrosão, a ácidos, bases e solventes), facilidade de conformação e produção em larga escala. Além de apresentarem boa resistência mecânica (tensão máxima entre 0,1 e 3000 MPa), baixa densidade (entre 0,9 e 4,0 g/cm³) e boa flexibilidade (alongamento entre 1 e 900%) quando comparados a outros materiais como vidros e metais (MICHAELI *et al.*, 2008; MARK, 1999).

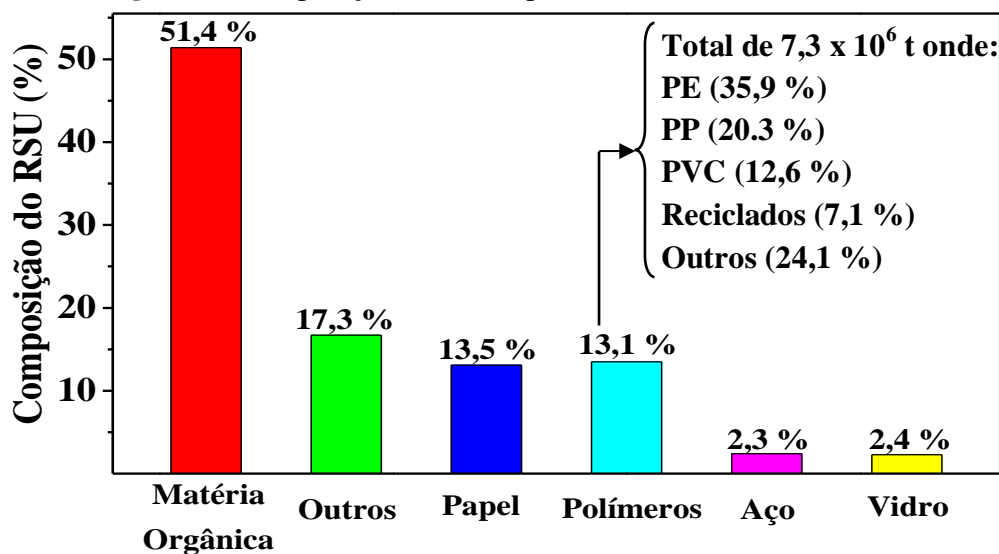
No Brasil, entre os anos de 2007 e 2018, a produção de polímeros manteve-se entre 6,0 e 7,5 x 10⁶ t/ano. Essa alta produção gera preocupações relacionadas à matéria prima, de origem fóssil, e aos resíduos pós-consumo (ABIPLAST, 2018).

Os resíduos poliméricos ocupam grande volume nos aterros sanitários, e quando descartados de maneira inadequada geram problemas ambientais. Acumulam-se no solo e na água, causando danos aos seres humanos e animais (GEYER, JAMBECK e LAW, 2017; SPINACÉ e DE PAOLI, 2005).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), em 2015, foram geradas 54,38 x 10⁶ t de resíduos sólidos urbanos (RSU) que estão distribuídos conforme mostrado na Figura 1. Observa-se que os polímeros representam anualmente 13,5% dos RSU, o que equivale a 7,3 x 10⁶ t de resíduos poliméricos que podem ser descartados de forma inadequada (ABIPLAST, 2015).

Os RSU poliméricos (Figura 1) são constituídos de 35,9% de PE (polietileno), 20,3% de PP (polipropileno), 12,9% de PVC (policloreto de vinila), 7,1% de polímeros reciclados e 24,1% de outros polímeros [EVA (etileno acetato de vinila), PET (poli(tereftalato de etileno)) e polímeros de engenharia] (ABIPLAST, 2018). Nota-se que os RSU poliméricos são constituídos de polímeros que apresentam longos períodos de degradação (acima de 100 anos) e que são de origem fóssil.

Figura 1: Composição dos RSU produzidos em 2015 no Brasil.



Fonte: Adaptado de ABIPLAST, 2015 e ABIPLAST, 2018.

Grande parte dos RSU é proveniente do setor de embalagens, que movimenta 6,6 x 10⁸ reais/ano (IBGE, 2017). Segundo a Associação Brasileira da Embalagem (ABRE), 35% das embalagens são poliméricas e são utilizadas principalmente para alimentos, bebidas, fumo, vestuário e farmacêuticos (ABRE, 2016). Outro agravante no descarte de embalagens poliméricas é que 35% são descartáveis ou de baixa vida útil (usada no máximo por um ano) (ABIPLAST 2018; ABRE, 2016).

Devido ao grande volume de RSU, há preocupações relacionadas à destinação pós-consumo. Atualmente 40% dos RSU são destinados a aterros sanitários, 25% incinerados, 22% descartados em lixões e 13% são reciclados (YIN e YANG, 2020). Os aterros sanitários e lixões ocupam grandes áreas, produzem líquidos contaminantes (chorume), geram gases poluentes como o metano (CH₄) e o dióxido de carbono (CO₂), e são locais propícios para transmissão de doenças e proliferação de animais sinantrópicos (rato, pulga, barata, mosquito) (GEYER, JAMBECK e LAW, 2017).

A incineração produz diversos gases tóxicos (dioxinas, furanos, e bifenilos policlorados) e utiliza combustíveis para queima. A reciclagem, apesar de vantajosa, é limitada e depende de políticas públicas, que no Brasil, ainda são escassas (GEYER, JAMBECK e LAW, 2017; VERMA *et al.*, 2016).

Outras alternativas viáveis para minimizar os problemas relacionados aos resíduos poliméricos são a reutilização e o uso de polímeros biodegradáveis (ROSA e FILHO, 2003). Neste trabalho destacaremos os polímeros biodegradáveis como alternativa para substituição parcial dos polímeros convencionais.

1.2 Polímeros biodegradáveis

Os materiais poliméricos podem ser classificados em bioestáveis e biodegradáveis. Polímeros bioestáveis apresentam estabilidade física e química a microrganismos e a variações do meio (luz, umidade) o que resulta em degradação no meio ambiente em períodos longos (entre 2 e 500 anos) (TORGBO e SUKYAI, 2020).

Os polímeros biodegradáveis decompõem-se em períodos de tempo inferiores aos polímeros bioestáveis. Sua biodegradação ocorre no máximo em 2 anos, porque suas cadeias possuem ligações passíveis de serem clivadas por microrganismos (fungos e bactérias) ou são susceptíveis a processos de fotodegradação, termodegradação e quimiodegradação (AGARWAL, 2020; JÚNIOR, 2012; TORGBO e SUKYAI, 2020).

A Tabela 1 mostra uma comparação do período de degradação de fraldas e sacolas convencionais e as biodegradáveis. Nota-se que a fralda biodegradável degrada até 600 vezes mais rápido que a fralda convencional e que a sacola biodegradável degrada até 94 vezes mais rápido que a convencional de PEBD (polietileno de baixa densidade). Essa comparação mostra que a utilização de polímeros biodegradáveis pode ser muito vantajosa (EMBRAPA, 2013).

Tabela 1: Período (anos) de degradação no meio ambiente de fralda descartável convencional e biodegradável, e de sacola convencional (PEBD) e biodegradável.

Material	Período de decomposição (anos)
Fralda descartável biodegradável	~ 1
Fralda descartável convencional	450 – 500
Sacola biodegradável	~ 1,6
Sacola convencional (PEBD)	100 – 150

Fonte: EMBRAPA, 2013.

Existem diversos polímeros biodegradáveis que são classificados principalmente em poliésteres e em biopolímeros. Os **poliésteres** podem ser de fonte natural ou sintética e são representados principalmente pelo poli(ácido láctico) (PLA), poli(hidroxibutirato) (PHB) e poli(hidroxialcanoatos) (PHA) (YIN e YANG, 2020).

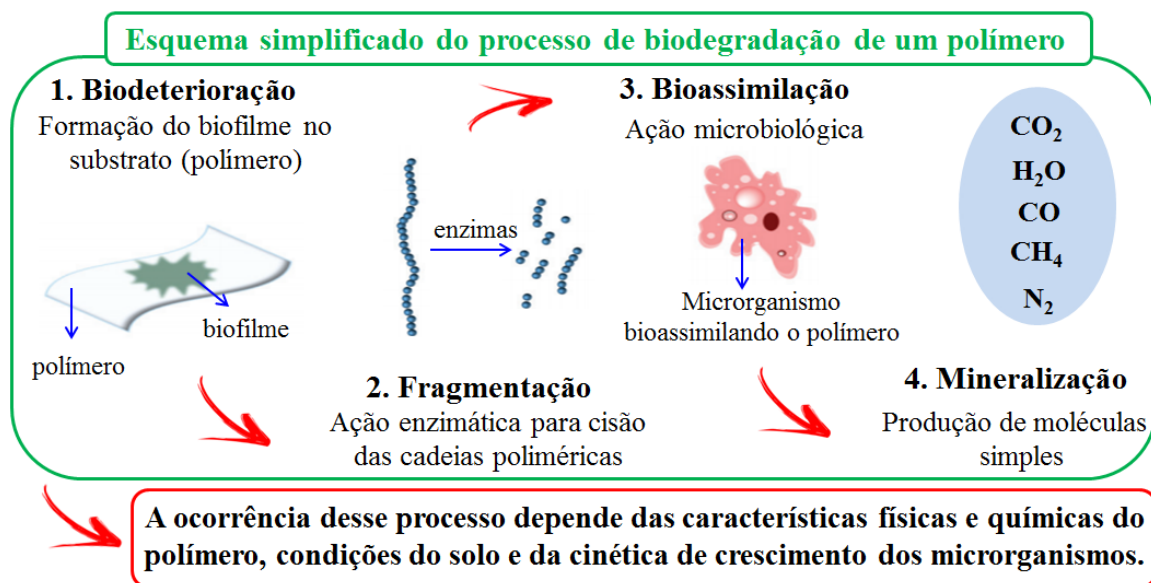
Os **biopolímeros**, ou macromoléculas naturais, são produzidos por organismos vivos (animais ou microrganismos) ou são extraídos diretamente da natureza (plantas). Esse grupo é representado principalmente pela borracha natural, lignina e polissacarídeos como celulose, amido, quitina e quitosana (YIN e YANG, 2020).

Os polímeros biodegradáveis são passíveis do processo de biodegradação, que envolve diversas etapas e que depende de alguns fatores e condições.

1.3 Processo de biodegradação

O processo de biodegradação ocorre em 4 etapas: biodeterioração, fragmentação, bioassimilação e mineralização, como representado na Figura 2.

Figura 2: Representação do processo de biodegradação mostrando as etapas de biodeterioração, fragmentação, bioassimilação e mineralização de um polímero.



Fonte: Adaptado de HAIDER, 2019.

O processo de biodegradação inicia-se com a **biodeterioração**, que consiste na formação de um biofilme composto por microrganismos (fungos ou bactérias) na superfície do polímero (substrato). O biofilme promove mudanças estruturais, acúmulo de água e alterações na coloração, morfologia e nas propriedades do polímero (HAIDER, 2019, KALE *et al.*, 2015).

Em seguida, ocorre a **fragmentação**, que é um processo abiótico onde ocorre a cisão das cadeias poliméricas por enzimas, e que resulta na formação de oligômeros (YIN e

YANG, 2020). Existem diversos tipos de reações de fragmentação das cadeias poliméricas durante a degradação, entre eles a auto oxidação, a despolimerização, termo degradação e fotodegradação. Porém, as principais reações que ocorrem na biodegradação são a hidrólise e a oxidação (DE PAOLI, 2008).

A reação de hidrólise ocorre na presença de água e é catalisada por enzimas *hidrolases*, que promovem a quebra das ligações e geram cadeias menores. A oxidação ocorre na presença de oxigênio por enzimas *monooxigenases* e *dioxigenases*, que inserem na estrutura dos polímeros grupos peróxidos que facilitam a posterior quebra das ligações químicas (DE PAOLI, 2008; FRANCHETTI e MARCONATO, 2006).

A etapa seguinte é a **bioassimilação**, que é um processo biótico no qual os microrganismos presentes no meio metabolizam as moléculas fragmentadas (oligômeros). A fase final é a **mineralização**, que produz moléculas simples como produto final da biodegradação. Na biodegradação completa são produzidos dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O); e na biodegradação incompleta são produzidos monóxido de carbono (CO), metano (CH_4) e nitrogênio (N_2) (MANTIA, ARRIGO e MORREALE, 2014).

O processo de biodegradação representado na Figura 2 é dependente das características físicas e químicas do polímero, das condições do solo e da cinética de crescimento microbiológico.

As **características do polímero** influenciam o acesso e o ancoramento dos microrganismos ao substrato. As características físicas que afetam o processo de biodegradação são a porosidade, espessura, dimensões (largura e comprimento), massa e formato da amostra, que alteram significativamente a superfície de contato (TORGBO e SUKYAI, 2020). As características químicas são a taticidade, presença de grupos funcionais ou ligações passíveis de sofrerem hidrólise ou oxidação (biológica ou química), cristalinidade, Massa Molar, pH e a incorporação de aditivos (plastificantes ou antioxidantes) (DUFRESNE e CASTA, 2017; KALE *et al.*, 2015; TORGBO e SUKYAI, 2020; SHAH *et al.*, 2008; YIN e YANG, 2020).

As **condições do solo** para a ocorrência da biodegradação são a presença de microrganismos (fungos e bactérias) e de oxigênio, temperaturas entre 20 e 60 °C, pH entre 6 e 8, umidade superior a 40%, presença de macro e micro nutrientes (carbono, nitrogênio, fósforo entre outros) e de sais minerais (sais de amônia e nitrogênio) (KALE *et al.*, 2015; ALEXANDER, 1997).

A *cinética de crescimento microbiológico* é dividida em fase de crescimento, fase estacionária e fase de declínio. Na *fase de crescimento* os microrganismos são aclimatados no solo e ocorre a aceleração e a proliferação dos microrganismos com taxa de velocidade exponencial devido à abundância de nutrientes e substratos encontrados no solo (MARTHIN, 1999; ROSA e FILHO, 2003).

Na *fase estacionária* a população dos microrganismos se mantém constante. E na *fase de declínio* a população de microrganismos começa a diminuir devido à morte celular provocada pela escassez de nutrientes no solo (MARTHIN, 1999; ROSA e FILHO, 2003).

A cinética de crescimento rege a biodegradação e seu estudo é importante, porque podemos acelerar ou retardar o processo de biodegradação. É desejável que a cinética se mantenha na fase de crescimento ou na fase estacionária, para isso, é necessário fornecer condições adequadas de temperatura, nutrientes e umidade (MARTHIN, 1999).

As características do polímero, do solo e a cinética de crescimento microbiológico são importantes para que ocorra a biodegradação. Diversas metodologias são usadas para simular a biodegradação de polímeros, entre elas, o plaqueamento em ágar, ensaios em solo compostado ou em soluções e a biodegradação ambiental (KALE *et al.*, 2015; ROSA e FILHO, 2003).

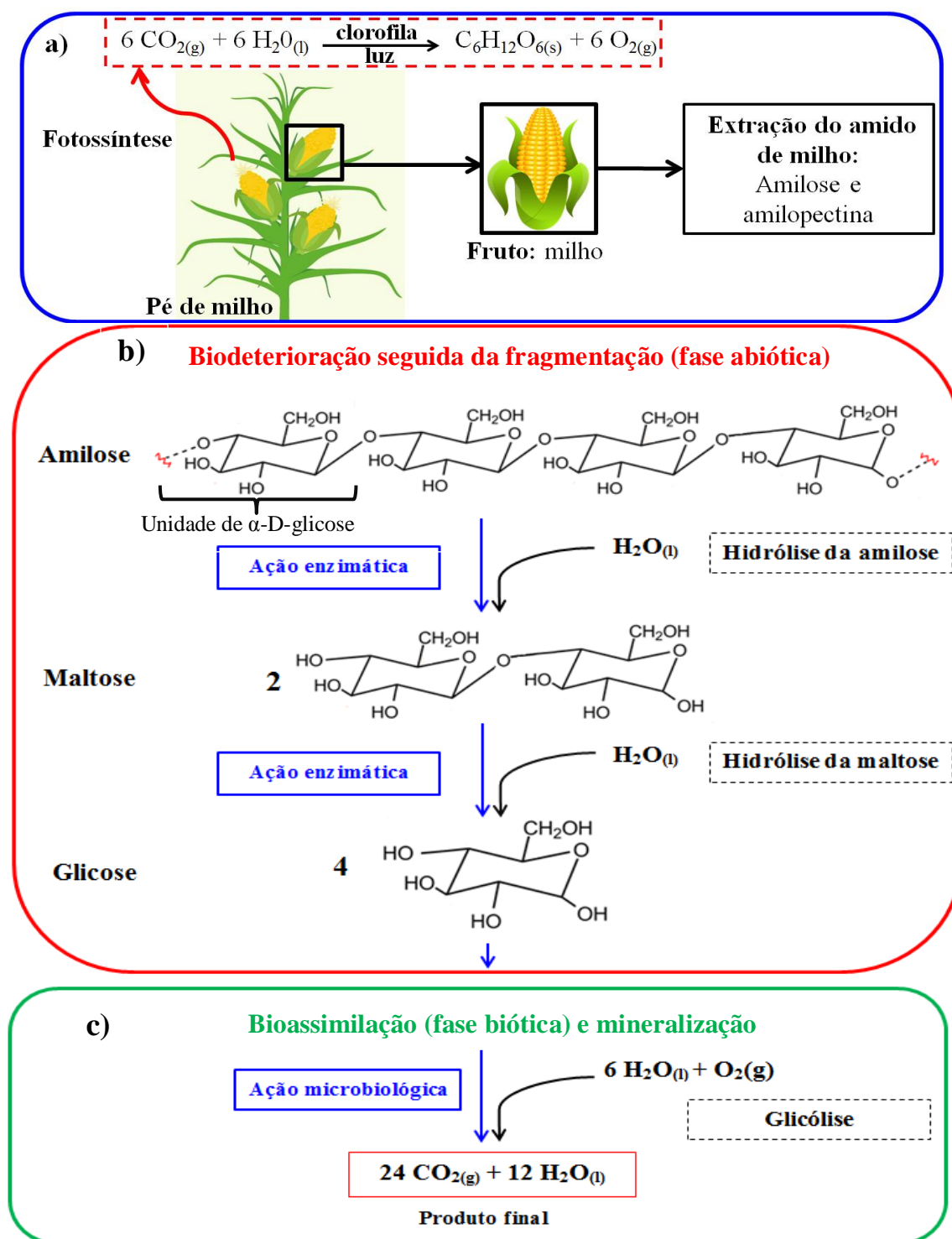
A caracterização da biodegradação pode ser realizada por meio de diversas análises químicas, físicas ou instrumentais, que visam avaliar alterações na morfologia, estrutura química, biota, e nas propriedades mecânicas e térmicas do material. Algumas das técnicas usadas para essa caracterização são: a cromatografia de permeação em gel (GPC), a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), a análise dinâmico mecânica (DMA), a calorimetria exploratória diferencial (DSC), a microscopia eletrônica de varredura (MEV) entre outros (KALE *et al.*, 2015).

A avaliação e a caracterização do processo de biodegradação são extremamente importantes para definir as aplicações do material. Atualmente, os polímeros biodegradáveis são aplicados na medicina (*drug delivery*, suturas cirúrgicas, curativos, engenharia de tecidos - *scaffolds*), embalagens de alimentos, filmes para agricultura e tratamento de água (HAIDER, 2019).

Embora o uso dos polímeros biodegradáveis seja vantajoso em diversos aspectos, a sua principal desvantagem é a liberação de CO₂ como produto majoritário da biodegradação. Porém, para biopolímeros de origem vegetal como o amido, a liberação

de CO_2 é neutra, porque o CO_2 liberado na biodegradação é consumido na fotossíntese durante o crescimento da planta, como mostrado na Fig. 3 (ROSA e FILHO, 2003).

Figura 3: a) Reação química (fotossíntese) de consumo de CO_2 durante o desenvolvimento do amido na planta (pé de milho); Reações químicas envolvidas b) na hidrólise da amilose e c) na bioassimilação e mineralização da amilose.



Fonte: a) autoria própria; b e c) adaptado de NELSON e COX, 2011.

A Figura 3 mostra as reações químicas envolvidas na produção e biodegradação da amilose. Na Figura 3 a, inicialmente a planta (pé de milho) consome CO₂ durante a fotossíntese para seu desenvolvimento e para produzir seu fruto (milho). O milho é usado para a extração do amido, que contém amilose e amilopectina.

Na Figura 3 b estão representadas as reações químicas de biodegradação por hidrólise, de um fragmento de amilose formado por quatro meros de α -D-glicose. Observa-se que ocorre a quebra da molécula de amilose em moléculas menores como, por exemplo, a maltose, que em seguida é transformada em 4 unidades de glicose.

Na Figura 3 c, está representada a bioassimilação e a mineralização onde ocorre a formação dos produtos finais (CO₂ e H₂O). As reações químicas da Figura 3 b e c podem ser adaptadas para outros biopolímeros, como amilopectina e celulose (NELSON e COX, 2011).

Embora apresentem vantagens, os biopolímeros biodegradáveis também possuem limitações, relacionadas a seu maior custo e as suas propriedades mecânicas e térmicas inferiores aos polímeros *commodities* de origem fóssil. Essas limitações desfavorecem sua produção e utilização em larga escala.

Segundo a *European Bioplastics*, em 2019 foram produzidos mundialmente 1,17 x 10⁶ t de polímeros biodegradáveis (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2019). A produção de polímeros biodegradáveis representa menos de 1% da produção mundial de polímeros convencionais (359 x 10⁶ t) (EUROPEAN PLASTICS, 2019).

Embora o uso de polímeros biodegradáveis seja inferior ao uso de polímeros convencionais, o crescimento da sua utilização é promissor. Pesquisas relacionadas a polímeros biodegradáveis são crescentes e são motivadas pelo caráter ambientalmente amigável e pelas mudanças de padrão do consumidor, que buscam produtos menos prejudiciais ao meio ambiente (ROSA *et al.*, 2013).

Levando em consideração a importância das pesquisas que visem melhorar as propriedades dos biopolímeros biodegradáveis, neste trabalho destacaremos o amido e a celulose, que são os biopolímeros mais consumidos mundialmente.

1.4 Amido

O amido é um polissacarídeo, que é originado nos caules, folhas, frutos ou sementes de diversas frutas, cereais, leguminosas e tubérculos com a função de reserva energética (SRIKAEAO, VISAKH e YU, 2016).

Sua extração é realizada de diferentes fontes como o milho, batata, trigo, mandioca, arroz, ervilha ou de resíduos agroindustriais como a coroa do abacaxi e o caroço da manga (ITO *et al.*, 2014; NATHONG, WONGSAGONSUP e AMORNSAKCHAI, 2017). A fonte mais usada para a extração do amido é o milho (70%) seguido da batata, trigo, mandioca e arroz (GIANNINI, 2016).

Ele é estruturado na forma de grânulos que possuem lipídeos e proteínas, porém, sua composição majoritária (98 – 99%) é de carboidratos (amilose e amilopectina). A composição e morfologia do grânulo varia de acordo com a origem botânica, fonte de extração e condições de cultivo (tipo e composição do solo, clima, abundância ou escassez de água) proporcionando a amidos de diferentes fontes propriedades distintas (NAKTHONG, WONGSAGONSUP, AMORNSAKCHAI, 2017).

A Tabela 2 mostra o intervalo de valores (%) de amilose, amilopectina, cristalinidade, diâmetro do grânulo e temperatura de gelatinização para o amido de batata e de milho. Verifica-se que amidos de diferentes fontes possuem propriedades e composição distintas (AVÉROUS e HALLEY, 2009; NAKTHONG, WONGSAGONSUP e AMORNSAKCHAI, 2017).

Tabela 2: Porcentagem de amilose, amilopectina, índice de cristalinidade (IC), diâmetro do grânulo (ϕ) e temperatura de gelatinização (Temp. gel) para o amido de batata e amido de milho.

Amido	Amilose (%)	Amilopectina (%)	IC (%)	ϕ (μ m)	Temp. gel ($^{\circ}$ C)
Batata	20 – 25	74 – 79	25 - 40	15 – 100	56 – 66
Milho	26 – 28	71 – 73	20 - 39	5 – 25	62 – 72

Fonte: AVÉROUS e HALLEY, 2009; MARK, 1999.

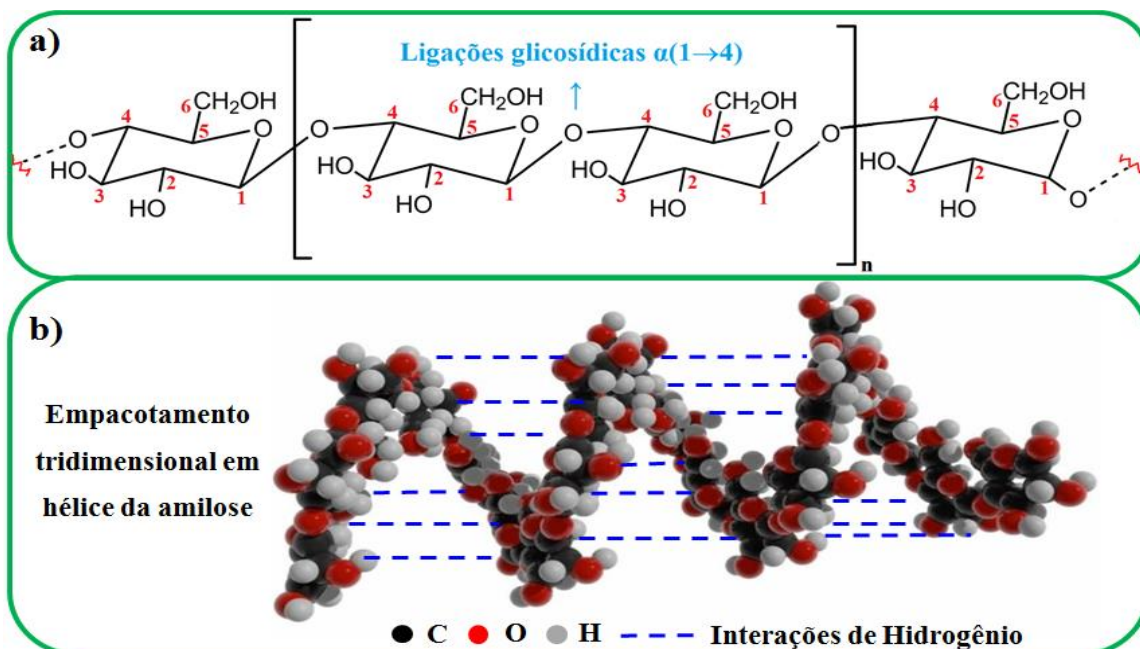
As propriedades distintas para amidos de diferentes fontes são geradas principalmente pela variação dos teores de amilose e amilopectina nos grânulos. Apesar de a amilose e da amilopectina serem homopolímeros (constituídos do mero α -D-glicose) há diferenças significativas no grau de polimerização (n), conformação e configuração das cadeias (SPINACÉ e PEREIRA, 2013; SADEGHI *et al.*, 2017).

A amilose (Fig. 4 a) possui Massa Molar entre 10^5 e 10^6 g Mol⁻¹ e grau de polimerização entre 500 e 2000 meros de α -D-glicose, unidos por ligações glicosídicas $\alpha(1\rightarrow4)$ (LEWICKA, 2015; SADEGHI *et al.*, 2017).

Devido às ligações $\alpha(1\rightarrow4)$ e a estrutura linear, as cadeias de amilose possuem maior mobilidade permitindo a sua conformação espacial em forma de hélice (Fig. 4 b). A conformação em hélice gera limitações estruturais que dificultam a associação das cadeias de amilose de maneira ordenada, o que torna a amilose a fração amorfa do amido (LEWICKA, 2015; SADEGHI *et al.*, 2017).

Outra consequência da configuração em hélice é o caráter hidrofóbico da amilose. Apesar das unidades de α -D-glicose possuírem hidroxilas livres nos carbonos 2, 3 e 6 (Fig. 4 a) durante a conformação, essas hidroxilas realizam interações de hidrogênio entre os próprios meros para estabilizar a hélice. Consequentemente, existe uma menor quantidade de hidroxilas livres para interagir com a água do meio externo e essa molécula torna-se hidrofóbica (SPINACÉ e PEREIRA, 2013).

Figura 4: a) Representação da estrutura química da amilose, onde n é o grau de polimerização; b) Representação tridimensional do empacotamento em hélice da amilose mostrando as interações de hidrogênio no interior da hélice.

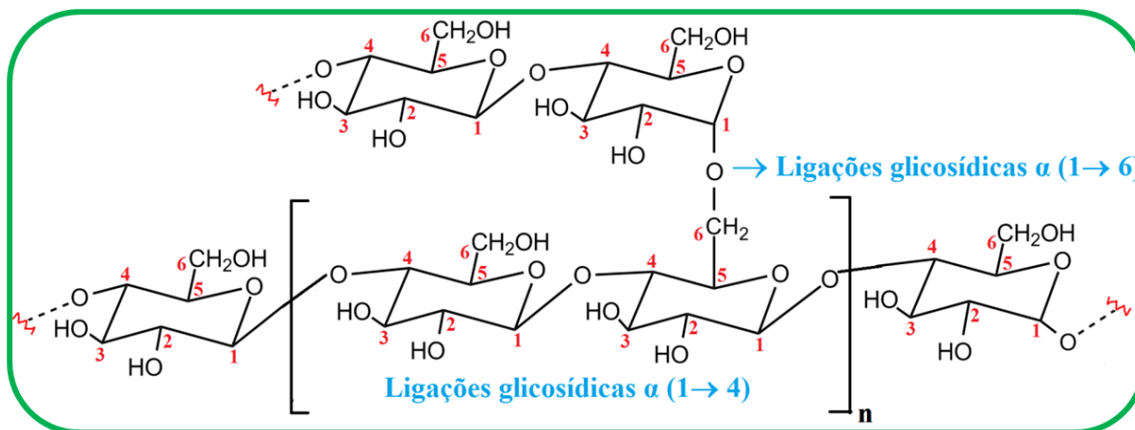


Fonte: a) adaptado de XIE *et al.*, 2013; b) adaptado de BICALHO, 2012.

A amilopectina é a fração mais importante do amido, pois, existe a formação de grânulos anômalos com até 99% de amilopectina, denominado amido ceroso

(DENARDIN e SILVA, 2009; XIE *et al.*, 2013). Sua Massa Molar varia de 10^5 a 10^6 g Mol^{-1} e apresenta ramificações a cada 4 - 30 meros de α -D-glicose, formando uma estrutura ramificada com ligações glicosídicas $\alpha(1\rightarrow4)$ e $\alpha(1\rightarrow6)$ (Fig. 5) (XIE *et al.*, 2013).

Figura 5: Representação da estrutura química da amilopectina, onde n é o grau de polimerização.



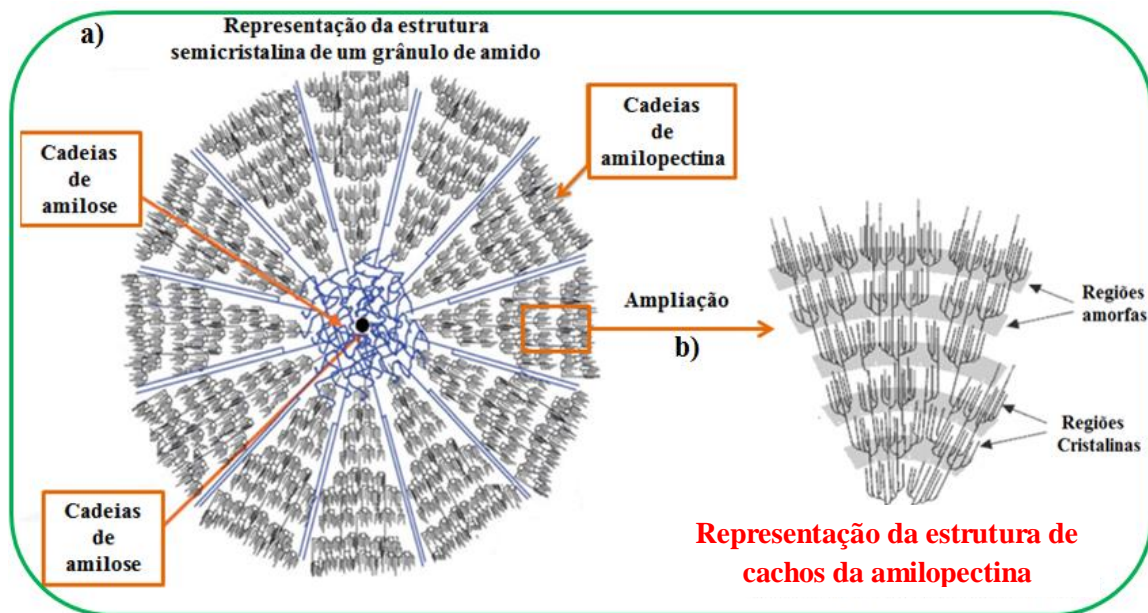
Fonte: adaptado de XIE *et al.*, 2013.

O grau de polimerização da amilopectina varia entre 10 - 100 meros de α -D-glicose, menor que o da amilose, o que faz com que sua conformação ocorra de forma ordenada gerando uma estrutura semicristalina (SADEGHI *et al.*, 2017).

Ela é altamente hidrofílica devido à sua polaridade e a presença de hidroxilas livres nos carbonos 2, 3 e 6, tornando-se assim a responsável pela absorção de água dos grânulos de amido (DENARDIN e SILVA, 2009; SPINACÉ e PEREIRA, 2013).

A organização do grânulo de amido (Fig. 6 a) baseia-se em um modelo de distribuição de regiões amorfas e de regiões semicristalinas. As cadeias de amilose são amorfas empacotadas em hélices e as cadeias de amilopectina formam estruturas denominadas “cachos” que apresentam regiões amorfas e cristalinas (Fig. 6 b) que são classificadas em tipo A, B e C (DENARDIN e SILVA, 2009; NAKTHONG, WONGSAGONSUP e AMORNSAKCHAI, 2017).

Figura 6: a) Representação da estrutura semicristalina de um grânulo de amido composto por amilose e amilopectina; e b) ampliação mostrando uma representação da estrutura de cachos da amilopectina com as regiões amorfas e cristalinas.



Fonte: adaptado de NAKTHONG, WONGSAGONSUP e AMORNSAKCHAI, 2017; e DENARDIN E SILVA, 2009.

O amido **tipo A** é encontrado em tubérculos e vegetais e é constituído por cadeias ramificadas mais curtas de amilopectina que formam as células unitárias em duplas hélices com seis unidades de glicose. O amido **tipo B** é encontrado em tubérculos, as cadeias ramificadas são mais longas e o empacotamento ocorre na célula unitária hexagonal. O amido **tipo C** é constituído de uma mistura do A e do B e é encontrado em leguminosas, sementes e vegetais (DENARDIN e SILVA, 2009; GIANNINI, 2016; GHAMBARI *et al.*, 2018; TEIXEIRA *et al.*, 2018).

A diferença entre as estruturas cristalinas de amilopectina é perceptível pela variação dos padrões de cristalinidade observados por difração de raios X. O amido tipo A apresenta picos em 2θ (°) = 15,3; 17,1; 18,2 e 23,5; o tipo B em 2θ (°) = 5,6; 14,4; 17,2; 22,2 e 24,0 e o tipo C em 2θ (°) = 5,6; 15,3; 17,3 e 23,5. (LIMA *et al.*, 2012).

A maior aplicação do amido é na indústria alimentícia como espessante de alimentos (IVANIC *et al.*, 2017), porém, devido ao seu caráter renovável, biodegradável e ampla disponibilidade na natureza sua aplicação em outras áreas é vantajosa. Entretanto, o amido apresenta alta absorção de água (> 10%) e propriedades mecânicas inferiores aos

polímeros convencionais, o que dificulta sua aplicação em diversos setores (NEVORALOVÁ *et al.*, 2019; KOŁODYŃSKA *et al.*, 2017).

Para que as possibilidades de aplicação do amido sejam expandidas é necessária a transformação do amido em “amido termoplástico” (TPS, *Thermoplastic Starch*) (NEVORALOVÁ *et al.*, 2019). O TPS apresenta menor índice de cristalinidade e melhores propriedades mecânicas que o amido nativo, o que possibilita sua aplicação em diversos setores, principalmente na engenharia de materiais (KOŁODYŃSKA *et al.*, 2017).

1.5 Amido termoplástico (TPS)

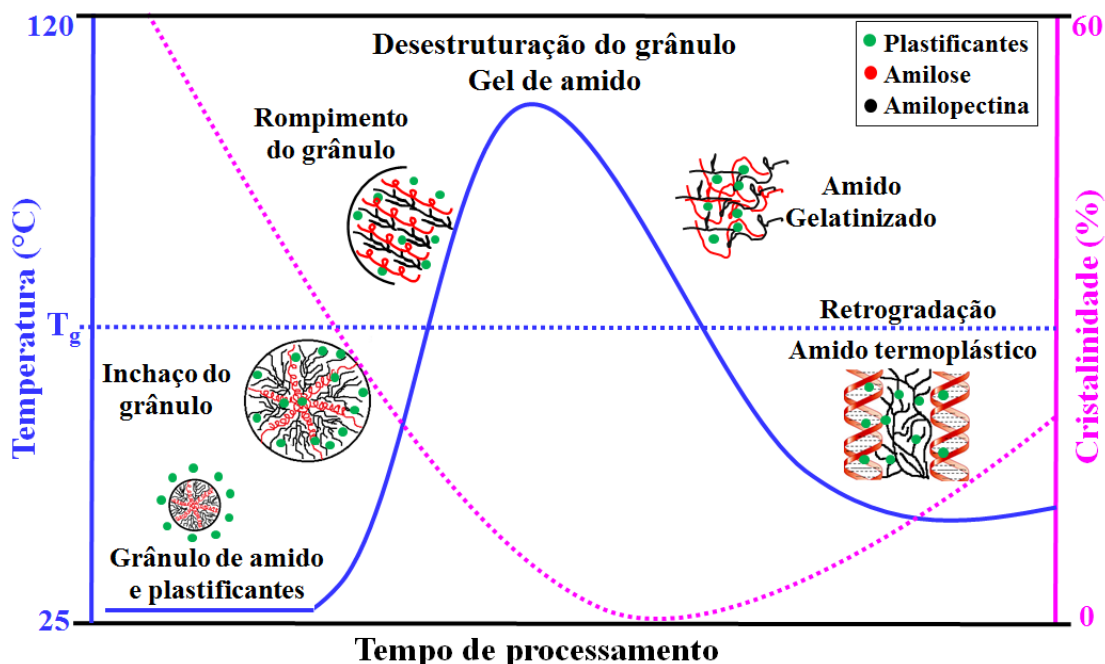
A utilização e as pesquisas relacionadas ao TPS vêm crescendo nos últimos anos, devido ao caráter biodegradável, renovável, processamento simples e médios custos de produção (valor estimado em US\$ 0,50/kg) (VINHAS *et al.*, 2007; KOŁODYŃSKA *et al.*, 2017).

O TPS é um polímero termoplástico obtido por meio do processo de gelatinização (desestruturação ou plastificação) que é um processo de não equilíbrio dependente de energia e diretamente relacionado à formação de interações entre amilose, amilopectina, água e aditivos presentes no meio (AI e JANE, 2015; NAKTHONG, WONGSAGONSUP e AMORNSAKCHAI, 2017).

Durante a gelatinização os grânulos de amido modificam-se em uma pasta viscoelástica devido ao intumescimento, rompimento e desestruturação dos grânulos. O TPS obtido após o processamento tem menor índice de cristalinidade, rigidez e fragilidade quando comparado ao material de partida (amido) (LARA e SALCEDO, 2016; KOŁODYŃSKA *et al.*, 2017).

A Figura 7 mostra um diagrama esquemático do processo de gelatinização. Inicialmente são mostrados os **grânulos de amido na presença de plastificantes** à temperatura ambiente. Após determinado período de tempo ocorre o **inchaço dos grânulos (intumescimento)**. Acima da temperatura de transição vítrea (T_g) ocorre o **rompimento do grânulo** onde há a desestruturação da parede do grânulo e a ruptura das interações de hidrogênio na sua estrutura interna (AI e JANE, 2015; LARA e SALCEDO, 2016; GILFILLAN *et al.*, 2015).

Figura 7: Diagrama esquemático do processo de gelatinização para a transformação do amido em TPS.



Fonte: adaptado de ALMEIDA *et al.*, 2013 e LEONEL *et al.*, 2007.

O processo seguinte é a formação do **gel de amido**, entre 90 e 130 °C, no qual o material encontra-se na forma de um líquido viscoso e totalmente amorfo. Após a gelificação e com o início do resfriamento, o amido encontra-se na forma de **amido gelatinizado** amorfo (AI e JANE, 2015; LARA e SALCEDO, 2016; GILFILLAN *et al.*, 2015).

A próxima transformação é denominada **retrogradação**, na qual, parte da amilopectina se recristaliza e ocorre a cristalização da amilose em duplas hélices estabilizadas por interações de hidrogênio (MATIGNON e TECANTE, 2017; GIANNINI, 2016).

A retrogradação ocorre durante o processamento, mas continua ocorrendo no período de armazenamento e utilização do TPS, devido à tendência natural de recristalização da amilopectina. Consequentemente, ocorre alteração no índice de cristalinidade, morfologia e propriedades do TPS ao longo do tempo (LARA e SALCEDO, 2016).

Para melhorar as propriedades do TPS pode-se realizar no amido modificações químicas (oxidação ou substituição) (SHAH *et al.*, 2016), modificações morfológicas (nanoamido) (ROY *et al.*, 2020) ou utilizar aditivos. Diversos aditivos podem ser

adicionados ao TPS entre eles os plastificantes (IVANIC *et al.*, 2017), antioxidantes (SHAH *et al.*, 2016), antimicrobianos (JI *et al.*, 2016) ou agentes de reticulação (KHAN *et al.*, 2017). Os aditivos mais usados e que serão destacados neste trabalho são os plastificantes e os agentes de reticulação.

1.5.1 Plastificantes

Os plastificantes exercem diversas funções, como melhorar as propriedades mecânicas e de permeação, diminuir a retrogradação, diminuir a T_g e evitar a degradação do TPS durante o processamento (SAMSUDIN e NORZIAH, 2017).

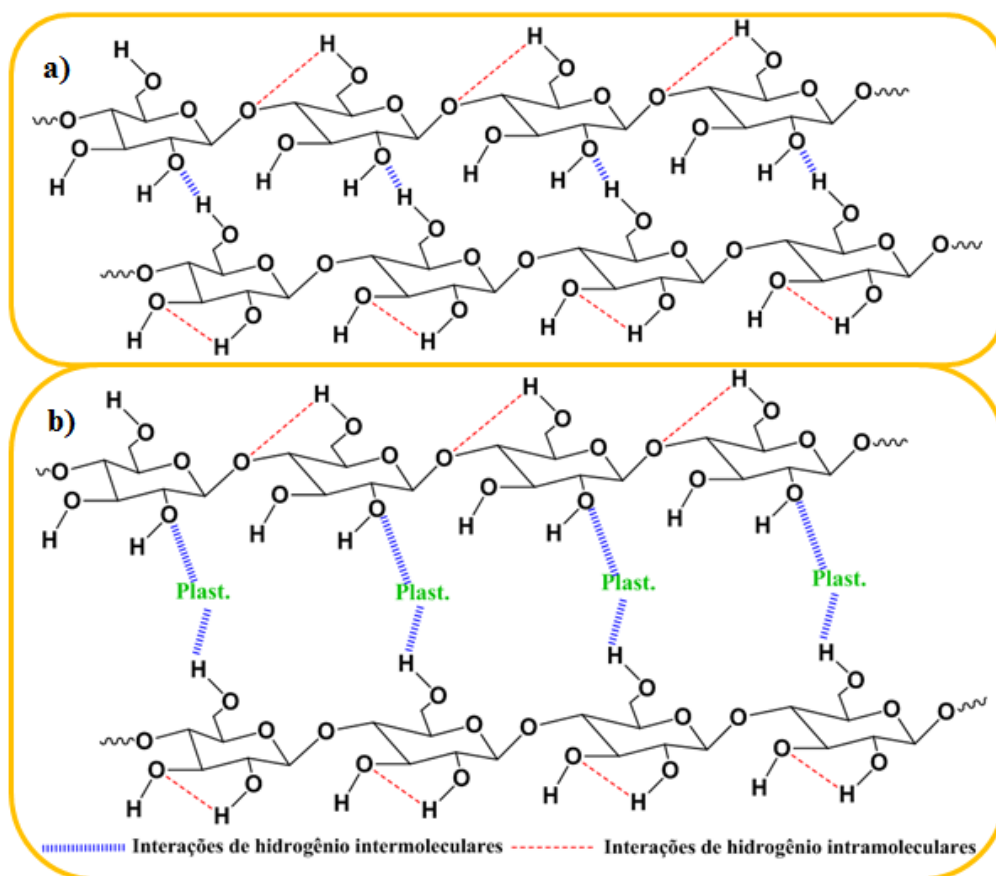
O amido possui temperatura de fusão (entre 200 e 230 °C) superior à sua temperatura de degradação (130 °C) (SAMSUDIN e NORZIAH, 2017). Com a adição do plastificante, o amido funde entre 70 e 130 °C. Já a mudança na T_g varia com a composição do amido e com o tipo de plastificante usado. Para o amido de milho totalmente seco, a T_g é de 227 °C, para o amido de milho plastificado com 13% (m/v) de água a T_g é 56 °C (IVANIC *et al.*, 2017).

A Figura 8 ilustra de maneira simplificada a ação do plastificante nas cadeias de amilose. Inicialmente (Fig. 8 a) as cadeias de amilose apresentam interações intermoleculares de hidrogênio. Com a adição do plastificante (Fig. 8 b), as interações entre as cadeias de amilose são rompidas e o plastificante passa a interagir (interação de hidrogênio) com as cadeias de amilose. Esse processo aumenta o volume livre e a mobilidade das cadeias poliméricas, proporcionando maior mobilidade às cadeias e diminuindo sua temperatura de fusão e T_g (AI e JANE, 2015; LARA e SALCEDO, 2016).

Para plastificar o amido são usadas moléculas orgânicas pequenas ou oligômeros com alto ponto de ebulição, que são capazes de interagir com o amido por meio de interações de hidrogênio (interação forte) (SCHLEMMER, SALES e RESCK, 2010; YANG *et al.*, 2015; SHIMAZU, MALI e GROSSMANN, 2007; TEIXEIRA *et al.*, 2007).

Alguns plastificantes usados para o TPS são a água, o glicerol, sorbitol (RICO *et al.*, 2016), lignina (MIRANDA *et al.*, 2015), ureia (IVANIC *et al.*, 2017) e óleos vegetais (buriti, macaúba e girassol) (MORAES, RESZKA e LAURINDO, 2014; VOLPE *et al.*, 2018).

Figura 8: Representação **a)** cadeias de amilose unidas por interações intermoleculares de hidrogênio; **b)** cadeias de amilose unida ao plastificante por interações de hidrogênio.



Fonte: adaptado de WANG, ZHU e DU, 2011.

As características químicas (Massa Molar, polaridade) e o teor de plastificante usado afeta as propriedades do TPS. A Massa Molar do plastificante é um fator importante porque pode alterar a mobilidade das cadeias. O uso de plastificantes com maior Massa Molar resulta em um TPS mais resistente, com maiores valores de tensão máxima, módulo de Young, maior T_g e menor alongamento (IVANIC *et al.*, 2017; MIRANDA *et al.*, 2015).

A Tabela 3 apresenta uma revisão que indica que diferentes plastificantes ou misturas de plastificantes proporcionam propriedades mecânicas distintas ao TPS (VU, LUMDUBWONG e HOANG 2016).

Tabela 3: Valores de tensão máxima ($\sigma_{\text{máx.}}$), módulo Young (E) e alongamento (ϵ) de TPS obtidos de diferentes fontes de amido, plastificantes e metodologias de preparo.

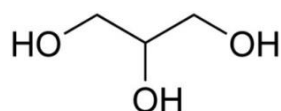
Fonte de amido	Plastificantes (m/m)	Metodologia de preparo	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa)	E (MPa)	ϵ (%)	Ref
Milho (Cargill Agrícola S.A.)	50% de glicerol	Casting (80 °C)	1,7 ($\pm 0,1$)	12,1 ($\pm 0,9$)	47,3 ($\pm 3,0$)	a
Milho (Cargill Agrícola S.A.)	30% de glicerol e 20% lignina		3,2 ($\pm 0,2$)	69,4 ($\pm 13,0$)	29,0 ($\pm 5,0$)	
Milho (Hungamid F Meritena 100)	20% de glicerol	Extrusão (dupla rosca) a 75 rpm e temperatura entre 85 e 120 °C	7,9 ($\pm 0,6$)	300,0 ($\pm 40,0$)	31,9 ($\pm 5,3$)	B
Mandioca (Amazon)	23% de glicerol	Casting (90 °C/1 h)	0,5 ($\pm 0,1$)	6,0 ($\pm 2,0$)	102,0 ($\pm 32,0$)	C
Batata (Nowamyl S.A.)	30% de glicerol e 12% de ácido cítrico	Casting (90 °C/30 min)	2,6	42,0	18,0	D
Caroço da manga	28,1% de glicerol e 9,4% de água	Extrusão (monorosca) a 40 rpm e temperaturas de 100, 110 e 100 °C	2,8 ($\pm 0,2$)	46,2 ($\pm 4,4$)	28,8 ($\pm 2,8$)	E
Amido de milho (Kimino)	28,1% de glicerol e 9,4% de água		2,3 ($\pm 0,1$)	31,8 ($\pm 1,6$)	23,6 ($\pm 2,1$)	
Banana da terra (35% de amilose)	25% de glicerol	Casting (81 °C/30 min)	7,3 ($\pm 0,5$)	478,6 ($\pm 51,3$)	32,2 ($\pm 1,4$)	F
Amido de milho (Loba Chemie)	30% de sorbitol	Casting (70 °C/10 min)	0,3 ($\pm 0,1$)	4,8 ($\pm 0,2$)	24,0 ($\pm 0,6$)	G

Fonte: **a** - MIRANDA *et al.*, 2015; **b** - LENDVAI *et al.*, 2015; **c** - MARCONCINI *et al.*, 2017; **d** - WILPISZEWSKA e ZBIGNIEW, 2014; **e** - ITO *et al.*, 2014; **f** - MENEGALLI *et al.*, 2017; **g** - RANI *et al.*, 2018.

Os plastificantes mais usados para o TPS são a água e o glicerol. A água é usada para intumescimento do grânulo e também para a plastificação. Os teores de água usados na mistura amido-plastificante variam de acordo com o processamento. Para o processamento por extrusão, por exemplo, utiliza-se entre 10 e 30% (m/m) de água (LARA e SALCEDO, 2016; ORTEGA-TORO e COLLAZO-BIGLIARDI, 2017).

O uso do glicerol é vantajoso porque resulta em uma boa plastificação devido a sua estrutura química com três hidroxilas livres (Fig. 9). Os gliceróis também mantem a viscosidade constante durante o processamento, possuem custo acessível (R\$ 10,7/L) e são atóxicos (ALTAYAN, DAROUICH e KARABET, 2020).

Figura 9: Representação da estrutura química do glicerol.



Fonte: adaptado de ALTAYAN, DAROUICH e KARABET, 2020.

Diferentes teores de glicerol resultam em propriedades mecânicas distintas do TPS (KASEEM, HAMAD e DERI, 2012, EMBRAPA, 2007). Teixeira (2007) estudou o efeito de 15, 20, 30 e 40% (m/m) de glicerol nas propriedades mecânicas do TPS proveniente do amido de mandioca e processado por termoformagem (120 °C, 10 t e 4 min).

Observou-se que usando 15% de glicerol o TPS apresentou fragilidade, indicando que o teor de glicerol não foi suficiente para a plastificação. Os TPS com 20 e 30% apresentaram maiores valores de alongamento, o que indica que a plastificação foi eficiente. No TPS com 40% de glicerol houve diminuição no alongamento e na resistência à tração, o que pode ser explicado por um excesso de glicerol, resultando na diminuição da coesão do material e diminuindo suas propriedades mecânicas (TEIXEIRA, 2007).

Portanto, por meio do estudo de Teixeira (2007), é perceptível que os teores de glicerol ideais para a plastificação do amido encontram-se entre 20 e 30%, para obtenção do TPS com melhores propriedades mecânicas (alongamento e resistência à tração) e menor fragilidade (TEIXEIRA, 2007).

1.5.2 Agentes de reticulação

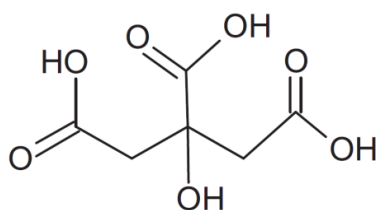
Ao contrário dos plastificantes, os agentes de reticulação interagem por meio de ligações intermoleculares primárias entre os grupamentos hidroxila (-OH) do amido e as carbonilas (=O) dos agentes de reticulação (KHAN *et al.*, 2017). A reticulação pode ser

verificada por meio de FTIR, onde nota-se a formação de ligações éster (entre 1500 e 1750 cm^{-1}) (JIUGAO *et al.*, 2005; RUI *et al.*, 2007).

A adição do agente de reticulação aumenta a vida útil e expande as aplicações do TPS porque melhora as propriedades mecânicas, diminui a absorção de umidade, permeação a água e temperatura de gelatinização (KHAN *et al.*, 2017; SHAH *et al.*, 2016; GILFILLAN e DOHERTY, 2016; RUI *et al.*, 2007). A reticulação também diminui a susceptibilidade a ação enzimática e a microrganismos o que pode ser vantajoso dependendo da aplicação do material (KHAN *et al.*, 2017).

Alguns ácidos podem ser usados como agente de reticulação, como o ácido cítrico (TONOLI *et al.*, 2015), ácido tartárico, ácido succínico, ácido esteárico (LENDVAI *et al.*, 2015) e ácido bórico (SHAH *et al.*, 2016). Destaca-se o ácido cítrico (AC) (Fig. 10) por ser atóxico e por apresentar uma estrutura multicarboxílica e custo acessível (US\$ 3,5/kg) (SHI *et al.*, 2007).

Figura 10: Representação da estrutura química do ácido cítrico.



Fonte: adaptado de GILFLLAN e DOHERTY, 2016.

O teor de AC influencia nas propriedades do TPS obtido, na literatura é reportado o uso de AC com concentrações entre 0,6 e 40% (m/m) (SHI *et al.*, 2007; TONOLI *et al.*, 2015; JIUGAO *et al.*, 2005). Quando se utiliza baixos teores de AC ($< 1\%$), pode ocorrer a reticulação da estrutura ou apenas a esterificação entre os grupamentos -OH do amido e $=\text{O}$ do AC. Porém, o uso do AC, mesmo em pequenas quantidades ($< 1\%$) mostra-se vantajoso porque diminui a absorção de água e a solubilidade do TPS devido a menor disponibilidade de hidroxilas livres, que é gerada pela esterificação entre AC e o amido (JIUGAO *et al.*, 2005).

Seligra, Jaramillo e Goyanes (2016) estudaram TPS usando 7,2% (m/m) de AC para o amido mandioca plastificado com 21,4% (m/m) de glicerol e processado por *casting* (85 $^{\circ}\text{C}$, 250 rpm por 5 min). Os resultados mostraram uma diminuição de 33% na absorção de umidade.

Reddy e Yang (2010) estudaram TPS plastificado com 15% (m/m) de glicerol, 5% (m/m) de AC e processado por *casting* (90 °C por 20 min). Os resultados dos ensaios de tração mostraram que houve um aumento de 150% na tensão máxima e diminuição de 25% na solubilidade dos filmes.

Jiugao *et al.* (2005) avaliaram a utilização de misturas entre 0,6 a 3% de AC ao amido de milho processado por extrusão monorosca (temp. 130, 140 e 150 °C e 20 rpm) e plastificado com 10% (m/m) de água e 30% (m/m) de glicerol. Os ensaios de tração mostraram que o uso de 0,6% (m/m) de AC no TPS resultou no aumento de 1,7 vezes no alongamento na ruptura (JIUGAO *et al.*, 2005).

Além da utilização dos agentes de reticulação e dos plastificantes, o processamento também influencia nas propriedades finais do TPS.

1.5.3 Processamento do TPS

O processamento do TPS pode ser realizado *via* enzimática ou física, usando diferentes metodologias, como o *casting*, extrusão (RYCHTER *et al.*, 2016), transformação enzimática (PEREZ e AGAMA-ACEVEDO, 2017), termoformagem (TEIXEIRA, 2007), ultrassom de alta intensidade (HIUS), homogeneizador de alta pressão (PELISSARI *et al.*, 2017), misturador interno (FAZELI, FLOREZ e SIMÃO, 2019; CAMPOS *et al.*, 2018), processamento no estado fundido (AREA *et al.*, 2019) e por micro-ondas (MONTERO *et al.*, 2017).

O processamento do TPS é realizado majoritariamente por *casting* ou por extrusão. Na Tabela 2, estão apresentadas as propriedades mecânicas (E , $\sigma_{máx}$, e ϵ) de TPS com diferentes composições e que foram processados por *casting* ou extrusão, onde se observou diferentes propriedades para processamentos distintos.

O *casting* é uma metodologia física de transformação do amido, que consiste em adicionar uma emulsão de amido com aditivos (plastificantes, agentes de reticulação) que são mantidos sob agitação e aquecimento (70 - 120 °C) para que ocorra a gelatinização. Após a gelatinização o solvente é evaporado e obtêm-se o TPS no formato do recipiente utilizado. Embora o *casting* seja o processamento mais usado seu baixo volume de produção é um limitante para sua utilização em escala industrial (PEREZ e AGAMA-ACEVEDO, 2017; RYCHTER *et al.*, 2016).

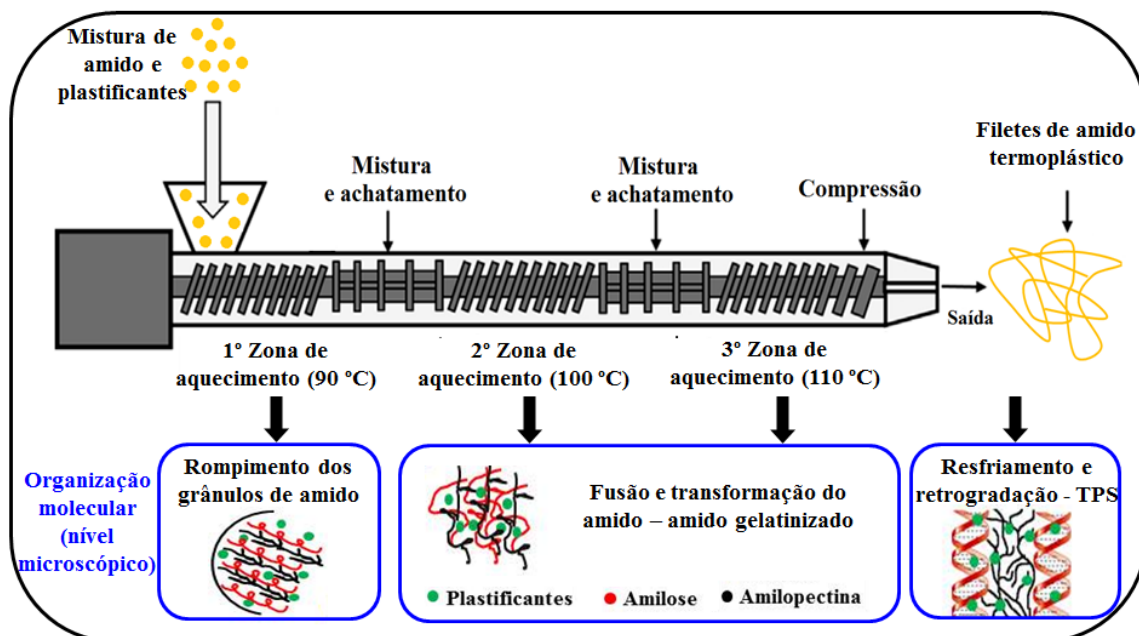
Uma alternativa ao *casting* é o *casting* contínuo, que consiste no amido gelatinizado ser depositado sobre uma fita polimérica contínua, seguido da evaporação do solvente.

Essa metodologia permite a formação de filmes contínuos e produção em larga escala, porém, ainda não é muito utilizada (MORAES, RESZKA e LAURINDO, 2014).

A **extrusão** pode ser realizada em extrusoras mono ou dupla-rosca, em temperaturas entre 90 e 150, e permite uma fácil manipulação, proporciona um processamento com maior homogeneidade do material e possibilita a produção em larga escala (FORMELA *et al.*, 2018; LARA e SALCEDO, 2016).

A Figura 11 ilustra o processo de extrusão do TPS em uma extrusora monorosca com três zonas de aquecimento. Inicialmente a mistura do amido e plastificantes é adicionada na extrusora e na **primeira zona de aquecimento** inicia-se o processo de gelatinização com o rompimento dos grânulos. Na **segunda e na terceira zona de aquecimento** ocorre a fusão e formação do gel de amido. Por fim, durante o resfriamento, ocorre a retrogradação, e o TPS é obtido na forma de filetes ou *pellets* (GUARÁS, LUDUENA e ALVAREZ, 2017).

Figura 11: Esquema da extrusão do amido com plastificantes utilizando uma extrusora monorosca com três zonas de aquecimento.



Fonte: adaptado de ALMEIDA *et al.*, 2010; LEONEL *et al.*, 2007; GUARÁS, LUDUENA e ALVAREZ, 2017.

Ochoa-Yepes *et al.* (2019) mostraram que o processamento por extrusão é vantajoso quando comparado ao *casting*. Eles estudaram TPS do amido de mandioca com diferentes teores de água, glicerol e proteína de lentilha processado em uma extrusora

dupla rosca (90 – 120 °C e 80 rpm) seguido de moldagem por compressão (130 °C, 56 kg/cm² por 15 min) ou por *casting* (80 °C por 40 min). Obteve-se maiores valores tensão máxima e menor permeabilidade ao vapor de água para o processamento por extrusão.

Após o processamento por *casting* ou por extrusão, pode-se realizar a conformação por injeção ou moldagem por compressão para obtenção do TPS no formato adequado a aplicação (GILFILLAN *et al.*, 2015; LARA e SALCEDO, 2016).

1.5.4 Aplicações do TPS

As principais aplicações do TPS são na indústria alimentícias, como película protetora de alimentos, embalagens ativas (contendo agentes antimicrobianos ou antioxidantes) ou para filmes de agricultura (CASTILLO *et al.*, 2017; SAMSUDIN e NORZIAH, 2017). Recentemente vem sendo usado na medicina para elaboração de *scaffolds* e curativos (NASRI-NASRABADIA *et al.*, 2014).

Embora o processamento do TPS seja viável os limitantes para sua aplicação em embalagens são suas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira. O TPS puro apresenta valores de resistência à tração entre 0,1 e 5,8 MPa e módulo Young em um intervalo entre 0,01 e 1 GPa, que são inferiores a de outros polímeros biodegradáveis como por exemplo o PHA ou PLA (ILYAS *et al.*, 2018). O TPS apresenta também alta absorção (> 10%) e permeação à água (NAFCHI *et al.*, 2013).

Desse modo, o TPS geralmente é associado a outros polímeros como o PVA (poli vinil álcool), PLA, PP, PE, PCL (policaprolactona), ABS (poli(acrinonitrila-butadieno-estireno)), borracha natural, PS (poliestireno), PA (poliamida) e PBAT poli(adipato-*co*-tereftalato de butileno) (KASEEM, HAMAD e DERI, 2012; TABASUN *et al.*, 2019).

O TPS também pode ser associado a polímeros naturais como a celulose, quitosana, gelatina, albumina e colágeno (TABASUN *et al.*, 2019, CASTILLO *et al.*, 2017), à minerais como as argilas (montmorilonita) ou a nanopartículas de prata ou de dióxido de titânio (TABASUN *et al.*, 2019; SHAPI *et al.*, 2020; JI *et al.*, 2016).

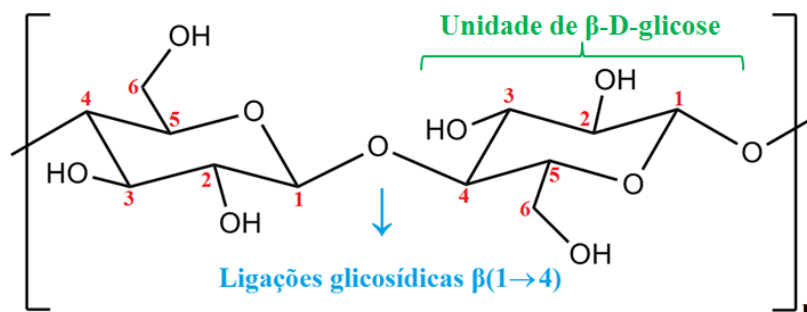
Destaca-se a aplicação do TPS com a celulose, que é viável e que pode melhorar as propriedades mecânicas, de barreira e térmicas do TPS.

1.6 Celulose

A celulose (Fig. 12) é o biopolímero renovável mais abundante na natureza. Representa entre 20 - 30% do peso seco de células vegetais e sua produção anual é de 10^{14} ton (DUFRESNE, 2017; MARK, 1999; PANG *et al.*, 2020). É utilizada em diversos setores da indústria devido a sua baixa densidade, rigidez e facilidade de conversão em outros produtos (KIM *et al.*, 2015; PRADO e SPINACÉ, 2016).

Ela é formada por meros de celobiose (Fig. 12) que são constituídos por duas unidades de β -D-glicose conectadas por uma ligação glicosídica β (1 \rightarrow 4). Sua estrutura é similar à da amilose, porém a amilose possui ligações α (1 \rightarrow 4) e a celulose possui ligações β (1 \rightarrow 4). Possui grau de polimerização (n) entre 300 e 16000 meros, podendo apresentar Massa Molar de até 10^8 (g Mol⁻¹) (CAMPANO *et al.*, 2017; FROLLINI, MATTOSO e LEÃO 2000).

Figura 12: Estrutura química de um mero de celobiose com duas moléculas de β -D-glicose unidas por uma ligação glicosídica β -D-glicose, onde n é o grau de polimerização.



Fonte: adaptado de CAO *et al.*, 2016.

Nas unidades de β -D-glicose (Fig. 12) há grupos hidroxila no carbono primário 6 e nos carbonos secundários 2 e 3. A presença de hidroxilas livres determina o seu comportamento químico e físico, conferindo a celulose um caráter hidrofílico, elevada reatividade, estrutura semicristalina e capacidade de realizar interações de hidrogênio intra e intermoleculares (CAMPANO *et al.*, 2017; CAO *et al.*, 2016; QIAO *et al.*, 2015).

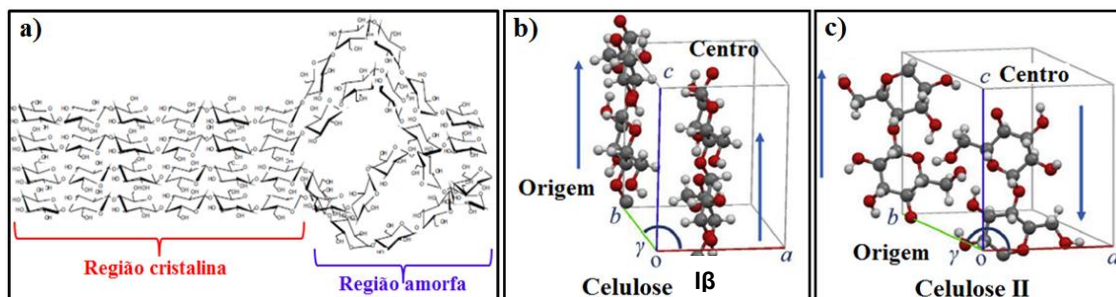
A celulose pode ser obtida de diversas fontes como das fibras lignocelulósicas (madeira, fibra de coco, bambu, sisal e curauá), resíduos agroindustriais (bagaço de cana, espigas de milho, coroa do abacaxi), algas ou musgos (*Clorophytas*) e tunicados

(animais marinhos). Ou pode ser sintetizada por bactérias (celulose bacteriana) ou *via* química (celulose sintética) (BARUD *et al.*, 2015; CAMPANO *et al.*, 2017; CAO *et al.*, 2016; QIAO *et al.*, 2015).

A organização estrutural da celulose é semicristalina, como mostrado na Figura 13 a. A fração cristalina da celulose consiste em duas principais estruturas cristalinas, a monoclinica denominada celulose I β e a triclinica denominada celulose I α (Fig. 13 b e c) (ATALLA e VANDERCHART, 1984).

As amostras de celulose geralmente possuem diferentes percentuais de celulose I α e I β e a proporção de cada uma delas está relacionada com a origem da celulose. A celulose das algas e a celulose bacteriana são constituídas majoritariamente da célula unitária I α triclinica, e a celulose do algodão, rami e madeira é constituída majoritariamente da célula unitária I β monoclinica (SILVA e D'ALMEIDA, 2009).

Figura 13: Representação da **a)** Estrutura supramolecular da celulose mostrando as regiões amorfas e cristalinas; **b)** célula unitária monoclinica da celulose I β e da **c)** célula unitária da celulose II.



Fonte: adaptado de **a)** SANTOS, 2014; **b)** e **c)** HAYAKAWA *et al.*, 2017.

Os polimorfos mais importantes da celulose são os tipos I e II. A celulose I (I β e I α) (Fig. 13 b) é encontrada na natureza sem que haja nenhum tratamento prévio e devido a sua baixa estabilidade termodinâmica, pode ser convertida (*via* química ou tratamento térmico) facilmente em outros polimorfos como a celulose II (Fig. 13 c) (PRADO e SPINACÉ, 2016; SILVA e D'ALMEIDA, 2009).

O índice de cristalinidade (IC) da celulose varia de acordo com a fonte de extração. A fibra de algodão e a celulose bacteriana apresentam índices de cristalinidade entre 70 e 95%. Por outro lado, as fibras lignocelulósicas e as algas apresentam IC entre 39 e 67% (QIAO *et al.*, 2015; SILVA e D'ALMEIDA, 2009).

A fração amorfa da celulose pode ser referente à celulose amorfa ou à presença de outros componentes como hemicelulose, lignina e pigmentos (nas fibras lignocelulósicas e algas) (QIAO *et al.*, 2015; PRADO e SPINACÉ, 2016).

A hemicelulose é um polímero amorfo com grau de polimerização de ~ 100 unidades de açúcares (glicose, manose, xilose) conectados por meio de interações de hidrogênio (HASEGAWA, CHANDRA e TAKEUCHI, 2012; JACINTO, 2016).

A lignina é um polímero com configuração tridimensional amorfa que consiste em um complexo de grupos aromáticos e alifáticos (PRADO, JACINTO e SPINACÉ, 2019). Ela é produzida na parede celular das plantas e está associada à celulose com a finalidade de conferir maior impermeabilidade e resistência química (JACINTO, 2016).

A presença de hemicelulose e lignina nos materiais lignocelulósicos e nas algas são responsáveis diminuem as suas propriedades mecânicas. Para a melhora das propriedades mecânicas realiza-se a remoção da hemicelulose e lignina por meio de tratamentos químicos (tratamento alcalino, hidrólise ácida e branqueamento) ou processos mecânicos (ultrassom de alta intensidade - HIUS) (PRADO, JACINTO e SPINACÉ, 2019; DOMINI *et al.*, 2010; DUFRESNE, 2017; KLEMM *et al.*, 2011).

Os tratamentos por *via* química produzem resíduos indesejáveis ao meio ambiente, porque utilizam reagentes como o hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) ou hipoclorito de sódio (NaClO) (PRADO, JACINTO e SPINACÉ, 2019). Os tratamentos mecânicos (HIUS) geralmente são associados a tratamentos químicos, e consequentemente também produzem resíduos.

Os tratamentos da celulose geram uma diversidade de produtos como a celulose microcristalina (MCC – *microcrystalline cellulose*), os nano cristais de celulose (CNC – *cellulose nanocrystals*), nano fibrilas de celulose (CNF – *cellulose nanofibrils*) ou *nanowhiskers* (CAO *et al.*, 2016; QIAO *et al.*, 2015; SPINACÉ e PEREIRA, 2013; ALMEIDA, 2013; BARUD *et al.*, 2015).

Neste contexto a celulose bacteriana mostra-se vantajosa porque é obtida com dimensões nanométricas sem a necessidade de tratamentos químicos (DOMINI *et al.*, 2013; DUFRESNE, 2017; BARUD *et al.*, 2015; KLEMM *et al.*, 2011).

1.7 Celulose Bacteriana (CB)

A CB foi isolada e caracterizada pela primeira vez em 1838 e a partir de 1900 seu uso foi expandido (WANG, ZHU, DU, 2011). Segundo Jacinto e Spinacé, a CB foi à fonte mais usada para obtenção de nanocelulose em publicações brasileiras entre 1991 e 2018, presente em 35% dos trabalhos publicados (GOTTSCALK, SOUZA e FREITAS-SILVA, 2019; JACINTO e SPINACÉ, 2019, PANG *et al.*, 2020).

O uso crescente da CB é atribuído às vantagens que ela apresenta quando comparada à celulose vegetal (fibras lignocelulósicas). A Tabela 4 mostra que a CB possui maiores valores de tensão máxima, índice de cristalinidade, grau de polimerização, maior pureza química e menor tamanho de fibra que a celulose vegetal (WANG, TAVAKOLI e TANG, 2019).

Tabela 4: Valores de tensão máxima, tamanho das fibras, índice de cristalinidade, pureza, grau de polimerização e área superficial da celulose bacteriana e da celulose vegetal.

Propriedade	Celulose bacteriana	Celulose vegetal
Tensão Máxima (MPa)	20 – 300	25 – 200
Tamanho das fibras (nm)	20 – 100	Escala micrométrica
Índice de Cristalinidade (%)	74 – 96	40 – 85
Pureza (%)	> 99	< 80
Grau de polimerização	14000 – 16000	300 – 10000
Área superficial (m ² /g)	> 150	< 10

Fonte: WANG, TAVAKOLI e TANG, 2019.

As propriedades vantajosas da CB são proporcionadas por sua pureza química, maior grau de polimerização e morfologia com dimensões nanométricas. A CB apresenta alta pureza química porque em sua constituição não possui pigmentos (clorofila), lignina ou hemicelulose (GALLEGOS *et al.*, 2016; PANG *et al.*, 2020; PIGALEVA *et al.*, 2019; LIN *et al.*, 2020).

As propriedades mecânicas superiores da CB são geradas devido a sua morfologia e seu grau de polimerização (entre 14000 e 16000 unidades de β -D-glicose). A CB possui nano fibrilas, com diâmetros entre 4 e 30 nm, que se cristalizam compactadas em fitas, formando uma estrutura em forma de rede que é estabilizada por interações de hidrogênio (GALLEGOS *et al.*, 2016; DOMINI *et al.*, 2010).

Outra vantagem em usar a CB é seu menor período de produção (entre 5 e 25 dias por fermentação) (AZEREDO *et al.*, 2019; LIN *et al.*, 2013). Realizando um comparativo entre o período de produção da CB e da celulose do eucalipto, nota-se que a produção da CB é mais rápida. Um hectare (10000 m²) de eucalipto, após 7 anos de cultivo, produz 11,25 t de celulose. Por outro lado, após 22 dias de cultivo em biorreatores (totalizando 500 m³) é possível obter uma produção equivalente de CB (DOMINI *et al.*, 2010).

Destaca-se ainda que além da rapidez, a produção da CB é menos prejudicial ao meio ambiente, pois gera resíduos com menor toxicidade (ácido acético e láctico diluídos) quando comparada à produção da celulose do eucalipto, que produz resíduos com NaOH e H₂O₂ (DOMINI *et al.*, 2010).

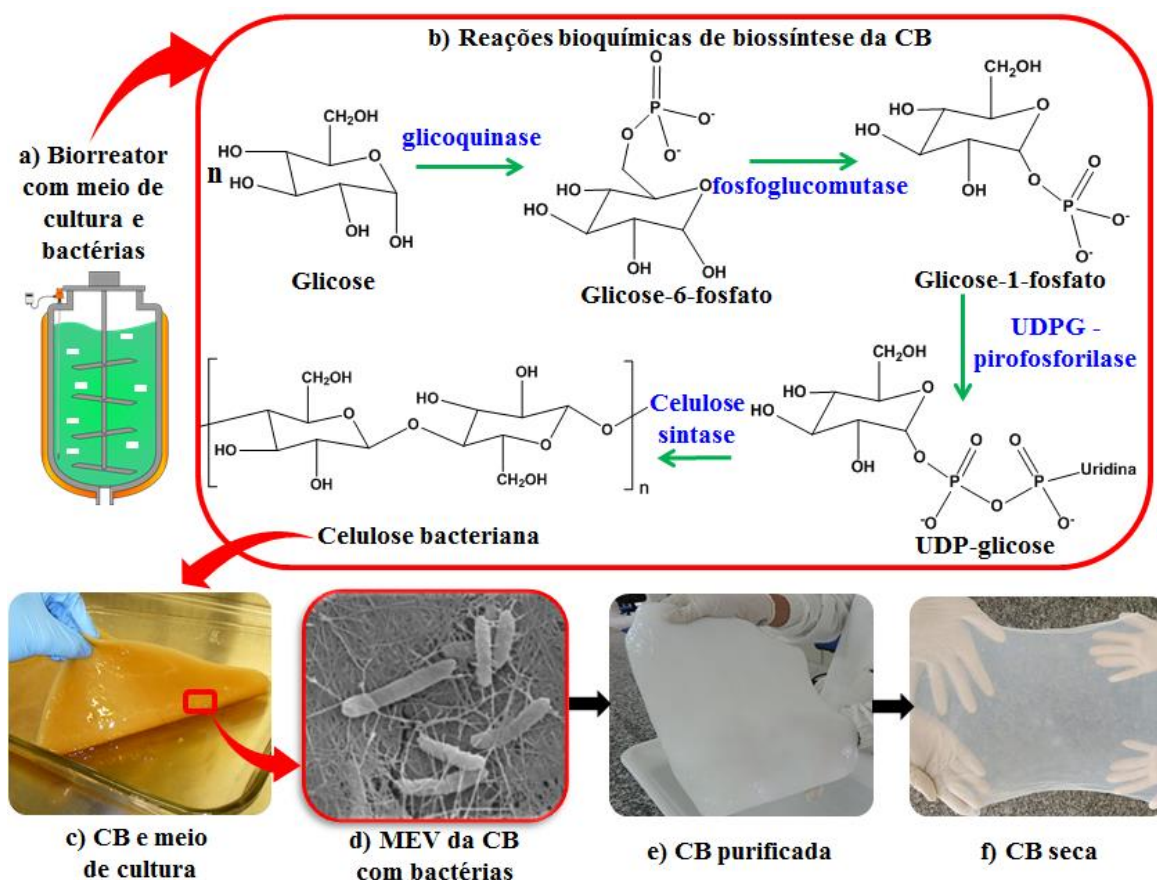
1.7.1 Biossíntese da CB

A biossíntese da CB consiste em um processo *bottom-up*, que parte de unidades sub microscópicas (glicose) para unidades macroscópicas (CB) (LINDSAY, 2010). As bactérias sintetizam a celulose como subproduto de seu metabolismo por um mecanismo de autodefesa, para se protegerem da luz UV e auxiliar no suprimento de oxigênio (AZEREDO *et al.*, 2019; LIN *et al.*, 2013).

A CB pode ser sintetizada por bactérias das espécies *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Aerobacter*, *Agrobacterium*, *Azotobacter*, *Escherichia*, *Gluconacetobacter*, *Pseudomonas*, *Rhizobium*, *Sarcina*, *Dickeya* e *Rhodobacter* (PIGALEVA *et al.*, 2019; LIN *et al.*, 2013). Porém, a *Glucanobacter* (do gênero *Komagataeibacter*) é a mais usada porque seu rendimento e pureza são maiores que as outras espécies (AZEREDO *et al.*, 2019; VELÁSQUEZ-RIANO e BOJACA, 2017).

A biossíntese da CB (Fig. 14) é complexa e envolve inúmeras reações bioquímicas, com a formação de diversos subprodutos e intermediários como o ácido láctico, ácido acético e CO₂ (LIN *et al.*, 2013; REINIATI *et al.*, 2017).

Figura 14: Processo simplificado de obtenção da CB: **a)** Biorreator com meio de cultura e bactérias; **b)** reações bioquímicas para a biossíntese da CB; **c)** CB com meio de cultura; **d)** MEV da CB com as bactérias; **e)** CB purificada e **f)** CB seca.



Fonte: Adaptado de LIN *et al.*, 2013 e REINIATI *et al.*, 2017; AZEREDO *et al.*, 2019 e EMBRAPA, 2019.

A biossíntese inicia-se com a adição de bactérias e meio de cultura em um biorreator (Fig. 14 a), onde ocorrem as reações bioquímicas (Fig. 16 b) (GROMOVYKH *et al.*, 2020; DOMINI *et al.*, 2010). Inicialmente a glicose é convertida em glicose-6-fosfato pela ação da enzima glicoquinase; que em seguida é transformada em glicose-1-fosfato pela ação da fosfoglucomutase. Logo após a ação da enzima UDPG-pirofosforilase gerando a UDP-glicose que por fim é transformada em celulose pela ação da enzima celulose sintase (LIN *et al.*, 2013; REINIATI *et al.*, 2017).

Após o crescimento da CB (entre 5 e 25 dias) observa-se a formação de um gel escuro (Fig. 14 c) que é constituído pela CB e bactérias, como observado no MEV da Fig. 14 d. O processo seguinte é a purificação, que pode ocorrer por centrifugação, lavagem ou autoclavagem (AZEREDO *et al.*, 2019; EMBRAPA, 2019).

Após a purificação obtém-se a CB purificada que tem aspecto visual semelhante a um gel branco (Fig. 14 e) (HUANG *et al.*, 2014). O último processo é a secagem, que pode ser realizada em temperatura ambiente, em estufa, por liofilização ou secagem supercrítica. Por fim obtém-se a celulose seca na forma de filmes (Fig. 14 f) AZEREDO *et al.*, 2019, PIGALEVA *et al.*, 2019).

Após a secagem da CB, as nanofibrilas de celulose apresentam entre 70 - 80 nm de comprimento e formam filmes com espessuras entre 0,01 e 1,0 mm (VELÁSQUEZ-RIANO e BOJACA, 2017; MATTOSO *et al.*, 2017).

As propriedades, rendimento e morfologia da CB dependem de alguns fatores durante o processamento, como tipo de cultivo (estático ou com agitação), pH (entre 4 e 7), oxigenação (utilização de agitadores) e meio de cultura (AZEREDO *et al.*, 2019; ZAHAN, PA'E e MUHAMAD, 2015; LEE *et al.*, 2014; REINIATI *et al.*, 2017; EMBRAPA, 2019; LU *et al.*, 2020; WU e LI, 2015).

O limitante para a produção da CB em larga escala são os altos custos com o meio de cultura. O meio de cultura deve ter em sua composição fontes de carbono, nitrogênio, fósforo e açúcares (glicose, frutose, sacarose, galactose), triptona, vitaminas, ácido glutâmico entre outros (AZEREDO *et al.*, 2019; MATTOSO *et al.*, 2017).

O meio de cultura mais usado é o “*Hestrin and Schramm*” (HS) composto de (m/m) 2% de glicose, 2% de ágar, 0,5% de extrato de levedura, 0,5% de peptona, 0,115% de ácido cítrico 0,115% e 0,27% de fosfato de sódio dibásico anidro em pH 5,0 (AZEREDO *et al.*, 2019; MATTOSO *et al.*, 2017; VELÁSQUEZ-RIANO e BOJACA, 2017).

Visando reduzir os custos de produção da CB, estão sendo desenvolvidos meios de culturas provenientes de biomassa ou de resíduos agroindustriais (MATTOSO *et al.*, 2017; DUARTE *et al.*, 2015; VELÁSQUEZ-RIANO e BOJACA, 2017).

Alternativas para substituir o meio HS são os sucos de fruta como laranja, abacaxi, maçã, uva, melão, tomate, água de coco, caldo de cana, (KUROSUMI *et al.*, 2009; HUNGUND *et al.*, 2013), suco de sisal (ROSA *et al.*, 2017), casca de frutas cítricas (FAN *et al.*, 2016), melaço de cana de açúcar ou de soja (KESHK e SAMESHIMA, 2006; TYAGI E SURESH, 2016) ou resíduos de caldo de fermentação de cerveja (SHEZAD *et al.*, 2010; TSAFRAKIDOU *et al.*, 2016).

Rosa *et al.* (2017) estudaram a produção de CB em meio de cultura HS e em meio de cultura com composição principal de suco de sisal usando a bactéria *Komagataeibacter hansenii* ATCC 23769 em cultivo estático. A maior produção de CB

(3,38 g L⁻¹) ocorreu após 10 dias usando o suco de sisal. Quando comparado à produção em meio HS (0,6 g L⁻¹) o rendimento foi 5,6 vezes superior usando o suco de sisal como principal componente do meio de cultura. O diâmetro das nanofibrilas foi semelhante para ambos cultivos, com valores de 80,39 (± 23,03) nm em meio HS e 73,86 (± 16,20) nm usando o suco de sisal. E o IC foi de 96% para a CB produzida em ambos os meios.

Os resultados obtidos por Rosa *et al.* (2017) mostram que as limitações referentes ao custo de produção da CB em breve serão solucionados. Porque, usando meios de cultura alternativos, baratos e renováveis é possível obter a CB com rendimento igual ou superior a CB produzida em meio HS e com propriedades semelhantes (morfologia, índice de cristalinidade e propriedades mecânicas). O que permitiria ampliar as aplicações da CB em diversas áreas.

1.7.2 Aplicações da CB

A CB é usada na indústria de alimentos, de embalagens e na área biomédica, como mostrado na Figura 15 (AZEREDO *et al.*, 2019; REINIATI *et al.*, 2017).

Figura 15: Aplicações da CB, fotografias da **a)** sobremesa nata de coco; **b)** sorvete: CB como modificador reológico; **c)** análogo de carne; **d)** curativo cutâneo; **e)** Representação da estabilização de emulsão *pickering* água-óleo; **e)** embalagem coloridas de CB e **g)** sabonete embalado com CB.



Fonte: Adaptado de AZEREDO *et al.*, 2019; Membracel®.

Na indústria de alimentos a CB é usada para a fabricação de sobremesas (nata de coco, Fig. 15 a), modificação reológica em sorvetes (Fig. 15 b) e na fabricação de análogos de carne (Fig. 15 c) (ZHANG *et al.*, 2017; AZEREDO *et al.*, 2019, WANG, TAVAKOLI e TANG, 2019; LIN *et al.*, 2020).

Na área biomédica o uso da CB é amplo devido à sua boa resistência mecânica, biocompatibilidade, alta porosidade e permeação a gases e água. A CB é usada como curativos de ferimentos ou queimaduras (Fig. 15 d), para imobilização de probióticos na flora intestinal (*Lactobacillus spp*) ou em *scaffolds* para regeneração de ossos e cartilagem, em córnea artificial, lentes de contato, vasos sanguíneos artificiais, implante de menisco entre outros (JACINTO e SPINACÉ, 2019; AZEREDO *et al.*, 2019; REINIATI *et al.*, 2017, LIN *et al.*, 2013; PANG *et al.*, 2020, WANG, TAVAKOLI e TANG, 2019).

Também se utiliza a CB para estabilização de emulsões pickering água-óleo (como mostrado na Figura 15 e) ou como filtros para tratamento de misturas de óleo e água de efluentes (SARUBBO *et al.*, 2020).

A CB é usada em embalagens alimentícias, de produtos de higiene (sabonetes, shampoos e condicionadores em barra) ou como embalagens inteligentes (embalagens que são capazes de indicar o pH, umidade, temperatura ou outras características do produto) (AZEREDO *et al.*, 2019; REINIATI *et al.*, 2017). Na Fig. 15 f e g, são mostradas embalagens de CB coloridas com pigmentos naturais (açafraão, hibisco, espirulina e carvão) e um sabonete embalado com CB.

Em grande parte das aplicações a CB está associada a outros materiais. Na literatura são relatados compósitos de CB com diferentes materiais como a quitosana (LIN *et al.*, 2013), gelatina (CHANG *et al.*, 2012), TPS (FABRA *et al.*, 2016), PVA (GEA *et al.*, 2010), PHA e PHB (BARUD *et al.*, 2015; GOTTSCHALK, SOUZA e FREITAS-SILVA, 2019).

A CB também é usada para a produção de CNC e CNF ou em compósitos sintetizados *in situ* (AZEREDO *et al.*, 2019; REINIATI *et al.*, 2017, LIN *et al.*, 2013). Destacam-se nesse trabalho os biocompósitos de CB com o TPS.

1.8 Compósitos: definição e classificação

Um compósito é um material multifásico, que pode ser natural ou sintético, cujas fases constituintes podem ser quimicamente diferentes e são separadas por uma interface definida. O desempenho mecânico e propriedades dos compósitos são projetados para serem superiores aos materiais constituintes (SINHA, NARANG e BHATTACHARYA, 2020).

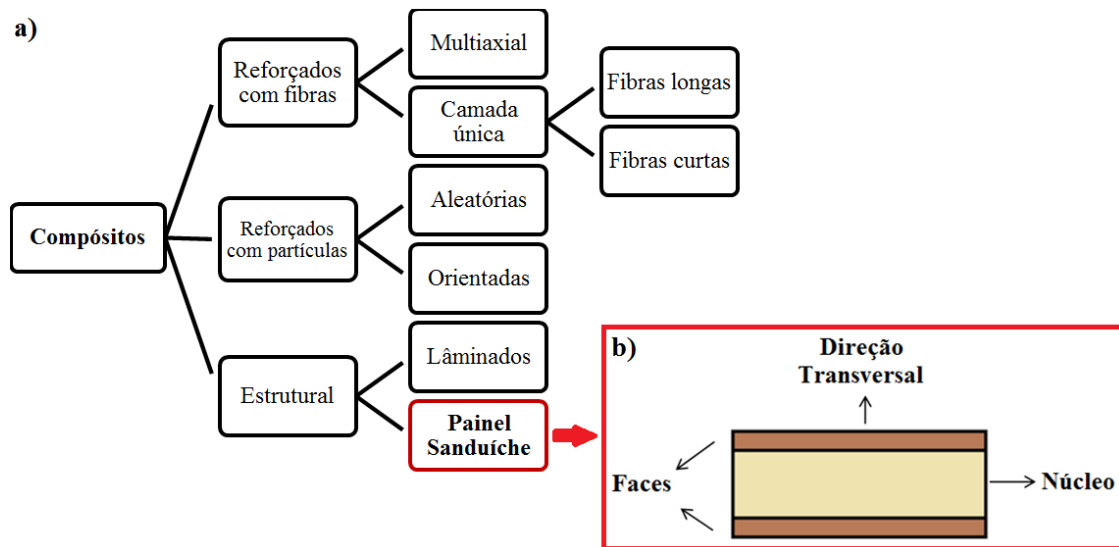
Muitos compósitos sintéticos são constituídos por apenas duas fases (bifásicos), e neste caso a fase presente em maior quantidade é denominada de “matriz” ou “fase contínua” e é responsável pela aparência e características superficiais do compósito. A matriz pode ser metálica, cerâmica ou polimérica e tem a função de separar e proteger a fase dispersa de ataques externos e transferir as tensões aplicadas no compósito para a fase dispersa (SINHA, NARANG e BHATTACHARYA, 2020).

A fase presente em menor quantidade é denominada “fase dispersa” ou “reforço” e os materiais que as constituem normalmente possuem maior resistência mecânica e maior dureza. (CALLISTER e RETHWISCH, 2012). A fase dispersa pode exercer diversas funções como estrutural, de barreira ou de condutividade térmica, e pode ser particulada (carga), fibrosa ou estrutural (SINHA, NARANG e BHATTACHARYA, 2020).

Os compósitos podem ser classificados como reforçados com fibras, com partículas (ou com placas) ou estruturais, e podem ser subdivididos como mostrado na Figura 16 a (NETO e PARDINI, 2006; CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

Dentre os diferentes tipos de compósitos destacam-se os "painéis sanduíche" (Fig. 16 b) que são painéis multicamadas (três ou mais camadas) projetados para possuírem elevada rigidez. São constituídos de duas lâminas, que são denominadas faces, e que estão unidas por um núcleo. As faces devem ser constituídas de um material mais rígido e resistente que o núcleo e deve proporcionar suporte contínuo para o sanduíche (NETO e PARDINI, 2006; CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

Figura 16: a) Classificação dos compósitos poliméricos; b) Esquema da seção transversal de um painel sanduíche.



Fonte: a) adaptado de NETO e PARDINI, 2006; b) adaptado de CALLISTER e RETHWISCH, 2012.

Dentre as diversas classes de compósitos, neste trabalho destacaremos os biocompósitos, os nanocompósitos e os nanobiocompósitos.

Os **biocompósitos** possuem matriz e fase dispersa formadas por materiais de origem natural (biopolímeros), produzidos por organismos vivos (animais ou microrganismos) ou extraídos diretamente da natureza (plantas, rochas, solo). Os biocompósitos podem ser biodegradáveis (TPS e CB) ou bioestáveis (argilas), dependendo de sua fonte de extração (MURALI *et al.*, 2013).

Segundo Ajayan, Schandler e Braun “*Nanocompósitos podem ser considerados estruturas sólidas com distâncias de repetição dimensional em escala nanométrica entre as diferentes fases que constituem a estrutura*”. Em outras palavras, **nanocompósitos** possuem fase dispersa ou matriz constituída de materiais que apresentam três (*quantum dots*), duas (nanofios ou nanofibras) ou uma (nanoplaças) dimensões nanométricas (AJAYAN, SCHANDLER e BRAUN, 2003).

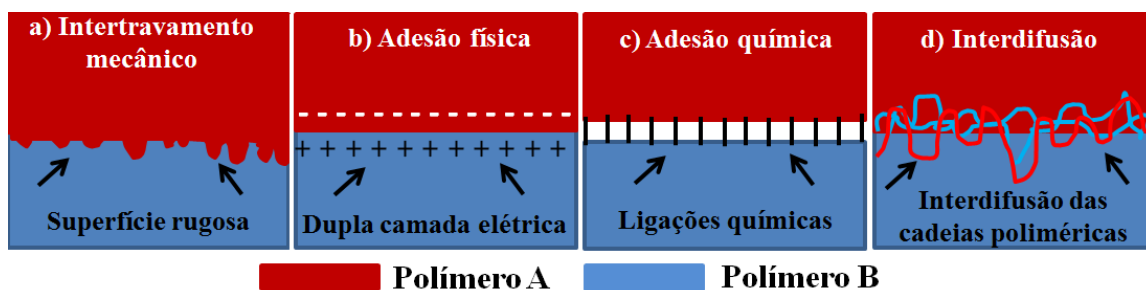
O **nanobiocompósito** é formado por uma das fases (matriz ou reforço) com dimensões nanométricas e ambas as são biopolímeros (MURALI *et al.*, 2013).

Um aspecto importante para todas classes de compósitos é a adesão interfacial. Adesão pode ser definida como “*um estado que mantém dois materiais unidos por um longo período de tempo por meio de interações entre esses materiais*” (POSSART e

BREDE, 2019). Essas interações podem ocorrer por intertravamento mecânico, adesão física, química ou interdifusão.

O intertravamento mecânico (Fig. 17 a) é a junção das fases pelo ancoramento nas irregularidades da superfície. Nesse caso, a rugosidade e a porosidade da superfície influenciam na eficiência da adesão (POSSART e BREDE, 2019; PISANU, 2018).

Figura 17: Representação da adesão **a)** por intertravamento mecânico; **b)** física; **c)** química e **d)** por interdifusão na interface de um compósito polimérico bifásico formado pelos polímero A e B.



Fonte: adaptado de PISANU, 2018.

A adesão física (Fig. 17 b) é resultante da atração eletrostática entre cargas opostas, induzindo a formação de uma dupla camada elétrica. A adesão química (Fig. 17 c) ocorre por meio de ligações químicas inter ou intramoleculares. E a adesão por interdifusão (Fig. 17 d) é a mútua difusão das cadeias poliméricas entre as fases, formando um emaranhado polimérico (POSSART e BREDE, 2019; PISANU, 2018).

Para biocompósitos formados por filmes de TPS e CB, a adesão ocorre por meio de intertravamento mecânico ou por ligações químicas. Embora ambos os materiais (CB e TPS) apresentem hidroxilas livres que podem interagir (interações de hidrogênio), podemos realizar procedimentos para a melhora da adesão interfacial.

O intertravamento mecânico das superfícies pode ser favorecido com o aumento da rugosidade ou da porosidade das superfícies, ou pode-se adicionar um agente de acoplamento para melhorar a adesão química entre as fases.

Agentes de acoplamento são moléculas capazes de interagir tanto com a fase dispersa quanto com a matriz, e por meio dessa interação aumenta-se a compatibilidade entre as fases (POSSART e BREDE, 2019; PISANU, 2018).

A escolha do agente de acoplamento é realizada com base nas características químicas dos materiais que formam o compósito. No caso de um compósito de TPS e

CB, pode-se usar substâncias que possuam grupos –OH livres, como a água ou o glicerol, porque são capazes de interagir com a CB e com o TPS por meio de interações de hidrogênio (POSSART e BREDE, 2019; PISANU, 2018).

A seguir serão mostrados os resultados de uma revisão bibliográfica sobre biocompósitos e nanobiocompósitos formados por TPS e CB.

1.9 Biocompósitos ou nanobiocompósitos de TPS com CB: revisão bibliográfica.

A Tabela 5 mostra uma revisão bibliográfica sobre biocompósitos e nanobiocompósitos formados por CB e TPS. Os dados da Tabela 5 são referentes aos resultados principais de uma busca bibliográfica realizada no site *Web of Science* com as palavras chave “*Thermoplastic Starch*” and “*Bacterial cellulose*” no mês de agosto de 2020.

Verificou-se na Tabela 5 que os biocompósitos de CB e TPS são processados *in situ*, por *casting*, por impregnação do TPS na CB ou usando *melt-mixing* (processamento no estado fundido) ou *mixer*. Alguns trabalhos também usam CNF proveniente da CB para produzir os biocompósitos (MITCHELL *et al.*, 2018; GANDINI *et al.*, 2009).

Tabela 5: Composição do TPS, tipo de CB, processamento e principais conclusões da revisão bibliográfica sobre biocompósitos e nanocompósitos de TPS e CB.

Composição do TPS (m/m)	Celulose bacteriana	Processamento	Principais Conclusões	Ref.
Amido de milho (Amidex 3001) com 35,64% de glicerol e 17,82% de água destilada.	Obtenção das CNF: 0,05% (m/m) de CB (UNESP) tratada com NaOH 10% (m/v) à 90 °C por 30 minutos.	Casting com agitação por 25 minutos a 70 °C.	Boa compatibilidade entre as fases, aumento da espessura com a adição da CB. Ângulo de contato semelhante para os biocompósitos, sugerindo uma menor molhabilidade com adição da CB.	h
Amido de trigo, amido de milho e amido de milho ceroso (Sigma Aldrich).	0,5, 2 e 6% (m/v) de CNF da CB seca (Membracel).	Solução aquosa 10% (m/v) de cada tipo de amido com a adição das nanofibrilas de CB foram agitados e processados por casting.	Os diferentes teores de CNF da CB alteram a viscosidade dos amidos. O DSC mostrou que a temperatura de gelatinização para diferentes amidos é distinta. O MEV sugeriu que os amidos foram gelatinizados, porém houve aglomeração das CNF.	i
Amido de milho ou de batata (NEGRITA).	Cepa de <i>Acetobacter sp.</i> (isolada do chá Kombucha), em meio estático com pH 3,5. Composição do meio: 1,0% (m/v) glicose, 1,5% (m/v) peptona, 0,8% (m/v) e extrato de levedura por 21 dias a temperatura ambiente.	Emulsão de 2% (m/v) de amido foi adicionada ao meio da CB e foi autoclavado. Em seguida o meio foi lavado com solução de 5% (m/v) de NaOH e 2,5% (m/v) de NaOCl. Seguido de moldagem por compressão (105 °C).	O MEV e AFM mostraram que a presença do TPS não afetou a morfologia das fibrilas de CB. As nanofibrilas de CB foram recobertas pelo amido e houve boa adesão entre as fases. O nanocompósito apresentou comportamento semelhante à de outros materiais a base de celulose (papel).	j
Amido de milho (27% amilose), 30% de glicerol, 0,5% de ácido esteárico e 25% de água.	1 ou 5% (m/v) de fibrilas de BC (Forschungszentrum für Medizintechnik and Biotechnologie) com 10 – 100 nm de espessura.	A solução com CB, ác. esteárico, amido e glicerol foram agitados e processados em um internal mixer (120 °C, 60 rpm por 20 – 30 min) Em seguida foram injetados (Haake Minijet II).	O uso de 1 e 5% de fibrilas de BC aumentou 2 e 6,7 vezes a tensão máxima (1,0 e 3,25 MPa) quando comparado ao TPS puro (0,48 MPa). O MEV mostrou boa adesão entre as fases. A umidade do TPS e dos biocompósitos foi de ~ 14% após 700 h (50% de umidade).	k

Composição do TPS (m/m)	Celulose bacteriana	Processamento	Principais Conclusões	Ref.
Amido de trigo (Kewei Chemicals) com 30% de glicerol.	BC foi produzida pela <i>Acetobacter xylinum</i> (X-2), incubada por 7 dias em cultura estática. Composição do meio: 0,3% (m/m) de chá verde e 5% (m/m) de sucrose. A BC foi purificada em solução de 1% (m/v) de NaOH, lavada com água destilada e seca em temperatura ambiente.	Solução aquosa com 20% (m/v) de amido e plastificantes foram agitados a 80 °C por 30 min. Os filmes de CB foram imersos na solução de amido por 12 h com pressão de 0,03 MPa para impregnação do TPS na CB. Os biocompósitos foram retirados, cortados e secos.	O biocompósito com 22% de BC apresentou o maior valor de tensão máxima que ($31,06 \pm 0,89$ MPa), que foi 2,4 vezes maior que o TPS puro ($13,1 \pm 0,25$ MPa). A resistência à tração dos biocompósitos após 20 dias de biodegradação em solo diminuíram drasticamente. E após 30 dias de biodegradação o biocompósito com 25,1% de CB perdeu cerca de 27% de massa.	l
Amido de mandioca (17% de amilose e 83% amilopectina) e 30% de glicerol.	Filmes de CB (Membracel) foram hidrolisados usando 10% (v/v) de solução buffer de citrato (pH 4,8) a 45 °C e 150 rpm com a enzima <i>T. reesei endoglucanases</i> por diferentes períodos de tempo (0 - 120 min) obtendo-se CNF.	Casting (90 - 95 °C por 30 min) com emulsão de amido (40 g L ⁻¹) e 2,5% de CNF.	O maior valor de tensão máxima foi obtido para o nanobiocompósito com a CNF tratada. A hidrólise enzimática melhorou as propriedades mecânicas dos biocompósitos porque o tratamento removeu regiões menos organizadas entre as fibras e reduziu defeitos na superfície das fibras que poderiam atuar como propagadores de trinca.	m
Amido de batata (Sinopharm Chemical).	A BC foi produzida por <i>Gluconacetobacter xylinus</i> (1.1812) em meio com (m/m): 5% de glicose e de extrato de levedura, 0,5% de peptona e de fosfato dissódico, 0,2% de fosfato monopotássico e 0,2% de AC em pH 5.	Emulsões com 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 4,0% (m/v) de amido foram adicionados ao meio de cultura e aquecido a 90 °C. O cultivo ocorreu por 7 dias. O biocompósito foi autoclavado (121 °C por 30 min), lavado com NaOH 1% (m/v) e com água.	As imagens de MEV mostraram que houve a formação de uma rede de fibra de celulose isotrópica para todas as condições estudadas. A avaliação <i>in vivo</i> para aplicação biomédica não mostrou sinais macroscópicos de inflamação ao redor do composto BC, o que indica boa biocompatibilidade com organismo vivo.	n

Fonte: **h** – JAHNO *et al.*, 2015; **i** – Mitchell *et al.*, 2018; **j** - Martinez-Pastor *et al.*, 2008; **k** – GANDINI *et al.*, 2009; **l** – LI *et al.*, 2009; **m** – WYPYCH *et al.*, 2010; **n** – XU *et al.*, 2014.

O processamento *in situ* é o mais usado e consiste em produzir a CB em meio de cultura com o TPS gelatinizado como estudado por Osorio *et al.* (2014), que produziu um nanobiocompósito de amido de batata (32,8% de amilose) e CB *in situ*. A CB foi sintetizada pela bactéria *Glucanacetobacter medellinensis* (15%) por fermentação durante 7, 10 e 13 dias em meio de cultura HS com TPS gelatinizado em solução. O TPS foi gelatinizado previamente por casting (90 °C por 20 min) usando 2% (m/m) de glicerol como plastificante, 0,24% (m/m) de AC como agente de reticulação e NaH₂PO₄ (0,12%) em água com pH 3,6. Após a síntese o nanobiocompósito foi seco (50 °C por 48 h) e moldado por compressão (165 °C por 5 min a 2000 psi).

Os resultados mostraram que a produção de CB em meio com o TPS, após 13 dias, foi 33% menor que a produção de CB em meio HS. Observou-se diminuição da solubilidade e aumento da estabilidade térmica do nanobiocompósito devido ao efeito do reticulação. Os ensaios de tração mostraram aumento nos valores de tensão máxima para todas as condições estudadas, o que indica que a síntese *in situ* foi eficiente (OSORIO *et al.*, 2014).

O uso de CNF proveniente da CB foi relatado por Fabra *et al.* (2016), que usou amido de milho (teor de amilose > 80%), processado por *melt-mixing* à (130 °C e 60 rpm) usando 30% (m/m) de glicerol, 50% (m/m) de água e de 2, 5, 10, 15 e 20% (m/m) de CNF. A CNF foi obtida da CB (*Glucanobacter xylinus* 7351) por hidrólise ácida (H₂SO₄).

As imagens de MEV mostraram distribuição uniforme da CNF no TPS e boa adesão entre as fases. Os ensaios de tração mostraram que para o nanobiocompósito com 20% (m/m) de CNF o valor de tensão máxima foi de 20,0 (± 2,0) MPa, valor 78% superior ao TPS puro (11,2 ± 0,8 MPa). A permeação ao vapor d'água e ao oxigênio diminuiu 2,4 vezes e 14 vezes respectivamente para o nanobiocompósito com 20% de CNF comparado ao TPS puro (FABRA *et al.* (2016)).

Montoya *et al.* (2014) relatou o processamento por *casting* usando amido de batata (32,8% de amilose), entre 24 e 50% (m/m) de glicerol, 4% (m/m) de sorbato de potássio para obtenção do TPS. Ao TPS adicionou-se entre 0,4 e 0,6% (m/m) de CNF (diâmetro entre 20 - 70 nm) proveniente da CB fermentada em suco de cascas de abacaxi. Os nanobiocompósitos foram processados por *casting* com diferentes preparos.

Os resultados de TGA mostraram que para todas as condições estudadas houve melhora na estabilidade térmica. O maior valor de propriedade mecânica foi obtido para o biocompósito usando 0,6% de CB (tensão máxima = 9,4 ± 1,2 MPa), porém, houve

melhora nos valores de tensão máxima para todas as condições estudadas. Verificou-se que o teor de fibras e as etapas do processamento influenciam diretamente as propriedades mecânicas.

Nota-se que na literatura não são relatados biocompósitos de TPS e CB, usando o modelo painel sanduíche. O estudo de um biocompósito de TPS e CB usando o modelo painel sanduíche é interessante, porque pode ser promissor para melhoria das propriedades mecânicas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Preparar, caracterizar e avaliar a degradação de biocompósitos do tipo sanduíche com matriz de amido termoplástico e fase dispersa de celulose bacteriana.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar por meio de análises térmicas, morfológicas e químicas, o amido de milho e amido de batata;
- Preparar, por extrusão, TPS com diferentes composições (água, glicerol e ácido cítrico - AC) provenientes do amido de batata ou do milho;
- Caracterizar as diferentes composições de TPS produzidos por análises térmicas, morfológicas e propriedades mecânicas e analisar a influência do AC e do glicerol, a fim de definir a melhor composição de TPS;
- Caracterizar os filmes de CB fornecidos pela empresa Vuelo Farma[®];
- Preparar biocompósitos no formato de painel sanduíche usando CB, TPS com diferentes composições e água ou glicerol como agente de acoplamento;
- Verificar a influência dos agentes de acoplamento (água ou glicerol), e da composição do TPS (água, AC e glicerol) nos biocompósitos;
- Caracterizar as propriedades mecânicas, térmicas e de barreira dos biocompósitos produzidos e avaliar a melhor condição;
- Realizar ensaios de biodegradação em solo compostado, envelhecimento higrotérmico e análise de estabilidade ao ambiente no biocompósito que apresentou melhores propriedades mecânicas;
- Avaliar as possibilidades de aplicação dos biocompósitos estudados.

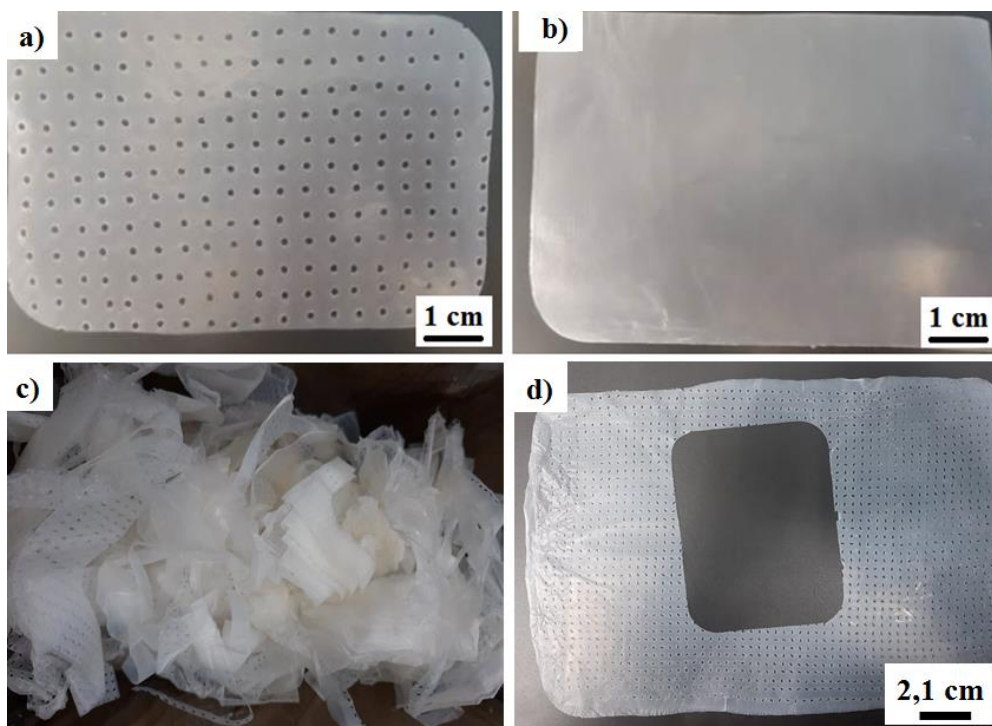
3 MATERIAIS

Para o processamento dos TPS foram usados amido de milho comercial (Unilever Brasil[®]) ou amido de batata comercial (Yoki[®]), ácido cítrico P.A. (Synth), glicerol Bi-destilado U.S.P. (Synth) e água deionizada obtida em um ultra purificador de água (Marte - MP).

A CB foi doada pela empresa Vuelo Farma[®] que produz curativos de CB cristalina de alta pureza química e que são denominados “*Membracel*”. As membranas de celulose bacteriana usadas foram de dois tipos: celulose bacteriana perfurada (CBP) (Fig. 18 a) e celulose bacteriana (CB) (Fig. 18 b).

A CB e CBP usadas neste trabalho são provenientes de resíduos de produção que foram enviados da fábrica em caixas e com formato irregular (Fig. 18 c). Para a utilização no trabalho, os resíduos (Fig. 18 d) foram cortados em formato retangular com dimensões aproximadas de (10 x 15) cm. Destaca-se que o uso da CB e CBP proveniente de resíduo de produção é vantajoso, pois agrega valor a esse resíduo.

Figura 18: Fotografia das membranas de: **a)** Celulose bacteriana perfurada (CBP) e **b)** Celulose bacteriana (CB); **c)** resíduos de celulose bacteriana após chegarem da fábrica e **d)** resíduo de CBP que foi utilizado no trabalho.



Fonte: fotografias de autoria própria.

Nos ensaios de biodegradação em solo compostado e biodegradação por liberação de CO₂ utilizou-se como branco, amostras de polipropileno (PP) (Braskem H301, e $\rho = 0,905 \text{ g/cm}^3$) e solo adubado (West Garden).

Nos ensaios de biodegradação por liberação de CO₂ utilizou-se água deionizada (Marte[®] - MP), hidróxido de bário (Ba(OH)₂) P.A. (Dinâmica), ácido clorídrico (HCl) – 37 (v/v)% (Dinâmica), fenolftaleína P.A. (Synth), álcool etílico P.A (Dinâmica) e hidróxido de sódio (NaOH) P.A. (Synth).

Para a realização do FTIR no modo absorbância utilizou-se brometo de potássio anidro (KBr) P.A. (Dinâmica).

Para as análises microbiológicas utilizou-se extrato de levedura P.A. (Himedia), triptona P.A. (Synth), ágar P.A. (Himedia) e cloreto de sódio (NaCl) P.A. (Synth).

Para a determinação do teor de amilose, utilizou-se iodeto de potássio P.A. (Neon) e dimetilsulfóxido (DMSO) P.A. (Bianquímica).

Para a preparação do amido de milho e de batata para microscopia eletrônica utilizou-se acetona P.A. (Synth).

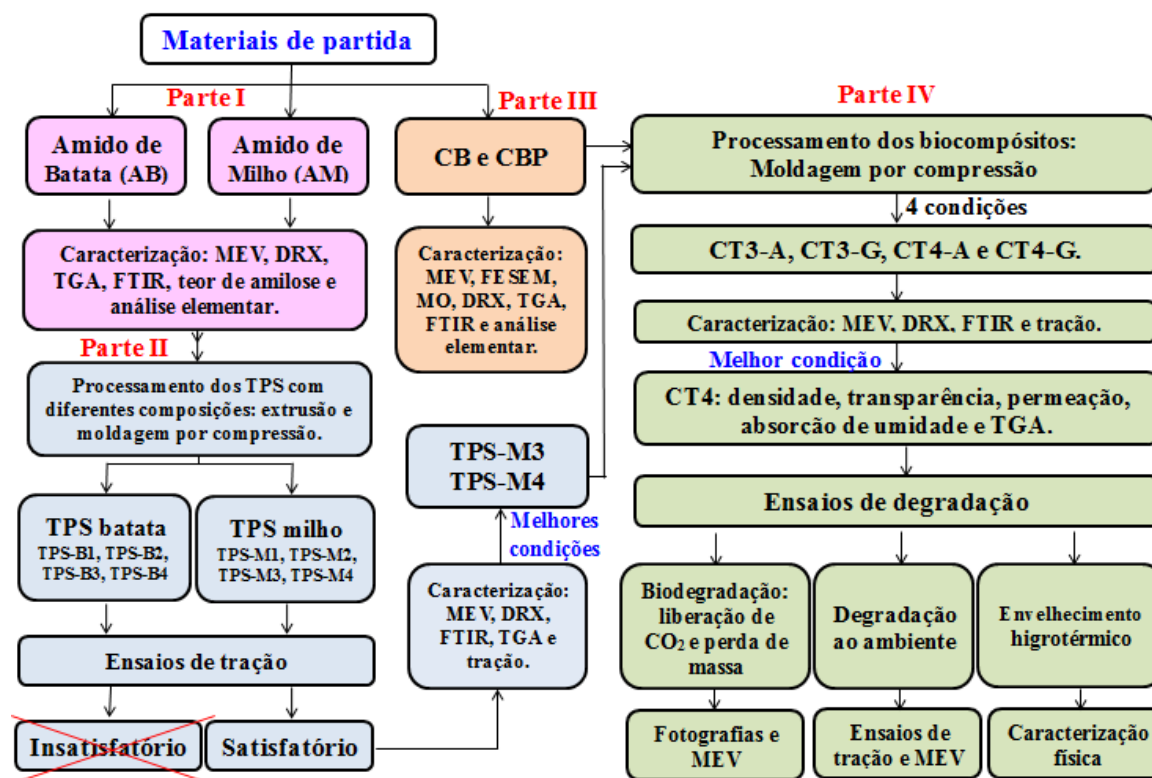
4 METODOLOGIA

O fluxograma da Figura 19 mostra as 4 partes desenvolvidas neste trabalho. Na Parte I, realizou-se a caracterização do amido de milho (AM) e de batata (AB) por meio de análises morfológicas, térmicas e químicas.

Na Parte II realizou-se o processamento e caracterização dos TPS provenientes do amido de milho (TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4) e da batata (TPS-B1, TPS-B2, TPS-B3 e TPS-B4) e com base nos resultados dos ensaios de tração (tensão máxima) escolheram-se as melhores condições (TPS-M3 e TPS-M4) para dar continuidade ao trabalho.

Na Parte III do trabalho, a CB e CBP foram caracterizadas por análise química, morfológica e térmica (Parte III). Por fim, (Parte IV) foram confeccionados os biocompósitos usando a CB, CBP, TPS-M3 e TPS-M4 em 4 composições diferentes (CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G). Escolheu-se o CT4-A para a continuidade do trabalho por seu maior valor de tensão máxima. O CT4- foi caracterizado e submetido a ensaios de degradação (em solo compostado, envelhecimento higrotérmico e análise de estabilidade ao ambiente).

Figura 19: Fluxograma da metodologia desenvolvida no trabalho.



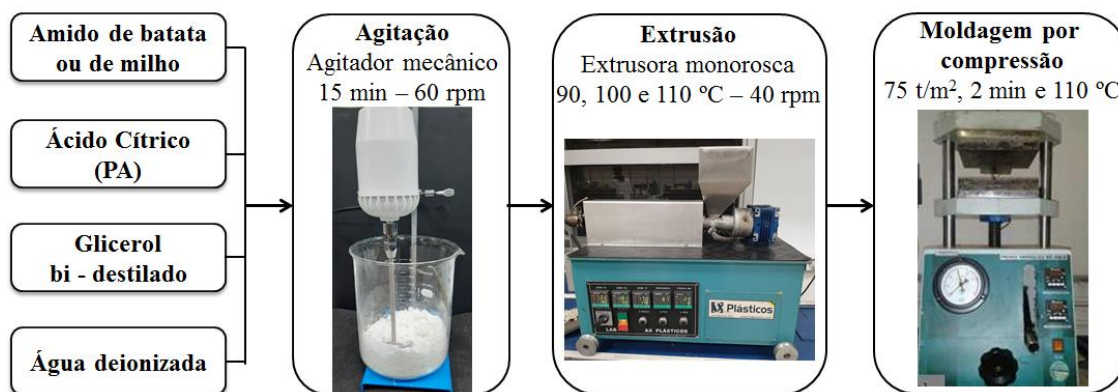
Fonte: autoria própria.

A seguir serão descritos detalhadamente todos os procedimentos e as caracterizações realizados neste trabalho.

4.1 Preparo dos filmes de TPS

Os filmes de TPS foram obtidos de acordo com o fluxograma da Figura 20. Inicialmente diferentes proporções (Tabela 6) de amido de milho ou de batata, ácido cítrico (AC), glicerol e água deionizada foram homogeneizados com o auxílio de um agitador mecânico (FISATON, 710) por 15 min com velocidade 60 rpm.

Figura 20: Fluxograma do processamento do TPS por extrusão e moldagem por compressão.



Fonte: autoria própria.

Em seguida realizou-se a extrusão da mistura em uma mini extrusora monorosca (AX Plásticos) com $L/D = 26,25$ ($L = 420$ mm e $D = 16$ mm), com três zonas de aquecimento às temperaturas de 90, 100 e 110 °C e velocidade de rotação da rosca de 40 rpm. Os demais parâmetros geométricos da extrusora usada podem ser consultados no Anexo I.

Os filetes de TPS extrudados foram resfriados à temperatura ambiente e não passaram por resfriamento em água devido à hidroflicidade do amido. Em seguida os filetes foram cortados (~ 10 cm de comprimento) e moldados por compressão em uma prensa com aquecimento Marconi (MA098/A), à temperatura de 110 °C e pressão de 75 t/m² por 2 min.

Tabela 6: Composição e siglas das amostras de TPS processadas a partir do amido de milho ou de batata e usando glicerol, água e ácido cítrico como plastificantes.

	Composição	Sigla	AC (%) (m/m)	Água (%) (m/m)	Glicerol (%) (m/m)
Amido de Milho	1	TPS-M1	0,6	20	30
	2	TPS-M2	0	20	30
	3	TPS-M3	0,6	20	20
	4	TPS-M4	0	20	20
Amido de batata	1	TPS-B1	0,6	20	30
	2	TPS-B2	0	20	30
	3	TPS-B3	0,6	20	20
	4	TPS-B4	0	20	20

As siglas escolhidas para as amostras de TPS foram definidas de acordo com o tipo de amido e a condição utilizada. Por exemplo, na sigla TPS-M1: "TPS" corresponde a "amido termoplástico"; "M" corresponde à identificação do amido de milho e o número "1" indica que a composição 1 foi usada (0,6% AC, 20% água e 30% glicerol) como descrito na Tabela 6. Para o amido de batata a letra correspondente para a identificação é "B".

Os equipamentos usados encontram-se no Laboratório de Espectroscopia, Eletrônica e Óptica e no Laboratório de Materiais II da UFABC - Santo André.

4.2 Preparo dos biocompósitos

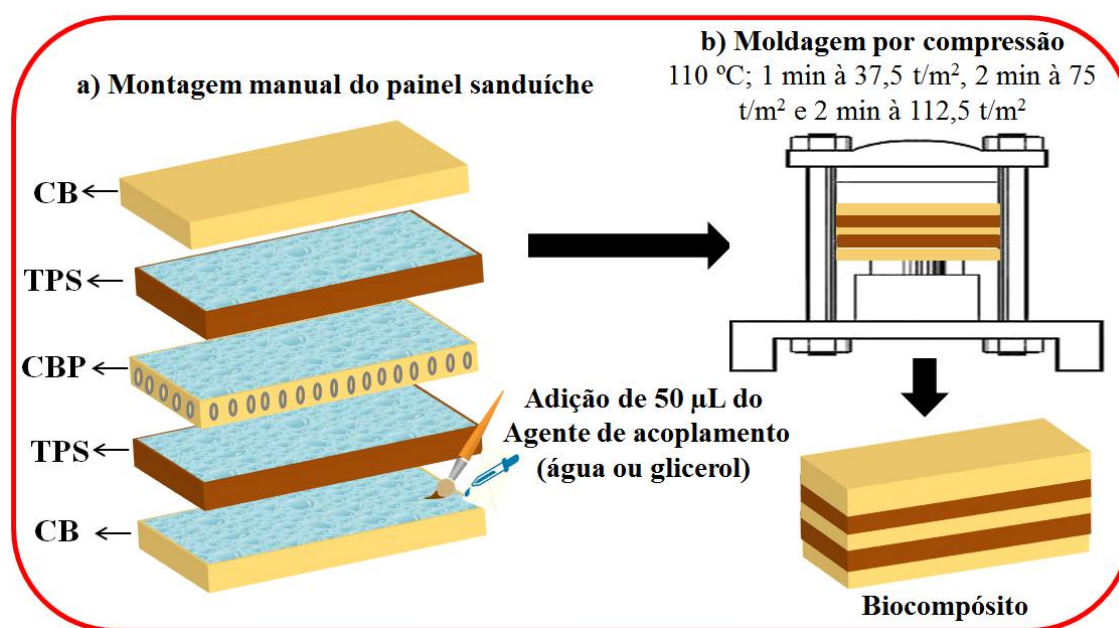
Os biocompósitos foram obtidos conforme mostrado no esquema da Figura 21. Inicialmente os filmes de TPS, CB e CBP com dimensões de (5 x 6,5) cm foram sobrepostos e adicionou-se entre cada uma das camadas, com o auxílio de uma micropipeta automática (*Lasany, Intech*), 50 µL do agente de acoplamento (água ou glicerol) que foram espalhados manualmente com um pincel de cerdas macias.

Portanto, seguindo o modelo descrito na Figura 21, o núcleo do painel sanduíche foi composto por 2 filmes de TPS e um filme de CBP e as faces foram compostas por

filmes de CB. Utilizou-se a CB nas faces devido as suas melhores propriedades mecânicas e menor permeação ao vapor de água.

Após a montagem manual do painel sanduíche, realizou-se a moldagem por compressão em uma prensa com aquecimento Marconi (MA098/A) à temperatura de 110 °C e força de 37,5 t/m² por 1 min seguido de compressão com 75 t/m² por 2 min e 112,5 t/m² por 2 min.

Figura 21: Representação das etapas de **a)** montagem manual do painel sanduíche e **b)** moldagem por compressão dos biocompósitos de TPS, CB e CBP.



Fonte: autoria própria.

Foram processados 4 biocompósitos com composições diferentes (Tabela 7) utilizando as mesmas condições de processamento e seguindo o modelo ilustrado na Figura 21. Utilizou-se CB e CBP do mesmo lote, filmes de TPS-M3 e TPS-M4.

As siglas dos biocompósitos (Tabela 7) foram escolhidas baseadas nas características dos materiais: o "C" é referente à celulose bacteriana; o "T" ao TPS, o número após o T representa a composição do TPS utilizado (Tabela 6) e a letra após o hífen descreve o agente de acoplamento utilizado, sendo "A" para água e "G" para glicerol.

Tabela 7: Descrição da composição do TPS e dos agentes de acoplamento usados nos biocompósitos CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G.

Biocompósito (sigla)	TPS utilizado	Agente de acoplamento
CT3-A	TPS-M3 - composição (m/m): 0,6% AC, 20% água 20% glicerol.	Água
CT3-G		Glicerol
CT4-A	TPS-M4 - composição(m/m): 0% AC, 20% água 20% glicerol.	Água
CT4-G		Glicerol

Os equipamentos utilizados nesta etapa encontram-se no Laboratório de Espectroscopia, eletrônica e óptica da UFABC – Campus de Santo André.

4.2.1 Determinação da composição percentual dos biocompósitos

A composição dos biocompósitos foi obtida por pesagem dos filmes de TPS e das membranas de CB e CBP. Inicialmente os filmes de TPS, CB e CBP foram cortados com dimensões de (5 x 6,5) cm e pesados em balança analítica (*Shimadzu*, AUY 220). Em seguida o painel sanduíche foi montado e realizou-se a moldagem por compressão.

Durante a moldagem dos biocompósitos o TPS funde, e se expande além das dimensões iniciais formando rebarbas. Por essa razão, após a moldagem, as rebarbas de TPS que ultrapassaram as dimensões de (5 x 6,5) cm foram cortadas e pesadas.

O percentual de CB (% CB) e o percentual de TPS (% TPS) nos biocompósitos foram calculados conforme as Eq. (1) e (2), respectivamente, onde m_{CB} e m_{CBP} são a massa inicial da CB e CBP; m_{TPS} é a massa inicial dos filmes de TPS e m_{reb} é a massa das rebarbas de TPS que foram cortadas após a moldagem por compressão.

$$\% CB = \left(\frac{m_{CB} + m_{CBP}}{m_{CB} + m_{CBP} + (m_{TPS} - m_{reb})} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$\% TPS = 100 - \% CB \quad (2)$$

4.3 Caracterização química, morfológica, térmica e física

4.3.1 Análise elementar

Realizou-se a análise elementar para as amostras de amido de batata (AB), amido de milho (AM) e CB. A CB foi previamente moída em um moinho de facas (Fortinox, STAR FT 50), com peneira de 1 mesh.

Para minimizar os erros experimentais, as amostras de AB, AM e CB foram previamente secas em estufa convencional (Med Clave - 5) a 100 °C por 1 h. Em seguida realizou-se a análise em um analisador elementar (*Thermo Scientific*, Flash EA 1112) com aproximadamente 2 mg de amostra (em duplicata).

O teor de carbono (% C), hidrogênio (% H), enxofre (% S) e nitrogênio (% N) foram obtidos diretamente do equipamento. O teor de oxigênio (% O) foi calculado usando a Eq. (3).

$$\% O = 100 - \% H - \% C - \% N - \% S \quad (3)$$

A análise foi realizada na CEM - UFABC (Santo André), com o auxílio de Karen Prado.

4.3.2 Difração de raios X (DRX)

A análise de DRX foi realizada para as amostras AM, AB, CB, TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3, TPS-M4, CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G em um difratômetro de raios-X (Bruker AXS, D8 Focus) com radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,1541 \text{ nm}$ a 30 kV e 15 mA. Os valores de 2θ usados foram entre 5 e 40 (°), com velocidade de 2 °/min.

O IC foi calculado usando diferentes metodologias para o amido, TPS e para a CB devido à diferença no perfil do difratograma desses materiais. A CB é um material que possui altos valores de IC (> 70%), consequentemente apresenta picos bem definidos no difratograma (LEE, *et al.*, 2011). Já o amido e o TPS são materiais que apresentam baixo IC (< 40%), consequentemente os picos do difratograma são largos (AVÉROUS e HALLEY, 2009).

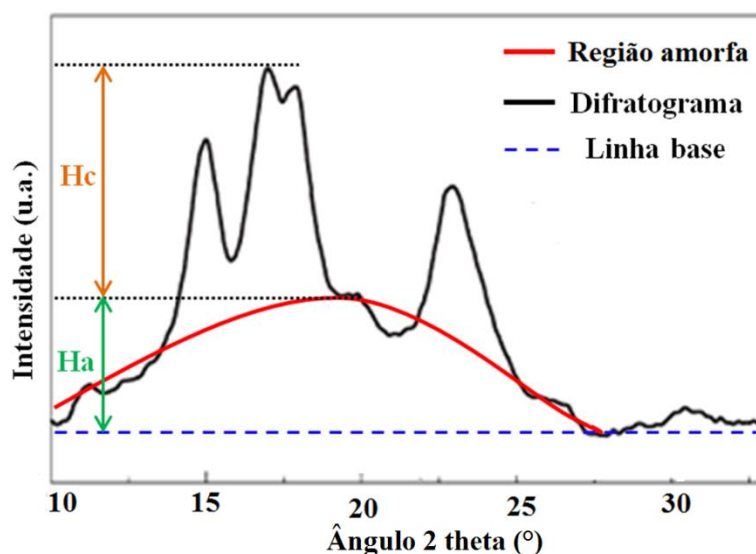
O IC para o AM, AB e para os TPS foi determinado pela metodologia proposta por HULLEMAN *et al.* (1999) no *software* Origin 8.0[®] usando o difratograma normalizado

e com a correção de linha base com 5 pontos de interpolação. O IC foi calculado por meio da Eq. (4), onde H_a é a medida da altura entre a região amorfa em relação à linha base e H_c é a distância entre o pico mais cristalino (2θ entre 17 e 20 °) em relação a região amorfa (HULLEMAN *et al.*, 1999).

$$IC (\%) = \left(\frac{H_c}{H_c + H_a} \right) \times 100 \quad (4)$$

A Figura 22, exemplifica a metodologia proposta por Hulleman *et al.* (1999). Inicialmente define-se a linha base do difratograma, a seguir, determinam-se os picos de difração (correspondentes ao TPS ou amido) e mede-se a altura da região amorfa em relação ao pico mais intenso (H_c) ($2\theta \sim 20^\circ$) e também se mede a altura da região amorfa em relação a linha base (H_a) ($2\theta \sim 18^\circ$) (HULLEMAN *et al.*, 1999).

Figura 22: Exemplo do cálculo do índice de cristalinidade utilizando a metodologia de Hulleman *et al.* (1999), para o difratograma do amido de milho (72% de amilopectina), indicando a região amorfa, linha base, halo cristalino (H_c) e halo amorfo (H_a).



Fonte: adaptado de CORRADINI *et al.*, 2005.

O cálculo do IC para a CB pode ser realizado usando diferentes metodologias como o método de Segal, desconvolução dos picos cristalinos ou subtração de fração amorfa por simulação (HAYAKAWA *et al.*, 2017; PRADO e SPINACÉ, 2016).

O IC da CB foi calculado por desconvolução dos picos usando o *software* Origin 8.0[®] utilizando a função Gauss para o ajuste dos picos e usando o difratograma

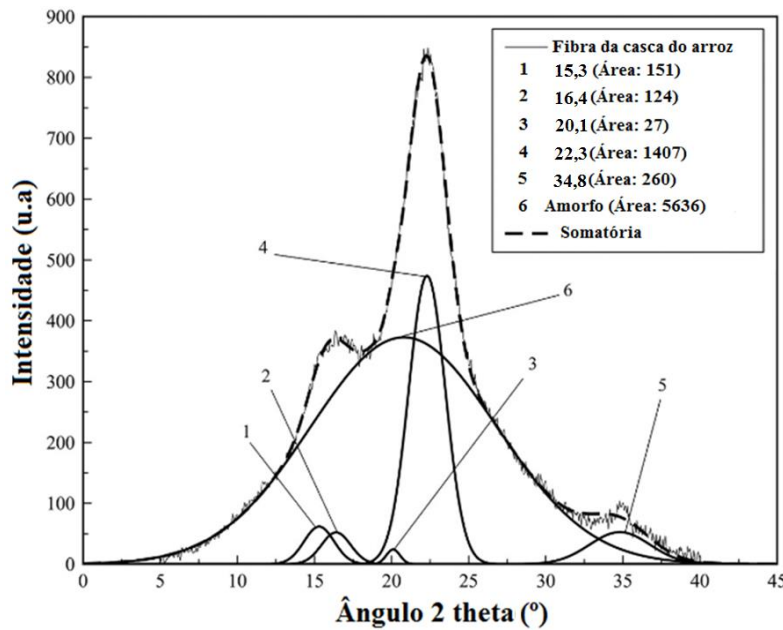
normalizado e com correção de linha base com 10 pontos de interpolação. (TEAAR, SERIMAA E PAAKKARL, 1987).

O valor de IC foi determinado de acordo com a Eq. (5), onde A_a é a área da região amorfa e A_c é a área que corresponde aos picos cristalinos.

$$IC (\%) = (1 - \frac{A_a}{A_c + A_a}) \times 100 \quad (5)$$

A Figura 23 mostra um difratograma da celulose da casca de arroz que exemplifica a desconvolução. O IC é calculado pela desconvolução dos picos característicos da celulose da casca de arroz (15,3, 16,4, 20,1, 22,3 e 34,8 °) e da soma da área dos picos cristalinos (A_c) e da região amorfa (A_a) (PRADO e SPINACÉ, 2015).

Figura 23: Exemplo de cálculo do IC para um difratograma de celulose da casca do arroz, mostrando a desconvolução dos picos e usando como ajuste a função Gaussiana.



Fonte: adaptado de PRADO e SPINACÉ, 2015.

À distância inter planar (d) da CB, TPS-M4 e CT4-A, para cada pico foi calculado de acordo com a lei de Bragg (Eq. 6), onde λ é o comprimento de onda ($\lambda = 0,1541$ nm) do feixe de raios X, n é a ordem de reflexão ($n=0,9$) e θ é o valor dos picos cristalinos.

$$n\lambda = 2d(\sin\theta) \quad (6)$$

4.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR-ATR foi realizado para as amostras CB, TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3, TPS-M4, CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G. A medida de FTIR no modo absorbância foi usada para o AC devido ao seu estado físico na forma de pó e seu caráter ácido (JIN, *et al.*, 2018).

Para o FTIR no modo absorbância, primeiramente o KBr foi seco por 24 h à 70 °C em estufa convencional (Med Clave - 5), após a secagem foram pesados 0,07 g de KBr e 0,01g de AC que foram misturados e macerados manualmente em um almofariz. Após a mistura e homogeneização foi adicionado ao pastilhador (Perkin Elmer) que em seguida foi prensado (Marconi, MA098/A) por 5 min a 75 t/m².

As medidas de FTIR (ATR e absorbância) foram realizadas em espectrofotômetro Perkin Elmer Frontier, (100 FT-IR), de 4000 a 650 cm⁻¹, com resolução 4 cm⁻¹ e 32 varreduras. A normalização e a linha base dos espectros foram obtidas usando o *software* Origin 8.0[®].

A análise foi realizada no Lab. de Espectroscopia, eletrônica e óptica da UFABC.

4.3.4 Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-vis).

A espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-vis) foi utilizada para a medida de transparência das amostras de CB, TPS-M4 e CT4-A.

As medidas de UV-vis foram realizadas de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D1746 – 15. As amostras com dimensões (2 x 2) cm foram inseridas em um espectrofotômetro fotodiodo ultravioleta-visível (VARIAN, Cary 50) com leitor de amostras sólidas, e analisadas na faixa de comprimento de onda entre 400 e 700 nm.

O índice de transparência (TI%) foi calculado por meio da Eq. (7). Onde Tr_{600} é a transmitância da amostra em 600 nm e "b" é a espessura do filme em mm (que foi medida com um micrometro digital - Mitutoyo).

$$TI\% = \left(\frac{\log Tr_{600}}{b} \right) \quad (7)$$

Os resultados de TI% foram comparados com fotografias dos filmes. As fotografias das amostras CB, TPS e CT4-A foram tiradas com as amostras em cima de um papel sulfite com escritas impressas em preto.

A análise foi realizada nos Lab. Didáticos Úmidos da UFABC - Santo André.

4.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica e os processos de perda de massa das amostras AM, AB, CB, TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4 e CT4-A.

O TGA foi realizado em um equipamento TA Analysis (Q500), em atmosfera de nitrogênio a 40 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 600 °C.

A temperatura de início de perda de massa (T_i) foi determinada graficamente pelo início da inflexão da curva de DTG. A perda de massa em cada um dos eventos térmicos (picos), a velocidade onde a perda de massa foi máxima ($T_{máx.}$) e os resíduos a 580 °C foram calculados por meio da análise das curvas de TGA e DTG e dos valores tabelados fornecidos pelo equipamento.

A análise foi realizada na CEM - UFABC com o auxílio de Asaph Jacinto.

4.3.6 Teor de Umidade

O teor de umidade para as amostras de AB, AM, CB, CBP, TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4 e CT4-A foi determinado em quintuplicata seguindo a metodologia AOAC (*Association of Official Analytical Chemists*, 1997).

Inicialmente, pesa filtros isentos de qualquer contaminação e impureza foram secos em estufa convencional (Med Clave - 5) a 110 (± 5) °C por 1 h. A seguir o pesa filtro foi resfriado em um dessecador por um período de 10 a 15 min sendo posteriormente pesado em balança analítica (Shimadzu, AUY 220).

Inseriu-se cerca de 1 g da amostra (m_i) em um pesa filtro seco. A temperatura da estufa foi mantida em 110 (± 5) °C para o TPS e 120 (± 5) °C para a CB. Após a inserção da amostra, o pesa filtro permaneceu aberto na estufa por 30 min, e em seguida foi resfriado por 15 min em dessecador e a pesado (m_f). O procedimento foi repetido até

a massa permanecer constante. O teor de umidade foi determinado de acordo com a Eq. (8).

$$\text{Teor de Umidade (\%)} = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (8)$$

A análise foi realizada no Lab. de Espectroscopia, eletrônica e óptica da UFABC.

4.3.7 Absorção de umidade

A absorção de umidade foi determinada para as amostras de CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A. Filmes com dimensões de (6 x 30) mm foram inicialmente secos em estufa convencional (Nova Instruments, NI 1512) a 100 (± 5) °C em pesa-filtros por 5 h, resfriados em dessecador por 15 min e pesados em balança analítica (Shimadzu, AUY 220).

Em seguida, os pesa-filtros com as amostras, foram inseridos em dessecador com atmosfera saturada com solução de carbonato de cálcio (CaCO_3), cuja umidade relativa foi mantida de 60 (± 3)% a 23 (± 2) °C. As amostras foram pesadas num intervalo de 10 min por 2 h, e posteriormente a cada 30 min até 58 h de análise, onde se obteve o estado de equilíbrio. Gráficos de absorção de umidade (%) em função do tempo (h) e em função do tempo^{1/2}(h) foram plotados.

O coeficiente de difusão (D) foi calculado por meio da segunda lei de Fick, mostrada na Eq. (8), onde M_∞ é a absorção de umidade no equilíbrio (após 58 h de análise) e M_t é a absorção de umidade em função do tempo (h).

Para a absorção inicial (usualmente $\frac{M_t}{M_\infty} \leq 0,50$), então, a Eq. (9) pode ser simplificada, na Eq. (10). A Eq. (10) pode ser escrita como mostrado na Eq. (11). Por fim, obtemos a Eq. (12) que foi usada para obtenção do valor de D, e onde k é a inclinação da curva de absorção de umidade *versus* tempo^{1/2}, h é a espessura (mm) das amostras.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left(\frac{-D (2n+1)^2 \pi^2 t}{h^2} \right) \quad (9)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{h^2} \right)^{1/2} \quad (10)$$

$$M_t = kt^{1/2} \quad (11)$$

$$k = \frac{4M_\infty}{h} \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \quad (12)$$

A análise foi realizada no Lab. de Espectroscopia, eletrônica e óptica da UFABC.

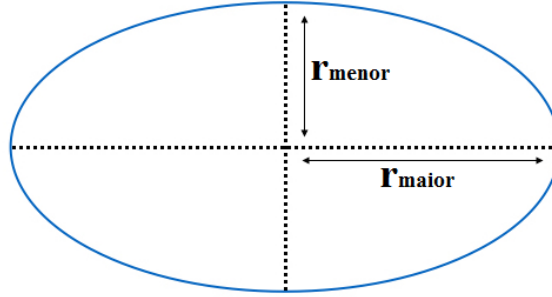
4.3.8 Microscopia óptica e distribuição da área das perfurações da CBP

A distribuição da área das perfurações da CBP foi determinada a partir de imagens obtidas no microscópio óptico (Zeiss AXIO, *Scoope A1*) no modo de luz transmitida.

Foram realizadas 120 capturas de imagem das perfurações em diferentes membranas e foram medidos o raio maior (r_{maior}) e o raio menor (r_{menor}) da elipse, conforme descrito na Figura 24. As medidas foram realizadas manualmente utilizando o software do microscópio (Zeiss AXIO).

A área das perfurações (mm^2) foi obtida utilizando a Eq. (13). Após o cálculo da área de todas as perfurações analisadas construiu-se um gráfico de distribuição de áreas usando o *software Origin 8.0*[®].

Figura 24: Exemplo da medição do r_{maior} e r_{menor} das perfurações elipsoidais da CBP.



Fonte: autoria própria.

$$\text{Área (mm}^2\text{)} = (\pi) \times (r_{\text{maior}}) \times (r_{\text{menor}}) \quad (13)$$

A quantidade média de perfurações por cm^2 foi determinada por meio da contagem manual do número de perfurações presentes em 10 membranas com (10 x 15) cm.

A análise foi realizada no Lab. de Materiais II na UFABC - Santo André.

4.3.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O MEV foi realizado para o AB, AM, TPS-M4, CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G.

O preparo do AB e AM para o MEV consistiu na adição de 1 g do amido e 50 mL de solução 1% água/acetona (v/v) em um erlenmeyer (125 mL). Em seguida, o erlenmeyer com a suspensão foi homogeneizado manualmente e inserido em um banho de ultrassom (Nova Instruments, NI 1202) por 15 min para a desagregação dos grânulos e adicionou-se uma gota sobre o porta amostra (*stub*) que em seguida foi seco estufa (Nova Instruments, NI 1512) a 32 °C por 1 h.

O MEV de superfície dos biocompósitos e dos TPS foi obtido com as amostras coladas com fita de carbono no *stub*. Para o MEV de fratura dos biocompósitos, primeiramente inseriu-se as amostras em nitrogênio líquido por 5 min e em seguida realizou-se a fratura manual. Após a fratura as amostras foram coladas no *stub* com fita de carbono.

Após a preparação, as amostras foram recobertas com 30 nm de ouro utilizando um Sputtering (Leica, EM ACE 200) operando com vaporização no modo direcional. O MEV foi realizado em um microscópio (FEI Quanta, 250), usando entre 10 e 15 kV no modo alto vácuo.

As imagens de MEV dos grânulos de AB e AM foram usadas para a determinação do diâmetro dos grânulos de amido. Foram usadas duas imagens de MEV para o AM e para o AB com aumento de 1000 vezes. Mediu-se o diâmetro de 100 grânulos com o auxílio do *software* ImageJ[®] e calculou-se a média e desvio padrão.

A análise foi realizada na CEM - UFABC (São Bernardo do Campo).

4.3.10 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM)

Realizou-se a microscopia eletrônica por emissão de campo (FESEM) para uma observação mais nítida da estrutura nanométrica da CB.

As imagens de FESEM foram obtidas em um equipamento (JEOL, JMS-6701F). A CB foi colada no porta amostras com fita de carbono e analisada a 1 kV com aumento de 30.000 vezes. Uma imagem de FESEM foi usada para medir o tamanho das nanofibrilas com o auxílio do *software* ImageJ[®].

A análise foi realizada na CEM – UFABC com o auxílio de Asaph Jacinto.

4.3.11 Microscopia de força atômica (AFM)

O AFM foi realizado para a CB por apresentar diversas vantagens em relação ao MEV. No AFM é possível a análise da amostra sem o recobrimento e também medidas diretas de altura e rugosidade da superfície (FILHO e MATTOSO, 2003).

Realizou-se a medida de AFM em um microscópio de força atômica AFM/SPM (Agilent, Series 5500) utilizando 1 KV. Foi usada a ponta em modo contato (ASPIRE, CCSR-10), com frequência de ressonância de 28 kHz e constante de força de 0,1 N/m.

A análise foi realizada na CEM - UFABC com o auxílio de Asaph Jacinto.

4.3.12 Ensaios de tração

Os ensaios de tração foram realizados para a CB, CBP, TPS-B1, TPS-B2, TPS-B3, TPS-B4, TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3, TPS-M4, CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G.

O ensaio de tração foi realizado em um equipamento Instron (3369) de acordo com a norma ASTM D882-12. Foram usados 5 corpos de prova retangulares com dimensões de (15 x 60) mm, utilizando-se 40 mm de separação entre as garras, velocidade de 4 mm/min e uma célula de carga de 50 kN. O extensômetro óptico foi usado durante o ensaio e os parâmetros analisados foram à tensão máxima ($\sigma_{\text{máx.}}$), alongamento na ruptura (ϵ) e o módulo de Young (E).

Os valores de tensão máxima e o alongamento na ruptura foram obtidos por meio dos dados fornecidos pelo equipamento. Já o módulo Young foi calculado por meio da curva de tensão *versus* deformação como descrito na norma ASTM D882-12. A curva de tensão *versus* deformação de cada uma das amostras foi plotada e obteve-se o módulo, usando a região linear da curva, por meio da divisão do valor da tensão pelo alongamento.

A análise foi realizada no Lab. de Materiais II na UFABC - Santo André.

4.3.13 Espessura

A espessura das amostras CB, CBP, TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3, TPS-M4, CT4-A, CT4-G, CT3-A e CT3-G, foi determinada para a utilização dos valores nos ensaios de tração e de UV-vis.

A espessura foi determinada utilizando-se um micrômetro digital (*Mitutoyo*, 0 - 25 mm), com precisão de 0,001 mm, medindo cinco pontos diferentes em cada corpo de prova para determinar a espessura média.

4.3.14 Densidade

A medida da densidade foi realizada em duplicata para as amostras de CB, TPS-M4 e CT4-A, seguindo os procedimentos descritos na norma ASTM D792 -15.

Primeiramente um picnômetro (50 mL) foi lavado, seco em estufa (Med Clave - 5) por 1 h a 110 °C, resfriado em dessecador por 15 min e pesado. Em seguida o picnômetro foi preenchido com água destilada (23 °C) e pesado (m_1) em balança analítica (*Shimadzu*, AUY 220). Após a obtenção do valor de m_1 , o picnômetro foi esvaziado.

Pesou-se cerca de 0,9 g de cada amostra (m_2) em balança analítica e adicionou-se ao picnômetro vazio. Em seguida, o picnômetro com a amostra foi preenchido com água destilada a 23,0 ($\pm 0,5$) °C e as bolhas foram removidas. O picnômetro com a água e a amostra foram mantidos em banho maria (*Quimis*) a 23 °C por 30 min e em seguida foram pesados em balança analítica (m_3).

A densidade foi calculada usando as Eq. (14) e (15). A densidade da água (ρ_{H_2O}) a 23 °C foi considerada como 0,9975412 g/cm³ segundo a ASTM D792 -15.

$$v = \frac{(m_1 + m_2) - m_3(g)}{\rho_{H_2O}(\frac{g}{cm^3})} \quad (14)$$

$$\rho = \frac{m_2(g)}{v(mL)} \quad (15)$$

A análise foi realizada no Lab. Didático Úmido na UFABC - São Bernardo.

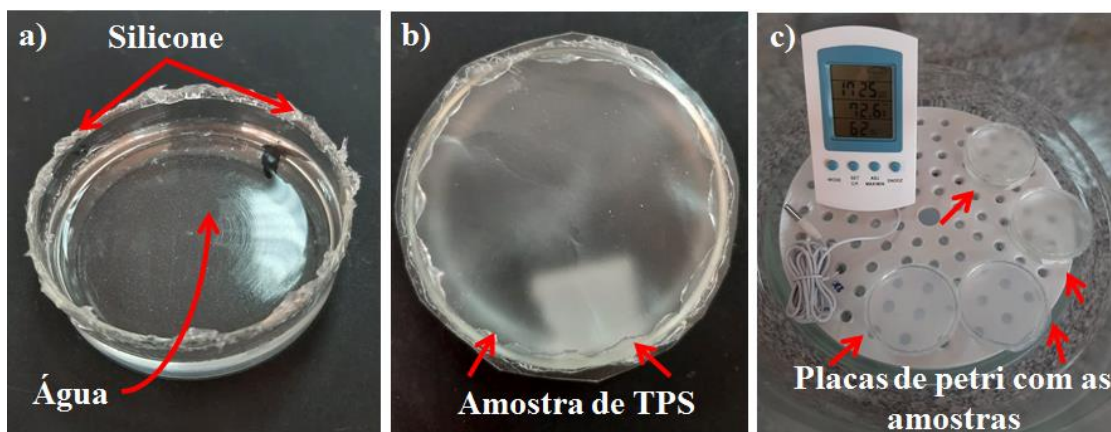
4.3.15 Taxa de permeação ao vapor de água (TPVA)

A taxa de permeação ao vapor de água (TPVA) foi determinada em triplicata para a CB, TPS-M4 e CT4-A usando a metodologia proposta por Alves, Costa e Coelho (2010).

Inicialmente adicionou-se (15 mL) de água destilada em uma placa de Petri de vidro (5,5 cm de diâmetro) com silicone acético transparente (Tek Bond) nas bordas (Fig. 25 a). Em seguida, as amostras de CB, TPS e CT4-A, que permaneceram previamente em umidade de 75% por 5 h, foram cortadas em formato circular e coladas sobre a placa de Petri com o silicone (Fig. 25 b) e o sistema foi pesado (m_i).

Inseriram-se as placas de Petri com as amostras em um dessecador com sílica (Fig. 25 c) e o dessecador foi mantido em estufa a $25 (\pm 1) ^\circ\text{C}$ por 72 h. Após 72 h pesou-se (m_f) novamente as placas de Petri com amostras.

Figura 25: Fotografias da placa de Petri **a)** com água e silicone nas bordas; **b)** com a amostra de TPS colada com o silicone e **c)** Placas de Petri dentro do dessecador que contém sílica.



Fonte: fotografias de autoria própria.

Utilizou-se gradiente de umidade de 75%, no qual as placas de Petri com a água e amostras (Fig. 25 b) apresentam umidade relativa = 100%, e o dessecador contendo sílica (previamente seca por 2 h a $150 ^\circ\text{C}$) apresentou umidade relativa = 25% (Fig. 25 c).

A TPVA (g/m s Pa) foi calculada por meio da Eq. (16) fornecida pela norma ASTM E96-16. Onde m_i é a massa inicial do sistema placa, solução e amostra (Fig. 28 b) e m_f é a massa após 72 h de ensaio, t (s) é o tempo da análise ($259,2 \times 10^3$ s). A área de permeação das amostras ($A = 2,38 \times 10^{-3} \text{ m}^2$), que foi obtida por meio da área do círculo ($\pi \times r^2$), onde o valor do raio foi de 0,0275 m (raio da placa de petri). A saturação de pressão de vapor (S) a $25 ^\circ\text{C}$ foi 133,3 Pa, R_1 e R_2 são respectivamente as umidades dentro (100%) e fora (25%) das cápsulas e d (mm) é a espessura das amostras.

$$TPVA = \left(\frac{\frac{(m_i - m_f)(g)}{t(s) \times A(m^2)}}{S(Pa) \times (R_1 - R_2)} \right) \times d(mm) \quad (16)$$

4.3.16 Determinação do teor aparente de amilose e amilopectina do AB e AM

A determinação do teor de amilose e amilopectina foi realizada em quintuplicata seguindo a metodologia proposta por Kaufman et al (2015). Inicialmente foram pesados 5 mg do AB e ou do AM em balança analítica (Marte, AY220). Em seguida o AB ou AM foram transferidos para um tubo de ensaio com tampa e adicionou-se 1 mL de solução aquosa de DMSO (90 v/v %). O tubo com a solução foi aquecido por 1 h a 95 °C em um banho-maria (Quimis, 0334M) e foi agitado em vórtex (Marconi, MA162) em 0, 5, 15, 30, 45 e 60 min.

As amostras foram resfriadas a temperatura ambiente e em seguida foram adicionados, com uma pipeta automática (*Lasany*), 0,3 mL de solução aquosa de DMSO (Bianquímica) (90% v/v) com 3,04 g L⁻¹ de iodeto de potássio e agitou-se em vórtex por 1 min. Em seguida, retirou-se uma alíquota de 0,3 mL da solução anterior com uma pipeta automática, adicionou-se 3 mL de água e agitou-se por 1 min em vórtex. Por fim, a amostra foi analisada em espectrofotômetro de UV-vis (Biospectro, SP22) em 510 e 620 nm em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 0,1 cm (KAUFMAN *et al.*, 2015).

O branco foi composto por 0,3 mL de solução aquosa de DMSO (90 v/v %) com 3,04 g L⁻¹ iodeto e 3 mL de água destilada.

A curva padrão usada neste trabalho, foi obtida por Kaufman *et al.* (2015) usando a mesma metodologia descrita para determinação do teor de amilopectina das amostras de AB e AM. Kaufman *et al.* (2015) usaram amilose da batata P.A. (Fluka, *SigmaAldrich*) e amilopectina do milho P.A. (Fluka, *Sigma-Aldrich*) para a obtenção da curva padrão. As razões de amilose:amilopectina (v/v) usadas na curva padrão foram de 0:100, 5:95, 10:90, 15:85, 20:80, 25:75, 30:70, 50:50, 75:25 e 100:0, obtidas por meio de soluções de amilose e amilopectina com concentração de 5 mg L⁻¹ (KAUFMAN *et al.*, 2015).

O teor de amilose (T_{amilose}) foi determinado a partir da equação da reta da curva padrão. O valor de Y na Eq. da reta (Y = 0,006x + 0,011) foi dado por ABS_{Diff}, (Eq. 17), onde ABS₅₁₀ e ABS₆₂₀ é absorbância em 510 e 620 nm respectivamente.

$$ABS_{Diff} = ABS_{620} - ABS_{510} \quad (17)$$

O teor de amilopectina (%) ($T_{amilopectina}$) foi determinado por meio da Eq. (18), onde foi considerado que os grânulos são compostos apenas por amilose e amilopectina.

$$T_{amilopectina} (\%) = 100 - T_{amilose} \quad (18)$$

A fim de verificar se a diferença entre os teores de amilopectina do AB e AM são significativas, realizou-se análise estatística ANOVA e o teste de Tukey (ABDI, e Newman-Keuls, 2010). A análise ANOVA (com 5% de significância) foi realizada com o auxílio do *software Excel*[®] usando os valores das quintuplicatas do teor de amilopectina (Eq. 18) para o AM e para o AB.

Em seguida realizou-se o teste de Tukey onde, calculou-se a diferença média significativa (DMS) por meio da Eq. (19), onde QMR foi obtido da ANOVA, n é número de repetições usados (5) e q é o valor da amplitude total, que foi obtido por tabelas padrão. Para encontrar o valor de q nas tabelas, utilizou-se o número de médias (2) e o número de graus de liberdade (4).

$$DMS = q \times \sqrt{\frac{QMR}{n}} \quad (19)$$

4.4 Preparo e caracterização do solo para os ensaios de biodegradação em solo compostado e biodegradação por liberação de CO₂

4.4.1 Preparo do solo

O preparo do solo foi realizado seguindo os procedimentos descritos na norma ASTM D5988 - 12. Foram coletadas amostras de solo com massa de aproximadamente 2 kg, com as seguintes coordenadas:

- 1) 23°64'41.91.5"N 46°53'06.026"L, profundidade de coleta de ~ 20 cm.
- 2) 23°67'74.69.8"N 46°56'66.188"L, profundidade de coleta de ~ 20 cm.
- 3) 23°46'47.45.4"N 46°36'12.163"L, profundidade de coleta de ~ 20 cm.
- 4) Solo adubado (West Garden).

Realizou-se a mistura manual dos solos coletados e peneiramento em peneira com espaçamento de 2,1 (\pm 0,2) mm. Após esse procedimento o solo permaneceu armazenado em temperatura ambiente por cerca de 30 dias em recipiente ventilado.

4.4.2 Determinação do pH do solo

O pH foi medido em um equipamento Del Lab. (DLA-pH) em triplicata, usando uma emulsão solo:água (1:5) (m/m). Foram utilizados 8 g de solo e 40 g de água, que foram homogeneizadas por 5 min com o auxílio de um agitador magnético (LOGEN - LS59D) e após a aferição da temperatura (25 °C) realizou-se a leitura do valor de pH.

4.4.3 Determinação da razão carbono: nitrogênio (C:N) do solo

Para a determinação da razão C:N do solo por análise elementar, o solo foi previamente seco em estufa convencional (Nova Instruments, NI 1512) a 70 (\pm 5) °C por 5 h e foi macerado manualmente em um almofariz de porcelana. Em seguida realizou-se a análise elementar usando as mesmas condições descritas no item 4.3.1 deste trabalho.

4.4.4 Ensaio microbiológico: unidades formadoras de colônias (UFC)

Para o ensaio de UFC inicialmente foram auto clavados em autoclave (Primatec, CS), por 20 min a 120 °C e 1 kgf/cm² todos os materiais e reagentes utilizados durante o ensaio: béqueres, erlenmeyer, placas de petri, ponteiras de pipeta automática, espátula, barra magnética, água destilada, solução salina (NaCl 0,85% m/v) e o meio de cultura em solução composto por (m/v): 0,15% glicose, 0,5% triptona, 0,25% extrato de levedura e 1,5%.

O agitador magnético e a pipeta automática utilizados durante o ensaio foram esterilizados em capela de fluxo laminar (Filterflux, classe II A1) com álcool etílico 92% (v/v), seguido de álcool etílico 70% (v/v) e luz ultravioleta durante 30 min.

No fluxo laminar (Filterflux, classe II A1), cerca de 5 g do solo (de antes e de após o ensaio de biodegradação em solo compostado) foram colocadas em um erlenmeyer estéril com solução salina (NaCl 0,85% m/v) e agitou-se à 300 rpm por 30 min em agitador magnético (Logen, L5592222). Após a agitação, retirou-se dessa emulsão de

solo, uma alíquota de 10 mL das soluções e foram realizadas diluições sucessivas de 10^{-1} a 10^{-5} .

Foram inoculadas, e espalhado com alça de *Drigalsky*, 100 μ L da emulsão diluída do solo em placas de Petri contendo o meio de cultura auto clavado. Após a inoculação, as placas permaneceram em estufa bacteriológica (Quimis, 316M2) a 25 °C por 72 h e após esse período realizou-se a contagem manual das colônias formadas.

As unidades formadoras de colônias (UFC) foram determinadas em duplicata conforme descrito na resolução 56 (2010) da ANVISA. Utilizaram-se placas que apresentaram entre 30 e 300 colônias, que são os limites inferior e superior estabelecidos pela norma.

A UFC foi calculada pela Eq. (20). Onde N_c é o número de colônias contadas na placa e V_a é o volume da amostra. O V_a é dado pela multiplicação do volume de amostra inoculado na placa pela diluição da emulsão do solo. Por exemplo, inoculou-se 100 μ L de emulsão de diluição 10^{-3} , portanto: $V_a = (100 \cdot 10^{-6}) \times (10^{-3}) = 10^{-7}$ (mL).

$$\text{UFC (colônias/mL)} = \frac{N_c}{V_a} \quad (20)$$

A análise foi realizada nos Lab. didáticos Úmidos na UFABC - São Bernardo.

4.5 Ensaio de biodegradação em solo compostado

O ensaio de biodegradação em solo compostado foi realizado seguindo os procedimentos descritos pela norma ASTM G160 - 12. O ensaio foi realizado em quadruplicata para as amostras de CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A e PP usando corpos de prova com dimensões de (4 x 4) cm.

Os filmes de PP foram usados como branco da análise, pois o PP não é susceptível a biodegradação. Desta forma, consegue-se avaliar e comparar com o PP o período de biodegradação das amostras CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A.

Os corpos de prova foram inseridos no solo contido em um recipiente de vidro com dimensões de (30 x 20 x 10) cm a 30 (\pm 2) °C em estufa (Quimis, 316M2) (Fig. 26).

O solo foi mantido com umidade de 40 (\pm 5)% com reposição de água destilada semanal por meio de pesagem. A umidade dentro da estufa bacteriológica foi mantida

entre 80 - 90% com o auxílio de béqueres contendo água destilada e monitorada por um termo higrômetro (PROLAB, 1566).

Figura 26: Fotografia do ensaio de biodegradação em solo compostado, mostrando o recipiente de vidro com o solo e com as amostras dentro da estufa.



A biodegradação das amostras foi observada por fotografias e por MEV durante 70 dias. As fotografias e o MEV (descrito no item 4.3.9) foram realizados após a limpeza das amostras com pincel de cerdas macias e secagem com papel absorvente.

A análise foi realizada nos Lab. didáticos Úmidos na UFABC - São Bernardo.

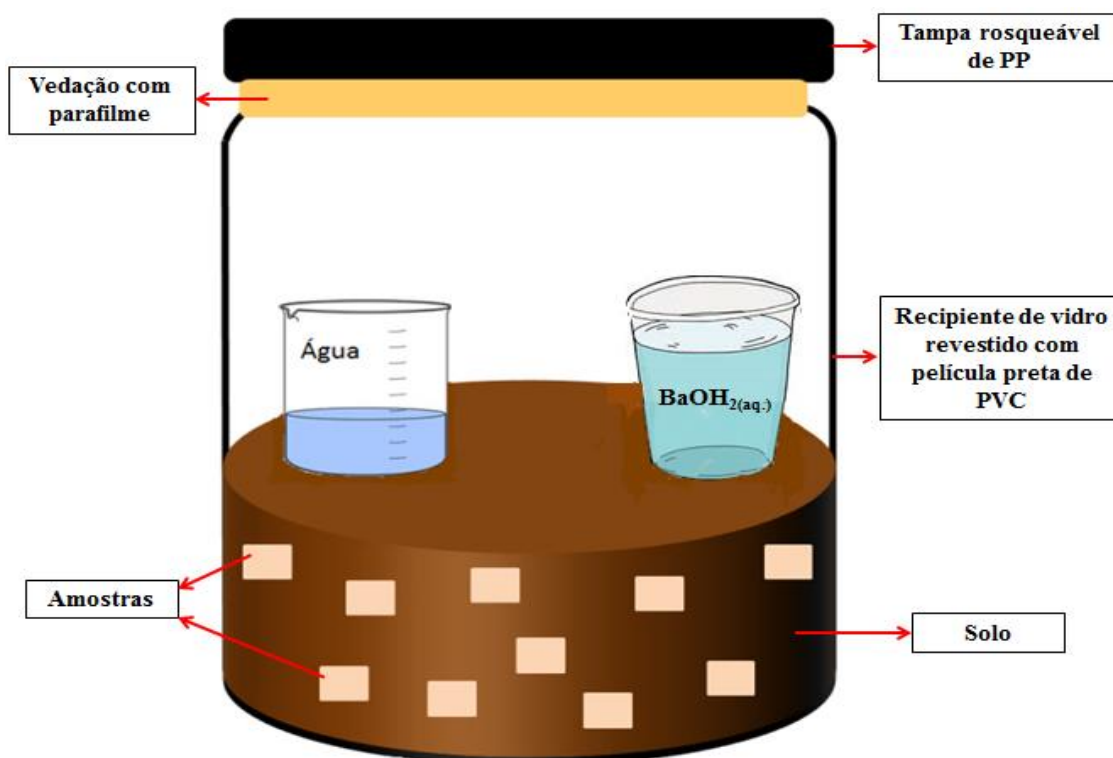
4.6 Ensaio de biodegradação por liberação de dióxido de carbono (CO₂)

O ensaio de biodegradação por liberação de CO₂ foi realizado usando a norma ASTM D5988 - 12 para as amostras de CB, CBP, TPS-M4, CT4-A, PP e o controle (apenas o solo) em triplicata.

O controle (apenas o solo) foi utilizado para a quantificação de CO₂ presente no ar e no solo. O solo contém matéria orgânica que libera CO₂ e a entrada de ar no frasco de biodegradação (durante a troca das soluções) também pode conter CO₂. Portanto, o controle minimiza as interferências de CO₂ na análise.

O esquema do sistema usado para a biodegradação por liberação de CO₂ está mostrado na Figura 27.

Figura 27: Esquema do sistema usado na biodegradação por liberação de CO₂.



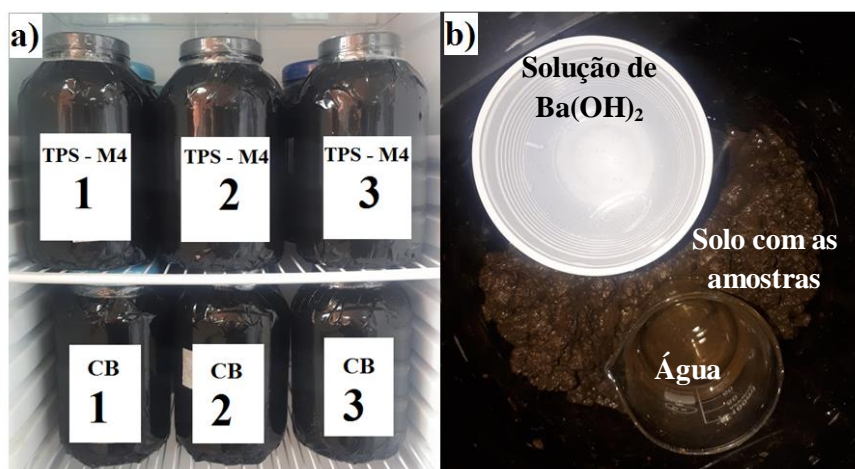
Fonte: autoria própria.

Utilizaram-se frascos de vidro de 4 L e dentro de cada um dos frascos adicionou-se 350 (\pm 5) g de solo, um béquer de vidro de 100 mL contendo 50 mL de água destilada, e um recipiente de PP (de 125 mL) contendo 100 mL de solução aquosa padronizada de Ba(OH)₂ (\sim 0,025 N) (Fig. 30). Os frascos foram recobertos com película autoadesiva preta de PVC, fechados com tampa rosqueável de PP e vedados com parafilme.

As amostras com dimensões de 0,5 (\pm 0,1) x 0,5 (\pm 0,1) cm foram pesadas em balança analítica e distribuídas uniformemente no solo. Os frascos com o solo e as amostras foram mantidos em estufa (SOLAB, 200/334) com temperatura de 28 (\pm 1) °C.

A Figura 28 a mostra a fotografia dos frascos de biodegradação dentro da estufa, e a Figura 28 b a fotografia da parte interna (vista superior) do frasco de biodegradação, mostrando o béquer com água, o recipiente de PP com a solução aquosa de Ba(OH)₂ e o solo com as amostras.

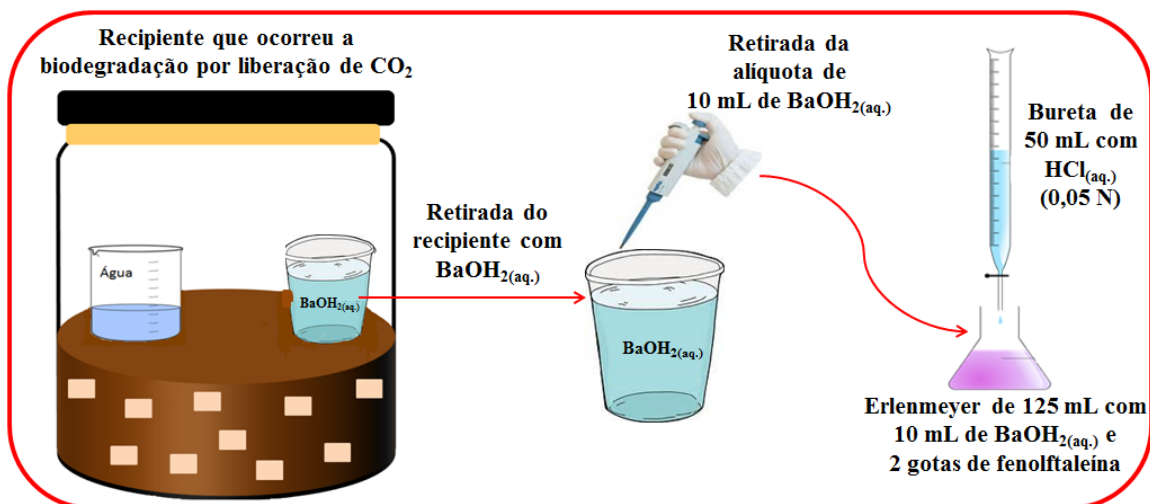
Figura 28: Fotografias **a)** da parte externa dos frascos de biodegradação dentro da estufa e **b)** da parte interna (vista superior) dos frascos usados para a biodegradação por liberação de CO_2 .



Fonte: fotografias de autoria própria.

A Figura 29 mostra o esquema do processo de titulação da solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Primeiramente foram coletadas alíquotas homogêneas de 10 mL da solução aquosa de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ usada na biodegradação com uma pipeta automática (SARTORIUS). As alíquotas de $\text{Ba}(\text{OH})_{2(\text{aq.})}$ foram tituladas em bureta calibrada (50 mL) com HCl (0,05 N) padronizado e usando como indicador uma gota de solução etanólica 1% (m/v) de fenolftaleína.

Figura 29: Esquema mostrando a retirada da alíquota de 10 mL de $\text{Ba}(\text{OH})_{2(\text{aq.})}$ do recipiente de biodegradação seguido da titulação com HCl .



Fonte: autoria própria.

As titulações ocorreram em períodos variáveis de tempo, de acordo com a necessidade da análise. Após cada titulação, a solução aquosa de Ba(OH)_2 foi reposta por uma nova solução padronizada usando uma proveta padronizada de 100 mL, e o volume de água no béquer foi verificado e mantido constante (50 mL).

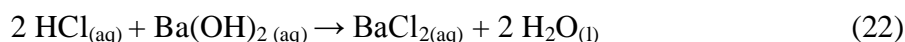
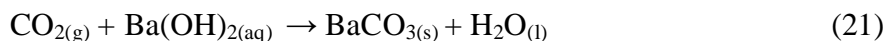
O HCl utilizado no ensaio foi padronizado em quintuplicata usando 5 mL uma solução NaOH ($0,122 \text{ mol L}^{-1}$) como padrão secundário e uma gota de solução etanólica de fenolftaleína 1% (m/v) como indicador. As soluções aquosas de Ba(OH)_2 utilizadas foram preparadas com água destilada fervida (para eliminar o CO_2 dissolvido na água) e foram padronizadas em quintuplicata utilizando 10 mL do HCl padronizado como titulante e uma gota de solução etanólica de fenolftaleína 1% (m/v) como indicador.

A proveta (100 mL) e a bureta (50 mL) utilizadas durante o ensaio foram lavadas e calibradas manualmente a 22°C com água destilada em uma balança analítica (Shimadzu, AUY 220). A calibração da bureta ocorreu em intervalos de 10 mL.

Calculou-se à quantidade de CO_2 (g) e a% de CO_2 liberada na biodegradação utilizando os parâmetros descritos na norma ASTM D5988 – 12 e estequiometria das reações. Para os cálculos foram considerados o volume real das vidrarias calibradas e as concentrações das soluções padronizadas (disponíveis nos Apêndices I e II).

O consumo do CO_2 liberado na biodegradação e a titulação das amostras baseia-se nas Eq. (21) e (22). A Eq. (21) mostra que o $\text{CO}_{2(\text{g})}$ liberado na biodegradação das amostras reage com a solução de $\text{Ba(OH)}_{2(\text{aq})}$ presente no recipiente e ocorre a formação do $\text{BaCO}_{3(\text{s})}$ e $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$.

A Eq. (22) mostra que o $\text{Ba(OH)}_{2(\text{aq})}$ que não reagiu com o CO_2 liberado pela biodegradação das amostras é titulado com HCl. Portanto, por meio do volume de $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ consumido na titulação é possível quantificar o volume de $\text{Ba(OH)}_{2(\text{aq})}$ que reagiu com o CO_2 .



Visando quantificar o CO_2 liberado na biodegradação, inicialmente calculou-se a quantidade de carbono teórico (C_t) nas amostras por meio da Eq. (23), onde m é a massa em gramas da amostra e % C é o percentual de carbono de cada amostra.

$$C_t = \frac{m(g)x\%C}{100} \quad (23)$$

A massa de cada uma das amostras usadas está disponível no Apêndice II. As amostras possuem % C diferentes devido às suas composições distintas. Para a CB e CBP foi considerado que sua composição é de meros de glicose ($C_6H_{10}O_5$), portanto, o valor de % C usado foi de 44%, considerando que os meros de glicose apresentam 44% de carbono em sua composição.

Para o TPS-M4, a sua composição foi de 20% (m/m) de água, 20% (m/m) de glicerol e 60% (m/m) de amido. O cálculo do % C do TPS-M4, foi realizado por meio de uma média ponderada usando a composição percentual e a % C em cada um dos componentes: água (H_2O ; % C = 0), glicerol ($C_3H_8O_3$; % C = 39) e amido de milho ($C_6H_{10}O_5$; % C = 44). Portanto, para o TPS-M4 utilizou-se % C = 34,2.

Para o CT4-A, considerou-se sua composição (calculada por meio das Eq. 1 e 2), com 10,5% de CB ($C_6H_{10}O_5$; % C = 44) e 89,5% de TPS-M4 (% C = 34,2%). Por meio de uma média ponderada obteve-se que o % C para o CT4-A é de 35,23. Para o PP, considerou-se a composição de seus meros (C_3H_6) e utilizou-se % C = 85,71.

Em seguida, usando o C_t calculou-se o % de CO_2 teórico (CO_{2t}) usando a Eq. (24).

$$CO_{2t}(g) = \frac{C_t \times 44}{12} \quad (24)$$

Para o cálculo do volume de $Ba(OH)_2$ consumido pela biodegradação utilizou-se o volume de HCl consumido na titulação. O volume de $Ba(OH)_2$ que reagiu com o HCl foi dado pelo volume usado na titulação dividido por 2, porque na reação química (Eq. 22) a proporção de HCl: $Ba(OH)_2$ é de 2:1. O volume de $Ba(OH)_2$ que foi consumido ($V_{BaOH_2consumido}$) pelo CO_2 foi calculado por meio da Eq. (25), onde 100,2 mL é o volume real da proveta de 100 mL calibrada.

$$V_{BaOH_2consumido}(mL) = 100,2(mL) - V_{BaOH_2reagiu}(mL) \quad (25)$$

Em seguida, calculou-se a massa de $Ba(OH)_2$ ($m_{BaOH_2}(g)$) por meio da Eq. (26), onde C_{BaOH_2} é a concentração de $Ba(OH)_2$ padronizado em cada etapa da titulação (concentrações disponíveis no Apêndice III) e o $171,34 \text{ g Mol}^{-1}$ é referente a Massa Molar do $Ba(OH)_2$.

$$m_{BaOH_2}(g) = \frac{c_{BaOH_2}(mol\ L^{-1}) \times V_{BaOH_2\ consumido}(L)}{171,34\ g\ Mol^{-1}} \quad (26)$$

A massa de CO₂ liberada ($m_{CO_{2exp}}(g)$) foi calculada por meio da Eq. (27).

$$m_{CO_{2exp}}(g) = \frac{m_{BaOH_2}(g) \times 44\ g.mol^{-1}}{171,34\ g\ Mol^{-1}} \quad (27)$$

Para o cálculo da% CO₂ utilizou-se a Eq. (28), onde $m_{CO_{2controle}}$ é a massa de CO₂ liberada pelo controle (apenas o solo) e CO_{2t} é a massa de CO₂ obtida na Eq. (24).

$$\% CO_2 = \left(\frac{m_{CO_{2exp}}(g) - m_{CO_{2controle}}(g)}{CO_{2t}(g)} \right) * 100 \quad (28)$$

A análise foi realizada nos Lab. Didáticos Úmidos da UFABC - São Bernardo.

4.7 Envelhecimento higrotérmico

O ensaio de envelhecimento higrotérmico (Fig. 30), foi realizado em triplicata a 40 (± 2) °C em estufa (Quimis, 316M2), por 176 dias, para as amostras de TPS-M4, CB, CBP e CT4-A, segundo os parâmetros descritos na norma ASTM D570-10.

Os corpos de prova com dimensões de (2 x 2) cm foram secos por 6 horas a 110 (± 10) °C em estufa convencional (Med Clave, 5). Após a secagem foram resfriados em dessecador por 15 min, pesados e imersos em béqueres de vidro (100 mL) contendo 80 mL de água destilada.

Figura 30: Fotografia do ensaio de envelhecimento higrotérmico onde se observa, dentro da estufa, os béqueres contendo água destilada e as amostras.



As amostras foram retiradas da água, em intervalos de tempo determinados (t), secas rapidamente com papel absorvente, pesadas em balança analítica (Marte, AW 220) e, em seguida, novamente imersas na água.

A massa de água absorvida em função do tempo M_t (%) (absorção de água), foi determinada por meio da Eq. (29), onde W_o e W_t são o peso seco e o peso no tempo (t) de imersão respectivamente.

$$M_t(\%) = \frac{W_t - W_o}{W_o} \times 100 \quad (29)$$

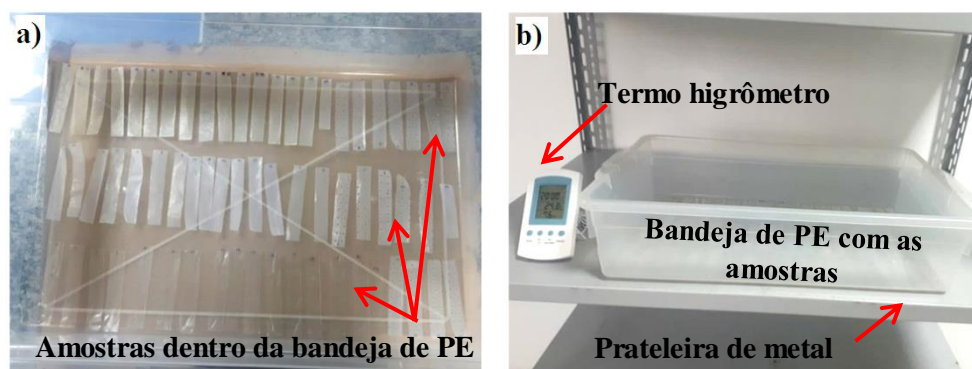
A análise foi realizada nos Lab. Didáticos Úmidos da UFABC - São Bernardo.

4.8 Análise de estabilidade ao ambiente – tempo de prateleira

A análise de estabilidade ao ambiente foi realizada para as amostras CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A. A Figura 31 mostra as amostras expostas ao ambiente. Os corpos de provas retangulares de CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A com dimensões de (15 x 60) mm foram inseridos em uma bandeja de polietileno (Fig. 31 a) e expostos à temperatura, luminosidade e umidade ambiente em uma prateleira de metal a uma altura de 1,20 m (Fig. 31 b).

O ensaio foi realizado no laboratório L302 (terceiro andar) da Universidade Federal do ABC - Campus de São Bernardo, bloco Alfa I com as coordenadas 23°67'74.69.8"N 46°56'66.188"L. Considerou-se a exposição indireta a luz solar. O período de exposição à luz ambiente foi de 16 h por dia e de ausência de luz por 8 h por dia.

Figura 31: Fotografias **a)** amostras expostas ao ambiente (vista superior); **b)** prateleira e bandeja onde foi realizado o ensaio de degradação ao ambiente.



Fonte: autoria própria.

A temperatura e umidade do local foram monitoradas por um termo higrômetro (PROLAB, 1566) e corpos de prova foram retirados nos períodos de 60 (T1), 188 (T2) e 326 (T3) dias para a realização de ensaios de tração seguindo os mesmos parâmetros descritos no item 4.3.12. Avaliou-se também a superfície de degradação por MEV como descrito no item 4.3.9.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do amido de batata e do amido de milho

5.1.1 Determinação do teor de amilose e amilopectina do AB e AM por UV-vis

Foram escolhidos o AB e o AM por serem as duas fontes mais usadas para a extração do amido no Brasil (GIANINI, 2011). Porém, as propriedades do AB e AM são diferentes, devido aos teores de amilose e amilopectina e a morfologia distinta dos grânulos (SADEGHI *et al.*, 2017).

O método para a obtenção do teor aparente de amilose e amilopectina usado neste trabalho foi proposto por Kaufman *et al.* (2015). Quando comparado aos métodos tradicionais (MORRISON e LAIGNET, 1983), a metodologia proposta por Kaufman *et al.* (2015) é simplificada e pode ser realizada em um menor período (~ 1:30 h) utilizando quantidades pequenas de reagentes (< 5 mL) e com a mesma precisão dos métodos tradicionais.

A quantificação do teor de amilose e amilopectina baseia-se na complexação do iodeto com a estrutura helicoidal da amilose formando complexos amilose-iodeto (KAUFMAN *et al.*, 2015). O complexo amilose-iodeto apresenta absorção em 620 nm, o que permite a sua quantificação por UV-vis (MORRISON e LAIGNELET, 1983).

A amilopectina também pode formar complexos com o iodeto (amilopectina-iodeto) devido à interação do iodeto nas cadeias laterais da amilopectina. O complexo amilopectina-iodeto apresenta absorções em 510 e em 620 nm e pode ser um interferente na determinação do teor de amilose (KAUFMAN *et al.*, 2015).

A determinação do teor de amilose em função da absorbância em 620 nm é o mais utilizado na literatura. Porém, usando o comprimento de onda duplo ($ABS_{Diff} = ABS_{620} - ABS_{510}$) elimina-se a interferência do complexo amilopectina-iodeto e obtém-se uma maior precisão e exatidão na análise (KAUFMAN *et al.*, 2015).

A curva padrão de calibração usada apresentou o teor de amilose (%) em função da ABS_{Diff} ($ABS_{620} - ABS_{510}$) e a equação da reta foi $Y = 0,006x + 0,01$, onde $Y = ABS_{Diff}$ obtido da leitura das amostras. O valor do coeficiente de regressão da curva (R^2) foi de 0,993 que é satisfatório e permite um bom nível de precisão e repetibilidade para a quantificação de amilose (KAUFMAN *et al.*, 2015).

O teor de amilose e amilopectina obtidos para o AB e AM estão mostrados na Tabela 8. O teste de Tukey para o teor de amilopectina do AB e do AM, mostrou que $DMS = 0,90$ e a subtração entre o valor médio do teor de amilopectina do AB e do AM (Tabela 8) foi de 1,2 que é menor que o DMS. Portanto, o teste de Tukey indicou que há uma diferença significativa entre os teores de amilopectina do AB e AM. Embora haja diferença na composição, os teores de amilose e amilopectina entre AB e AM são próximos.

Verifica-se que o teor de amilose do AB é ligeiramente maior que o do AM. Esse resultado está em desacordo com a literatura, que descreve que o AM teria maior teor de amilose (26 e 28%) que o AB (20 e 25%) (AVÉROUS e HALLEY, 2009). Os diferentes teores de amilose e amilopectina observados podem ser referentes ao uso do AB e AM comercial ou a presença de outros elementos interferentes, como o nitrogênio, que foi observado na análise elementar do AB e do AM (item 5.1.5).

Tabela 8: Teores de amilose e amilopectina para o AB e AM, obtidos por meio da análise de UV-vis.

Amostra	Teor de amilose (%)	Teor de amilopectina (%)
AB	26,47 ($\pm 0,31$)	73,53 ($\pm 0,31$)
AM	25,27 ($\pm 0,19$)	74,73 ($\pm 0,19$)

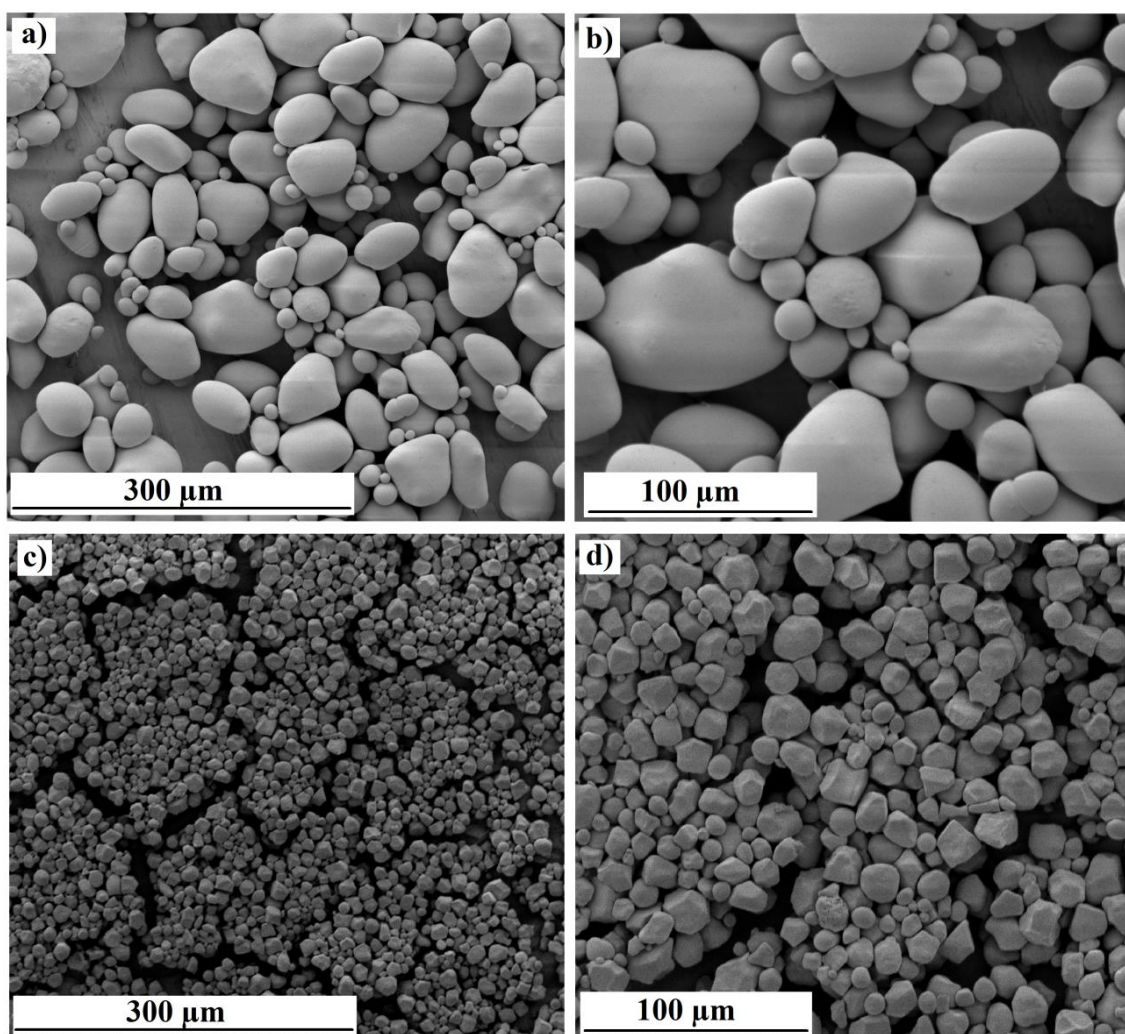
Fonte: autoria própria.

O teor de amilose e amilopectina influencia em diversas propriedades como a cristalinidade, temperatura de gelatinização, absorção de água e também na retrogradação (KAUFMAN *et al.*, 2015). Portanto, a determinação do teor de amilose e amilopectina permite uma melhor compreensão das propriedades dos TPS processados a partir do AB e AM.

5.1.2 MEV do AB e AM

A Figura 32 mostra as imagens de MEV dos grânulos de AB e AM. O AB (Fig. 32 a e b) possui grânulos com formato oval, morfologia regular e distribuição de tamanhos ampla. O AM (Fig. 32 b e c) possui grânulos em forma poliédrica arredondada, superfície rugosa e distribuição estreita de tamanhos.

Figura 32: Imagens de MEV dos grânulos de amido de **a e b)** batata; **c e d)** milho.



Fonte: autoria própria.

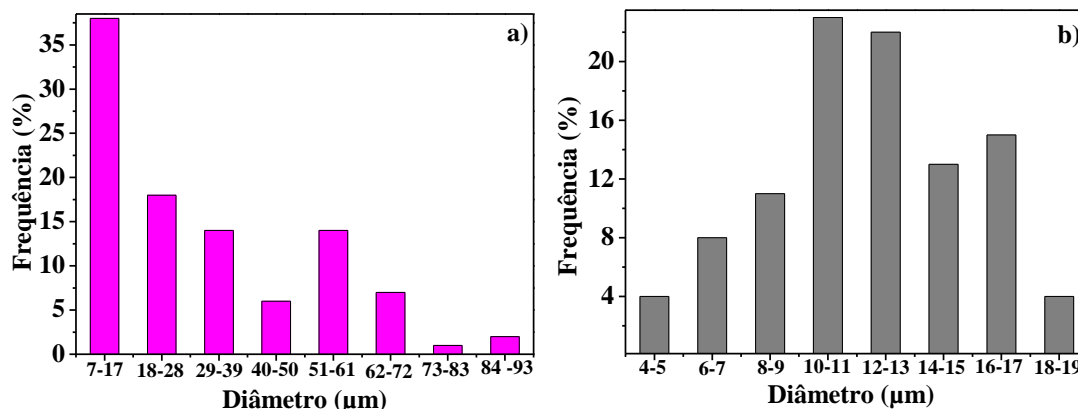
O gráfico da distribuição de tamanho dos diâmetros dos grânulos está mostrado na Figura 33. O diâmetro médio dos grânulos de AB foi de $32,42 (\pm 17,63) \mu\text{m}$. Nota-se um desvio alto ($17,63 \mu\text{m}$) em relação ao valor médio ($32,42 \mu\text{m}$), que confirma uma distribuição ampla de tamanho dos grânulos. O diâmetro médio dos grânulos de AM foi de $12,43 (\pm 2,85) \mu\text{m}$, o desvio pequeno ($2,85 \mu\text{m}$) em relação ao valor médio ($12,43 \mu\text{m}$) mostra que há uma dispersão de tamanho ampla.

Os resultados de MEV deste trabalho são semelhantes aos obtidos por Teixeira *et al.* (2018) que analisou a morfologia e a distribuição de tamanho dos grânulos de AB e AM. Os resultados mostraram que o AB possui morfologia oval e grânulos maiores que o AM, que apresentou grânulos com formato irregular (TEIXEIRA *et al.*, 2018).

A análise das imagens de MEV mostrou que a morfologia e tamanho dos grânulos de AB e AM apresentam diferenças significativas. Essas diferenças são geradas devido

à origem botânica e a composição (amilose e amilopectina) distinta entre AB e AM (TEIXEIRA *et al.*, 2018).

Figura 33: Distribuição de tamanho do diâmetro dos grânulos a) AB e b) AM.



A morfologia influencia no processamento do TPS, na absorção de umidade e na interação do amido com os plastificantes, pois o tamanho e formato dos grânulos altera a superfície de contato (TESSARO *et al.*, 2018).

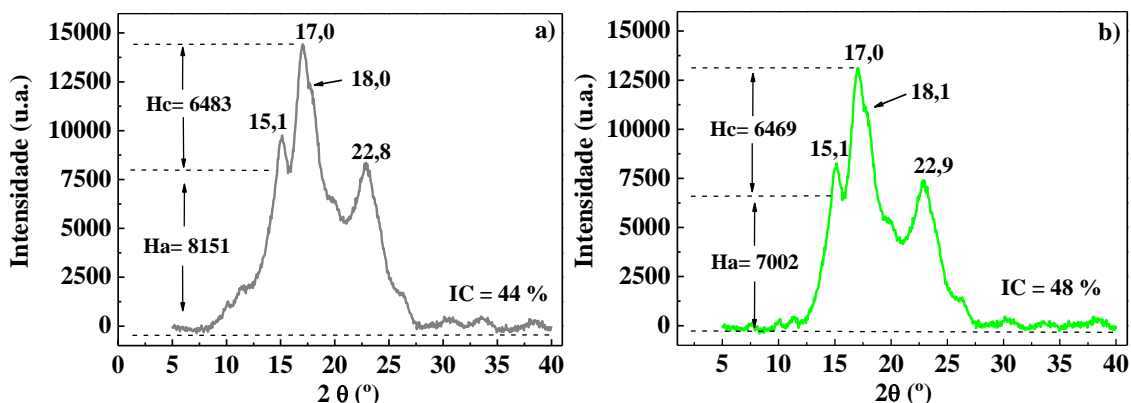
5.1.3 Difração de Raios X (DRX) para o AB e AM

A Figura 34 mostra os difratogramas de DRX obtidos para o AB e AM. O AB (Fig. 34 a) apresentou picos bem definidos em 2θ (°) = 15,1; 17,0; 18,0 e 22,8 e o AM (Fig. 34 b) em 2θ (°) = 15,1; 17,0; 18,1 e 22,9. Os valores de 2θ obtidos para o AM e AB são similares aos observados na literatura para o padrão de difração do tipo A com picos em 2θ (°) ~ 15,3; 17,1; 18,2 e 23,5 (LIMA *et al.*, 2012).

O IC (índice de cristalinidade) para o AM e AB foram respectivamente de 48 e 44%, que são valores acima dos encontrados na literatura, que estão entre 20 e 39% para o AM e entre 25 e 40% para o AB (AVÉROUS E HALLEY, 2009; LIMA *et al.*, 2012).

O IC é um fator importante para as propriedades do amido porque influencia nas propriedades mecânicas e na absorção de água. O valor de IC pode estar relacionado ao tipo de solo e aos nutrientes usados no cultivo dos amidos, a fatores experimentais como equipamento usado e metodologia de cálculo do IC e a composição dos grânulos (AVÉROUS E HALLEY, 2009).

Figura 34: Difratogramas de DRX indicando os valores de 2θ dos picos e a medida do H_a (halo amorfo) e H_c (halo cristalino) e o IC (%), para o amido de **a)** batata e **b)** milho.



O valor de IC está diretamente relacionado ao teor de amilose e amilopectina dos grânulos (AVÉROUS E HALLEY, 2009). O AB apresentou IC (44%) menor que o do AM (IC = 48%), porque o teor de amilopectina do AB é de 73,53 ($\pm 0,31$) %, inferior ao teor de amilopectina do AM 74,73 ($\pm 0,19$) %.

A amilopectina é a fração semicristalina do amido, portanto, embora os valores de IC para o AM e AB sejam discretamente superiores ao encontrado na literatura, estão condizentes com o teor de amilopectina obtido (AVÉROUS E HALLEY, 2009; XIE *et al.*, 2013).

5.1.4 Teor de umidade para o AM e AB

Os valores de teor de umidade (%) para o AB e AM foram de 10,69 ($\pm 0,62$) % e 12,57 ($\pm 0,20$) % respectivamente. Este resultado indica que a afinidade do AB com a água é menor quando comparada ao AM.

O teor de umidade obtido está de acordo com o teor de amilopectina e com a morfologia observada por MEV. A amilopectina é a fração hidrofílica do amido e é responsável pela absorção de água dos grânulos (DENARDIN e SILVA, 2009). Consequentemente, um maior teor de amilopectina, gera um maior teor de umidade.

O AM possui maior teor de amilopectina (74,73%), o que gera um teor de umidade (12,57%) maior que o AB (teor de umidade 10,69 e 73,53% de amilopectina).

Outro fator que contribuí para o maior teor de umidade do AM é o tamanho dos grânulos, observados por MEV. Os grânulos de AB são maiores (diâmetro médio = 32,42 μm) que os de AM (diâmetro médio = 12,43 μm), portanto o AM tem uma área

superficial maior, o que permite maior interação com a água e gera um maior teor de umidade.

Os teores de umidade do AB e AM foram usados para o cálculo do percentual de água a ser adicionada para o processamento do TPS.

5.1.5 Análise elementar do AB e AM

A análise elementar foi utilizada com a finalidade de caracterizar os amidos por serem de uso comercial e seus resultados estão mostrados na Tabela 9. Os valores teóricos de carbono (C), oxigênio (O) e hidrogênio (H) esperados para o amido são de 44,44, 49,40 e 6,17 (%) respectivamente, e foram calculados considerando a constituição desses materiais de unidades de glicose ((C₆H₁₀O₅)_n) (LEOPOLDINO, 2017).

Tabela 9: Teores (%) de nitrogênio, oxigênio, carbono e hidrogênio, obtidos por análise elementar, para as amostras AB e AM e os valores teóricos.

Amostra	Nitrogênio (%)	Oxigênio (%)	Carbono (%)	Hidrogênio (%)
AB	5,41 (± 0,03)	54,53 (± 0,30)	38,22 (± 0,04)	2,31 (± 0,04)
AM	5,37 (± 0,03)	54,81 (± 0,11)	37,64 (± 0,05)	2,25 (± 0,04)
Teórico*	0	49,60	44,44	6,17

Fonte: *LEOPOLDINO, 2017.

Nota-se que o AB e AM possuem basicamente a mesma composição elementar. Os valores experimentais de C, O e H, apresentam desvios de ~ 6% para o C e O, e de ~ 4% para o H, quando comparados aos valores teóricos. Tal desvio é justificado pela presença de nitrogênio nas amostras.

A presença de nitrogênio não era esperada para as amostras de amido, pois ele é constituído por unidades de glicose, que possuem apenas C, H e O. Consequentemente, a presença de nitrogênio pode ser resultante de contaminações provenientes do processamento ou das condições de cultivo do amido.

As plantas assimilam nitrogênio do solo para o seu crescimento, o que torna o nitrogênio um elemento essencial para o desenvolvimento da planta. Por essa razão, o

nitrogênio é utilizado na composição de fertilizantes, e essa é a fonte mais provável de contaminação do amido com o nitrogênio (BREDEMEIER e MUNDSTOCK, 2000).

5.1.6 Análise termogravimétrica (TGA) do AB e AM

A Figura 35 mostra as curvas de TGA e a 1ª derivada (DTG) em função da temperatura para as amostras de AB e AM. A Tabela 10 mostra os valores de temperatura de perda de massa inicial (T_i), temperatura onde a velocidade de perda de massa é máxima ($T_{máx.}$), e as perdas de massa em cada um dos eventos térmicos (picos) observados nas curvas de TGA e DTG.

Figura 35: Curvas de a) TGA e b) DTG para o AB e AM.

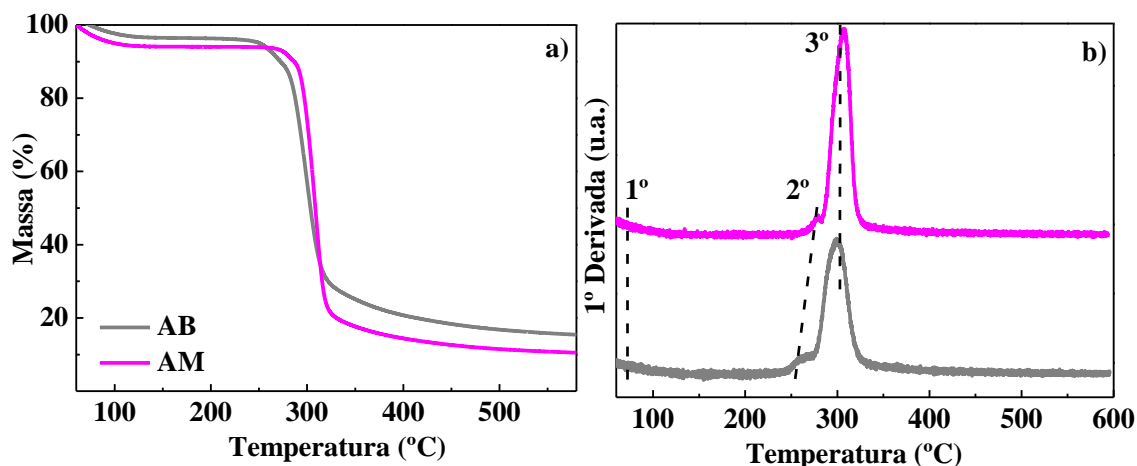


Tabela 10: Temperatura de perda de massa inicial (T_i), resíduos (580 °C), temperatura onde a velocidade de perda de massa é máxima ($T_{máx.}$) e perda de massa em cada um dos picos, obtidos da análise do TGA e DTG para o AB e AM.

Parâmetro analisado	AB	AM
T_i (°C)	286	297
Resíduos (%) (à 580 °C)	11	10
$T_{máx.}$ (°C)	300	307
Perda de massa (%) (1º pico)	11 (60 e 115 °C)	13 (60 e 120 °C)
Perda de massa (%) (2º pico)	3 (242 e 276 °C)	1 (253 e 284 °C)
Perda de massa (%) (3º pico)	74 (277 e 350 °C)	76 (282 e 352 °C)

As curvas de TGA das amostras de AB e AM são similares (Fig. 35). Os valores de T_i e $T_{máx}$ indicaram que o AM ($T_i = 297\text{ °C}$ e $T_{máx} = 307\text{ °C}$) possui maior estabilidade térmica que o AB ($T_i = 286\text{ °C}$ e $T_{máx} = 300\text{ °C}$). O AB e AM apresentam teor de resíduos similares (AM = 10% e AB = 11%) indicando que apresentam teores de sólidos fixos semelhantes em sua composição.

Nas curvas de DTG (Fig. 35 b) é possível verificar três eventos de perda de massa. O primeiro deles (entre 60 a 120 °C) corresponde à eliminação de água e outros componentes voláteis. A perda de massa no primeiro pico (Tabela 9) está próximo ao valor de teor de umidade obtido para o AM (13%) e AB (11%).

O segundo pico (entre 242 e 284 °C) é relacionado à despolimerização do amido. O terceiro pico (entre 277 e 352 °C) apresentou maior perda de massa (74 e 76% para o AB e AM respectivamente) e está relacionado à degradação do amido e eliminação de material carbonáceo (CO e CO₂) e (PLOTTEGHER e RIBEIRO, 2013).

5.1.7 FTIR-ATR do AB e AM

A Figura 36 mostra os espectros de FTIR-ATR para o AB e AM e a Tabela 10, mostra a atribuição das principais bandas observadas nos espectros. Os principais grupos característicos do amido (amilose e amilopectina) estão presentes nos espectros e estão de acordo com o relatado na literatura (Tabela 11) (MARENGO *et al.*, 2013).

Os espectros de AB e AM são similares (Fig. 36 a e b), porque são constituídos dos mesmos grupos funcionais e possuem a mesma estrutura química. A diferença entre ambos está na organização estrutural gerada pela composição química distinta e que produz diferenças na morfologia e tamanho de grânulo (HILL e MITCHELL, 2002).

Nota-se um deslocamento das bandas entre 1175 e 850 cm⁻¹ (Fig. 36 c), para AM e AB. As bandas 997 e 1014 cm⁻¹ para o AB e 989 e 1004 cm⁻¹, estão associadas à deformação axial do sistema C-O-C e são relacionadas à organização estrutural do amido e interações de hidrogênio no grânulo. Portanto, esse deslocamento (Fig. 36 c) é relativo às diferentes composições, origens botânicas e morfologias dos grânulos de AB e AM (AMARAL *et al.*, 2016; HILL e MITCHELL, 2002).

Figura 36: Espectros de FTIR-ATR para o AB e AM a) de 4000 a 2000 cm^{-1} ; b) de 2000 a 750 cm^{-1} ; c) ampliação da região entre 1175 e 850 cm^{-1} .

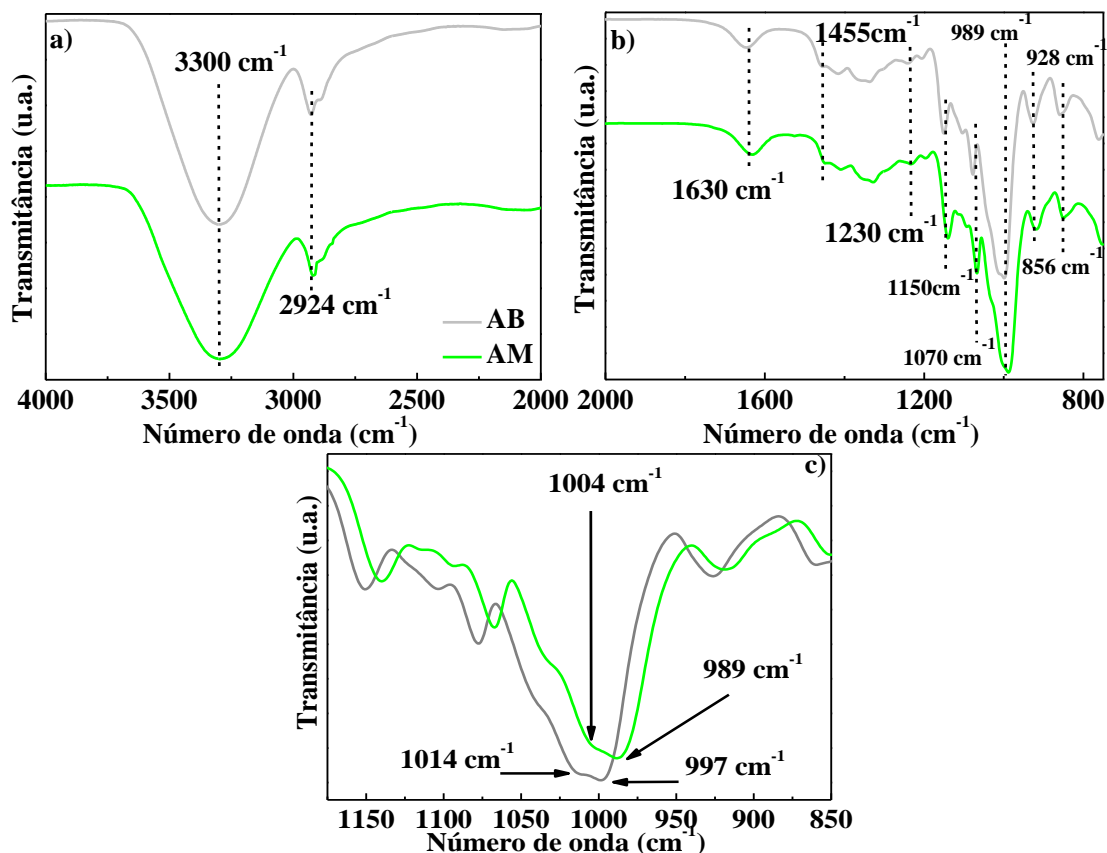


Tabela 11: Principais bandas e suas atribuições, referentes aos FTIR-ATR da Figura 36, para as amostras TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
~ 3300	Estiramento do grupo -OH^{p}
~ 2924	Estiramento C-H, H-C-H em grupos CH_2^{p}
~ 1630	Flexão da ligação O-H da água ^{p,q}
~ 1445	Deformação angular do C-H ^p
~ 1230	Estiramento do C-O em álcoois secundários ^r
~ 1150	Alongamento do C-O-C ^q
~ 1035 e 1070	Alongamento da ligação C-O nos grupos C-O do C-O-H ^{q,r}
~ 989	Deformação axial do sistema C-O-C ^s
~ 928	Vibração das ligações do tipo C-C ^p
~ 856	Conformação das ligações α -D-glicose ^s

^pMARENGO *et al.*, 2013; ^qABERA *et al.*, 2020; ^rJIUGAO, *et al.*, 2005; ^sAMARAL *et al.*, 2016.

5.1.8 Considerações finais sobre a caracterização do AB e AM

Por meio dos resultados das análises de MEV, teor de amilopectina, análise elementar, DRX, teor de umidade e TGA, nota-se que o AB e AM apresentam composição, morfologia, IC e teores de umidade distintos. Essas diferenças são significativas e resultam nas propriedades distintas dos TPS obtidos a partir do AB e do AM.

5.2 Caracterizações dos TPS

5.2.1 Análise do processamento dos TPS do milho e da batata

A Figura 37 mostra as fotografias dos filetes de TPS após a extrusão. As amostras de TPS provenientes do AB (TPS-B1, TPS-B2, TPS-B3 e TPS-B4) apresentaram coloração branca. Já os TPS provenientes do AM (TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4) apresentaram coloração amarelo claro/translúcido.

A extrusão foi escolhida devido à sua facilidade de produção e se mostrou eficaz para o processamento do TPS, pois, foi possível a obtenção de filetes homogêneos e contínuos.

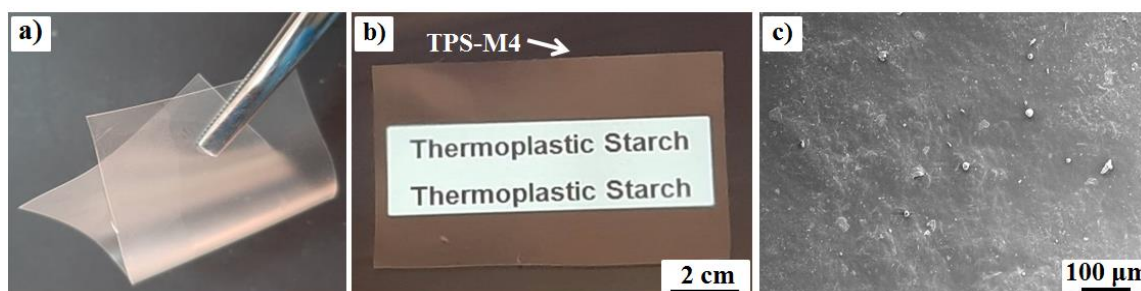
Figura 37: Fotografias dos filetes de TPS-B1, TPS-B2, TPS-B3, TPS-B4, TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4 (~ 3 cm de comprimento) após a extrusão.



Fonte: autoria própria.

Após a moldagem por compressão, foi possível a obtenção de filmes uniformes com $\sim 0,11$ mm de espessura. O aspecto visual dos filmes TPS-B1, TPS-B2, TPS-B3, TPS-B4, TPS-M1, TPS-M2 e TPS-M3 foi semelhante ao das fotografias da Figura 38 (TPS-M4). É perceptível que o filme de TPS-M4 é flexível (Fig. 38 a), transparente e uniforme (Fig. 38 b).

Figura 38: Fotografias do filme de TPS-M4 mostrando sua a) flexibilidade; b) transparência e c) MEV da superfície do TPS-M4.



Fonte: autoria própria.

A imagem de MEV da Figura 38 c, mostra que a superfície do filme de TPS-M4 pode ser considerada lisa, apresentando apenas alguns pontos que podem ser contaminações ou aglomerado de TPS originados durante a moldagem.

O MEV de superfície é um indicativo da eficiência do processamento do TPS. Caso o processamento seja eficiente, na superfície do TPS não são observados grânulos de amido, porque, os mesmos, foram rompidos durante a gelatinização (FABRA *et al.*, 2016; OTMAN *et al.*, 2019; ABERA *et al.*, 2020).

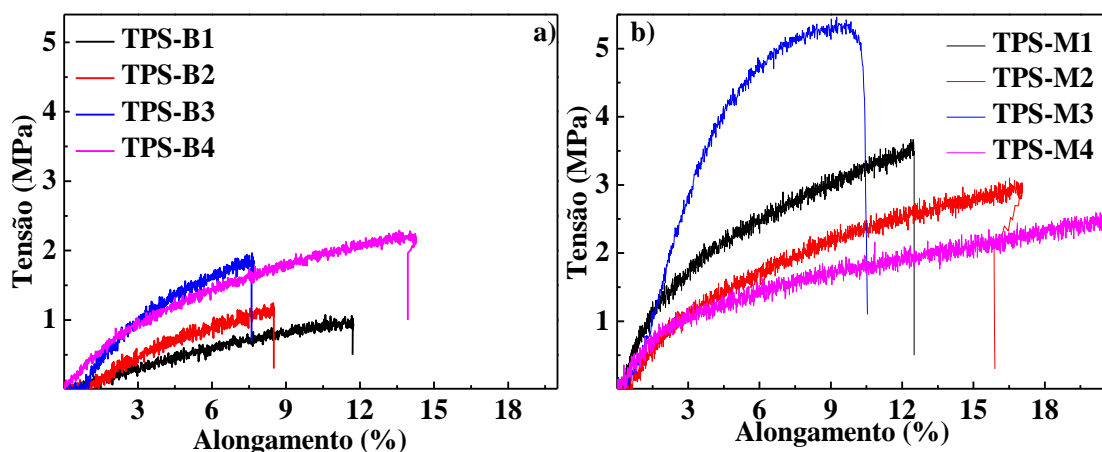
Portanto, a superfície observada na Figura 38 c, indica que o processamento (extrusão e moldagem por compressão) proporcionou uma boa gelatinização e foi eficiente na transformação do amido em TPS.

5.2.2 Análise da melhor fonte (AB ou AM) para a obtenção do TPS - ensaios de tração

A análise da melhor fonte para obtenção do TPS foi realizada com base nos resultados dos ensaios de tração. A Figura 39 mostra as curvas de tensão *versus* deformação para os TPS da batata e do milho.

Foi possível verificar (Fig. 39 a e b) que todas as amostras de TPS da batata (TPS-B1, TPS-B2, TPS-B3 e TPS-B4) e do milho (TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4) (Fig. 39 b) apresentaram comportamento dúctil. O comportamento dúctil observado para os TPS estudados está de acordo com o relatado na literatura e indica que a plastificação foi eficiente (TEIXEIRA, 2007).

Figura 39: Curvas médias de tensão *versus* deformação para a) TPS-B1, TPS-B2, TPS-B3 e TPS-B4 e b) TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4.



A fim de definir qual foi a fonte de amido que proporcionou melhores propriedades mecânicas aos TPS, comparou-se (Fig. 40) os valores de tensão máxima (MPa), alongamento na ruptura (%) e módulo Young (MPa), entre as amostras de TPS provenientes do AB e do AM.

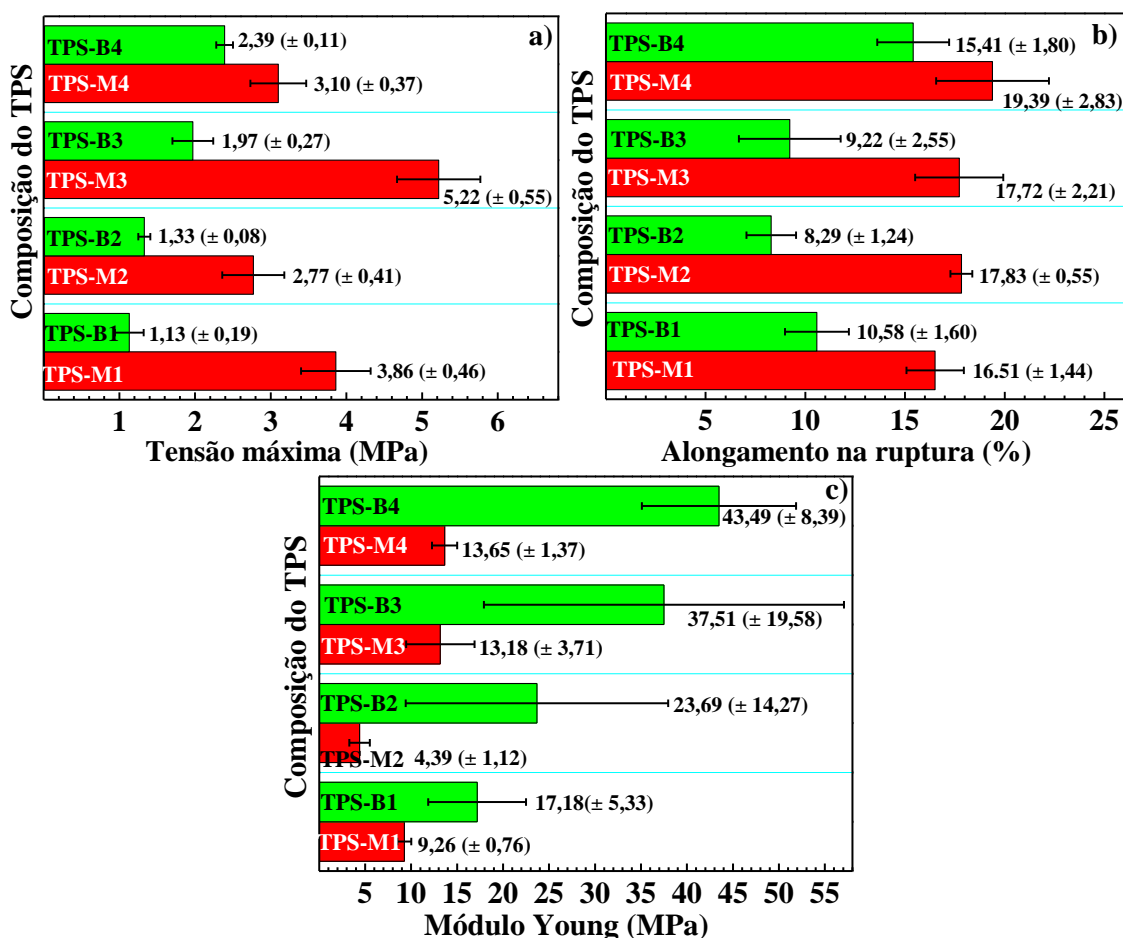
Observa-se na (Fig. 40), que os maiores valores de tensão máxima e de alongamento na ruptura, e os menores valores de módulo Young foram obtidos para os TPS provenientes do AM (TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4). Esse resultado indica que as composições de TPS que usaram o AM são mais resistentes, mais dúcteis e menos rígidas que as composições de TPS que usaram AB (TPS-B1, TPS-B2, TPS-B3 e TPS-B4).

As propriedades mecânicas dos TPS são influenciadas pela fonte de extração, composição química (teor de amilose e teor de umidade), IC, estabilidade térmica, morfologia e tamanho dos grânulos de amido.

Como observado na caracterização do AB e AM (item 5.1), o AM apresentou menor teor de amilose (25,27%), menor diâmetro de grânulo ($12,43 \pm 2,85 \mu\text{m}$), maior estabilidade térmica e IC ($T_i = 297^\circ\text{C}$, IC = 48%) e maior teor de umidade (12,57%)

quando comparado ao AB (teor de amilose = 26,47%; IC = 44%; diâmetro do grânulo = $32,42 \pm 17,63 \mu\text{m}$; $T_i = 286^\circ\text{C}$ e teor de umidade = 10,69%).

Figura 40: Valores de **a)** Tensão máxima (MPa); **b)** Alongamento na ruptura (%) e **c)** Módulo de Young (MPa) para as amostras de TPS do milho (TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3, TPS-M4) e de batata (TPS-B1, TPS-B2, TPS-B3 e TPS-B4).



Portanto, as melhores propriedades mecânicas dos TPS do milho, são justificadas principalmente por sua composição química (teor de amilose) e menor diâmetro de grânulo. O teor de umidade do AB e AM não influenciou nas propriedades do TPS, porque durante o processamento o percentual de água usado para os TPS do milho e da batata foram mantidos em 20% (como descrito na metodologia - Tabela 6).

O menor teor de amilose do AM resulta em propriedades mecânicas superiores ao TPS, porque a amilose originalmente é a fração amorfa do amido, mas após a gelatinização, a amilose torna-se a fração cristalina (MATIGNON e TECANTE, 2017). Como o objetivo da gelatinização é diminuir a rigidez do TPS tornando-o mais amorfo,

um menor teor de amilose produz um material mais dúctil. Os TPS da batata possuem maior teor de amilose o que resulta em um TPS mais cristalino (menos dúctil) (MONTERO *et al.*, 2017).

Os resultados obtidos estão de acordo com o relatado na literatura. Altayan, Darouiche e Karabet (2020) observaram que o TPS do trigo (31% de amilose), apresentou 0,65 MPa de tensão máxima, e que o TPS do milho (22% de amilose) que apresentou valor superior de tensão máxima (1,90 MPa).

Em relação ao tamanho dos grânulos, o AM possui grânulos menores que o AB, o que resulta em uma maior superfície de contato e facilita o rompimento dos grânulos e interação com os plastificantes durante a extrusão e moldagem por compressão. E por fim, o maior T_i do AM resulta em uma menor degradação durante o processamento.

Para a continuidade do trabalho foram escolhidas as amostras de TPS provenientes do AM por apresentar maiores valores de tensão máxima. Desta forma, as caracterizações descritas a seguir são referentes às amostras TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4.

5.2.3 Análise dos valores obtidos nos ensaios de tração para o TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4

Os resultados dos ensaios de tração e a composição das amostras TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4 são mostrados na Tabela 12. As curvas de tensão *versus* deformação estão disponíveis no Apêndice IV.

Para avaliar o efeito do glicerol nos valores de tensão máxima ($\sigma_{m\acute{a}x.}$) compararam-se as amostras TPS-M1 e TPS-M2 (30% de glicerol), com as amostras TPS-M3 e TPS-M4 (20% de glicerol). Essa comparação mostrou que os maiores valores de $\sigma_{m\acute{a}x.}$ foram obtidos para as amostras TPS-M3 e TPS-M4, o que indica que o uso de 20% de glicerol foi mais adequado para a plastificação.

O efeito do glicerol na plastificação do TPS está de acordo com o descrito na literatura por Teixeira (2007), que concluiu que o uso de 20% de glicerol gera maiores valores de $\sigma_{m\acute{a}x.}$ quando comparado ao uso de 30% de glicerol.

O teor de água foi mantido constante (20%) para todas as amostras (TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4), portanto, não foi avaliada a influência do teor de água na plastificação dos TPS.

Tabela 12: Composição e valores de tensão máxima ($\sigma_{\text{máx.}}$), alongamento na ruptura (ϵ) e módulo Young (E) para as amostras TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4.

Amostra	Composição (m/m)	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
TPS-M1	0,6% de AC 20% de água 30% de glicerol	3,86 (\pm 0,46)	16,51 (\pm 1,44)	9,26 (\pm 0,76)
TPS-M2	0% de água 20% de água 30% de glicerol	2,77 (\pm 0,41)	17,83 (\pm 0,55)	7,39 (\pm 1,65)
TPS-M3	0,6% de AC 20% de água 20% de glicerol	5,22 (\pm 0,55)	17,72 (\pm 2,21)	13,18 (\pm 3,71)
TPS-M4	0% de AC 20% de água 20% de glicerol	3,10 (\pm 0,37)	19,39 (\pm 2,83)	13,65 (\pm 1,37)

Para avaliar o efeito do AC nos valores de $\sigma_{\text{máx.}}$, comparou-se a amostra TPS-M1 com a TPS-M2 e a amostra TPS-M3 com a TPS-M4. Observa-se que as amostras que possuem 0,6% de AC em sua composição (TPS-M1 e TPS-M3) apresentaram maiores valores de $\sigma_{\text{máx.}}$ que as amostras que não possuem AC (TPS-M2 e TPS-M4). Por meio dessa comparação, nota-se que a adição do AC aumentou o valor de $\sigma_{\text{máx.}}$, o que é causado pelo efeito do AC na estrutura do TPS (IVANIC *et al.*, 2017).

A composição dos TPS estudados neste trabalho foram baseadas nos estudos de Jiugao *et al.* (2005) e Ito *et al.* (2014) e em resultados experimentais obtidos em estudos prévios (iniciação científica entre 2013 e 2016). Portanto, a Tabela 13 mostra os valores de $\sigma_{\text{máx.}}$ obtidos por Jiugao *et al.* (2005) e Ito *et al.* (2014), Mattoso *et al.* (2010), a fim de comparar os valores obtidos neste trabalho.

Os valores de $\sigma_{\text{máx.}}$ para as amostras TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4 (Tabela 12) são superiores aos valores obtidos por Ito *et al.* (2014) ($\sigma_{\text{máx.}} = 2,25 \pm 0,14$ MPa) e por Mattoso *et al.* (2010) ($\sigma_{\text{máx.}} = 0,14$ MPa). A amostra TPS-M3 apresentou valores de $\sigma_{\text{máx.}}$ superiores aos encontrados por Jiugao *et al.* (2005), porém as amostras TPS-M1, TPS-M2 e TPS-M4 apresentaram valores inferiores. O TPS-M3 destacou-se por apresentar maiores valores de $\sigma_{\text{máx.}}$ que os encontrados na literatura para o processamento por extrusão.

Tabela 13: Valores de tensão máxima ($\sigma_{\text{máx.}}$), composição e condições de processamento por extrusão de TPS do milho encontrados na literatura.

$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa)	Composição (m/m)	Processamento
4,81	60% de amido de milho, 10% água e 30% glicerol.	Extrusão monorosca (130, 140 e 150 °C e 20 rpm) ^t
3,98	59,4% de amido de milho, 10% água, 30% glicerol e 0,6% AC modificado.	
2,25 ($\pm 0,14$)	62,5% de amido de milho, 28,1% de glicerol e 9,4% de água.	Extrusão monorosca (100, 110 e 100 °C e 40 rpm) ^u
0,14	66% de amido de milho, 30% glicerol, 2% AC e 2% ácido esteárico.	Extrusão dupla rosca (140 - 160 °C) ^v

Fonte: ^tJIUGAO *et al.*, 2005; ^uITO *et al.*, 2014; ^vMATTOSO *et al.*, 2010.

Considerando os valores do desvio médio, verificou-se que os valores de alongamento (ϵ) mostrados na Tabela 12 são semelhantes para todas as amostras. Pode-se observar uma tendência dos valores de ϵ em aproximadamente 17% para as amostras TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4.

Esperava-se que as amostras TPS-M1 e TPS-M2 apresentassem maiores valores de alongamento por possuírem maior teor de glicerol (30% de glicerol) que as amostras TPS-M3 e TPS-M4 (TEIXEIRA, 2007).

A adição de AC nas amostras TPS-M1 e TPS-M3, deveria ter proporcionado um aumento nos valores de ϵ devido ao efeito da reticulação. JIUGAO *et al.*, (2005), observou um aumento de 87,5% no ϵ do TPS com 0,6% de AC (plastificado com 30% (m/m) de glicerol), quando comparado ao TPS sem AC.

A principal fonte de erro para os valores de ϵ podem ter sido geradas devido a imprecisões na operação ou na calibração do extensômetro óptico usado no ensaio de tração.

Os valores de E (Tabela 12) mostraram que as amostras TPS-M3 e TPS-M4 (plastificadas com 20% de glicerol e 20% de água) apresentaram maior rigidez que as amostras TPS-M1 e TPS-M2 (plastificadas com 30% de glicerol e 20% de água). Esse resultado indica, que o uso de 20% de glicerol, embora tenha aumentado os valores de

$\sigma_{\text{máx.}}$ das amostras TPS-M3 e TPS-M4, torna o material mais rígido devido ao menor teor de plastificante (KOŁODYŃSKA *et al.*, 2017).

A influência do AC não foi verificada nos valores de módulo, porque quando comparamos a amostra TPS-M1 com a TPS-M2 e a amostra TPS-M3 com a TPS-M4 não nota-se um comportamento similar que justifique a mudança nos valores do módulo com a adição do AC.

Os valores de módulo de Young (E) (Tabela 12) são intermediários aos valores encontrados na literatura, que variam entre $E = 52,17 \pm 7,54$ MPa (POMPEI *et al.*, 2020) e $E = 2,10 \pm 0,2$ MPa (MATTOSO *et al.*, 2010) para o TPS do milho.

Os ensaios de tração mostraram que os teores de glicerol e AC influenciaram nas propriedades mecânicas. As amostras com maiores propriedades mecânicas foram o TPS-M3 e TPS-M1, que usaram 0,6% de AC em sua composição.

5.2.4 Difração de raios X (DRX) do TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4

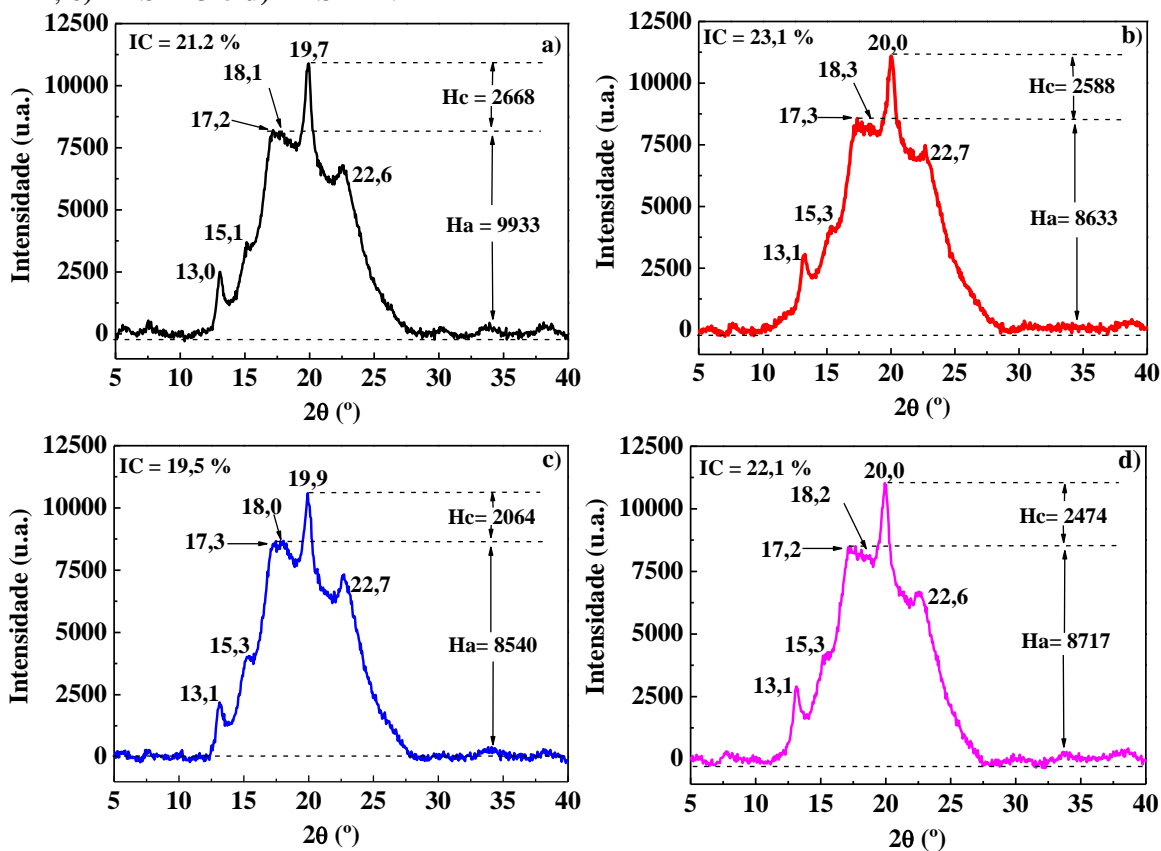
Os difratogramas de DRX e os valores de índice de cristalinidade (IC) para as amostras TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4 são mostrados na Figura 41.

A análise de DRX fornece um indicativo da eficiência da gelatinização. O objetivo da gelatinização é tornar as cadeias de amilopectina amorfas e as cadeias de amilose cristalinas. Portanto, observam-se no difratograma variações no IC, no formato e nos valores de 2θ dos picos cristalinos, entre o material de partida (AM) e o TPS.

Observou-se para o AM padrão de difração do tipo A com picos em 15,1; 17,0; 18,1 e 22,9 (°) e IC = 48% (como discutido no item 5.1.3). Para as amostras de TPS estudadas neste trabalho (Tabela 14) nota-se que os picos cristalinos ocorrem em aproximadamente 2θ (°) = 13, 15, 17, 18, 20 e 22,5 com valores de IC entre 19 e 23% (Fig. 44). Verificou-se mudança no IC, na quantidade de picos e deslocamento nos valores de 2θ dos picos entre o AM e as amostras de TPS (TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4).

Durante o processamento os plastificantes interagem com o amido, rompem as interações de hidrogênio intra e intermoleculares reduzindo a cristalinidade inicial do amido. Na retrogradação formam-se outras estruturas cristalinas com padrões de difração diferentes, o que é verificado pela mudança nos picos (JIUGAO *et al.*, 2005).

Figura 41: Difrátogramas de DRX com os valores de IC e 2θ (°) dos picos e com a medida do H_a (halo amorfo) e H_c (halo cristalino) para as amostras **a)** TPS-M1; **b)** TPS-M2; **c)** TPS-M3 e **d)** TPS-M4.



Na Tabela 14, observa-se que os valores de 2θ dos picos cristalinos para os TPS são semelhantes ao observado na literatura e que há a formação de três tipos estruturas cristalinas de amilose: V_a , V_h e E_a .

As estruturas V_h , V_a e E_a são referentes à cristalização da amilose, cujo processo é induzido pela formação de um complexo devido à utilização do glicerol como plastificante (MATTOSO *et al.*, 2010; MATIGNON e TECANTE, 2017). A principal diferença entre as estruturas V_h , V_a e E_a é a hidratação da célula unitária (NUESSLI *et al.*, 2003; ALTAYAN, DAROUICH e KARABET, 2020).

A estrutura V_h apresenta valores de 2θ em 12,9; 17,0 e 19,8 (°) e estrutura ortorrômbica com dimensões $a = 13,65$; $b = 23,70$ e $c = 8,05$ Å, ou hexagonal com dimensões $a = 13,65$; $b = 13,65$ e $c = 8,05$ Å (NUESSLI *et al.*, 2003).

A estrutura V_a apresenta valores de 2θ em 15,6 e 22,6 (°) com célula unitária ortorrômbica com dimensões $a = 13,0$; $b = 22,5$ e $c = 7,9$ Å (OLIVEIRA, 2015).

A estrutura E_h apresenta pico em $2\theta = 18,4$ ° com células unitária em hélice simples com dimensões $a = 28,3$; $b = 29,3$ e $c = 8,04$ Å (OLIVEIRA, 2015).

Tabela 14: Valores de 2θ ($^{\circ}$) e estruturas cristalinas para as amostras TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4 e os picos de referência (literatura).

Amostra	Valores de 2θ ($^{\circ}$) dos picos cristalinos					
TPS-M1	13,0	15,1	17,2	18,1	19,7	22,6
TPS-M2	13,1	15,3	17,3	18,3	20,0	22,7
TPS-M3	13,1	15,3	17,3	18,0	19,9	22,7
TPS-M4	13,1	15,3	17,2	18,2	20,0	22,6
Pico de referência (literatura)*	12,9	15,6	17,0	18,4	19,8	22,6
Estrutura cristalina*	V _h	V _a	V _h	E _h	V _h	V _a

Fonte: *OLIVEIRA, 2015; ALTAYAN, DAROUICH e KARABET, 2020.

Não observou-se nos difratogramas o pico em $2\theta = 16,8^{\circ}$ que é relativo à recristalização da amilopectina. A recristalização da amilopectina pode ocorrer durante o processamento, mas ocorre principalmente durante o período de utilização e armazenamento do TPS. A ausência do pico em $16,8^{\circ}$ é desejável, pois o objetivo da gelatinização é tornar as cadeias de amilopectina amorfas (MATTOSO *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2018).

Como a análise de DRX foi realizada em um curto período de tempo após a extrusão do TPS (30 dias), a ausência do pico em $16,8^{\circ}$ é um indício que ocorreu baixo nível recristalização da amilopectina após o processamento. A baixa recristalização da amilopectina está associada à estabilização da estrutura amorfa que a mistura água e glicerol proporciona ao TPS (IVANIC *et al.*, 2017).

Os valores de IC das amostras TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4 (Fig. 45) são menores que o do AM (IC = 48%). A diminuição dos valores de IC das amostras de TPS era esperada e é um indicativo da eficiência da gelatinização que ocorreu durante o processamento.

Na gelatinização as cadeias de amilose (inicialmente amorfas) tornam-se cristalinas e a amilopectina (que era semicristalina) torna-se amorfa (GILFLLAN *et al.*, 2015). Logo, como o AM possui 25,27% de amilopectina o IC diminui, como observado. Os valores de IC do TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4 (entre 19,5 e 23,1%) são

inferiores ao teor de amilose do AM (25,27%), isso indica que uma fração (< 5%) da amilose não foi cristalizada durante o processamento.

Comparando-se as amostras TPS-M1 e TPS-M2 (plastificadas com 20% de água e 30% de glicerol) nota-se que a adição de 0,6% de AC no TPS-M1 (IC = 21,3%) gerou uma diminuição de 8% no IC em relação ao TPS-M2 (IC = 23,1%).

Comparando-se as amostras TPS-M3 e TPS-M4 (20% de água e 20% de glicerol), verificou-se que o uso de 0,6% (m/m) de AC na amostra TPS-M3 (IC = 19,5%) diminuiu 13% o valor de IC em relação à amostra TPS-M4 (IC = 22,1%) que não possui AC.

As comparações entre os valores de IC para o TPS-M1 e TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4 mostrou que o AC diminuiu o IC. O AC reticula-se com o amido, o que consequentemente diminui o IC do TPS (JIUGAO *et al.*, 2005; SHI *et al.*, 2007). Segundo Jiugao *et al.* (2005) teores de AC inferiores a 1% (m/m) já são suficientes para diminuir o IC do TPS.

Quando comparamos TPS-M1 e TPS-M3 com as amostras TPS-M2 e TPS-M4, nota-se que as amostras TPS-M1 e TPS-M2 apresentaram IC maior. Esse comportamento é justificado porque as amostras TPS-M1 e TPS-M2 possuem mais glicerol (30%) que as amostras TPS-M3 e TPS-M4 (20%). O glicerol exerce interações de hidrogênio com a estrutura e facilita a cristalização da amilose nas estruturas V_a , V_h e E_a , ocasionando maior IC (OLIVEIRA, 2015).

5.2.5 Teor de Umidade do TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4

Os valores de teor de umidade para as amostras TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4 foram respectivamente 19,52 ($\pm 1,01$), 22,40 ($\pm 0,61$), 17,71 ($\pm 0,98$) e 19,80 ($\pm 0,50$)%. Observou-se que as amostras apresentaram altos teores de umidade (> 10%), comprovando que o TPS é um material hidrofílico (NAFCHI *et al.*, 2013).

As composições que possuem AC (TPS-M1 e TPS-M3) apresentaram menores valores de teor de umidade quando comparadas as amostras TPS-M2 e TPS-M4.

O AC é um ácido tricarboxílico, que apresenta três grupamentos carboxila (-COOH) livres que podem reagir com as hidroxilas (-OH) presentes na estrutura do amido, formando ligações diéster. A esterificação da estrutura do TPS diminui as hidroxilas livres, resultando em menor interação com a água do meio e, consequentemente diminui o teor de umidade (IVANIC *et al.*, 2017).

Resultados semelhantes foram descritos na literatura. Wilpiszewska e Zbigniew (2014) observaram a diminuição do teor de umidade e solubilidade em água com a adição de 8,3% (m/m) de AC como agente de reticulação para o TPS de batata plastificado com 30% (m/m) de glicerol. Jiugao *et al.* (2005), também observaram a diminuição do teor de umidade para as amostras de TPS do milho com (m/m) 0,6, 1, 2 e 3% de AC e 30% (m/m) de glicerol.

As amostras TPS-M1 e TPS-M2, plastificadas com 30% de glicerol apresentaram maior valor de teor de umidade que as amostras TPS-M3 e TPS-M4 (20% de glicerol). Esse resultado está de acordo com os resultados de Muller *et al.* (2008), que estudaram filmes de TPS de mandioca com 25 e com 30% (m/m) de glicerol, e comprovaram que quanto maior o teor de glicerol maior a difusão de água e teor de umidade nos filmes de TPS (MULLER *et al.*, 2008).

O AM apresentou 18,69% de umidade, valor menor que as amostras de TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4. O aumento no teor de umidade entre dos TPS quando comparado ao AM ocorre porque 20% de água foram adicionadas para a extrusão do TPS (JIUGAO, *et al.*, 2005).

5.2.6 FTIR-ATR do TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4

Os espectros de FTIR-ATR para as amostras TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3, TPS-M4 e AC estão mostrados na Figura 42 a e b. As bandas identificadas na Fig. 42 a e b são características do TPS e são similares às obtidas para o AM, que estão atribuídas na Tabela 11 (item 5.1.7).

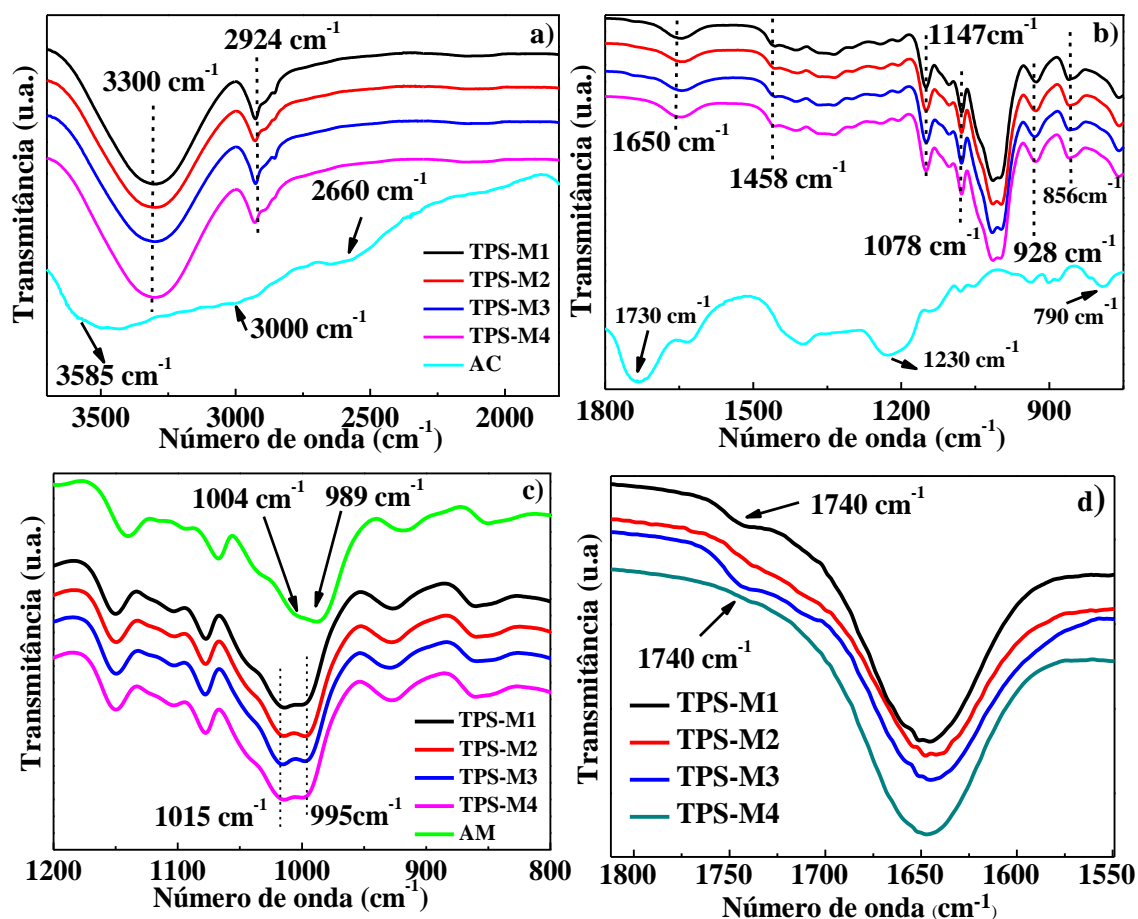
A similaridade entre os espectros do AM e dos TPS era esperada, porque durante a transformação do amido não ocorre mudanças na estrutura química, são alteradas apenas as interações intra e intermoleculares devido à adição de glicerol, AC e água (CHOTIPRAYON, CHAISAWAD e YOKSAN, 2020).

O glicerol, possui os grupamentos -OH, C-C e C-O-H, que são os mesmos grupamentos presentes nos TPS (CHEN, 2018). Portanto, para avaliar o efeito plastificante do glicerol, observa-se a banda dupla entre 1015 e 985 cm^{-1} (Figura 42 c).

O glicerol promove o rompimento das interações do hidrogênio presentes nos grânulos do amido nativo, e devido à temperatura (90 - 110 °C) e ao cisalhamento da extrusora ocorrem alterações na conformação das cadeias (cristalização da amilose), o que é observado pela mudança nas bandas indicadas na Fig. 42 c (CHOTIPRAYON,

CHSAWAD e YOKSAN, 2020; CHÁVEZ-SALAZAR *et al.*, 2017; PANG *et al.*, 2020; MATIGNON e TECNATE, 2017).

Figura 42: Espectros de FTIR-ATR: **a)** de 3600 a 1750 cm^{-1} e **b)** 1750 a 750 cm^{-1} para o TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4 e AC; **c)** Ampliação da banda entre 1015 e 995 cm^{-1} ; **d)** Ampliação da banda em 1740 cm^{-1} .



Fonte: autoria própria.

O AM apresenta uma banda dupla em 1004 e 989 cm^{-1} que é referente à deformação axial do sistema C-O-C e está relacionada à organização estrutural do amido. As amostras de TPS (TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4) apresentam uma banda dupla entre 995 e 1015 cm^{-1} (Fig. 42 c). O deslocamento e mudança no formato dessas bandas (do AM e dos TPS) indica mudanças nas interações de hidrogênio (intra e intermoleculares), que foram enfraquecidas, devido ao efeito plastificante do glicerol (SALAZAR-SÁNCHEZ *et al.*, 2019; PANG *et al.*, 2020).

Por meio do FTIR-ATR não foi possível verificar diferenças significativas nos TPS com que usaram 30 (TPS-M1 e TPS-M2) e 20% (TPS-M3 e TPS-M4) de glicerol.

As Figuras 42 a e b mostram os espectros de FTIR do AC puro, o qual apresenta uma banda em 3585 cm^{-1} atribuída aos grupos -OH presentes na molécula. A banda em 3000 cm^{-1} corresponde à vibração dos grupos $-\text{CH}_2$ e as bandas em 2660, 1730, 1500, 1250 e 750 cm^{-1} correspondem respectivamente às vibrações dos grupos C-H, C=O, COO, C-O e C-C presentes no AC (ROCHA e MUCCILLO, 2001).

As principais bandas que diferem o TPS do AC ocorrem em 1750 cm^{-1} que corresponde a vibrações do grupo C=O e em 1500 cm^{-1} que corresponde a vibrações do grupo COO- (ROCHA e MUCCILLO, 2001).

Não verificaram-se mudanças significativas nos espectros de FTIR-ATR dos TPS com AC (TPS-M1 e TPS-M3) e sem AC (TPS-M2 e TPS-M4). Para avaliar o efeito do AC como agente de reticulação observou-se o surgimento de uma banda discreta em 1740 cm^{-1} que corresponde às vibrações dos grupos C=O em éster.

Shi *et al.* (2007), observaram que a intensidade da banda em 1740 cm^{-1} reflete o grau de esterificação entre AC e TPS. Dessa forma, quanto maior o teor de AC mais definida e intensa é a banda. Pôde-se observar bandas bem definidas a partir do uso de 1 % de AC (SHI *et al.*, 2007; RÓZ *et al.*, 2011).

O surgimento da banda discreta para as amostras TPS-M1 e TPS-M3 em 1740 cm^{-1} (Fig. 42 d), indica que houve baixo grau de esterificação, o que está de acordo com o esperado para o teor de AC usado (0,6%) (SHI *et al.*, 2007; RÓZ *et al.*, 2011). A esterificação da estrutura do TPS pode ter resultado em reticulação (ligações cruzadas amido-AC-amido) ou apenas na esterificação (amido-AC).

Para confirmar o efeito da esterificação realizou-se a razão entre as intensidades das bandas em 3300 cm^{-1} (I_{3300}) e em 1149 cm^{-1} (I_{1149}) que são associadas à vibração de estiramento do grupo -OH e do grupo C-O nos grupos C-O-H respectivamente (SELIGRA, JARAMILLO e GOYANES, 2016).

Os valores de I_{3300}/I_{1149} estão mostrados na Tabela 15 e foram obtidos dos espectros (normalizados e com linha base) da Figura 42 a e b.

O menor valor de I_{3300}/I_{1149} , é um indicativo de que existe menor teor de grupos -OH livres (SELIGRA, JARAMILLO e GOYANES, 2016). Logo, observou-se que as amostras TPS-M1 e TPS-M3 apresentaram menores valores de I_{3300}/I_{1149} que as amostras TPS-M2 e TPS-M4. Esse resultado está relacionado com a presença do AC nas amostras TPS-M1 e TPS-M3 e a esterificação da estrutura.

A razão I_{3300}/I_{1149} está de acordo com os valores de teor de umidade obtidos (Tabela 15). Quanto maior a razão I_{3300}/I_{1149} maior o teor de umidade porque existem mais grupos -OH livres para interagir com a água.

Tabela 15: Valores de intensidade I_{3300} , I_{1149} e I_{3300}/I_{1149} e teor de umidade para as amostras TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4.

Amostra	I_{3300}	I_{1149}	I_{3300}/I_{1149}	Teor de Umidade (%)
TPS-M1	0,3353	0,1929	1,7382	19,52 ($\pm 1,01$)
TPS-M2	0,3060	0,1669	1,8334	22,40 ($\pm 0,61$)
TPS-M3	0,3148	0,2118	1,4863	17,71 ($\pm 0,98$)
TPS-M4	0,3560	0,1960	1,8163	19,80 ($\pm 0,50$)

Fonte: autoria própria.

Portanto, a análise de FTIR indicou que houve transformação do AM em TPS e que houve baixo grau de esterificação (reticulação) com a adição de AC. Esses resultados corroboram as análises de teor de umidade, ensaios de tração e DRX e MEV discutidos anteriormente.

5.2.7 Análise termogravimétrica (TGA) do TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4

A Figura 43 mostra as curvas de perda de massa (TGA) e 1ª derivada (DTG) em função da temperatura para as amostras TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4. A Tabela 16 mostra os valores de temperatura de perda de massa inicial (T_i), temperatura onde a velocidade de perda de massa é máxima ($T_{Máx.}$) e porcentagem de perda de massa em cada um dos picos observados na Fig. 43.

Nas curvas de TGA (Fig. 43 a) verificou-se que o comportamento das amostras TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3, TPS-M4 foi similar e que o teor de resíduos obtidos $\sim 7\%$ (Tabela 16).

Nas curvas de DTG (Fig. 43 b) foram observados três processos de perda de massa. O primeiro (entre 60 e 120 °C) com perda de massa entre 8 e 10%, é relativo à eliminação de água e componentes voláteis. O segundo (entre 228 e 276 °C) e o terceiro

(entre e 276 e 383) com perda de massa > 60% são relativos à despolimerização e eliminação do material carbonáceo respectivamente (PLOTTEGHER e RIBEIRO, 2013).

Figura 43: Curvas de: a) TGA e b) DTG para as amostras TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4.

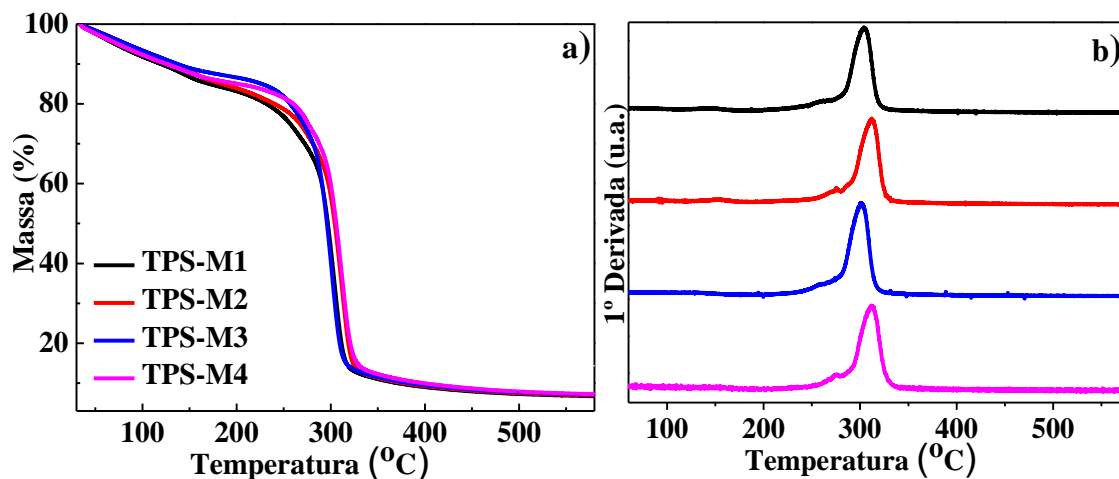


Tabela 16: Temperatura de perda de massa inicial (T_i), resíduos (%) (a 580 °C), temperatura onde a velocidade de perda de massa é máxima ($T_{Máx.}$) e perda de massa em cada um dos picos, obtidos da análise do TGA e DTG para as amostras TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4.

Parâmetro	TPS-M1	TPS-M2	TPS-M3	TPS-M4
T_i (°C)	287	292	285	291
Resíduos (%)	7%	7%	7%	7%
$T_{máx.}$ (°C)	305	312	302	313
Perda de massa (%) (1º pico)	10 (60 e 120 °C)	9 (60 e 120 °C)	8 (60 e 120 °C)	10 (60 e 120 °C)
Perda de massa (%) (2º pico)	12 (228 e 276 °C)	8 (253 e 282 °C)	11 (235 e 276 °C)	8 (256 e 283 °C)
Perda de massa (%) (3º pico)	56 (276 e 328 °C)	57 (282 e 335 °C)	59 (276 e 326 °C)	59 (283 e 343 °C)

Fonte: autoria própria.

Os resultados de TGA/DTG obtidos neste trabalho estão de acordo com o observado na literatura por Mattoso *et al.* (2010), que estudou o TPS de milho (30% glicerol, 2% AC, 2% ácido esteárico) e obteve no TGA/DTG picos com velocidade de perda de massa máximos em 285 e 315 °C, relativos a eliminação de material carbonáceo.

Os valores de T_i encontrados neste trabalho são semelhantes aos valores de $T_i \sim 285$ °C encontrados para o TPS de milho plastificado com 18,5% (m/m) glicerol e 6,2% (m/m) de AC (POMPEI *et al.*, 2020).

Comparando os valores de T_i e $T_{Máx.}$ para as amostras de TPS, observou-se que o AC diminui a estabilidade térmica do TPS. A T_i é maior para as amostras TPS-M2 e TPS-M4 (292 e 295 °C, respectivamente) do que para as amostras TPS-M1 e TPS-M3 (287 e 284 °C, respectivamente) que possuem AC em sua composição (Tabela 16), indicando que o AC diminui a estabilidade térmica do TPS. A $T_{Máx.}$ para as amostras que contém AC ocorreu em 305 e 301 °C (TPS-M1 e TPS-M3, respectivamente) e para as amostras que não possuem AC (TPS-M2 e TPS-M4) ocorreu em ~ 312 °C.

A presença do AC deveria aumentar a $T_{Máx.}$ e a T_i devido ao efeito do agente de reticulação (JIUGAO *et al.*, 2010). Porém, como o teor de AC é baixo, como observado por FTIR, e a reticulação (ou esterificação) promoveu diminuição da estabilidade térmica, devido à estabilidade térmica do AC ser menor (ele apresenta apenas um processo de perda de massa que ocorre entre 160 e 220 °C) (REDA, 2011).

Verificou-se na Tabela 16 que as amostras de TPS (T_i entre 285 e 292 °C) apresentam valores inferiores de T_i comparado ao AM ($T_i = 297$ °C), resultado que também foi observado por Garcia *et al.* (2009) e é justificada pela adição do glicerol. A adição do glicerol resulta no aumento das interações glicerol-amido e diminuição das interações intra e intermoleculares entre as cadeias amido-amido (GARCIA *et al.*, 2009).

Como o glicerol apresenta um processo de perda de massa entre 213 e 230 °C (relativo à decomposição de ácidos graxos insaturados), que ocorre em temperaturas menores que a T_i do AM (~ 297 °C), consequentemente diminui-se os valores de T_i dos TPS (SCHLEMMER, SALES e RESCK 2010).

5.2.8 Considerações finais sobre a escolha da melhor composição e caracterização dos TPS do milho

O processamento do TPS do milho e da batata por extrusão e moldagem por compressão foi eficiente e produziu filmes homogêneos, uniformes, transparentes e flexíveis.

As amostras de TPS (TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4) proveniente do AM foram escolhidas para dar continuidade ao trabalho devido às suas propriedades mecânicas superiores comparado às amostras de TPS (TPS-B1, TPS-B2, TPS-B3 e TPS-B4) proveniente do AB. O AM foi a fonte de que proporcionou melhores propriedades mecânicas para os TPS devido à sua composição química e morfologia.

A caracterização dos TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4 por DRX, TGA, FTIR e teor de umidade mostrou que a adição do AC promoveu a diminuição no teor de umidade, baixa taxa de reticulação (ou esterificação) e diminuição da estabilidade térmica. O uso de 20% de glicerol como plastificante do TPS proporcionou melhor propriedade mecânica.

Por meio da observação da variação do IC e dos picos cristalinos no DRX e do deslocamento na posição das bandas entre 1015 e 995 cm^{-1} no FTIR, verificou-se que a transformação do AM em TPS foi eficiente.

O critério de escolha das amostras de TPS para a confecção dos biocompósitos foi o valor de $\sigma_{\text{máx}}$. Foi considerado o maior valor de $\sigma_{\text{máx}}$ para as amostras com AC (TPS-M1 ou TPS-M3) e para as amostras sem AC (TPS-M2 ou TPS-M4). Portanto, as amostras TPS-M3 e TPS-M4 foram escolhidas para a confecção dos biocompósitos.

5.3 Caracterização da CB e CBP

5.3.1 Análises morfológicas: AFM, FESEM e MO da CB e CBP

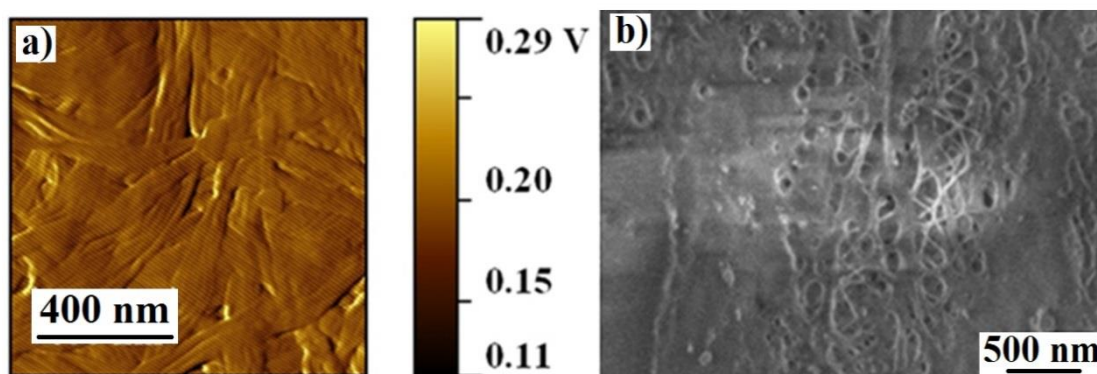
A CB foi escolhida para este trabalho devido ao seu uso crescente, suas propriedades mecânicas vantajosas, sua alta pureza química, menor período de produção e menor produção de resíduos nocivos ao meio ambiente (GOTTSCALK, SOUZA e FREITAS-SILVA, 2019; JACINTO e SPINACÉ, 2019; GALLEGOS *et al.*, 2016).

A Figura 44 mostra as imagens de AFM e FESEM da membrana de CB produzida pela Vuelo Farma[®] usando a bactéria da espécie *Acinetobacter xylinum* da família *Glucanobacter* (CALOMENO *et al.*, 2007).

A estrutura da CB é constituída de nanofibras entrelaçadas formando uma rede de celulose (Fig. 44 a). A imagem de FESEM (Fig. 44 b) mostra detalhes da estrutura de rede da membrana, onde se observa que as nanofibrilas entrelaçadas são longas e finas (com diâmetros entre 20 e 70 nm) e que a sua estrutura é porosa.

A morfologia observada está de acordo com o descrito na literatura por Domini *et al.* (2010) e LU *et al.*, 2020 e é característica da biossíntese em meio de cultura com modo estático.

Figura 44: Imagens de a) AFM e b) FESEM da CB.



Fonte: autoria própria.

A estrutura em forma de rede das nanofibrilas e a alta pureza química são responsáveis por fornecer melhores propriedades mecânicas à CB, quando comparada às fibras de celulose vegetal, que tem morfologia com dimensões micrométricas, e possui hemicelulose, lignina e pigmentos na estrutura da fibra (GALLEGOS *et al.*, 2016; ALMEIDA *et al.*, 2013; DOMINI *et al.*, 2010).

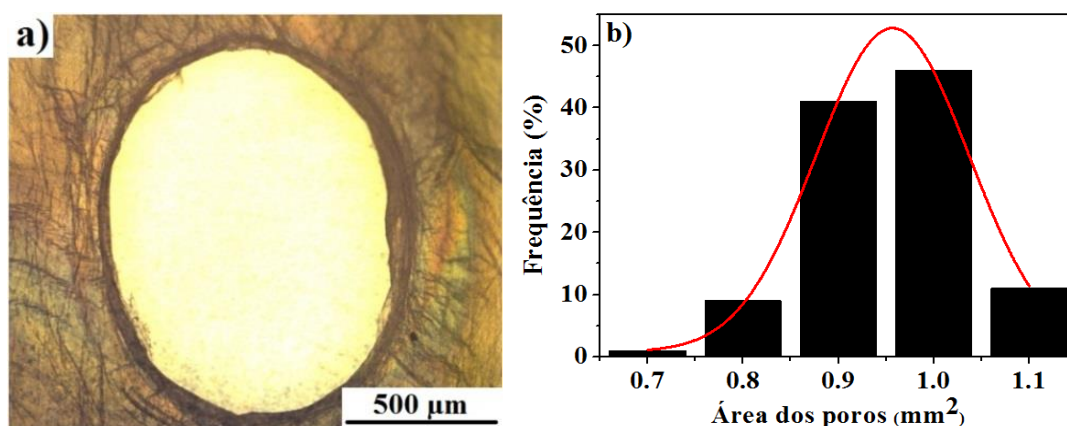
O uso da CB na forma de membranas e sem tratamento prévio, mostra-se vantajoso em relação aos trabalhos descritos na literatura, que usam CNF, CNC e *nanowhiskers* provenientes da CB e que necessitam de tratamentos prévios que geram resíduos (YANG *et al.*, 2014; MARTINEZ-PASTOR *et al.*, 2008; FABRA *et al.*, 2016; MONTROYA *et al.*, 2014; GANDINI *et al.*, 2009).

A Figura 45 mostra a microscopia óptica das perfurações da CBP, que foi realizada com a finalidade de estudar a morfologia e distribuição da área das perfurações.

Observou-se que a perfuração possui formato de elipse e que a borda da elipse possui estrutura bem definida e aparentemente reforçada com microfibrilas de celulose. Esse reforço pode ter sido ocasionado durante o processo produtivo.

A Figura 45 b mostra a distribuição de tamanho das perfurações para a CBP e verificou-se que 45% das perfurações possuem área média de $1,0 \text{ mm}^2$ e que 40% das perfurações possuem cerca de $0,9 \text{ mm}^2$. A quantidade média de perfurações nas membranas de CBP é de $1,51 (\pm 0,03)$ poros por cm^2 .

Figura 45: a) Imagem de microscopia óptica das perfurações da CBP, e b) Gráfico da distribuição da área das perfurações da CBP.



A área das perfurações pode influenciar a adesão mecânica do biocompósito o que consequentemente influencia nas propriedades mecânicas. Embora a influência do tamanho das perfurações na adesão não faça parte dos objetivos deste trabalho, a área das perfurações da CBP foi calculada a fim de caracterizar o material.

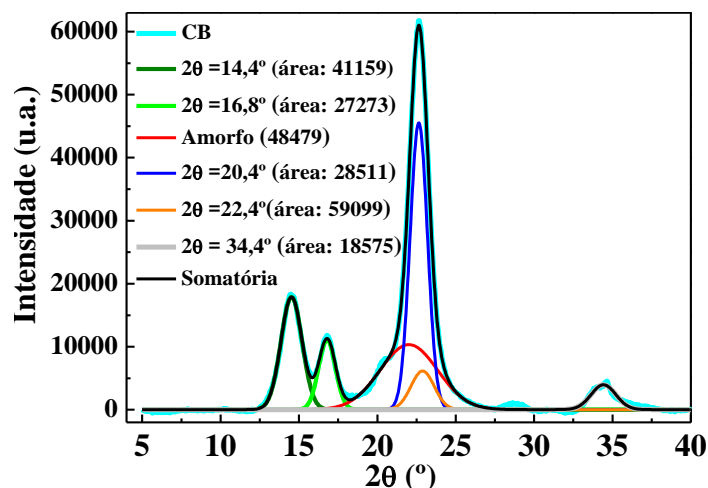
5.3.2 Difração de raios X e Análise elementar da CB

A Figura 46 mostra o difratograma de DRX para a CB com a desconvolução dos picos. Observa-se que os picos são finos e bem definidos, característicos de materiais com altos valores ($> 70\%$) de IC.

Os principais picos da CB ocorreram em $2\theta = 14,4; 16,8; 20,4; 22,6$ e $34,4$ ($^\circ$) que correspondem aos planos (101), (012), (002) ou (200) e (040) da celulose Ia triclinica. Os picos característicos da celulose Ia descritos na literatura são em $2\theta = 14,7, 16,1$ e $22,5$ ($^\circ$) e os valores obtidos experimentalmente foram próximos (PRADO e SPINACÉ, 2015).

O valor de IC obtido para a CB neste trabalho foi de 73% e é semelhante ao valor de IC de 74,4% encontrado na literatura por Lee *et al.* (2011) para a celulose bacteriana.

Figura 46: Difratoograma de DRX da CB com a área e os valores de 2θ (°) para os picos e para a região amorfa, obtidos por desconvolução com ajuste de curva Gaussiano.



Os altos valores de IC da CB estão associados à sua pureza química, porque não apresenta em sua composição componentes amorfos como hemicelulose e lignina. A análise elementar pode fornecer um indicativo da pureza da CB.

Na Tabela 17 são mostrados os resultados da análise elementar da CB e os valores teóricos de cada elemento (C, H e O) que foram calculados considerando a constituição da CB de unidades de glicose ((C₆H₁₀O₅)_n) (LEOPOLDINO, 2017).

Tabela 17: Teores de nitrogênio (N), oxigênio (O), carbono (C) e hidrogênio (H) obtidos por análise elementar para a CB e valor teórico.

Amostra	Nitrogênio (%)	Oxigênio (%)	Carbono (%)	Hidrogênio (%)
CB	0	49,88 (± 0,02)	43,72 (± 0,03)	6,40 (± 0,06)
Teórico*	0	49,60	44,44	6,17

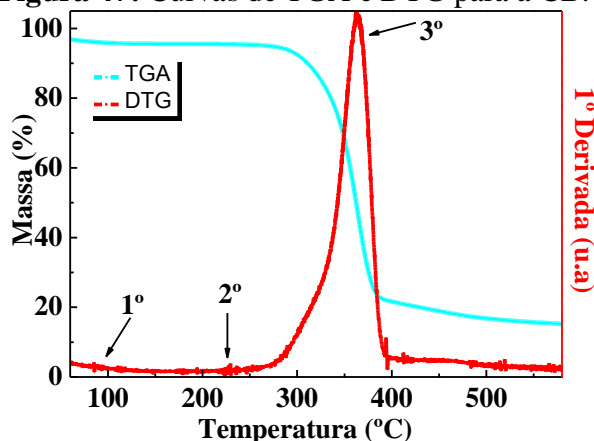
Fonte: *LEOPOLDINO, 2017.

Os valores experimentais (49,88% de O, 43,72% de C e 6,40% de H) são semelhantes aos teóricos (49,60% de O, 44,44% de C e 6,17% de H) indicando que a composição química da CB é semelhante ao descrito na literatura. Portanto, o resultado de análise elementar sugere que a CB apresenta alta pureza química.

5.3.4 Análise termogravimétrica (TGA) da CB

A curva de TGA e DTG para a CB está mostrada na Figura 47. A CB apresentou 11,6% de resíduos sólidos (a 580 °C) e $T_i = 317$ °C e $T_{máx.} = 364$ °C. A maior estabilidade térmica da CB comparada ao TPS ($T_i \sim 290$ °C e $T_{máx.} \sim 300$ °C), é uma consequência da sua morfologia em de nanofibrilas em forma de rede, observada por MEV e FESEM (MOHMMADKAZEMI, AZIN e ASHORI, 2015).

Figura 47: Curvas de TGA e DTG para a CB.



Ocorreram três eventos de perda de massa, o primeiro (entre 60 e 120 °C), com perda de massa de 2%, associado à perda de água ou componentes voláteis que podem ser provenientes do processamento (purificação da CB).

O segundo (entre 185 e 240 °C), com perda de 1%, relacionado à degradação de teores de celulose amorfa (PRADO e SPINACÉ, 2015). O terceiro (entre 265 e 415 °C), com perda de 74%, associado à despolimerização e decomposição das unidades de glicose e degradação de resíduos carbonáceos da CB (FISCHER *et al.*, 2017; (MOHMMADKAZEMI, AZIN e ASHORI, 2015).

Resultados semelhantes foram reportados por Fischer *et al.* (2017) para o TGA/DTG da CB produzida pela *Gluconacetobacter hansenii* ATCC 23769 cultivado por um período de 12 dias.

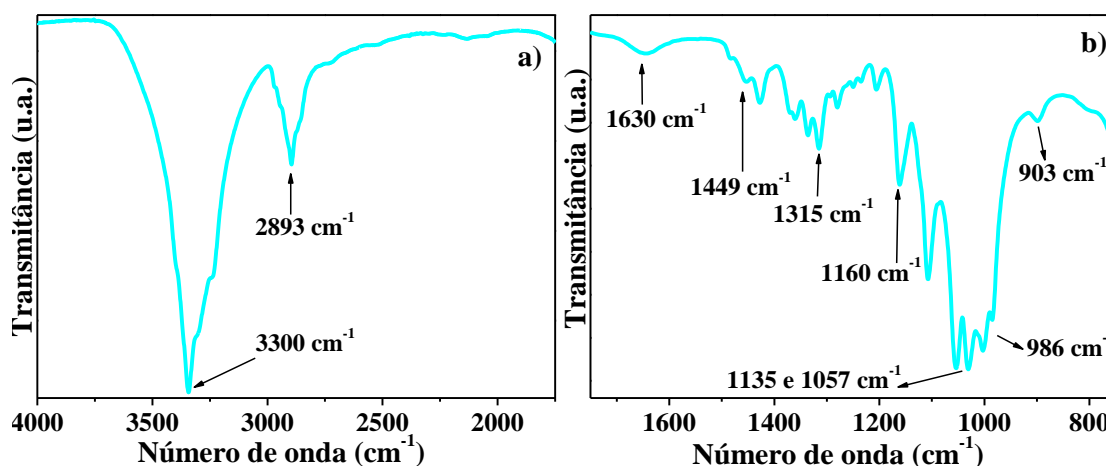
5.3.5 FTIR-ATR da CB

O espectro de FTIR-ATR para a CB é mostrado na Figura 48. As bandas atribuídas a CB são semelhantes às do amido, o que está em concordância com o fato de que a

diferença entre eles reside principalmente no grau de polimerização e na conformação das cadeias. Portanto, as bandas atribuídas na Tabela 11 (item 5.1.7), referentes ao amido também são atribuídas ao espectro de FTIR da CB (Fig. 48).

As diferenças entre o espectro da CB e do amido estão nas bandas em 903, 1315 cm^{-1} e no formato da banda em 3300 cm^{-1} . A banda em 903 cm^{-1} difere a CB do amido porque é atribuída à conformação das ligações de β -D-glicose da celulose (MARENGO *et al.*, 2013). A banda em 1315 cm^{-1} é característica da CB e é atribuída a vibração de alongamento do C-H (HALIB, AMIN e AHMAD, 2012).

Figura 48 Espectro de FTIR-ATR para a CB, a) 4000 a 1750 cm^{-1} ; b) 1750 a 850 cm^{-1} .



A CB apresenta um formato da banda em 3300 cm^{-1} diferente do usual. Essa banda (3300 cm^{-1}) geralmente apresenta um formato arredondado, porém, a CB apresenta essa banda estreita e distorcida. Esse resultado também foi observado na literatura por Moraes (2016) e Uzyol e Saçan (2016) e essa distorção na banda é característica da CB (MORAES, 2016; UZYOL e SAÇAN, 2016).

Como esperado, não se observou as bandas entre 1730 e 1740 cm^{-1} e em ~ 1590 , 1510 e 1420 cm^{-1} que são característica da hemicelulose e do esqueleto aromático da estrutura da lignina respectivamente (PRADO, JACINTO e SPINACÉ, 2019; DUFRESNE, 2017; KLEMM *et al.*, 2011).

A ausência das bandas de hemicelulose e lignina e os resultados de análise elementar confirmam a alta pureza química da CB. Destaca-se que a alta pureza química da CB é vantajosa porque proporciona melhores propriedades mecânicas sem a necessidade de tratamentos prévios e de purificação (PRADO, JACINTO e SPINACÉ, 2019; DOMINI *et al.*, 2010; DUFRESNE, 2017; KLEMM *et al.*, 2011).

5.3.6 Ensaios de tração e teor de umidade da CB

A Tabela 18 mostra os resultados do ensaio de tração e teor de umidade para a CB e para a CBP. No apêndice IV estão disponíveis as curvas de tensão *versus* deformação para a CB e CBP.

As membranas de CB e CBP apresentaram resultados distintos de $\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa), ϵ (%) e E (MPa) (Tabela 18). Embora CB e CBP sejam constituídas do mesmo material, a CBP provavelmente apresentou menor $\sigma_{\text{máx.}}$ e ϵ devido à concentração de tensões que é gerada em suas perfurações durante o ensaio de tração.

Tabela 18: Resultados do ensaio de tração com os valores de tensão máxima ($\sigma_{\text{máx.}}$), alongamento na ruptura (ϵ) e módulo Young (E) e teor de umidade para a CB e CPB e resultados obtidos por Yin *et al.*, 2020.

Amostra	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa)	ϵ (%)	E (GPa)	Teor de umidade (%)
CB	35,38 (\pm 6,79)	4,13 (\pm 1,36)	0,57 (\pm 0,10)	11,73 (\pm 0,90)
CBP	20,20 (\pm 3,51)	2,42 (\pm 0,92)	0,34 (\pm 0,05)	13,79 (\pm 3,59)
Celulose bacteriana*	4,50 (\pm 1,01)	4,72 (\pm 0,69)	0,08 (\pm 0,01)	-

*Yin *et al.*, 2020.

Apesar de a CBP apresentar propriedades mecânicas menores que a CB, a CBP foi usada para melhoria da adesão por intertravamento mecânico nos biocompósitos. As perfurações da CBP podem fornecer um melhor ancoramento mecânico entre as fases do sanduíche de (CB e TPS), o que auxilia na adesão interfacial e resulta na melhoria das propriedades mecânicas. Estudos anteriores realizados por Santos e Spinacé (2014) mostraram que a adição da CBP entre as fases do painel sanduíche aumentou em 18% o valor de $\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa) do biocompósito quando comparado à utilização da CB (SANTOS e SPINACÉ, 2014).

A CB apresentou o valor médio de $\sigma_{\text{máx.}}$ de 35,5 MPa que é cerca de 500% maior que o TPS-M3 ($\sigma_{\text{máx.}}$ de 5,22 MPa). Este resultado é muito interessante, e justifica o uso da membrana de CB como reforço para a matriz de TPS.

Yin *et al.* (2020) estudaram membranas de CB cultivadas em meio HS a 30 °C por 7 dias e os valores de $\sigma_{\text{máx}}$ e E são inferiores aos encontrados neste trabalho, Tabela 18.

As perfurações da CBP, além de influenciarem nas propriedades mecânicas, também interferem no teor de umidade. A CBP apresenta maior teor de umidade (13,79%) que a CB (11,73%) devido à presença das perfurações. As amostras de CB e CBP apresentaram alto teor de umidade (11,73% e 13,79% respectivamente) devido à presença de hidroxilas livres e também devido a sua estrutura nanométrica porosa (observada pelas imagens de FESEM e AFM da Fig. 44).

As amostras de TPS apresentaram maior teor de umidade (entre 17 e 22%) que a CB e CBP (entre 11 e 13%). Embora ambos sejam constituídos de meros de glicose, o teor de umidade está relacionado com a estrutura química, mas também tem relação direta com o IC (%). Sabe-se que a água interage preferencialmente com as regiões amorfas do material. Logo, como as amostras de TPS são mais amorfas (IC entre 19 e 22%) que a CB (IC = 73%), elas apresentaram maior teor de umidade (KRAMER, 2015).

5.3.7 Considerações parciais sobre a caracterização da CB e CBP

A diferença entre as propriedades da CB e CBP é referente à presença das perfurações que atuam como concentradores de tensão que diminuem as propriedades mecânicas do CBP e aumentam o teor de umidade. A CBP foi usada com a finalidade de melhorar a adesão interfacial por intertravamento mecânico dos biocompósitos.

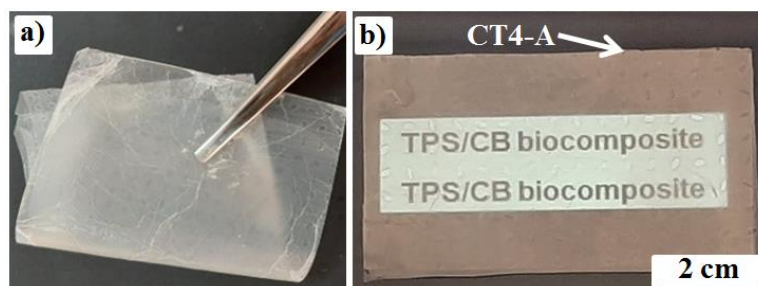
O DRX mostrou que a CB é do tipo Ia com IC = 73%. A pureza química da CB e CBP foi verificada pelos resultados de análise elementar que são próximos ao teórico e pela ausência dos picos de hemicelulose e lignina no FTIR. A morfologia da CB em forma de rede e a sua pureza química são responsáveis por suas altas propriedades mecânicas.

5.4 Análise do processamento e caracterização dos biocompósitos

Os filmes (5 x 8 cm) de biocompósitos CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G processados por extrusão-moldagem por compressão apresentaram aspecto visual semelhante para todas as composições.

A Figura 49 mostra a fotografia da amostra CT4-A que é um filme uniforme, flexível e semitransparente. A composição média dos biocompósito foi de 10,5 ($\pm 0,1$) % de CB e CBP e 89,5 ($\pm 0,1$) % (m/m) de TPS.

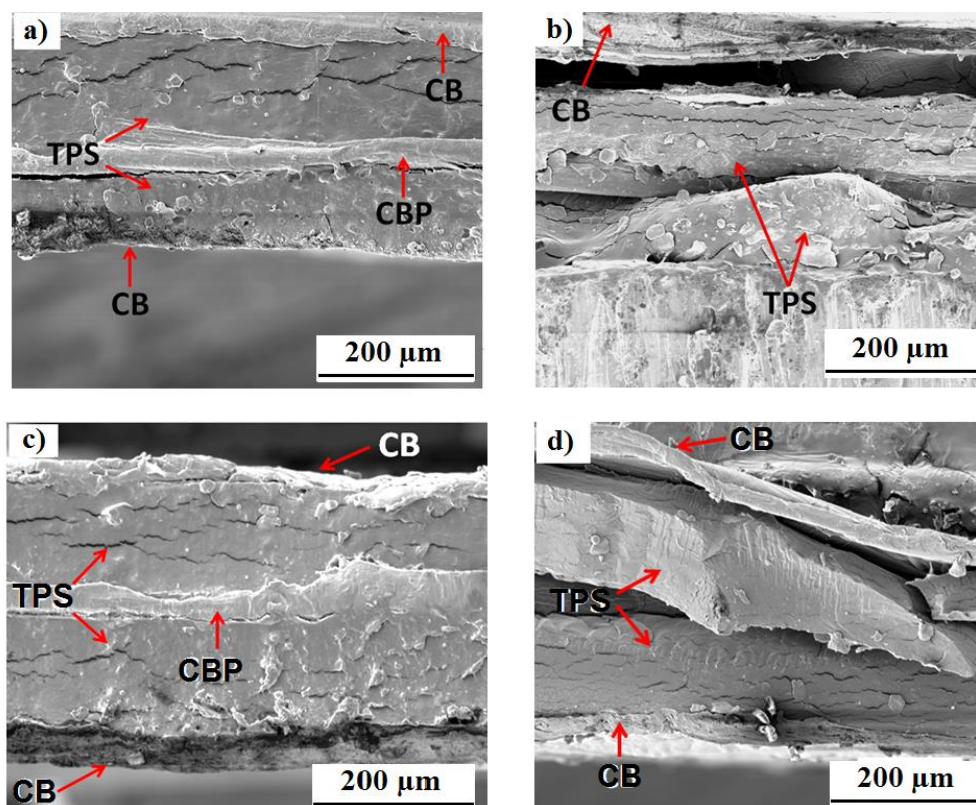
Figura 49: Fotografia do CT4-A mostrando sua a) flexibilidade e b) transparência.



5.4.1 MEV dos biocompósitos CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G

A Figura 50 mostra as imagens de MEV para a fratura criogênica dos biocompósitos CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G.

Figura 50: Imagens de MEV da fratura criogênica dos biocompósitos: a) CT3-A; b) CT3-G; c) CT4-A e d) CT4-G.



Observou-se na micrografia de MEV que o biocompósitos CT3-A e CT4-A apresentaram aproximação entre as fases (Fig. 50 a e 50 c) indicando boa adesão. Os biocompósitos CT3-G e CT4-G (Fig. 50 b e 50 c) apresentaram superfície de fratura irregular, com deformações e espaços entre as fases indicando falta de adesão.

Para avaliar a influência do AC nos biocompósitos, compararam-se as imagens de MEV da Fig. 50 e não se observou um comportamento semelhante para as amostras que possuem AC (CT3-A e CT3-G) comparado às amostras sem AC (CT4-A e CT4-G). O TPS-M3 possui menor disponibilidade de hidroxilas livres (como observado no FTIR – Tabela 15, item 5.2.6) devido à esterificação gerada pelo uso do AC, portanto, esperava-se que houvesse maior espaço entre as fases nos biocompósitos CT3-A e CT3-G. Porém, devido ao baixo teor de AC (0,6 %) usado ele não influenciou na adesão.

Em relação à presença da água ou glicerol como agente de acoplamento verificou-se que as amostras que possuem água entre as fases do sanduíche (CT3-A e CT4-A) apresentaram melhor adesão comparada às amostras que usaram glicerol entre as fases (CT3-G, e CT4-G).

Por meio da análise das imagens de MEV (Fig. 50), foi verificado que o efeito do agente de acoplamento predomina em relação ao efeito do AC, porque o agente de acoplamento está presente em quantidade superior ao AC, na interface.

5.4.2 Ensaios de tração dos biocompósitos CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G

A Tabela 19 mostra os resultados dos ensaios de tração dos biocompósitos CT3-A, CT3-G, CT4-A, CT4-G. No apêndice IV estão disponíveis as curvas de tensão *versus* deformação para o CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G.

O biocompósito CT4-A, apresentou maiores valores de $\sigma_{\text{máx.}}$ e E (MPa) comparado às amostras CT3-A, CT3-G, e CT4-G. Os biocompósitos CT3-A e CT3-G, que usaram o TPS-M3 (com 0,6% de AC em sua composição), apresentaram menores valores de $\sigma_{\text{máx.}}$ comparado aos biocompósitos CT4-A e CT4-G, que usaram o TPS-M4 (que não possui AC em sua composição).

Embora o uso do AC promova aumento das propriedades mecânicas do TPS-M3, devido ao efeito da reticulação (ou esterificação) ele diminui a disponibilidade de hidroxilas livres no TPS (Tabela 15, item 5.2.6). A interação na interface dos biocompósitos ocorre por inter travamento mecânico e por meio de interações de hidrogênio entre os grupamentos –OH do amido e da CB. Com a menor disponibilidade

de hidroxilas livres no TPS-M3, diminui-se a interação na interface do biocompósito o que consequentemente ocasiona uma diminuição nas propriedades mecânicas (JIUGAO *et al.*, 2005).

Tabela 19: Composição, valores de tensão máxima ($\sigma_{\text{máx.}}$), alongamento na ruptura (ϵ) e módulo Young (E) para os biocompósitos CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G.

Amostra	Composição (m/m)	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
CT3-A	89,5% de TPS-M3 (0,6% AC, 20% água e 20% glicerol)	4,86 (\pm 1,84)	9,23 (\pm 2,07)	165,92 (\pm 34,70)
CT3-G	e 10,5% de CB	5,68 (\pm 2,20)	10,80 (\pm 3,55)	134,20 (\pm 34,60)
CT4-A	89,5% de TPS-M4 (0% AC, 20% água e 20% glicerol)	11,23 (\pm 1,19)	7,39 (\pm 0,63)	203,21 (\pm 16,37)
CT4-G	e 10,5% de CB	5,39 (\pm 0,94)	6,23 (\pm 1,12)	167,75 (\pm 25,93)

Não foi possível verificar a influência do AC nos biocompósitos por meio das micrografias de MEV. Porém, por meio dos resultados de tração verificou-se que o AC diminui o valor de $\sigma_{\text{máx.}}$ quando a água foi usada como agente de acoplamento. O valor de $\sigma_{\text{máx.}}$ para CT3-A (4,86 MPa) foi menor que o do CT4-A (11,23 MPa). Embora o MEV de fratura do CT3-A indicou uma boa adesão interfacial, essa adesão pode ter ocorrido por intertravamento mecânico e não devido às interações de hidrogênio, pois o TPS-M3 possui menor disponibilidade de hidroxilas livres.

Não são descritos trabalhos na literatura biocompósitos sanduíche utilizando a CB e o TPS, portanto, a Tabela 20 mostra as propriedades mecânicas para biocompósitos de TPS e CB obtidos por diferentes processamentos. Observou-se que os valores de tensão máxima encontrados nesse trabalho para o CT4-A (Tabela 19) são superiores.

Apesar de o teor de CB (\sim 10,5%) usado nos biocompósitos estudados neste trabalho ser maior que os biocompósitos descritos na literatura (Tabela 20), o uso da CB sem tratamento e sem preparo prévio é uma vantagem em relação aos outros trabalhos.

O valor de $\sigma_{\text{máx.}}$ (11,23 MPa) para o CT4-A é semelhante ao valor de $\sigma_{\text{máx.}} = 11$ MPa de filmes comerciais de PEBD (LAUER e SMITH, 2020), que são amplamente usados na área de embalagens.

Tabela 20: Propriedades mecânicas ($\sigma_{\text{máx.}}$, ε e E) para nanobiocompósitos de CB e TPS encontrados na literatura.

Composição (m/m)	Processamento	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa)	ε (%)	E (MPa)	Ref
1% de nanofibrilas de CB e TPS do milho (30% de glicerol)	Plastograph EC (Brabender)	1	50	4,1	^x
5% de nanofibrilas de CB e TPS do milho (30% de glicerol)	mixer (120 °C, 60 rpm).	3,2	28	22	
2,5% de CNF da CB (Membracel) com amido de mandioca (30% de glicerol).	Casting (90 - 95 °C por 30 min).	8,5	-	550	^z

Fonte: ^xGANDINI *et al.*, 2009; ^zWYPYCH *et al.*, 2010.

5.4.3 FTIR-ATR dos biocompósitos CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G

Os espectros de FTIR-ATR para as amostras CT3-A, CT3-G, CT4-A, CT4-G, CB, TPS-M3 e TPS-M4 estão mostrados na Figura 51.

Os espectros para os biocompósitos CT3-A, CT3-G, CT4-A CT4-G apresentaram as bandas características do TPS e da CB, consequentemente, a atribuição das bandas descrita nos itens 5.1.7 e 5.3.5 é similar para os biocompósitos.

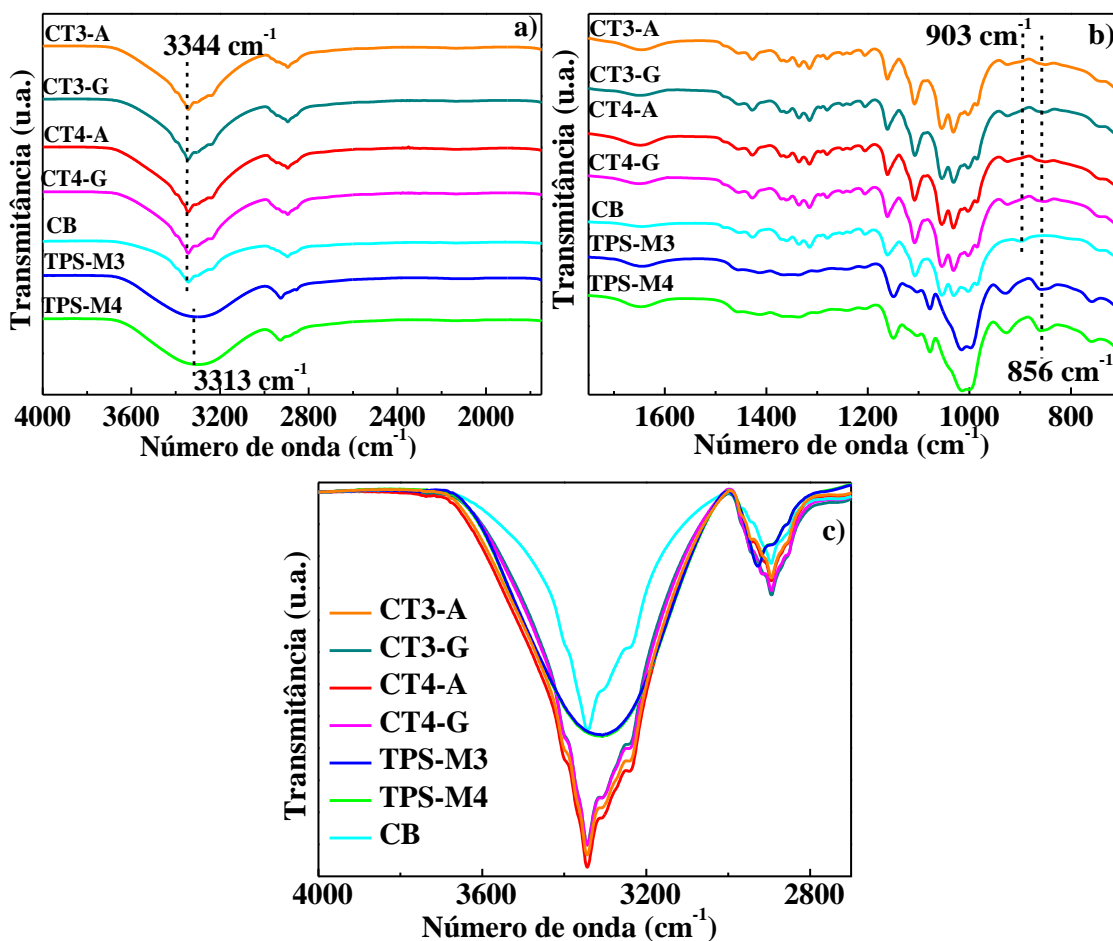
A banda em 3344 cm^{-1} apresentou formato característico da CB para o CT3-A, CT3-G CT4-A e CT4-G. A banda em 903 cm^{-1} é característica das vibrações das ligações β -D-glicose da celulose e a banda em 856 cm^{-1} é relativa à vibração das ligações α -D-glicose do amido (MARENGO *et al.*, 2013; AMARAL *et al.*, 2016).

A Figura 51 c mostra a ampliação da banda entre 3000 e 3680 cm^{-1} , para os espectros com linha base e normalizados, que corresponde às vibrações de estiramento dos grupos -OH (MARENGO *et al.*, 2013). A intensidade da banda entre 3000 e 3680 cm^{-1} para a CB, TPS-M3 e TPS-M4 é menor que para os biocompósitos CT3-A, CT3-G, CT4-A, CT4-G. O aumento da intensidade dessa banda é um indicativo que houve

aumento das interações de hidrogênio em todos os biocompósitos, porque as bandas estão com intensidades similares (sobrepostas).

Resultados semelhantes foram descritos por Wang *et al.* (2020) que observou um aumento da intensidade da banda em $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ com o aumento do teor de MCC em biocompósitos TPS/MCC. O aumento da banda em 3300 cm^{-1} foi atribuído à boa interação e compatibilidade química entre o TPS e a celulose, que produziram o aumento das interações de hidrogênio (WANG *et al.*, 2020).

Figura 51: FTIR-ATR para as amostras CT3-A, CT3-G, CT4-A, CT4-G, CB, TPS-M3 e TPS-M4 **a)** de 1750 a 4000 cm^{-1} ; **b)** de 1750 a 750 cm^{-1} ; **c)** ampliação das bandas entre 3000 e 3680 cm^{-1} .



O aumento da intensidade da banda em 3300 cm^{-1} para os biocompósitos CT3-A, CT3-G, CT4-A, CT4-G, indica que houve a formação de novas interações de hidrogênio. Essas novas interações podem ter ocorrido tanto entre os materiais usados

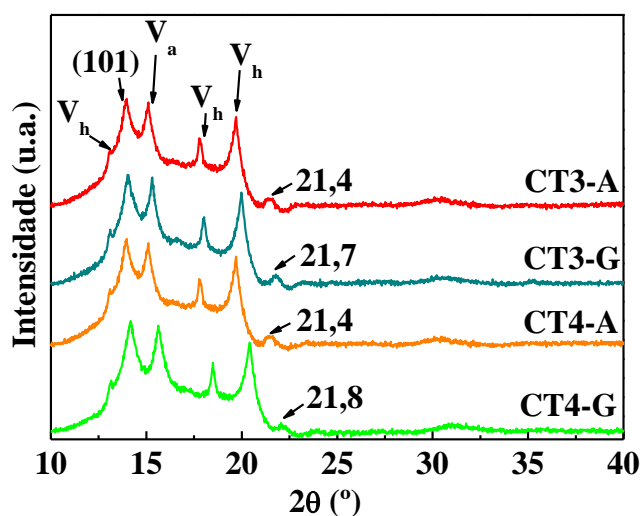
(amido-amido, amido-água, amido-glicerol, celulose-glicerol, celulose-água e celulose-celulose) quanto na interface do painel sanduíche (TPS-água-celulose).

Portanto, não é possível estudar por FTIR a influência do agente de acoplamento (água ou glicerol) ou do AC nos biocompósitos. Porém, como a água e o glicerol foram adicionados na interface CB-TPS, o aumento das interações provavelmente ocorreu entre as fases dos biocompósitos.

5.4.4 DRX dos biocompósitos CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G

A Figura 52 mostra os difratogramas de DRX para as amostras CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G onde é possível observar picos característicos da CB e do TPS. Os picos em 2θ em cerca de 13, 17,7 e 19,7 ($^{\circ}$) e 2θ em cerca de 15 $^{\circ}$ correspondem às estruturas V_h e V_a do TPS respectivamente (OLIVEIRA, 2015; ALTAYAN, DAROUICH e KARABET, 2020). O pico em 2θ em cerca de 14 $^{\circ}$ corresponde ao plano (101) da CB (celulose Ia triclinica) (PRADO e SPINACÉ, 2015).

Figura 52: Difratogramas de DRX para as amostras CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G.



A Tabela 21 mostra o valor d (nm) e 2θ dos picos cristalinos para TPS-M4, CB e dos biocompósitos (CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G). Os valores de d (nm) para TPS e CB estão próximos aos valores da literatura (SOEST *et al.*, 1996; PANAITESCU *et al.*, 2016). Os biocompósitos (CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G) apresentaram picos cristalinos relacionados ao CB e ao TPS-M4, entretanto, foi observado o deslocamento

desses picos cristalinos devido a mudanças na rede (valor de d) sugerindo que CB e TPS estão interagindo nos biocompósitos.

Tabela 21: Valores de 2θ e distancia inter planar (d) (nm) dos picos cristalinos, para as amostras de TPS-M4, CB e biocompósitos (CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G).

TPS-M4				CB				Biocompósitos	
Experimental		Literatura ^y		Experimental		Literatura ^w		Experimental	
2 θ	d (nm)	2 θ	d (nm)	2 θ	d (nm)	2 θ	d (nm)	2 θ	d (nm)
13,1	0,68	13,0	0,68	14,4	0,65	14,5	0,61	13,1	0,68
15,3	0,58	14,9	0,59	16,8	0,53	16,9	0,53	14,1	0,63
17,2	0,52	17,0	0,52	22,4	0,40	22,6	0,39	15,6	0,57
20,0	0,44	19,8	0,45					18,5	0,48
22,6	0,40	22,6	0,39					20,4	0,44

^ySOEST *et al.*, 1996; ^wPANAITESCU *et al.*, 2016.

O pico em 2θ em cerca de $21,15^\circ$ (Fig. 56) corresponde a transcristalização da amilopectina. A transcristalização da amilopectina ocorre nos biocompósitos na interface entre TPS e celulose em regiões ricas em glicerol. O TPS se reorganiza nas fibras de celulose, o que altera a cristalinidade e diminui as propriedades mecânicas porque dificulta a adesão entre a celulose e o TPS (MATTOSO *et al.*, 2010; DUFRESNE e ANGLÈS, 2001).

Os picos de transcristalização da amilopectina para as amostras que usaram água como agente de acoplamento (CT3-A e CT4-A) ocorreram em $2\theta = 21,4^\circ$ e para as amostras que usaram glicerol (CT3-G e CT4-G) em $2\theta = 21,7^\circ$ e $21,8^\circ$. Esse deslocamento dos picos indica que a transcristalização ocorreu de maneira distinta quando utilizou-se água ou glicerol entre as fases do biocompósito.

O deslocamento dos picos pode ser explicado por meio da análise conjunta do MEV e do DRX. A transcristalização observada nos difratogramas diminuiu a adesão entre as fases dos biocompósitos (CT3-G e CT4-G), como descrito na literatura por Dufresne e Anglès (2001) e Mattoso *et al.* (2010).

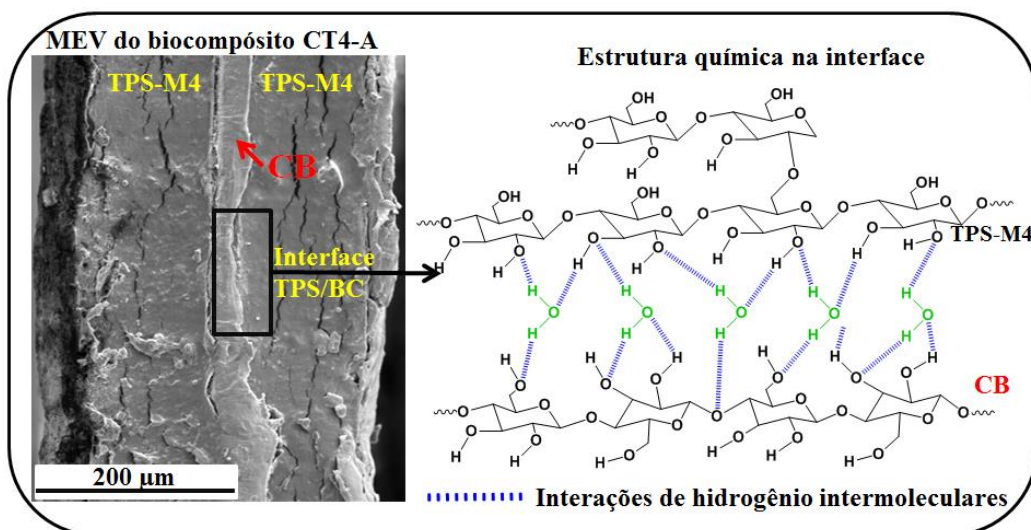
O glicerol usado entre as fases promoveu a transcristalização na interface, o que proporcionou a baixa adesão observada por MEV. Embora o difratograma das amostras CT3-A e CT4-A também apresentem o pico de transcristalização da amilopectina, a adesão entre as fases é maior, porque a transcristalização ocorre com maior facilidade em regiões ricas em glicerol. Não foi usado glicerol entre as fases do sanduíche do CT3-A e CT4-A, consequentemente, a transcristalização ocorreu em menor intensidade na interface (DUFRESNE e ANGLÈS, 2001). Esses efeitos justificam a variação dos picos em 2θ em cerca de 21° nos DRX das amostras de CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G (Fig. 52).

Além do efeito da transcristalização, a água atuou melhor como agente de acoplamento porque ela tem alta afinidade com a CB e com o TPS. O glicerol, embora interaja com a CB e com o TPS, ele tem maior afinidade com o TPS, o que torna secundária a interação CB-glicerol e diminui a adesão por interações de hidrogênio na interface dos biocompósitos (MÜLLER *et al.*, 2008).

A Figura 53 mostra uma representação de como ocorrem as interações de hidrogênio na interface CB-TPS do painel sanduíche. A adesão por interação química pode ser influenciada pelas características químicas (tamanho de cadeia, polaridade e grupamentos químicos, afinidade química) do agente de acoplamento.

Portanto, os resultados de DRX e MEV indicaram que o agente de acoplamento exerceu influência na adesão devido às características químicas distintas entre glicerol e água.

Figura 53: Representação das interações de hidrogênio que ocorrem na interface CB-TPS do painel sanduíche.



Com base na discussão realizada escolheu-se o biocompósito CT4-A para dar continuidade ao trabalho devido ao seu maior valor de tensão máxima. Portanto, as caracterizações descritas a seguir são referentes ao biocompósito CT4-A.

5.4.5 Absorção de umidade, teor de umidade e ensaio de permeação do CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A

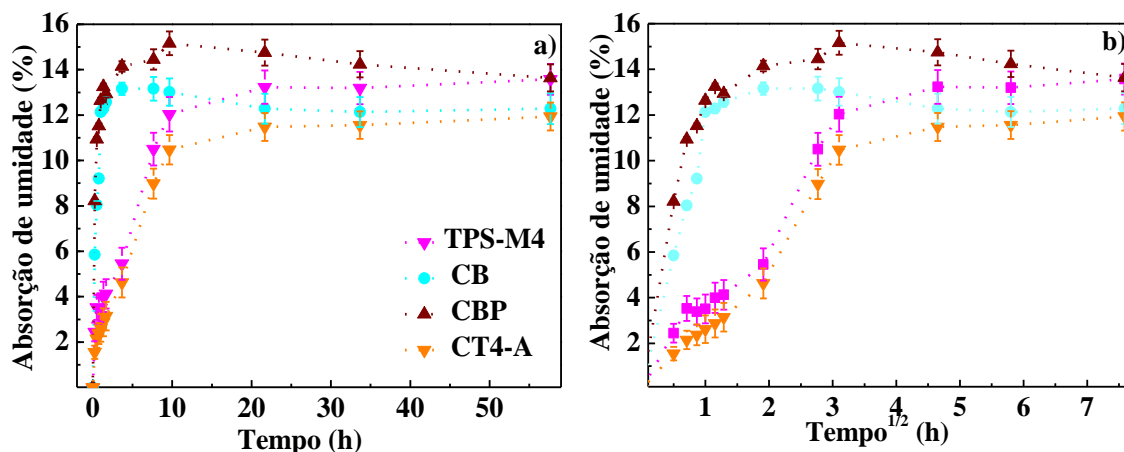
As propriedades mecânicas de biocompósitos podem ser alteradas de acordo com as condições de umidade a que são submetidos. Materiais hidrofílicos como a celulose e o amido absorvem altos teores de umidade ($> 10\%$) e sua aplicação pode ser delimitada em função deste parâmetro (ILYAS *et al.*, 2018; RAMÍREZ *et al.*, 2011).

Portanto, a análise de absorção de umidade em função do tempo, teor de umidade e permeação ao vapor de água tornam-se relevantes para definir as condições de armazenamento e aplicação do material.

Os valores de teor de umidade obtidos para a CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A foram de $11,73 (\pm 0,90)$, $13,79 (\pm 3,59)$, $19,80 (\pm 0,50)$ e $32,35 (\pm 5,22) \%$, respectivamente. O maior valor de teor de umidade para biocompósito CT4-A, comparado às outras amostras (CB, CBP e TPS-M4), era esperado, pois, foi utilizada água durante o processamento do biocompósito.

A Figura 54 apresenta os resultados de absorção de umidade para o CB, CBP, TPS-M4 e para o CT4-A em função do tempo (h) e do tempo^{1/2} (h).

Figura 54: Absorção de umidade (%) a) em função do tempo (h); b) em função do tempo^{1/2} (h) para a CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A.



Para todas as amostras (CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A) a absorção de umidade no estágio inicial da curva (< 10 h) é mais rápida e a estabilidade na absorção foi obtida após ~ 35 h de análise (Fig. 54 a). As amostras CB e CBP apresentaram absorção de água mais rápida (no estágio inicial) do que as amostras TPS-M4 e CT4-A.

Uma relação linear inicial entre a absorção de água em função do tempo^{1/2} para $\frac{M_t}{M_\infty} \leq 0,5$ (Fig. 54 b) foi observada para a CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A, indicando um comportamento típico Fickiano e que está de acordo com o reportado na literatura para o TPS e para a CB (SAHARI *et al.*, 2013). Na difusão Fickiana a velocidade de difusão é muito maior que a mobilidade do segmento da cadeia polimérica e esse é o comportamento ideal para polímeros (SURATHI e KARBHARI, 2006).

As amostras de CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A apresentaram valores de absorção de umidade no equilíbrio (M_∞) (após 58 h) de 12,25 ($\pm 0,28$), 13,65 ($\pm 0,29$), 13,79 ($\pm 0,28$) e 11,94 ($\pm 0,21$) %, respectivamente (Tabela 22).

A CB absorve água tanto por seu caráter hidrofílico quanto por sua porosidade, que é gerada por sua morfologia em forma de rede (CAZON, VELÁZQUEZ e VÁZQUEZ, 2020). A absorção de água pela CB e CBP observada neste trabalho é inferior à observada por a Cazón, Velázquez e Vázquez que obteve $M_\infty = 25\%$ para a CB obtida pela *Komagateibacter xylinus* e cultivada em meio estático *Yeast*, a 30 °C por 2 dias.

A amostra CBP absorveu mais água (13,65%) do que a amostra CB (12,25%) devido à presença das perfurações, que promovem o aumento da área superficial. Comparando os resultados de teor e absorção de umidade para CB e CBP, os valores são consistentes, ou seja, a M_∞ (%) está próxima ao teor de umidade.

Tabela 22: Valores de absorção de umidade no equilíbrio (M_∞), coeficiente de difusão (D) e taxa de permeação ao vapor de água (TPVA) para as amostras de CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A.

Amostra	M_∞ (%) (m/m)	$D \times 10^{-4}$ (mm ² /s)	TPVA x 10 ⁻¹² (g/m s Pa)
CB	12,25 ($\pm 0,28$)	5,79 ($\pm 0,09$)	26,67 ($\pm 1,54$)
CBP	13,65 ($\pm 0,29$)	5,09 ($\pm 0,11$)	-
TPS-M4	13,79 ($\pm 0,28$)	4,56 ($\pm 0,10$)	5,51 ($\pm 0,70$)
CT4-A	11,94 ($\pm 0,21$)	1,89 ($\pm 0,11$)	3,99 ($\pm 0,87$)

O TPS-M4 ($M_{\infty} = 13,65\%$, $IC = 22,1\%$) absorve mais água do que o CB ($M_{\infty} = 12,25$, $IC = 73\%$), devido à sua maior afinidade com a água e seu menor valor de IC.

Para o TPS-M4, observou-se que o teor de umidade obtido foi de $19,80 (\pm 0,50) \%$ e a absorção de água foi de $13,79 (\pm 0,28) \%$, o que pode ser um indício de que a água está ligada ao TPS por interações fracas o que pode ter ocasionado sua eliminação durante o processamento (aquecimento da prensa) (XIONG *et al.*, 2017).

O coeficiente de difusão (D) (mm^2/s) (Tabela 22) é menor para CT4-A quando comparado às amostras CB, CBP e TPS-M4. O menor valor de D do CT4-A está associado ao formato multicamadas do painel sanduíche e também às interações de hidrogênio formadas entre a matriz e a fase dispersa (WAN *et al.*, 2009). A adição de água entre as camadas do CT4-A intensifica as interações de hidrogênio entre os grupos -OH da água, TPS-M4 e CB, o que resulta no menor valor de M_{∞} e D (GHANBARI *et al.*, 2018).

A análise do coeficiente de difusão permitiu observar que o formato painel sanduíche e as interações entre a matriz e a fase dispersa ocasionaram uma diminuição de 2,4 vezes no coeficiente de difusão para o CT4-A ($1,89 \pm 0,11 \text{ mm}^2/\text{s}$) quando comparado ao TPS-M4 ($4,56 \pm 0,10 \text{ mm}^2/\text{s}$). Esse resultado indica que o formato do painel sanduíche utilizado foi eficiente na redução da difusão da água.

O maior valor D das amostras CB e CBP (espessura = 0,033 mm), quando comparado ao TPS-M4 (espessura = 0,111 mm), é gerada por sua menor espessura.

Os resultados obtidos para a TPVA estão mostrados na Tabela 22. Observa-se que o TPS-M4 apresenta maior valor de TPVA ($26,67 \text{ g/h m Pa}$) em relação a CB ($5,51 \text{ g/h m Pa}$). A CB possui menor TPVA, devido à sua estrutura nanométrica que dificulta a permeação ao vapor de água entre a estrutura em rede das nanofibrilas (Sanchez *et al.*, 2018).

O CT4-A apresentou valor de TPVA inferior a CB e ao TPS-M4 devido ao seu formato multicamada. Houve diminuição de 6,7 vezes no valor de TPVA do CT4-A quando comparado ao TPS-M4.

A diminuição da TPVA com a adição de CB está de acordo com o reportado na literatura por Fazeli e Simão (2018), que observaram que a adição de 1% de CNF no TPS do milho (plastificado com glicerol e ácido acético) processado por casting, resultou na diminuição de 80% na permeação (TPVA) em relação ao TPS puro.

Embora o valor de TPVA do CT4-A ($3,99 \text{ g/s m Pa}$) seja alto, comparado à polímeros sintéticos como PEBD ($TPVA = 0,0482 \times 10^{12} \text{ g/s m Pa}$), ele é inferior ao

valor de outros polímeros biodegradáveis como o glúten plastificado com glicerol ($TPVA = 5,08 \times 10^{12} \text{ g/s m Pa}$) (MALI, GROSSMANN e YAMASHITA, 2010).

5.4.6 Densidade da CB, TPS-M4 e CT4-A

Os valores de densidade para as amostras CB, TPS-M4 e CT4-A são semelhantes e foram de $1,38 (\pm 0,01)$, $1,42 (\pm 0,01)$ e $1,41 (\pm 0,01) \text{ g/cm}^3$, respectivamente. A amostra CB apresentou valor de densidade cerca de 7 – 12% inferior aos valores descritos na literatura ($\rho = 1,5 - 1,6 \text{ g/cm}^3$ para CNC e CNF) (HONG-MENG *et al.*, 2016; DUFRESNE *et al.*, 2017).

O teor de glicerol ($\rho = 1,255 - 1,260 \text{ g/cm}^3$) e água ($\rho = 0,999 \text{ g/cm}^3$) afeta o valor de densidade do TPS. Na literatura são descritas densidades semelhantes ao TPS-M4 ($1,42 \text{ g/cm}^3$), para TPS de amido de palma de açúcar (15% m/m de glicerol, 15% m/m de sorbitol) (ILYAS *et al.*, 2018) com $\rho = 1,413 \text{ g/cm}^3$ e para o TPS de amido de trigo (18% m/m de glicerol e 12% m/m de água) com $\rho = 1,37 \text{ g/cm}^3$ (AVÉROUS e HALLEY, 2008)

O CT4-A apresentou valor de densidade próximo do TPS-M4, pois sua composição majoritária (89,5%) é de TPS. A densidade do CT4-A ($\rho = 1,41 \pm 0,01$) é cerca de 12 – 16% maior do que PLA ($\rho = 1,21 - 1,25 \text{ g/cm}^3$) que também é um polímero biodegradável (CHAN *et al.*, 2018).

O CT4-A possui densidade 56% maior que o PP ($0,90 - 0,91 \text{ g/cm}^3$) e 51% maior que o PEBD ($0,93 \text{ g/cm}^3$) que são amplamente utilizados na área de embalagem. Embora o PP e PEBD apresentem menor densidade, eles não são biodegradáveis (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

Embora a densidade do CT4-A seja superior a do PP, PEBD e PLA, caso ele seja usado em embalagens descartáveis pequenas, a densidade maior não restringe o seu uso, e não interfere nas aplicações sugeridas.

5.4.7 Análise termogravimétrica (TGA) da CB, TPS-M4 e CT4-A

As curvas de perda de massa (TGA) e 1ª derivada (DTG) em função da temperatura para o CT4-A, CB e TPS-M4 estão mostradas na Figura 55. A Tabela 23 mostra a temperatura de perda de massa inicial (T_i), temperatura onde a perda de massa é máxima ($T_{máx.}$) e a perda de massa em cada um dos eventos térmicos observados.

Figura 55: Curvas de: a) TGA e b) DTG para as amostras TPS-M4, CB e CT4-A.

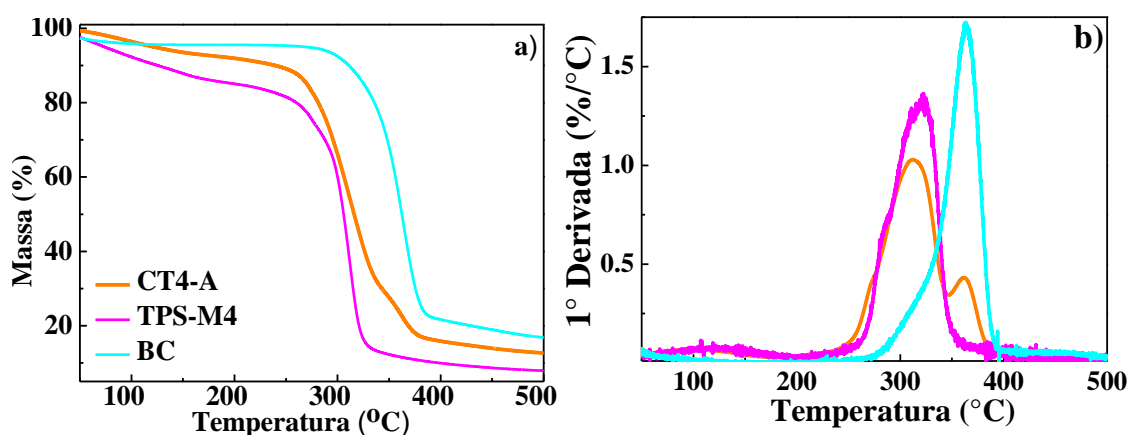


Tabela 23: Temperatura de perda de massa inicial (T_i), resíduos (580 °C), temperatura onde a velocidade de perda de massa é máxima ($T_{Máx.}$) e perda de massa em cada um dos picos, obtidos da análise do TGA e DTG para a CB, TPS-M4 e CT4-A.

Parâmetro	CB	TPS-M4	CT4-A
T_i (°C)	324,70	290,86	277,18
Resíduos% (580 °C)	11,63	7,22	11,60
$T_{máx.}$ (°C)	316,57	312,56	313,06
Perda de massa (%)	7,22	9,53	7,59
(1° pico)	(60 e 177 °C)	(60 e 120 °C)	(60 e 180 °C)
Perda de massa (%)	63,69	67,93	61,23
(2° pico)	(185 e 350°C)	(256 e 343 °C)	(231 e 345 °C)
Perda de massa (%)	12,60	-	13,85
(3° pico)	(350 e 396 °C)	-	(345 e 409 °C)

O T_i do CT4-A ocorreu em 277,18 °C que é inferior ao do TPS-M4 (290,86 °C) e da CB (324,70 °C). A $T_{máx.}$ ocorreu em 316, 312 e 313 °C, respectivamente, para a CB, TPS-M4 e CT4-A. Verificou-se uma diminuição da estabilidade térmica do biocompósito em relação aos materiais de partida (TPS e CB), essa diminuição não era esperada, pois o CT4-A deveria ter apresentado início de perda de massa intermediário ao TPS-M4 e a CB devido a sua composição.

A diminuição do valor de T_i do CT4-A pode ser justificada pela adição da água entre as fases do sanduíche. A água está ligada a CB e ao TPS por interações secundárias, o que fez com que fosse eliminada durante a secagem, ou antes, do valor de T_i do CT4-A.

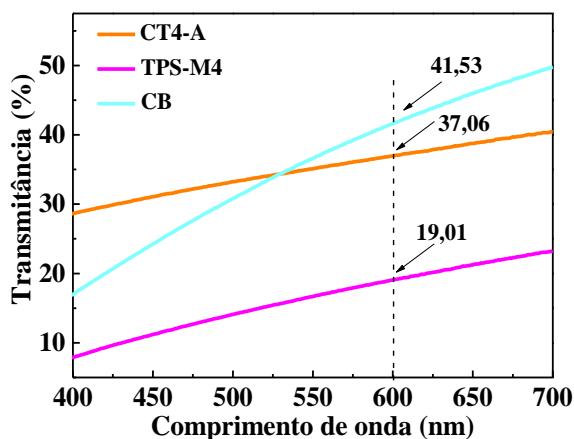
Por meio das curvas de DTG (Fig. 55 b) para o CT4-A, observou-se a ocorrência de quatro processos de degradação, o primeiro entre 60 a 180 °C, com perda de massa de 7,59%, associado à eliminação de água e componentes voláteis. O segundo, entre 231 e 345 °C, com perda de massa de 61,23%; e o terceiro entre 345 e 409 °C, com perda de massa de 13,85%, relacionado à degradação da CB (FISCHER *et al*, 2017; (MOHMMADKAZEMI, AZIN e ASHORI, 2015).

Portanto, observamos que o CT4-A apresentou eventos de perda de massa intermediários a CB e ao TPS-M4.

5.4.8 Transparência e espessura da CB, TPS-M4 e CT4-A

A Figura 56 mostra o espectro de UV-vis para o TPS-M4, CT4-A e CB. Não foi observada nenhuma banda entre 400 e 700 nm, o que está de acordo com a literatura. (ORTEGA-TORO e COLLAZO-BIGLIARDI, 2017). A ausência de bandas no espectro ocorreu porque o TPS e a CB não apresentam grupos cromóforos ou metais, logo não é possível observar bandas de transição de carga. As ligações R-O-R e R-OH da CB e do TPS apresentam absorção no UV-vis em 180 nm, região que não foi estudada (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2009; ORTEGA-TORO e COLLAZO-BIGLIARDI, 2017).

Figura 56: Espectro de UV-vis para o TPS-M4, CT4-A e CB mostrando os valores transmitância (%) em 600 nm.



A Tabela 24 mostra os valores de espessura, índice de transparência (TI) e índice de cristalinidade (IC) das amostras CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A. O valor da espessura é menor para CB, CBP, TPS-M4, e maior para CT4-A devido ao seu formato multicamadas.

Os valores de TI e espessura são parâmetros importantes para aplicação em embalagens. Para alguns produtos, a embalagem transparente é desejável, enquanto para outros é desejável opacidade para reduzir a incidência dos raios UV no produto e preservá-los por um período mais longo (KHOIRUNNISA *et al.*, 2018).

Tabela 24: Valores de índice de transparência (TI) (%), espessura (mm) e IC - índice de cristalinidade (%) para a CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A.

Amostra	TI (%)	Espessura (mm)	IC (%)
CB	49,15	0,033 ($\pm 0,001$)	72,9
CBP	49,15	0,033 ($\pm 0,005$)	72,9
TPS-M4	14,12	0,111 ($\pm 0,020$)	22,1
CT4-A	4,75	0,270 ($\pm 0,080$)	-

Os valores de TI (%) obtidos pela análise UV-vis (Tabela 24) mostraram que CB e CBP são mais transparentes que TPS-M4. Dentre os diversos fatores que influenciam no valor de TI, pode-se relacioná-lo com o IC, quanto maior o IC menor a transparência (maior TI). Embora o valor de IC para CB e CBP (72,9%) seja maior que o valor de IC do TPS-M4 (22,1%) a espessura do CB e CBP (0,033 mm) são muito menores que as do TPS-M4 (0,111 mm). Portanto, as amostras de CB e CBP apresentaram maiores valores de TI (%) devido a sua menor espessura.

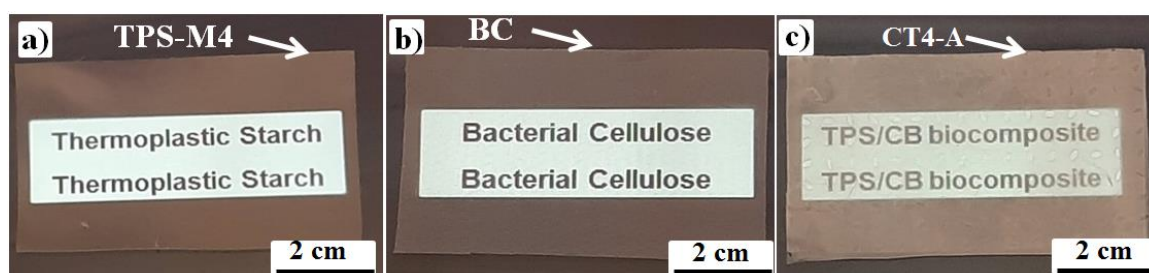
O CT4-A apresentou menor valor de TI (4,75%) devido ao seu formato multicamadas de sobreposição de 2 filmes de CB, 1 filme de CBP e 2 filmes de TPS, resultando em um grande aumento de espessura.

O CT4-A apresentou baixo valor de TI em comparação a filmes de PP, que são usados em diversas aplicações de embalagens. Fasihnia *et al.* (2018) relataram que o filme de PP (espessura = $0,5 \pm 0,05$ mm) apresentou valor de TI de 37,0% (FASHIHNIA *et al.*, 2018).

O valor TI do CT4-A (4,75%) é baixo para uso como embalagem de alguns produtos (alimentos perecíveis) que exigem embalagens transparentes, porém, para embalagens de alimentos não perecíveis e produtos de higiene ele pode ser vantajoso, porque uma menor transparência reduz as reações de oxidação induzidas pela luz UV (ORTEGA-TORO e COLLAZO-BIGLIARDI, 2017). A transparência parcial do CT4-A é desejável porque oferece proteção parcial a radiação UV e também permite que o consumidor verifique a qualidade e o estado do produto dentro da embalagem.

Os resultados obtidos pela análise de UV-vis para a CB, CBP e TPS são similares ao que foi verificado nas fotografias da Figura 57, que mostram que os materiais são translúcidos.

Figura 57: Fotografias sobre fundo preto, das amostras a) TPS-M4, b) CB e c) CT4-A, mostrando a sua transparência visual.



5.4.9 Ensaios de biodegradação em solo compostado para a CB, CBP, TPS-M4, PP e CT4-A

5.4.9.1 Caracterização do solo para o ensaio por perda de massa: pH e razão C:N

Os valores de pH do solo antes e após a biodegradação foram de 6,42 ($\pm 0,03$) e 7,02 ($\pm 0,02$) respectivamente, e razão C:N (10:1).

O aumento no valor de pH de 6,42 para 7,02, antes e após a biodegradação, pode ser devido à adição periódica de água durante o ensaio. A norma ASTM D5988-11 estipula que o pH do solo esteja entre 6 e 8 para que a biodegradação ocorra com maior eficiência. Solos com pH maior que 8 retém CO_2 e solos com pH menor que 6 possuem uma flora de microrganismos atípica que dificulta a biodegradação (KALE *et al.*, 2015).

Portanto, o pH do sistema permaneceu dentro dos padrões estipulados pela norma ASTM D5988-11, o que indica que não houve alterações na biota causadas por variações bruscas do pH.

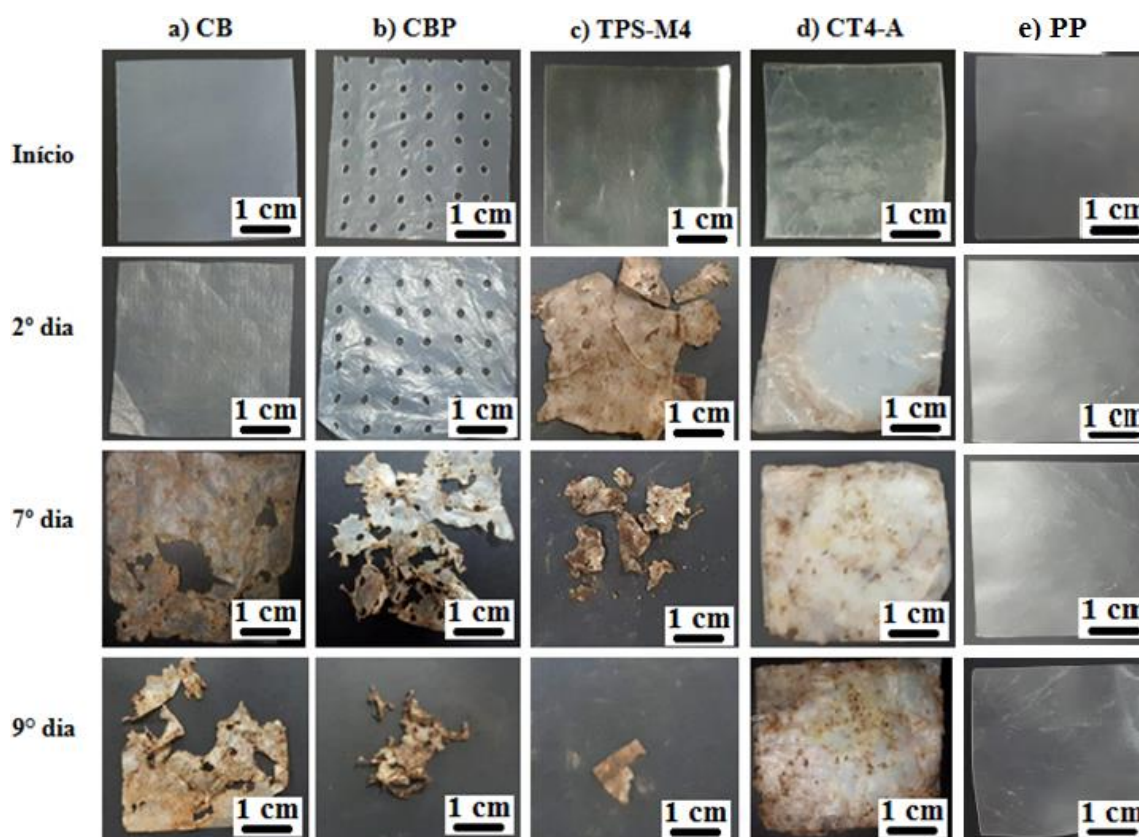
A razão C:N do solo (10:1), está de acordo com a norma ASTM D5988-11, que estabelece que a razão (C:N) deve estar entre 10:1 e 20:1 para que a cinética de crescimento microbiológico durante o ensaio de biodegradação seja adequada.

A razão (C:N) é um parâmetro importante para a biodegradação. Caso a razão C:N esteja baixa para o nitrogênio (de 20:1 até 30:1) ou baixa para o carbono (10:10 até 10:2), os microrganismos se desenvolvem lentamente, alterando a cinética de crescimento microbiológico e o período de biodegradação (COTTA *et al.*, 2015).

5.4.9.2 Biodegradação em solo compostado: aspecto visual (fotografias)

A Figura 58 mostra as fotografias das amostras de CB, CBP, TPS-M4, CT4-A e PP submetidas à biodegradação em solo compostado no início e no 2º, 7º e 9º dia. Por meio da análise das fotografias é possível detectar mudanças na morfologia e alterações na coloração das amostras causadas pela biodegradação (KALE *et al.*, 2015).

Figura 58: Fotografias do aspecto visual das amostras de a) CB; b) CBP; c) TPS-M4; d) CT4-A e e) PP no início (0 dias) no 2º, 7º e 9º dia do ensaio de biodegradação em solo compostado.



Fonte: fotografias de autoria própria.

A CB (Fig. 58 a) apresentou inicialmente superfície homogênea e não rugosa. No 2º dia surgiram às primeiras ranhuras em sua superfície e no 7º dia observou-se a presença de solo aderido à sua superfície e erosões devido ao início da degradação. No 9º dia, verificou-se a degradação visual de cerca de metade da amostra.

A CBP (Fig. 58 b) apresentou superfície homogênea no início do ensaio. No 2º dia surgiram rugosidades e manchas e no 7º dia a superfície apresentou erosões e solo aderido. No 9º dia observou-se visualmente perda de cerca de 50% da amostra.

A CBP apresentou uma maior biodegradação comparada à CB devido à presença das perfurações. As perfurações produzem uma maior superfície de contato, o que facilita o ancoramento dos microrganismos na superfície (TORGBO e SUKYAI, 2020).

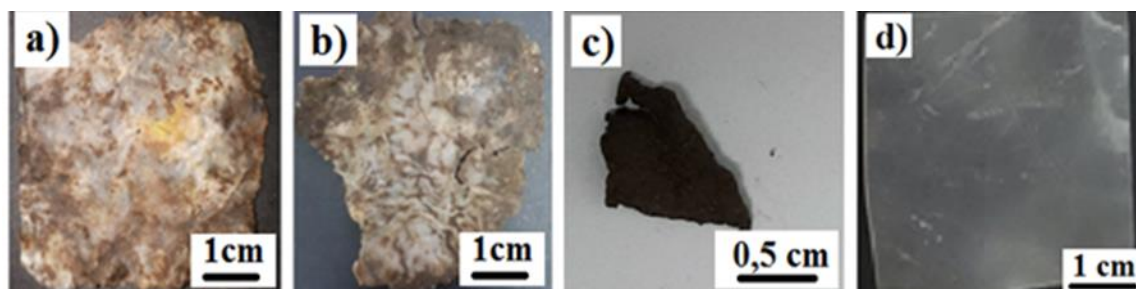
O filme de TPS-M4 (Fig. 58 c) apresentou inicialmente superfície transparente, homogênea e com pequenas ranhuras. No 2º dia, o TPS-M4 rompeu-se ao retirá-la do solo, observou-se solo aderido sua superfície e aumento da sua opacidade devido à absorção de água. No 7º dia verificou-se perda > 50% da amostra; e no 9º dia observou-se apenas um fragmento irregular com aproximadamente 1 cm de comprimento.

O TPS-M4 apresentou biodegradação visual mais rápida que a CBP e CB porque apresenta baixa cristalinidade (IC = 22,1%) e maior teor de umidade (19,8%) o que acelera os processos de biodegradação (YIN e YANG, 2020). A CB e CBP apresentam maior IC (IC = 73%), o que gera uma maior organização estrutural e dificulta o acesso e ancoramento dos microrganismos, diminuindo a velocidade de biodegradação (ONG *et al.*, 2020).

O biocompósito CT4-A (Fig. 58 d) apresentou inicialmente uma superfície homogênea com pequenas rugosidades. No 2º dia as bordas do sanduíche começaram a abrir e ele tornou-se esbranquiçado devido à absorção de água. No 7º dia a abertura das bordas do sanduíche aumentou e o solo começou a aderir entre as camadas, indicando a diminuição da adesão entre as fases. No 9º dia verificou-se um aumento da quantidade de solo aderida, surgiram manchas amarelas e alaranjadas e foi observada perda de massa apenas nas bordas.

No 18º dia de ensaio (Fig. 59 a), observou-se que ocorreu a erosão das bordas do CT4-A, porém, em seu centro, apenas manchas e ranhuras foram verificadas. No 30º dia (Fig. 59 b) observaram-se rachaduras no centro do biocompósito indicando o início do processo de degradação naquela região. Por fim, no 60º dia (Fig. 59 c) o filme reduziu suas dimensões para cerca 1/6 comparando as dimensões iniciais e apresentou superfície irregular de coloração marrom e com solo aderido.

Figura 59: Fotografias do aspecto visual da biodegradação em solo compostado para a amostra CT4-A no a) 18°; b) 30°; c) 60° dia de ensaio; e d) amostra de PP no 60° dia.



Fonte: fotografias de autoria própria.

O CT4-A apresentou degradação mais lenta que a CB, CBP e TPS-M4 por sua maior espessura e seu formato multicamada, que dificulta o acesso dos microrganismos, solo e água em toda a extensão do material. Por essa razão, a biodegradação não ocorreu de maneira uniforme em todo material, ela iniciou-se nas bordas e em seguida ocorreu nas camadas mais internas do painel sanduíche.

Comparando os resultados de biodegradação em solo compostado do CT4-A, após 60 dias, com os dados da literatura, verificou-se que Ibrahim *et al.* (2014) observou visualmente que em 52 dias ocorreu a biodegradação de biocompósitos de TPS com fibras lignocelulósicas (fibra de tamareira e linho).

Przybytek *et al.* (2018) observaram visualmente a degradação de blendas de TPS com PLA em 64 dias. Portanto, o período de degradação para o biocompósito CT4-A foi intermediário aos valores descritos na literatura (PRZYBYTEK *et al.*, 2018).

As imagens do filme de PP (usado como branco) após no 1°, 2°, 7°, 9° e 60° dia de ensaio de biodegradação estão mostradas nas Fig. 58 d e 59 d. Observou-se que a superfície do PP, não apresentou características visuais de processos de biodegradação (rachaduras, mudanças na coloração, perda de massa), nem alterações em suas dimensões. Observaram-se apenas algumas ranhuras no 7°, 9° e 60° dia de análise e que podem ter surgido devido ao processo de enterrar as amostras no solo.

O PP não é susceptível à biodegradação em solo, devido ao seu caráter hidrofóbico e por não possuir ligações passíveis de sofrerem hidrólise enzimática, além da difícil acessibilidade dos microrganismos às cadeias que estão enoveladas. Sua biodegradação só ocorre com o uso de fungos do gênero *Pleurotus*, que possuem um complexo enzimático capaz de clivar as ligações inter e intramoleculares do PP (FARIA, WISBECK e DIAS, 2015).

Por outro lado, o TPS e a CB são biodegradáveis devido ao seu caráter hidrofílico e porque seus meros de glicose são fonte de energia facilmente metabolizada por diversos microrganismos (ONG *et al.*, 2020).

O uso do PP como branco permitiu observar que os materiais estudados neste trabalho (CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A) possuem período de biodegradação muito inferior ao PP. Este resultado sugere que seria vantajosa a utilização do biocompósito como alternativa para a substituição parcial de polímeros de origem fóssil, o que auxiliaria na diminuição do volume de resíduos poliméricos descartados inadequadamente no meio ambiente (ABIQUIM, 2010).

O ensaio de biodegradação em solo compostado não é uma análise quantitativa, portanto, a fim de discutir com maiores detalhes os resultados obtidos realizou-se o ensaio de UFC e MEV das amostras submetidas ao ensaio de biodegradação em solo compostado.

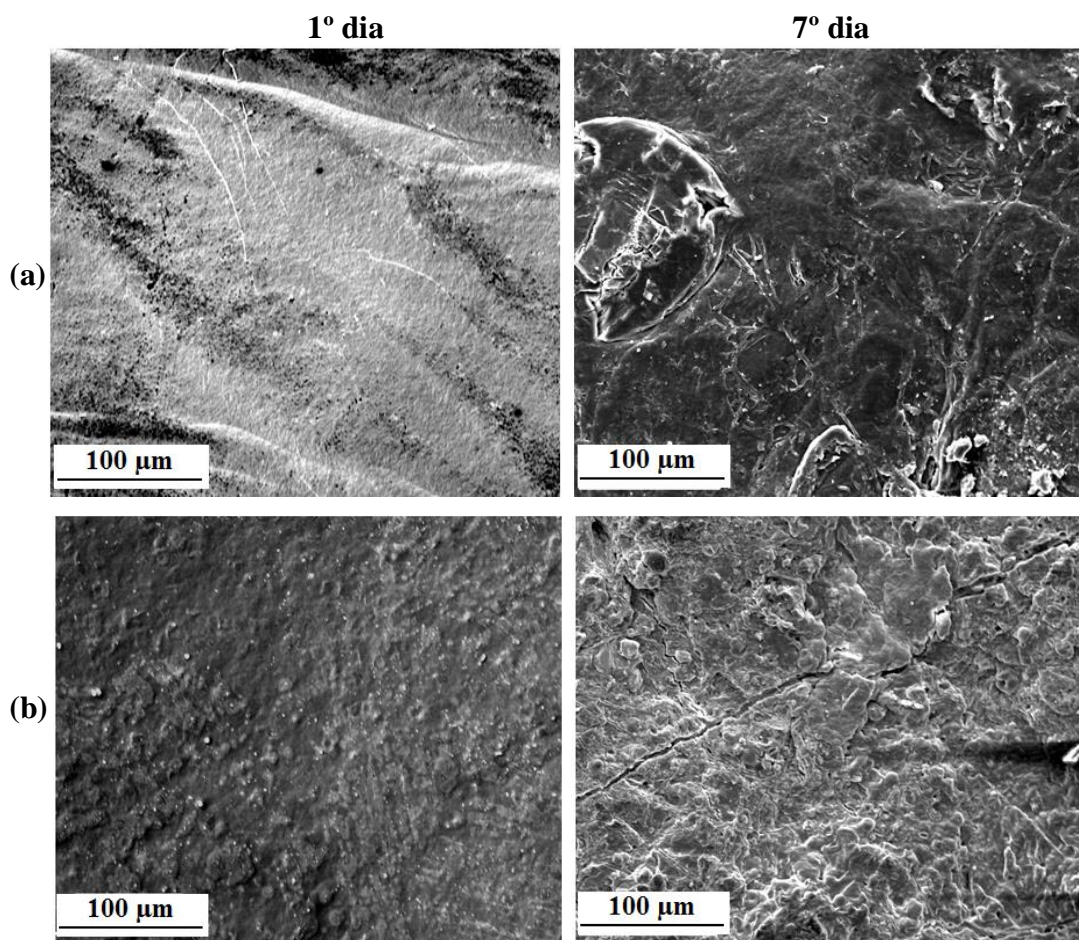
5.4.9.3 MEV da biodegradação em solo compostado

A Figura 60 mostra as imagens de MEV das amostras TPS-M4 e CB no 1º e no 7º dia de biodegradação em solo compostado. No 1º dia de análise a CB apresentou superfície regular, já no 7º dia é perceptível o surgimento de rachaduras (Fig. 60 a). Inicialmente a superfície do TPS-M4 apresentou rugosidade (Fig. 60 b) e no 7º dia de biodegradação verificaram-se erosões e a presença de rachaduras, que são indicativos da biodegradação por microrganismos.

A Figura 65 mostra as imagens de MEV da superfície do CT4-A no início e no 7º, 30º e 60º dia do ensaio de biodegradação em solo compostado.

No início da biodegradação observou-se que a superfície do CT4-A (Fig. 61 a) apresentou rugosidade e irregularidade. No 7º dia de ensaio (Fig. 61 b) foram verificados relevos e a adesão de impurezas, indicando o início do processo de biodegradação.

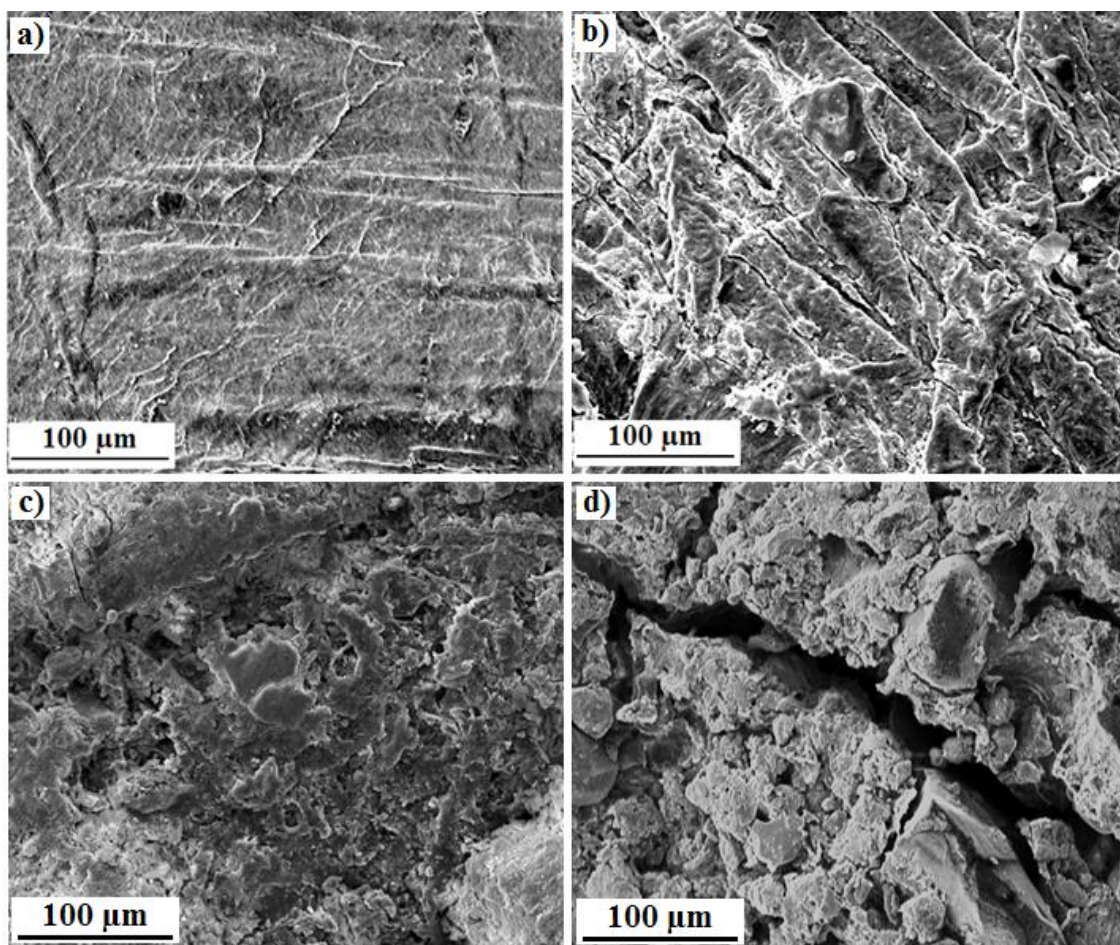
Figura 60: Imagens de MEV de superfície das amostras **a)** CB e **b)** TPS-M4 no 1º e 7º dia de biodegradação em solo compostado.



No 30º dia de biodegradação (Fig. 61 c) observaram-se mudanças significativas na superfície do material e que indicam perda de massa devido ao surgimento de erosões. No 60º dia de ensaio biodegradação (Fig. 61 d), observou-se que a sua superfície apresentou rachaduras, topografia irregular com diversas erosões e presença de diversos corpos estranhos aderidos.

Os resultados de MEV contribuíram com a avaliação detalhada da biodegradação das amostras (CB, CT4-A e TPS-M4), porque mostrou que além das mudanças observadas pelas fotografias (Fig. 60 e 61) houve indícios de perda de massa e mudanças significativas na morfologia da superfície das amostras.

Figura 61: Imagens de MEV da superfície do CT4-A no **a)** início (0 dias); **b)** 7°; **c)** 30° e **d)** 60° dia do ensaio de biodegradação em solo compostado.



Fonte: autoria própria.

5.4.9.4 Ensaio de biodegradação em solo compostado: análise microbiológica de unidades formadoras de colônias (UFC)

O ensaio de biodegradação em solo compostado é uma metodologia qualitativa de biodegradação, portanto, a observação visual (MEV e fotografias) não é suficiente para afirmar que ocorreu o processo de biodegradação. Nas fotografias é perceptível a perda de massa das amostras, porém, essa perda de massa pode ser relativa a processos físicos que ocorreram durante o ensaio (estilhaçamento da amostra). Neste contexto, a análise de UFC é relevante para avaliar se ocorreu o processo de biodegradação.

Na contagem de colônias assume-se como aproximação que após a incubação as colônias desenvolvidas são originadas de uma única célula. Consequentemente, os resultados são expressos em UFC, que são unidades formadoras de colônias e

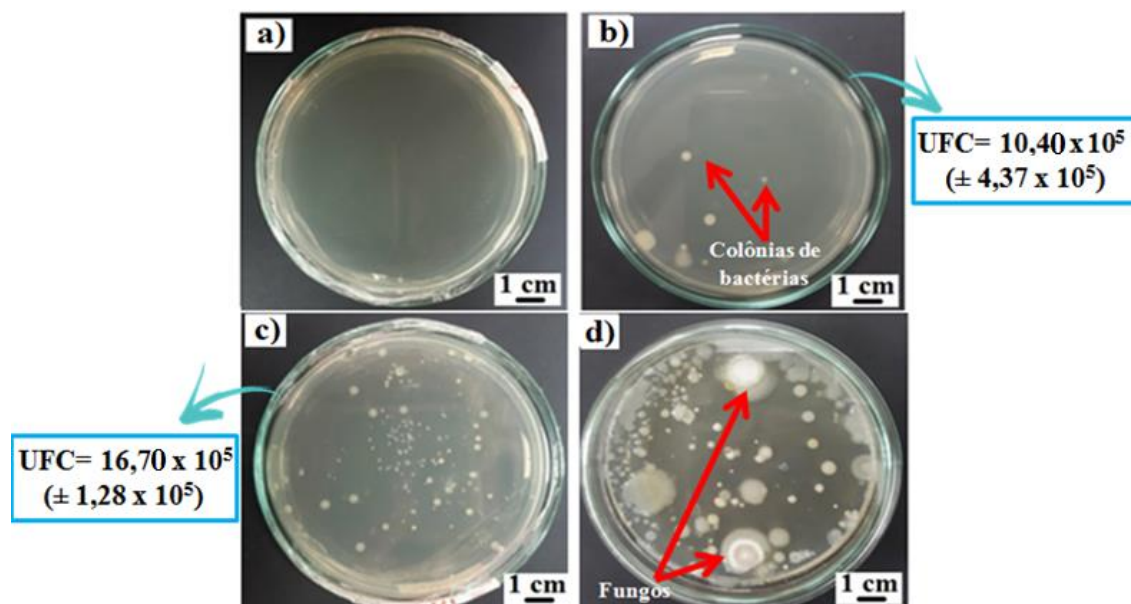
expressam o número de fungos ou bactérias capazes de se multiplicar por fissão binária (reprodução assexuada de organismos unicelulares) (ADHIKARI *et al.*, 2016).

O ensaio de UFC se baseia no princípio que a amostra atua como substrato e fonte de energia para multiplicação dos microrganismos. Deste modo, realiza-se a contagem de UFC antes e após o ensaio de biodegradação em solo compostado (ADHIKARI *et al.*, 2016; SOUZA *et al.*, 2016).

Quando a amostra não biodegrada, e ocorra apenas degradação física (estilhaçamento), o número de UFC do solo após o ensaio de biodegradação se mantém estável ou diminui porque o substrato não foi consumido. Quando a biodegradação ocorre, o número de UFC do solo após o ensaio de biodegradação aumenta, indicando consumo do substrato (amostra) (ADHIKARI *et al.*, 2016; SOUZA *et al.*, 2016).

As fotografias das placas de Petri dos ensaios de UFC estão mostradas na Figura 66. A fotografia do controle (Fig. 62 a) mostra que não houve contaminações durante a análise microbiológica, pois não houve crescimento de colônias.

Figura 62: Fotografias das placas de Petri com os microrganismos (bactérias e fungos) com diluição de 10^{-3} para: **a)** controle (apenas o meio de cultura); **b)** após 72 h de incubação para o solo antes da biodegradação; **c)** 72 h de incubação para o solo após a biodegradação; **d)** 144 h de incubação para o solo após a biodegradação.



Observou-se que a quantidade de colônias de microrganismos do solo (após 72 h de incubação) antes da biodegradação (Fig. 62 b), é menor do que após a biodegradação

(Fig. 62 c). Após a incubação da placa de Petri por 144 h (Fig. 62 d) observou-se a presença de colônias de bactérias e de fungos, o que indica que a biodegradação ocorreu por fungos e por bactérias.

Obteve-se o resultado de UFC/mL de $10,40 \times 10^5 (\pm 4,37 \times 10^5)$ e $16,70 \times 10^5 (\pm 1,28 \times 10^5)$ para o solo antes e após a biodegradação, respectivamente. Houve aumento de 57,6% no número de colônias, indicando o consumo de substratos pelos microrganismos para sua multiplicação. Esse resultado indica que a cinética de crescimento dos microrganismos manteve-se na fase estacionária ou na fase de crescimento, que são adequadas para o processo de biodegradação.

Portanto, a análise de UFC confirmou que as fotografias da biodegradação em solo compostado são referentes à biodegradação por microrganismos (fungos e bactérias) e não apenas por degradação física (estilhaçamento).

5.4.10 Ensaio de biodegradação por liberação de CO₂ para a CB, CBP, TPS-M4, PP e CT4-A

5.4.10.1 Caracterização do solo para o ensaio de liberação de CO₂: pH e razão C:N

O valor de pH do solo antes e após a biodegradação por liberação de CO₂ foi de 6,42 ($\pm 0,03$) e 7,5 ($\pm 0,9$) respectivamente. O aumento no valor de pH indica que o CO₂ não ficou retido no solo, e que não interferiu na análise. Caso houvesse retenção de CO₂ no solo, ocorreria a formação de ácido carbônico (H₂CO₃) e o valor de pH diminuiria após a biodegradação. O aumento do pH pode ter sido causado pela presença de Ba(OH)₂ no ambiente do ensaio.

A razão C:N do solo foi de (10:1), adequada segundo a norma ASTM D882.

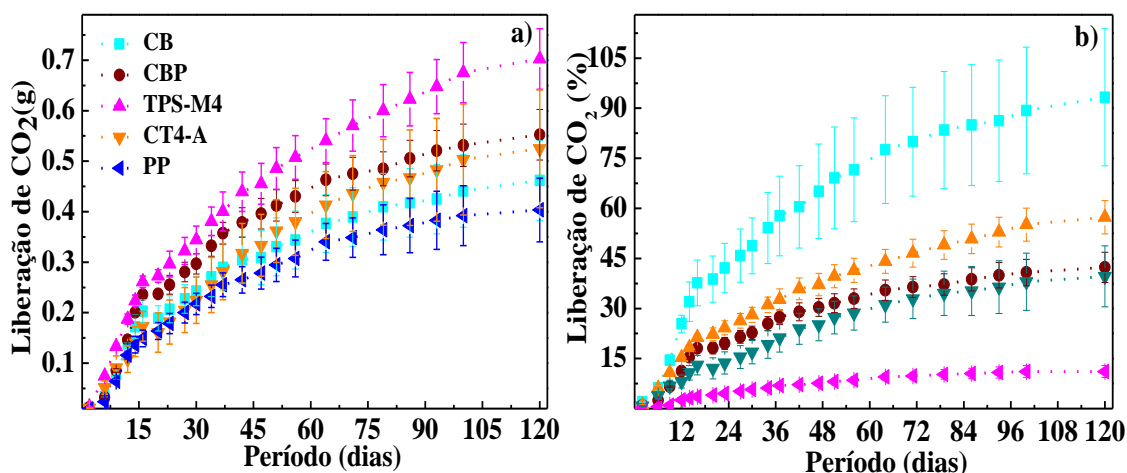
5.4.10.2 Análise quantitativa da biodegradação por liberação de CO₂

A Figura 63 mostra a liberação de CO₂ (g) e CO₂ (%) em função do período (dias) para a biodegradação por liberação de CO₂ para as amostras CB, CBP, TPS-M4, CT4-A e PP.

A Figura 63 a apresenta o gráfico da massa de CO₂ (g) liberada em função do período de biodegradação com os valores do controle descontados. Como esperado, as

amostras que liberaram mais CO_2 foram a CB, CT4-A, CBP e TPS-M4, pois são materiais biodegradáveis.

Figura 63: Liberação de **a)** CO_2 (g) e **b)** CO_2 (%) em função do período (dias) para a biodegradação por liberação de CO_2 para as amostras CB, CBP, TPS-M4, CT4-A e PP.



Observou-se que o PP foi à amostra que liberou menos CO_2 comparado às amostras de TPS-M4, CB, CBP e CT4-A e esse resultado está condizente. Porém, como o PP não é biodegradável, ele deveria ter apresentado liberação de CO_2 similar ao do controle, apresentando liberação de CO_2 menor que 0,01 g (FARIAS, WISBECK e DIAS, 2015).

A Figura 63 b mostra o CO_2 (%) liberado em função do período de biodegradação, e representa o percentual de CO_2 que foi liberado considerando a composição, a massa das amostras e os valores teóricos de CO_2 (g) que deveriam ser liberados. Portanto, a Fig. 63 b mostra o percentual da amostra que foi biodegradada em função do período.

O PP (Fig. 63 b), após 120 dias de análise apresentou biodegradação de 11,12%. O PP não é biodegradável nas condições que o ensaio foi realizado. Sua biodegradação ocorre apenas quando submetido a fungos do gênero *Pleurotus* ou pode ser degradado por mecanismos de auto-oxidação ou foto clivagem (FARIAS, WISBECK e DIAS, 2015; FECHINE, SANTOS e RABELLO, 2006).

Portanto, o valor de 11,12% de biodegradação do PP, pode ser referente à liberação de CO_2 pelo solo apenas. A utilização do controle minimiza os erros experimentais, porém, nos frascos de biodegradação do PP pode ter ocorrido uma flora de microrganismos atípica ou maior disponibilidade de matéria orgânica no solo, o que produziu CO_2 acima do esperado. No entanto, comparando o PP com as amostras CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A, verificou-se que ele apresentou degradação inferior.

A CB e a CBP liberaram 93,2 e 42,5% de CO₂ após 120 dias, respectivamente. Como a CB e a CBP possuem a mesma composição, esperava-se valores de % CO₂ semelhantes. A diferença entre os valores obtidos pode ser referente às diferentes massas das amostras de CB e CBP usadas no ensaio (Anexo III). Utilizaram-se massas distintas de CB e CBP devido a limitações de disponibilidade desses materiais.

Após 120 dias de ensaio, as amostras de TPS-M4 e CT4-A liberaram 57,35 e 39,6% de CO₂, respectivamente, e não foram completamente biodegradadas.

A análise de biodegradação por liberação de CO₂ apresenta diversos interferentes. O primeiro deles é a formação de uma película de BaCO₃ na interface ar/líquido na solução de Ba(OH)₂ (ASTM D5988). O BaCO₃ apresenta solubilidade de 0,02 g/L em água à (20 °C) (MERCK –FISPQ), e essa baixa solubilidade forma uma camada superficial de BaCO₃ na interface ar/líquido, o que pode diminuir a absorção de CO₂ pela solução.

A diferença de espessura entre as amostras também pode interferir na análise, porque proporciona diferentes superfícies de contato o que afeta no mecanismo de ancoragem dos microrganismos nas amostras (KALE *et al.*, 2015).

A homogeneidade do solo também interfere na análise. Embora o solo tenha sido homogeneizado, podem existir regiões com maior ou menor disponibilidade de nutrientes, o que resulta em diferenças na biodegradação e consequentemente variação na liberação de CO₂ pelas amostras.

A formação de subprodutos ou a biodegradação incompleta também interfere nos resultados de biodegradação. A formação de subprodutos ocorre em amostras que podem ter sido apenas fragmentadas no solo. Já a biodegradação incompleta (ou anaeróbica) pode gerar outros produtos finais como o CH₄ ou CO que não são quantificados pela metodologia usada (HAIDER, 2019).

Comparação entre a biodegradação em solo compostado e por liberação de CO₂

Não é possível realizar uma comparação direta entre as metodologias usadas neste trabalho, pois a biodegradação em solo compostado é uma análise qualitativa e biodegradação por liberação de CO₂ é uma análise quantitativa. Porém, podemos comparar os períodos de biodegradação de cada método.

A biodegradação do CT4-A ocorreu em cerca de 60 dias no ensaio de biodegradação em solo compostado e em período superior a 120 dias no ensaio de liberação de CO₂.

O menor período da biodegradação no ensaio de biodegradação em solo compostado pode ter sido causado devido à distribuição homogênea de nutrientes, de ar e microrganismos em todo o recipiente, pois foi usado sistema aberto, adição periódica de água e a homogeneização do solo a cada pesagem.

Por outro lado, o ensaio de liberação de CO₂ foi realizado em sistema fechado, é quantitativo e sofre interferência das soluções usadas no ensaio.

Avaliando os resultados da liberação de CO₂ e do ensaio de biodegradação em solo compostado, sugere-se que a biodegradação completa das amostras (formação de CO₂ e água) ocorre em um período superior a 120 dias e a biodegradação visual ocorre em período inferior a 70 dias.

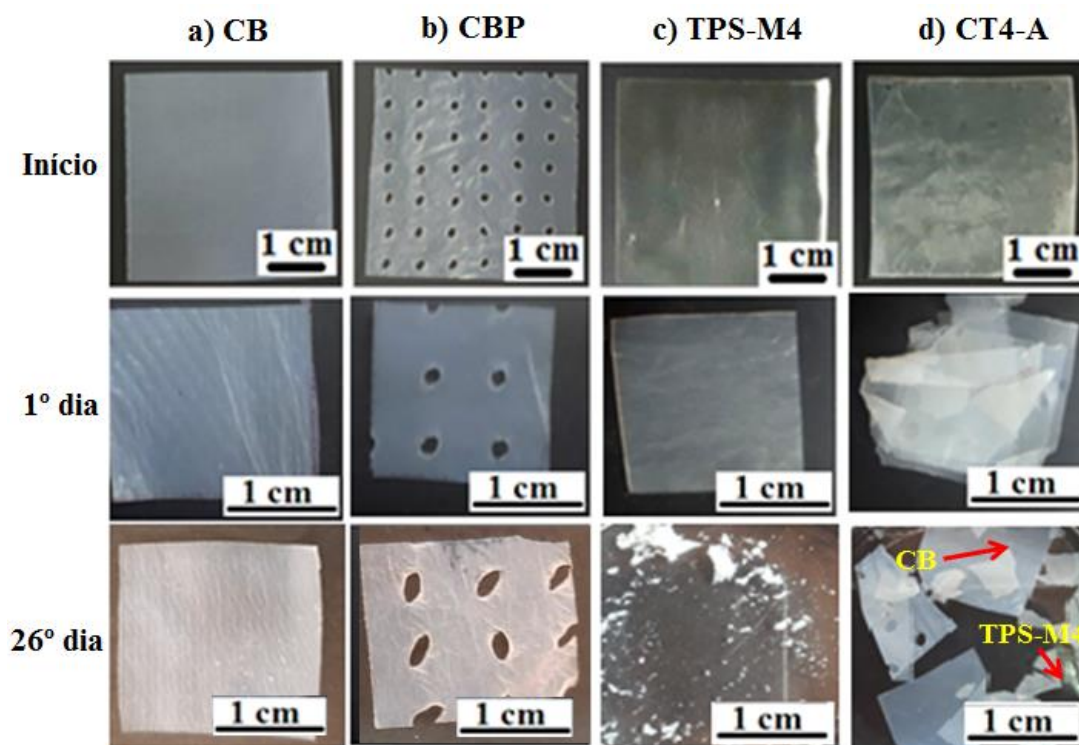
Quando consideramos as questões ambientais, a biodegradação em solo compostado (60 dias) já é suficiente para minimizar os danos causados pelo acúmulo de polímeros no meio ambiente.

5.4.11 Envelhecimento higrotérmico da CB, CBP, TPS-M4, PP e CT4-A

A Figura 64 mostra as fotografias no início, 1º e no 26º dia de ensaio de envelhecimento higrotérmico. No 1º dia de ensaio verificou-se que todas as amostras (CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A) tornaram-se esbranquiçadas e que as fases do painel sanduíche (CT4-A) soltaram-se. O TPS-M4 adquiriu consistência gelatinosa e frágil rompendo-se até mesmo com o toque manual.

No 26º dia de ensaio observou-se que o TPS-M4 se solubilizou parcialmente sendo possível visualizar apenas a presença de alguns fragmentos gelatinosos (Fig. 64 c). Para o CT4-A observou-se que o TPS-M4 se dissolveu parcialmente e a CB e CBP permaneceram em solução. As amostras de CB e CBP (no 26º dia de ensaio) mantiveram-se visualmente inalteradas em relação ao 1º dia de ensaio (Fig. 64 a e b).

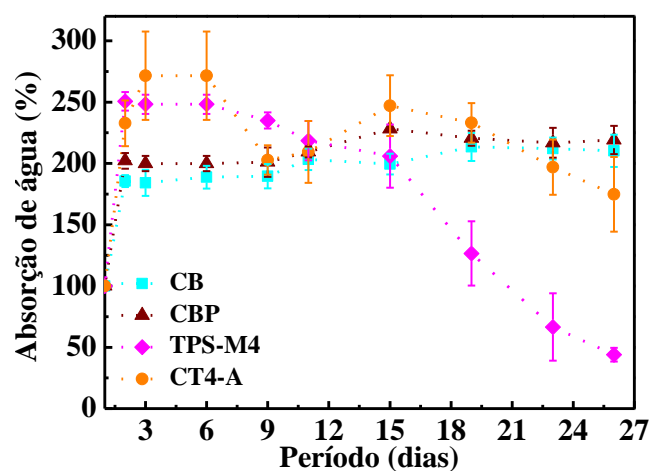
Figura 64: Fotografias do aspecto visual das amostras de **a) CB**; **b) CBP**; **c) TPS-M4** e **d) CT4-A**, no início (0 dias), 1º e no 26º dia do ensaio de envelhecimento higrotérmico.



Fonte: fotografias de autoria própria.

A Figura 65 mostra a absorção de água em função do período de tempo de realização do ensaio de envelhecimento higrotérmico.

Figura 65: Absorção de água (%) em função do período (dias) da análise de envelhecimento higrotérmico para as CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A.



A CB e CBP apresentaram comportamentos semelhantes (Fig. 65), nos primeiros dias de ensaio ocorreu absorção de cerca de 100% de água e após o 16º dia ocorreu estabilidade de suas massas (%). O ensaio para a CB e CBP foi realizado por 176 dias e a massa (%) para a CB e CBP após este período foram 123,02 (\pm 4,91) e 130,15 (\pm 9,95)%, respectivamente.

Em 176 dias de ensaio não ocorreu perda de massa e degradação da CB e CBP em água e esse resultado está de acordo com o reportado na literatura. Devido ao seu alto grau de polimerização (14000 – 16000 unidades de β -D-glicose), cristalinidade (73%) e as fortes interações de hidrogênio que estabilizam as nanofibrilas a CB não é solúvel em água (WANG, TAVAKOLI e TANG, 2019; OPREA e VOICU, 2020).

Observou-se que no início do ensaio o TPS-M4 absorveu cerca de 140% de água e após o 4º dia de ensaio iniciou-se a perda de massa relativa à sua dissolução em água, portanto, o ensaio foi interrompido no 26º dia (Fig. 65 d). A determinação da degradação e/ou solubilização do TPS-M4 em cerca de 26 dias é um resultado é interessante, pois direciona as possíveis aplicações do CT4-A.

O CT4-A absorveu inicialmente 150% de água e apresentou curva irregular (Fig. 65). Devido ao formato multicamada do CT4-A ocorre a retenção de água entre as fases do sanduíche o que causa erros e resulta na curva irregular. O ensaio para o CT4-A foi finalizado no 26º dia devido à dissolução do TPS-M4 na água, como observado na Figura 65 d.

Devido à alta solubilidade do TPS-M4 em água, a aplicação do biocompósito CT4-A se limita a produtos secos ou sem contato direto com a água. Por outro lado, essa rápida dissolução em água do TPS-M4 também é vantajosa para diminuir danos ao meio ambiente.

Sendo assim, caso o CT4-A seja descartado inadequadamente em lagos e rios, o TPS (89,5%) do biocompósito será dissolvido em poucos dias sem prejudicar animais e plantas marinhas. O produto intermediário da degradação do TPS (meros de glicose) não é tóxico ao meio aquático e serve de alimento para seres vivos presentes no meio.

O PP absorveu baixos teores de água (cerca de 3% após 176 dias) e é altamente estável, e essa é uma das razões da sua ampla utilização na indústria de embalagens para alimentos secos e úmidos.

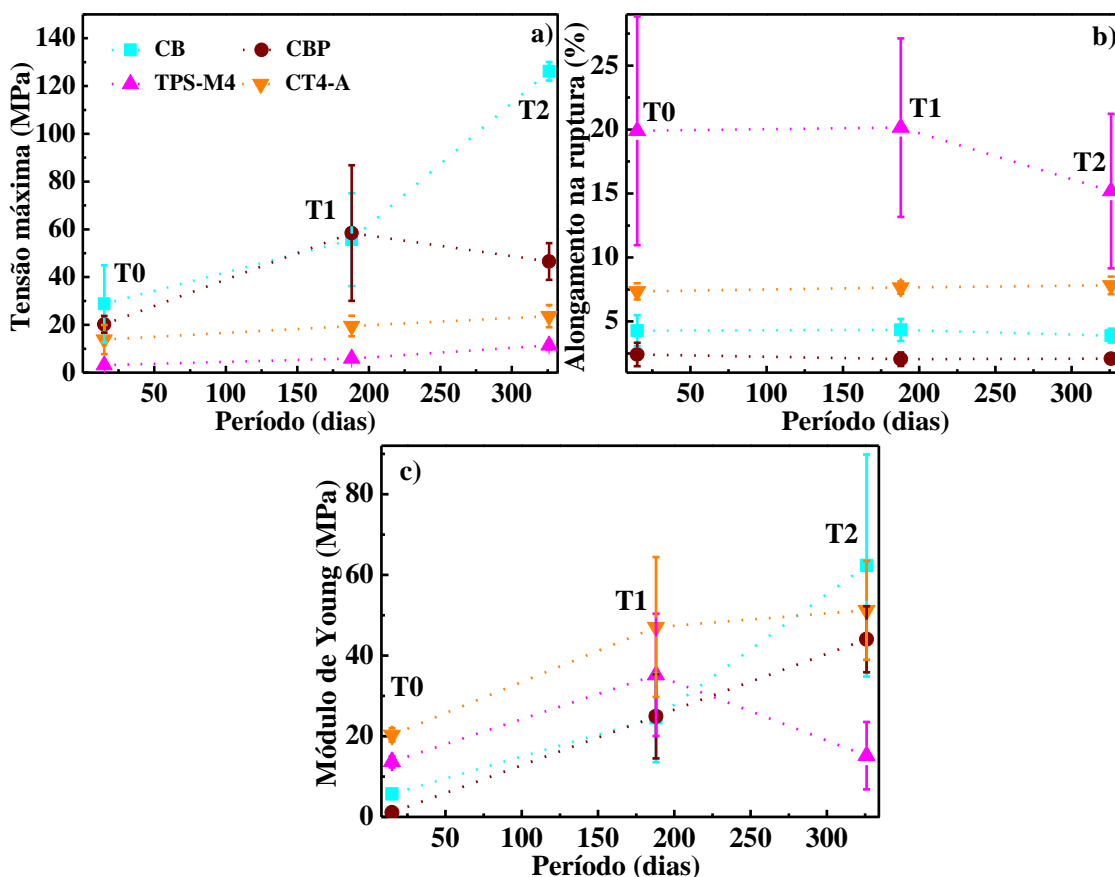
5.4.12 Análise de estabilidade – tempo de prateleira para a CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A

A análise de estabilidade ao ambiente visou analisar o tempo de prateleira (vida útil) e as mudanças nas propriedades das amostras de CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A, caso sejam expostos a condições ambientais cotidianas (temperatura, umidade e luminosidade indireta) em ambiente fechado. A análise do comportamento mecânico e morfológico em função do tempo é primordial para definir as aplicações do material.

Durante o ensaio, a temperatura do ambiente manteve-se entre 14 e 31 °C e a umidade entre 40 e 78% e foram realizados ensaios de tração e MEV nos períodos T0 (0 dias), T1 (188 dias) e T2 (326 dias) de exposição.

Os resultados detalhados dos ensaios de tração realizados nos períodos T0, T1 e T2 são mostrados no Anexo VII. A Figura 66 mostra os resultados de tensão máxima ($\sigma_{\text{máx}}$), alongamento na ruptura (ϵ) e módulo Young (E) em função de T0, T1 e T2.

Figura 66: Resultados dos ensaios de tração, para as amostras CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A, mostrando os períodos T0, T1 e T2 em função da **a)** Tensão máxima (MPa); **b)** Alongamento na ruptura (%); e **c)** Módulo de Young (MPa).



Observou-se que o valor $\sigma_{\text{máx}}$ (Fig. 66 a) para a CB e CBP apresentou variações significativas durante o período analisado. A CB mostrou um crescimento anômalo no T2 em relação ao T1.

O TPS-M4 e CT4-A apresentaram aumento no valor de $\sigma_{\text{máx}}$ de T0 para T2, e esta similaridade no comportamento ocorre porque o CT4-A possui 89,5% (m/m) de TPS. O aumento dos valores de $\sigma_{\text{máx}}$ estão relacionados à retrogradação do amido, que altera seu comportamento com o tempo e também aos diferentes teores de umidades nos períodos distintos (T0, T1 e T2) (MATIGNON e TECANTE, 2017).

Não foram verificadas variações significativas no valor de alongamento na ruptura para a CBP, CT4-A e TPS-M4 (Fig. 66 b). A CB apresentou alto desvio padrão do valor de alongamento e uma redução do valor médio do alongamento na T2, o que não era esperado.

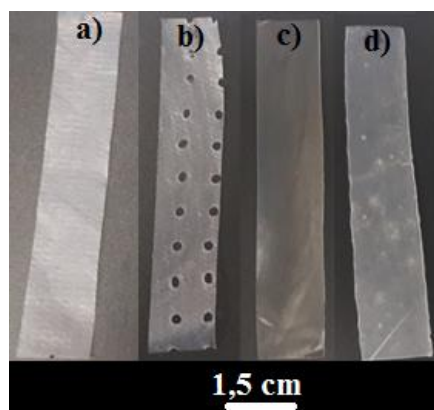
Para todas as amostras estudadas ocorreu aumento significativo nos valores de E entre T0 e T2 (Fig. 66 c). O aumento dos valores de E para o CT4-A e TPS-M4 é relativo ao processo de retrogradação (recristalização da amilopectina) das cadeias do amido, que aumenta a rigidez (MATIGNON e TECANTE, 2017; GIANNINI, 2016). O aumento dos valores de E para a CB e CBP pode ser relativo à umidade absorvida pela amostra com o tempo, o que favorece as interações de hidrogênio e aumenta a rigidez (KIM *et al.*, 2015).

A exposição ao ambiente pelos períodos T0, T1 e T2 mostrou que ocorreu aumento do valor de $\sigma_{\text{máx}}$ e E para o CT4-A. Essa análise foi importante porque mostrou que o CT4-A é mais rígido e resistente que o TPS, o que direciona a sua aplicação para embalagens de produtos que não necessitem de grande elasticidade.

5.4.12.1 Análise de estabilidade ao ambiente – tempo de prateleira: fotografias e MEV

A Figura 67 mostra uma fotografia das amostras CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A após 326 dias (T2) de análise. A CB, CBP e o TPS-M4 não apresentaram mudanças significativas, com exceção da amostra CT4-A apresentou alguns pontos brancos.

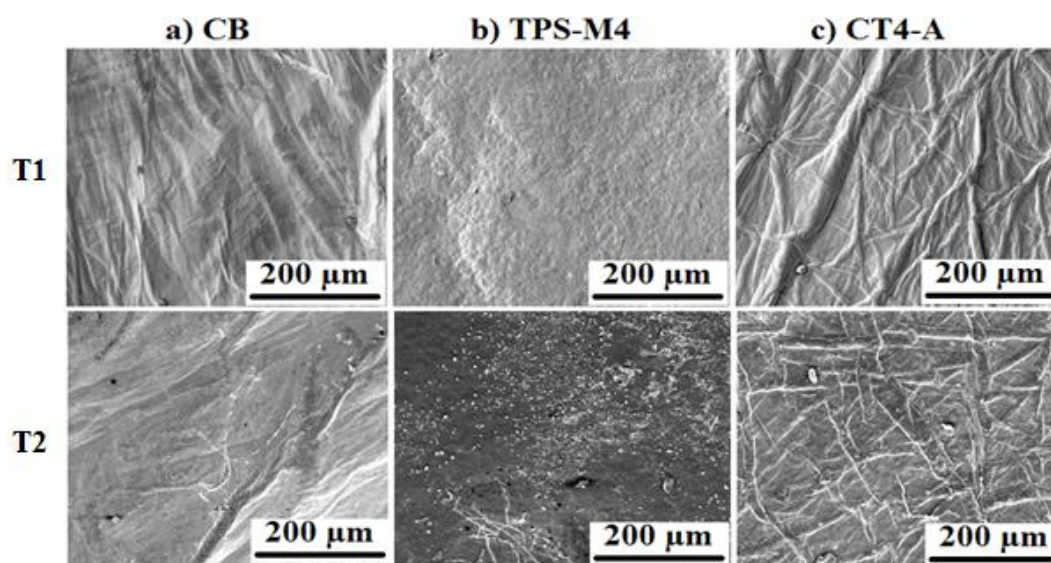
Figura 67: Fotografia das amostras **a)** CB; **b)** CBP, **c)** TPS-M4 e **d)** CT4-A após 326 dias de exposição ao ambiente.



As imagens de MEV da Figura 68 mostram a superfície de degradação no período 188 (T1) e 326 (T2) dias para o CB, TPS-M4 e CT4-A. Nota-se que a superfície das amostras de CB, TPS-M4 e CT4-A, no T2, apresentam maiores ranhuras e impurezas quando comparadas ao T1. Porém, no T2 não verifica-se indícios (rachaduras ou erosões) de degradação da superfície.

Por meio das imagens de MEV verificou-se que quando o CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A não estão em contato direto com o solo ou com a água os materiais apresentaram alguns sinais de envelhecimento (ranhuras e impurezas) mas não apresentaram biodegradação aparente após 326 dias expostos ao ambiente.

Figura 68: Imagens de MEV mostrando a superfície de degração após um período T1 (188 dias) e T2 (326 dias) para **a)** CB; **b)** TPS-M4 e **c)** CT4-A.



Este resultado é muito interessante, pois, indica que CT4-A poderia ser usado, ou armazenado durante um período mínimo de 326 dias uma vez que as propriedades mecânicas não diminuem e a morfologia não apresentam modificações significativas durante esse período.

5.5 Avaliação dos resultados de biodegradação em solo compostado, por liberação de CO₂, envelhecimento higrotérmico e análise de estabilidade ao ambiente

A Tabela 25, mostra o período (dias) de degradação das amostras de CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A para os ensaios de biodegradação em solo compostado e por liberação de CO₂, análise de estabilidade ao ambiente e envelhecimento higrotérmico.

Observa-se (Tabela 25), que os materiais estudados neste trabalho possuem características interessantes e vantajosas para o uso em embalagens de baixa vida útil. Caso a TPS-M4 e CT4-A entrem em contato com a água ou solo, como foi verificado nos ensaios de biodegradação em solo compostado e envelhecimento higrotérmico, sua degradação ocorre em um período de tempo curto (entre 9 e 26 dias).

A degradação e biodegradação no solo e na água em um período de tempo curto é vantajosa e ajuda a minimizar o problema de acúmulo de resíduos poliméricos no meio ambiente. Além do TPS, CB e CT4-A apresentarem rápida biodegradação, seus subprodutos são atóxicos não prejudicando o solo e a água.

Tabela 25: Período de biodegradação e degradação das amostras de CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A para os ensaios de degradação realizados neste trabalho.

Metodologia	Período (dias) de degradação ou biodegradação		
	TPS-M4	CB e CBP	CT4-A
Biodegradação em solo compostado	9	9	70
Biodegradação por liberação de CO₂	57% em 120 dias	42,5% em 120 dias	39,6% em 120 dias
Envelhecimento higrotérmico	26	>176	26*
Análise de estabilidade ao ambiente	> 326	> 326	> 326

*A CB contida no CT4-A não degradou em 26 dias mas o compósito se desconfigurou neste período.

Na análise de estabilidade ao ambiente foi possível verificar que caso as amostras (CB, TPS-M4 e CT4-A) não estejam em contato direto com a água e com o solo elas não apresentam modificações relevantes em suas propriedades mecânicas e morfológicas em até 326 dias. Esse resultado sugere que possamos aplicar o material como embalagens descartáveis ou de baixa vida útil.

5.4.14 Considerações parciais sobre a caracterização dos biocompósitos

O processamento por moldagem por compressão dos biocompósitos CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT3-G foi eficiente e produziu filmes homogêneos, uniformes, transparentes e flexíveis. A caracterização dos biocompósitos (MEV e DRX) mostrou que a água foi mais eficiente como agente de acoplamento e que para todas as amostras houve transcristalização da amilopectina. Com base no maior valor de tensão máxima, escolheu-se o biocompósito CT4-A para dar continuidade ao trabalho.

Observou-se a diminuição da absorção de água em função do tempo, do coeficiente de difusão e da TPVA para o CT4-A comparado ao TPS-M4. Essa diminuição indica a eficiência do modelo painel sanduíche para melhorar as propriedades de barreira.

A análise de transparência mostrou que o CT4-A é semitransparente o que pode ser vantajoso para algumas aplicações. A densidade do CT4-A ($1,41 \text{ g/cm}^3$) foi próxima a do TPS. Observou-se por meio do TGA a diminuição da estabilidade térmica do CT4-A comparada a CB e TPS-M4.

Os ensaios de biodegradação em solo compostado, liberação de CO_2 e envelhecimento higrotérmico mostraram que o TPS-M4, CB, CBP e CT4-A apresentam alta biodegradabilidade. A análise de estabilidade ao ambiente (tempo de prateleira) mostrou que o CT4-A se decompõe em períodos superiores a 1 ano quando não está em contato direto com o solo ou água.

6 POSSIBILIDADES DE APLICAÇÃO DO BIOCOMPÓSITO CT4-A

A principal sugestão de aplicação do biocompósito CT4-A é na área de embalagens para produtos de higiene e para alimentos secos.

A Tabela 26 mostra os valores de tensão máxima ($\sigma_{\text{máx}}$), TPVA, alongamento na ruptura, densidade, índice de transparência e período de degradação do CT4-A, PEBD e PP. Escolheu-se o PP e PEBD porque eles estão entre os 6 polímeros mais produzidos no Brasil e são amplamente usados na área de embalagens (ABIPLAST, 2019).

Tabela 26: Valores de tensão máxima ($\sigma_{\text{máx}}$), taxa de permeação ao vapor de água (TPVA), alongamento na ruptura (ϵ), densidade (ρ), índice de transparência (TI) e período de degradação do CT4-A, PEBD e PP.

Amostra	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	TPVA x 10^{-12} (g/m s Pa)	ϵ (%)	ρ (g/cm ³)	TI (%)	Período de degradação (anos)
CT4-A	11,23	3,99	7,4	1,41	4,75	< 1
PEBD	~ 11 ^{aa}	0,0482 ^{bb}	~ 300 ^{aa}	0,93 ^{cc}	-	100 - 450 ^{dd}
PP	80 ^{aa}	-	600 ^{aa}	0,90 ^{ee}	37	100 – 450 ^{dd}

^{aa}LAUER e SMITH, 2020; ^{bb}MALI, GROSSMANN e YAMASHITA, 2010; ^{cc}Braskem; ^{dd}EMBRAPA, 2013; ^{ee}FASHINIA *et al.*, 2018.

As limitações mais significativas do CT4-A em relação ao PEBD são a TPVA e o alongamento. Em relação ao PP o valor de $\sigma_{\text{máx}}$ e alongamento são limitantes quando comparados ao CT4-A. Apesar de a densidade do CT4-A ser superior à do PP e do PEBD, não é um fator crítico para aplicações em produtos de pequenas dimensões.

Essas limitações restringem a aplicação do CT4-A para alimentos e produtos úmidos ou para embalagens de produtos que apresentem expansão de volume. Entretanto, o valor de tensão máxima (próximo ao do PEBD), sua transparência intermediária e sua rápida biodegradação são vantajosos para o uso em produtos de baixa vida útil ou descartáveis.

A substituição total dos polímeros convencionais torna-se praticamente impossível, visto a grande dependência da sociedade em relação a esse material. Porém, a busca por alternativas para a substituição parcial dos polímeros convencionais em algumas aplicações é desejável e necessária. A substituição parcial tem potencial para diminuir

os problemas ambientais relacionados ao grande consumo de polímeros atrelado ao seu longo período de degradação (ABIPLAST 2018; ABRE, 2016).

Por meio das caracterizações e análises realizadas neste trabalho, sugere-se a aplicação do CT4-A como embalagem descartável ou de baixa vida útil para alimentos ou cosméticos secos, como por exemplo, frutas secas ou shampoos e sabonetes em barra.

Na área de embalagens de produtos de higiene secos a CB em forma de filmes já vem sendo utilizada para embalagem *Eco Friendly* de cosméticos (sabonetes e shampoos em barra) “*zero waste*”. Embora esses produtos sejam mais caros que os convencionais, ele vem ganhando mercado porque o consumidor está optando por produtos que tenham menor impacto ambiental e que sejam de origem natural.

A vantagem em usar o biocompósito CT4-A em embalagens de cosméticos secos seria seu menor custo em relação ao uso da CB pura. Algumas embalagens demandam mais de uma camada de CB, portanto, a substituição parcial da CB por TPS nessas embalagens podem proporcionar uma diminuição de custo com propriedades intermediárias ao TPS e CB. Dessa maneira, o biocompósito CT4-A poderia ser usado para uma aplicação que já existe, porém com menor custo.

Na área alimentícia o CT4-A poderia ser usado para alimentos secos ou como filmes de proteção para alimentos.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Para expandir a possibilidade de aplicação futuras do biocompósito CT4-A na área biomédica (em curativos) seriam necessários estudos *in vivo* e *in vitro*. A vantagem em usar um painel sanduíche no curativo é uma menor troca de curativos e também o menor custo do TPS em relação a CB.

Para expandir o uso do CT4-A na área de embalagens comuns e inteligentes pode-se utilizar aditivos e seria necessária a realização de ensaios microbiológicos.

Os aditivos que poderiam ser incorporados ao CT4-A são os pigmentos, agentes antimicrobianos e antioxidantes. Os pigmentos podem ser adicionados para modificar a coloração e são importantes na área de embalagens. Pigmentos naturais como o açafrão, hibisco, espirulina, curcumina e carvão podem ser incorporados no CT4-A (AZEREDO *et al.*, 2019; REINIATI *et al.*, 2017; MANIGLIA *et al.*, 2015).

Os agentes antimicrobianos tem a função de diminuir a ação dos microrganismos e são interessantes para a aplicação em embalagens. Alguns agentes antimicrobianos que podem ser usados são o extrato de Aloe vera (ORTEGA-TORO e COLLAZO-BIGLIARDI, 2017), quitosana (SHAPI *et al.*, 2020) e óleos essenciais (de orégano, sálvia e tomilho) (VALDIVIESO-UGARTE *et al.*, 2019).

Os agentes antioxidantes são substâncias capazes de interromper a formação de radicais livres e intermediários e também inibem a oxidação, fazendo com o que a embalagem permaneça estável por um maior período de tempo. Alguns agentes antioxidantes que podem ser usados no TPS e na CB são substâncias naturais ou sintéticas da família das xantinas, cafeínas e polifenóis, como os óleos essenciais de orégano, tomilho e sálvia e extrato de erva mate (FAMÁ *et al.*, 2016; VALDIVIESO-UGARTE *et al.*, 2019).

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O AB e AM apresentam diferenças morfológicas e químicas. O AM apresentou menores valores de teor de amilose e diâmetro de grânulo, e maior estabilidade térmica e teor de umidade comparado ao AB.

Os processamentos do TPS a partir do AB e AM foram eficientes e obtiveram-se filmes flexíveis, transparentes e homogêneos. Os TPS provenientes do AM (TPS-M1, TPS-M2, TPS-M3 e TPS-M4) apresentaram os maiores valores de tensão máxima e foram escolhidos para a continuidade do trabalho.

A transformação do AM em TPS foi eficaz e foi comprovada pela mudança de padrão de difração observada no DRX (picos V_h , V_a , a E_a), pela diminuição do IC e mudança no formato das bandas entre 1015 e 995 cm^{-1} observada por FTIR-ATR. A adição do ácido cítrico nas amostras TPS-M1 e TPS-M3 gerou uma baixa taxa de reticulação, que foi verificada pela presença de uma banda discreta em 1740 cm^{-1} no FTIR-ATR, e que resultou em uma diminuição da estabilidade térmica, do IC e do teor de umidade e um aumento da tensão máxima. O uso de 20% de glicerol como plastificante foi o mais adequado para a plastificação das amostras de TPS. As amostras TPS-M3 e TPS-M4 apresentaram os maiores valores de tensão máxima e foram escolhidas para a confecção dos biocompósitos.

A CB apresentou estrutura nanométrica em forma de rede, resultando em boas propriedades mecânicas ($\sigma_{\text{máx.}} = 28,80 \text{ MPa}$ e $E = 1,37 \text{ MPa}$). A principal diferença entre a CB e a CBP as perfurações da CBP, que atuam como concentradores de tensões reduzindo sua resistência mecânica e aumentando a absorção de umidade devido à sua maior área superficial. A CB apresentou maior estabilidade térmica que o TPS. O FTIR e a análise elementar confirmam a alta pureza química da CB, pois, a composição experimental da CB é próxima à teórica e não foram verificadas as bandas de hemicelulose e lignina.

Os biocompósitos CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G foram obtidos na forma de filmes homogêneos, flexíveis e semitransparentes. A caracterização dos biocompósitos por DRX mostrou a presença do pico de transcristalização da amilopectina ($2\theta \sim 21^\circ$), que pode resultar na diminuição na adesão entre as fases. O FTIR-ATR mostrou um aumento das interações de hidrogênio nos biocompósitos devido ao aumento da intensidade da banda em 3300 cm^{-1} , o que indica que matriz e fase dispersa estão interagindo no biocompósito. O uso da água como agente de acoplamento nas amostras

CT3-A e CT4-A resultou na melhora da adesão verificada por imagens de MEV. As amostras que usaram glicerol como agente de acoplamento (CT3-G e CT4-G), apresentaram menor adesão interfacial (observada por MEV) devido ao efeito de transcristalização da amilopectina que ocorreu na interface. Os ensaios de tração mostraram que o CT4-A apresentou maior valor de tensão máxima, portanto, esse biocompósito foi escolhido para a continuidade do trabalho.

A caracterização do CT4-A por TGA mostrou que esse biocompósito apresentou menor estabilidade térmica comparada à CB e ao TPS-M4. O ensaio de permeação, absorção de umidade e o coeficiente de difusão mostraram que o uso do modelo painel sanduíche foi eficiente para diminuição da permeação e da difusão de água nos filmes. A densidade do CT4-A foi de 1,41 g/cm³ e a análise de UV-vis mostrou que o CT4-A é semitransparente.

O ensaio de biodegradação em solo compostado resultou na biodegradação de 90% do CT4-A (observada visualmente) em 60 dias, e em cerca de 10 dias para os filmes de CB, CBP e TPS. O PP não apresentou indícios de biodegradação após 60 dias. Os ensaios de biodegradação por liberação de CO₂ mostraram que a liberação de CO₂ ocorreu na seguinte ordem decrescente: TPS-M4, CT4-A, CB, CBP, PP e controle. A comparação entre os ensaios de biodegradação em solo compostado e por liberação de CO₂, indicaram que a biodegradação completa (liberação de CO₂) dos materiais ocorre em um período superior a 120 dias e em períodos menores do que 120 dias ocorre apenas a degradação incompleta e/ou a fragmentação em subprodutos.

O ensaio de envelhecimento higrotérmico mostrou que o TPS se dissolveu e degradou em 26 dias e a CB não apresentou degradação após 176 dias de ensaio. A análise de estabilidade ao ambiente mostrou aumento na resistência e rigidez dos materiais estudados da CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A, que pode ser devido à absorção de água ou retrogradação. O MEV após 326 dias de ensaio mostrou que a superfície das amostras apresentam sinais de envelhecimento (ranhuras e impurezas), mas não apresentaram sinais de degradação (rachaduras e erosões), indicando que se as amostras TPS-M4, CB e CT4-A não estiverem em contato direto com água ou solo, elas iniciam a degradação após 120 dias.

A sugestão de aplicação do biocompósito é na área de embalagens descartáveis de produtos de higiene e alimentos secos. Para ampliar sua possibilidade de aplicação, pode-se realizar a adição de agentes microbianos, antioxidantes, corantes e avaliação do comportamento do biocompósito *in vivo*.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AACC - Approved methods of the American Association of Cereal Chemistry, in Method 61-032000, AACC: St. Paul.

ABDULLAH, W. Zainab e DONG, Yu. Recent advances and perspectives on starch nanocomposites for packaging applications. **Journal of Materials Sciences**, v. 53, p. 15319-15339, 2018.

ABERA, Getnet et al. The effect of plasticizers on thermoplastic starch films developed from the indigenous Ethiopian tuber crop Anchote (*Coccinia abyssinica*) starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 155, n. 15, p. 581-587, 2020.

ABDI, Hervé; WILLIAMS, Lynne J. Newman-Keuls test and Tukey test. **Encyclopedia of Research Design**. Thousand Oaks, CA: Sage, p. 1-11, 2010.

ABIPLAST – Indústria brasileira de transformação de material plástico – Perfil 2015. São Paulo; 2015 [acesso em 08/11/2018]. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/site/estatisticas>

ABIPLAST – Indústria brasileira de transformação de material plástico – Perfil 2017. São Paulo; 2017 [acesso em 14/01/2019]. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/site/estatisticas>

ABIPLAST – Indústria brasileira de transformação de material plástico – Perfil 2019. São Paulo; 2019 [acesso em 20/09/2020]. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/site/estatisticas>

ABIPLAST – Indústria brasileira de transformação de material plástico – Perfil 2018. São Paulo; 2018 [acesso em 14/10/2020]. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/publicacoes/perfil2018/>

ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química. Anuário da Indústria Química brasileira. São Paulo; 2010 [acesso em 31/01/2018]. Disponível em: http://canais.abiquim.org.br/publicacoes_migra/default.asp

ABRE – Associação brasileira de embalagens. Estudo Macroeconômico da embalagem ABRE/FGV. São Paulo; 2016. [acesso em 30/12/2018]. Disponível em: <http://www.abre.org.br/setor/dados-de-mercado/dados-de-mercado-2016/>

ADHIKARI, Dinesh et al. Degradation of bioplastic in soil and their degradation effects on environmental microorganisms. **Journal of Agricultural Chemistry and Environment**, v. 5, p. 23-34, 2016.

AGARWAL, Seema. Biodegradable Polymers: Present Opportunities and Challenges in Providing a Microplastic-Free Environment. **Macromolecular Chemistry and Physics**, ed. 2000017, 2020.

AI, Yongfeng; JANE J-Lin. Gelatinization and rheological properties of starch. **Starch**, v. 67, p. 213-224, 2015.

AJAYAN P. M. e SCHANDLER, L. S. e P. V. BRAUN. **Nanocomposite Science and Technology**, Capítulo 1, p. 1–2. Wiley - VCH, 2003.

ALEXANDER, Martin. 1997. **Introduction to soil microbiology**. New York, John Wiley & Sons, 2 ed., 467 p.

ALI, Amjad et al. Preparation and characterization of starch-based composite films reinforced by polysaccharide-based crystals. **Composites Part B**, v. 133, p. 122-128, 2018.

ALMEIDA, M. Denise et al. Propriedades físicas, químicas e de barreira em filme formados por blenda de celulose bacteriana e fécula de batata. **Polímeros**, v. 23, p. 538-546, 2013.

ALTAYAN, Mazen, DAROUICH, A. Tammam e KARABET, Francois. Thermoplastic starch from corn and wheat: a comparative study based on amylose content. **Polymer Bulletin**, 2020.

ALVES, D. Vitor, COSTA, Nuno e COELHO, M. Isabel. Barrier properties of biodegradable composite films based on kappa-carrageenan/pectin blends and mica flakes. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 269-276, 2010.

AMARAL, J. D. Laricy et al. Obtaining thermoplastic starches for extrusion of ceramic powders. **Polímeros**, edição especial, p. 60-67, 2016.

ANTONIO T. C. et al. **Determinação de coeficientes de difusão em hidrogel de celulose bacteriana**. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 20º ed., 2014 - Florianópolis.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução ANVISA, RDC Nº 56, 2010. [acesso em 08/12/2018]. Disponível em: http://www.sbtmo.org.br/exportar.php?arquivo=/home/storage/a/de/46/sbtmo/public_html/userfiles/anexos/arquivo_20110809141120.pdf.

AOAC - Association of Official Analytical Chemists. Official methods of analysis of the Association of the Analytical Chemists. Washington, 1997.

AREA, R. Miguel et al. Corn starch plasticized with isosorbide and filled with microcrystalline cellulose: Processing and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 206, p. 726-733, 2019.

ASTM - American Society for Testing and Materials. D1746 – 15 Standard Test Method for Transparency of Plastic Sheeting.

ASTM - American Society for Testing and Materials. D570-10: Standard Test Method for Water Absorption of Plastics.

ASTM - American Society for Testing and Materials. D5988 - 12: Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in Soil.

ASTM - American Society for Testing and Materials. D792-15: Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement.

ASTM - American Society for Testing and Materials. D882 - 12: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting.

ASTM - American Society for Testing and Materials. DG160 - 12: Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial.

ASTM - American Society for Testing and Materials. E96 - 16: Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials

ATALLA, H. Rajaji e VANDERHART, David. Native cellulose: A composite of two distinct crystalline forms. **Science**, v. 223, n. 46331984, p. 283-285, 1984.

AVÉROUS, Luc; HALLEY, J. Peter. Biocomposites based on plasticized starch. **Biofuels Bioproducts and Biorefining**, v. 3, p. 329-343, 2009.

AZEREDO, Henriette et al. Bacterial cellulose as a raw material for food and food packaging applications. **Frontiers in Sustainable Food Systems**, v. 18, p. 1-17, 2019.

BARUD, Hernani et al. Cellulose nanocrystals from bacterial cellulose. **Química Nova**, v. 38, n. 9, 2015.

BARUD, S. Hernane et al. Wettability and Morphological Characterization of a Polymeric Bacterial Cellulose / corn Starch Membrane. **Materials Research**, v. 18, p. 109-113, 2015.

BELTRAME, F. Thiago; LHAMBY, R. Andressa; BELTRAME, Alex. Efluentes, resíduos sólidos e educação ambiental: Uma discussão sobre o tema. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 20, n. 1, p. 351-362, 2016.

BICALHO, Urquiza. **Bioquímica: isomeria, estrutura e função dos carboidratos**. Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho – UNESP. 2012.

Braskem – Catálogo de propriedades de poliolefinas. [acesso em 30/09/2020]. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/portal/Principal/arquivos/docs/pt-BR/Propriedades.pdf>.

BREDEMEIER, Christian; MUNDSTOCK, M. Claudio. Regulação da absorção e assimilação do nitrogênio em plantas. **Ciência Rural**, v. 30, n. 2, p. 365-372, 2000.

CALLISTER D. J. Willian; RETWISCH G. David. **Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução**. LTC editora: São Paulo, 2012, 992 p.

CALOMENO, Z. Ana et al. Porous Cellulose Membrane in Burns treatment. **Arquivos Catarinenses de Medicina**, v. 36 - Suplemento 01, 2007.

CAMPANO, Cristina et al. Direct production of cellulose nanocrystals from old newspapers and recycled newsprint. **Carbohydrate Polymers**, v. 173, p. 489-496, 2017.

CAMPOS, Adriana et al. Bionanocomposites produced from cassava starch and oil palm mesocarp cellulose nanowhiskers. **Carbohydrate Polymers**, v. 175, p. 330-336, 2017.

CAMPOS, Adriana. et al. Effect of raw and chemically treated oil palm mesocarp fibers on thermoplastic cassava starch properties. **Industrial Crops & Products**, v. 124, v. 149-154, 2018.

CAO, Jie et al. Cellulose nanocrystals mediated assembly of graphene in rubber composites for chemical sensing applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 140, p. 88-95, 2016.

CASTILLO, L. et al. Active films based on thermoplastic corn starch and chitosan oligomer for food packaging applications. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 14, p. 128-136, 2017.

CAZÓN, Patricia, VELÁZQUEZ, Gonzalo e VÁZQUEZ, Manuel. Bacterial cellulose films: Evaluation of the water interaction. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 25, p. 100526, 2020.

CERQUEIRA, C. Jamile et al. Production of biodegradable starch nanocomposites using cellulose nanocrystals extracted from coconut fibers. **Polímeros**, v. 27, n. 4, p. 320-329, 2017.

CHAN, M. Clement et al Composites of wood and biodegradable thermoplastics: A review. **Polymer Reviews**, v. 58, p. 444-494, 2018.

CHANG, Shih-Ta et al. Nano-biomaterials application: morphology and physical properties of bacterial cellulose/gelatin composites via crosslinking. **Food Hydrocolloids**, v. 27, p. 137-144, 2012.

CHÁVEZ-SALAZAR, Andres et al. Isolation and partial characterization of starch from banana cultivars grown in Colombia. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 240-246, 2017.

CHEN, P. Long et al. Measurement and characterization of external oil in the fried waxy maize starch granules using ATR-FTIR and XRD. **Food Chemistry**, v. 242, p. 131-138, 2018.

CHOTIPRAYON, Patra, CHAISAWAD, Buchita e YOKSAN, Rangrong. Thermoplastic cassava starch/poly(lactic acid) blend reinforced with coir fibres. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 156, p. 960-968, 2020.

CORRADINI, Elisângela et al. Comparative studies of corn thermoplastic starches with different amylose content. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 268-273, 2005.

CORRADINI, Elisângela et al. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros**, v. 15, n. 4, p. 268-273, 2005.

CORRADINI, Elisangela et al. Estudo das propriedades de compósitos biodegradáveis de amido/glúten/glicerol reforçados com fibras de sisal. **Polímeros**, v. 18, p. 353-358, 2008.

COTTA, A. O. Jussara et al. Composting versus vermicomposting: comparison of techniques using vegetal waste, cattle manure and sawdust. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, n. 1, p. 65-78, 2015.

DE PAOLI, A. Marco. **Degradação e estabilização de polímeros**. Chemkeys – 2ª versão online: São Paulo, 2008, 228 p.

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

DOMINI, A. N. Igor et al. Biossíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana. **Eclética Química**, v. 35, p. 165-178, 2010.

DUARTE, B. Eden et al. Production of hydroxyapatite–bacterial cellulose nanocomposites from agroindustrial wastes. **Cellulose**, v. 22, p. 3177-3187, 2015.

DUFRESNE, Alain e ANGLÉS M. Neus. Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposite Materials. 2. Mechanical Behavior. **Macromolecules**, v. 34, n. 9, 2921-2931, 2001.

DUFRESNE, Alain e CASTA, Johanna. Polysaccharide nanomaterial reinforced starch nanocomposites: A review. **Starch/Stärke**, v. 69, p. 1-19, 2017.

DUFRESNE, Alain. Cellulose nanomaterials as green nanoreinforcements for polymer nanocomposites. **Philosophical Transactions Royal Society**, A 376: 20170040, 2017.

DUFRESNE, Alain. Processing of polymer nanocomposites reinforced with polysaccharide nanocrystals. **Molecules**, v. 15, p. 4111-4128, 2010.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária. O lixo e a necessidade de reduzir, reutilizar, reciclar e repensar. 2013 [acesso em 14/01/2018]. Disponível em: <http://www.embrapa.br>

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Amido termoplástico. São Paulo, 2007 [acesso em 29/07/2020]. Disponível em: https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPDI-200909/11042/1/DOC30_2007.pdf

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. São Paulo, 2019 [acesso em 5/05/2020]. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/44532141/estudo-e-capaz-de-baratear-producao-da-celulose-bacteriana>

EUROPEAN BIOPLASTICS. Bioplastics market development update. Europa, 2019. [acesso em 20/05/2020] Disponível em: https://www.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2019/11/Report_Bioplastics-Market-Data_2019_short_version.pdf

EUROPEAN PLASTICS. Plastics – the facts 2019. Europa, 2019 [acesso em 15/04/2020]. Disponível em: https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf

FABRA, J. Maria et al. Improving the barrier properties of thermoplastic corn starch-based films containing bacterial cellulose nanowhiskers by means of PHA electrospun coatings of interest in food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 261-268, 2016.

FAMÁ, Lucía et al. Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 150-159, 2016.

FAN, Xin et al. Production of nano bacterial cellulose from beverage industrial waste of citrus peel and pomace using *Komagataeibacter xylinus*. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 1068-1072, 2016.

FARIA, C. Paulo; WISBECK, Elisabeth; DIAS, P. Biodegradação de polipropileno reciclado (ppr) e de poli (tereftalato de etileno) reciclado (petr) por *Pleurotus ostreatus*. **Matéria**, v. 116, p.452-459, 2015.

FARUK, Omar et al. Biocomposites reinforced with natural fibers. **Progress in Polymer Science**, v. 37, p. 1552-1596, 2012.

FASHIHNIA, H. Seyedeh et al. Development of novel active polypropylene based packaging films containing different concentrations of sorbic acid. **Food Packaging Shelf Life**, v. 18, p. 87-94, 2018.

FAZELI, Mahyar e SIMÃO, Renata. The Effect of Cellulose Nanofibers on the Properties of Starch Biopolymer. **Macromolecular Symposia**, v. 380, 1800110, 2018.

FAZELI, Mahyar; FLOREZ, P. Jennifer e SIMÃO, A. Renata. Improvement in adhesion of cellulose fibers to the thermoplastic starch matrix by plasma treatment modification. **Composites Part B**, v. 163, p. 207-216, 2019.

FECHINE, M. J. Guilhermino; SANTOS, A. B. João e RABELLO, S. Marcelo. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através da exposição natural e artificial. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 674-680, 2006.

FENGEL, Dietrich; WEGENER, Gerd. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. De Gruyter editora: Berlin, 1983, 616 p.

FILHO, F. Bernardo, MATTOSO, H. C. Luiz. **Estudo de polímeros por microscopia de força atômica**. EMBRAPA editora: São Paulo, 2003.

FISCHER, R. Michele et al. Biosynthesis and characterization of bacterial nanocellulose for tissue engineering. **Matéria**, v. 22, p. Suplemento, 2017.

FISPQ - Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos do Carbonato de Bário - PA. MERCK - Merck Sharp and Dohme. Disponível em: < <http://www.merckmillipore.com> >

FISPQ - Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos do glicerol - PA. MERCK - Merck Sharp and Dohme. Disponível em: < <http://www.merckmillipore.com> >

FISPQ - Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos do Carbonato de Sódio - PA. MERCK - Merck Sharp and Dohme. Disponível em: < <https://www.merckmillipore.com> >.

FORMELA, Krzysztof et al. Reactive extrusion of bio-based polymer blends and composites – Current trends and future developments. **Express Polymer Letters**, v. 1, p. 24-57, 2018.

FRANCHETTI, M. M. Sandra; MARCONATO C. José. Polímeros biodegradáveis - uma solução para diminuir a quantidade de resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, p. 811-816, 2006.

FREIRE, Estevão et al. Propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibra de vidro. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 25-32, 1994.

FROLLINI, Elizabeth; LEÃO, L. Alcides, MATTOSO, H. C. Luiz. In: Natural Polymers and Agrofibers Composites. **REVISTA EMBRAPA**, p. 115-134, 2000.

GALLEGOS, M. A. Alejandra et al. A sustainable source develop value-added products – A review. **Bioresources**, v. 11, p. 5641-5655, 2016.

GANDINI, Alessandro. New biocomposites based on thermoplastic starch and bacterial cellulose. **Science and Technology**, v. 69, p. 2163-2168, 2009.

GARCÍA L. Nancy et al. A comparison between the physico-chemical properties of tuber and cereal starches. **Food Research International**, v. 42, n. 8, p. 976-982.

GEA, S. et al. Bacterial cellulose–poly(vinyl alcohol) nanocomposites prepared by an in-situ process. **Materials Letters**, v. 64, p. 901-904, 2010.

GEYER, Roland, JAMBECK, R. Jenna e LAW, L. Kara. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advanced**, v. 3, ed 1700782, p. 1-5, 2017.

GHANBARI Abbas et al. Preparation and characterization of thermoplastic starch and cellulose nanofibers as green nanocomposites: Extrusion processing. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 112, p. 442-447, 2018.

GHANBARI, Abbas et al. Thermoplastic starch foamed composites reinforced with cellulose nanofibers: Thermal and mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 197, p. 305-311, 2018.

GIANNINI, A. Ricardo. **Breve Panorama do mercado de amidos**. 2016. Universidade Estadual de São Paulo. Disponível em: <http://www.cerat.unesp.br/Home/workshop/palestras/2006/palestra9.pdf>

GILFILLAN, N. Willian; DOHERTY, O.S. William. Starch composites with aconitic acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 141, p. 60-67, 2016.

GILFILLAN, N. Willian; DOHERTY, O.S. William; BARTLEY, Lalehvas. Thermal extrusion of starch film with alcohol. **Journal of Food Engineering**, v. 170, p. 92-99, 2015.

GOTTSCHALK, Leda, SOUZA, Erika e FREITAS-SILVA, Otniel. Overview of Nanocellulose in Food Packaging. Recent Patents on Food. **Nutrition & Agriculture**, v. 10, p. 00-00, 2019.

GRANDE, J. Cristian et al. Morphological Characterization of Bacterial Cellulose-Starch Nanocomposites. **Polymers & Polymers Composites**, v. 16, n. 3, p. 181-185, 2008.

GROMOVYKH, I. Tatiana et al. Structural organization of bacterial cellulose: the origin of anisotropy and layered structures. **Carbohydrate Polymers**, v. 1, p. 1-38, 2020.

GUARÁS, P. María; LUDUENA, N. Leandro; ALVAREZ, Vera. Development of biodegradable products from modified Starches. **Society of Chemistry**, p. 77-93, 2017.

HAIDER, P. Tobias et al. Plastics of the Future? The Impact of Biodegradable Polymers on the Environment and on Society. **Angewandte Chemie**, v. 58, 50-62, 2019.

HALIB, Nadia, AMIN, C. I. M. Mohd e AHMAD, Ishak. Physicochemical Properties and Characterization of Nata de Coco from Local Food Industries as a Source of Cellulose. **Sains Malaysiana**, v. 4, n. 2, p. 205-211, 2012.

HAN, H. Jung, FLOROS, D. John. Casting antimicrobial packaging films and measuring their physical properties and antimicrobial activity. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, v. 13, n. 4, p. 287-298, 1997.

HASEGAWA, T.; CHANDRA, Ram; TAKEUCHI, H. Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: a review in context to second generation of biofuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 1462-1476, 2012.

HAYAKAWA, Daichi et al. Evaluation of hydrogen bond networks in cellulose Ib and II crystals using density functional theory and Car-Parrinello molecular dynamics. **Carbohydrate Research**, v. 449, p. 103-113, 2017.

HILL, S. E Severous e MITCHELL, J. R. Farjat. Organization of the external region of the starch granule as determined by infrared spectroscopy. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 31, n. 20, p. 79-85.

HONG-MENG, N. G. et al. Evaluation of microwave activity on starch-based nanocomposites reinforced at different loading fraction organic-to-inorganic nanofillers. **Polymers-Plastics Technology and Engineering**, v.1, p. 1043-1058, 2016.

HUANG, Yang et al. Recent advances in bacterial cellulose. **Cellulose**, v. 21, p. 1-30, 2014.

HULLEMAN, S. H. D. et al. Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised compression-molded potato starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 39, n. 4, p. 351-360, 1999.

HUNGUND, Basavaraj et al. Production of bacterial cellulose from *Gluconacetobacter persimmonis* GH-2 using dual and cheaper carbon sources. **Journal of Microbial & Biochemical Technology**, v. 5, n. 2, p. 31-33, 2013.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geometria e Estatística (2017). PIB avança 1,0% em 2017 e fecha ano em R\$ 6,6 trilhões. São Paulo, 2017 [acesso em 24/02/2019]. Disponível em: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/20166-pib-avanca-1-0-em-2017-e-fecha-ano-em-r-6-6-trilhoes>

IBRAHIM, Hamdy et al. Characteristics of starch-based biodegradable composites reinforced with date palm and flax fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 11-19, 2014.

ILYAS, A Rushdan et al. Development and characterization of sugar palm nanocrystalline cellulose reinforced sugar palm starch bionanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 202, n. 15, p. 186-202, 2018.

ILYAS, A. Rushdan et al. Effect of cogon grass fibre on the thermal, mechanical and biodegradation properties of thermoplastic cassava starch biocomposite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 146, p. 746-755, 2020.

ISAAC, M. Daniel; ISHAI, Ori. **Engineering mechanics of composite materials**. Oxford University Press editora: Nova Iorque, 2003, 520 p.

ITO, N. Edson et al. Polymer Biocomposites and Nanobiocomposites Obtained from Mango Seeds. **Macromolecular Symposia**, v. 344, p. 39-54, 2014.

IVANIC, Frantisek et al. Physical properties of starch plasticized by a mixture of plasticizers. **European Polymer Journal**, v. 93, p. 843-849, 2017.

JACINTO, A. Asaph e SPINACÉ, A. S. Márcia. Mapping of the Brazilian Groups Studying Nanocellulose. **Journal of renewable materials**, v.7, n.5, p. 429-440, 2019.

JACINTO, A. Asaph. **Obtenção de nanocristais de celulose a partir de fibra de bambu usando ultrassom de alta intensidade**. 2016, 84 p. Dissertação (Mestrado em Nanociências e Materiais Avançados) - Universidade Federal do ABC, Santo André, 2016.

JAHNO D. Vanusca et al. Wettability and Morphological Characterization of a Polymeric Bacterial Cellulose/corn Starch Membrane. **Materials Research**, v. 18, p. 109-113, 2015.

Jl, Na et al. Elaboration and characterization of corn starch films incorporating silver nanoparticles obtained using short glucan chains. **Food Science and Technology**, v. 74, p. 311-318, 2016.

JIN, Naifu et al. Spectrochemical Analyses of Growth Phase-Related Bacterial Responses to Low (Environmentally-Relevant) Concentrations of Tetracycline and Nanoparticulate Silver. **Analyst**, v. 143, n. 3, p. 768-776, 2018.

JIUGAO, Yu et al. The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol. **Starch**, v. 57, p. 494-504, 2005.

JÚNIOR, S. Laerte. **O lixo e a necessidade de reduzir, reutilizar, reciclar e repensar**. São Paulo. 2012. [acesso em 27/09/2018]. Disponível em: <http://web-resol.org/textos/506.pdf>

KALE, K. Swapnil et al. Microbial degradation of plastic: a review. **Biochemistry Technology**, v. 6, p. 952-961, 2015.

KASEEM, Mosab, HAMAD, Kotiba e DERI, Fawaz. Thermoplastic Starch Blends: A Review of Recent Works. **Polymer Science**, v. 54, n. 2, p. 165-176, 2012.

KAUFMAN, C, Rhett et al: Development of a 96-well plate iodine binding assay for amylose content determination. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 444-447, 2015.

KESHK, Sherif e SAMESHIMA, Kasuhiko. The utilization of sugar cane molasses with/without the presence of lignosulfonate for the production of bacterial cellulose. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 72, p. 291-296, 2006.

KHAN, Bahram et al. Thermoplastic starch: a possible biodegradable food packaging material - a review. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 3, p. 1-17, 2017.

KHOHOITUNNISA, R. Assifa et al. UV-screening, transparency and water barrier properties of semi refined iota carrageenan packaging film incorporated with ZnO nanoparticles. **AIP Conference Proceedings**, v. 1927 030041-1-030041-6, 2018.

KIM, Joo-Hyung. et al. Review of nanocellulose for sustainable future materials. **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology**, v. 2, n. 2, p. 197- 213, 2015.

KLEMM, Dieter et al. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. **Angewandte Chemie**, v. 50, n. 24, p. 5438-5466, 2011.

KOŁODYŃSKA, M. et al. **Green Polymer Composites Technology: Properties and Applications**. Inamuddin editora: Boca Raton, 2017, 520 p.

KRAMER K. Ricardo. **Estudo da interação da água com a celulose e o amido por meio da técnica de termogravimetria**. 2015, 94 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

KUROSUMI, A et al. Utilization of various fruit juices as carbon source for production of bacterial cellulose by *Acetobacter xylinum* NBRC 13693. **Carbohydrate. Polymers**, v. 76, p. 333-335, 2009.

LARA, C. Sandra; SALCEDO Felipe. Gelatinization and retrogradation phenomena in starch/montmorillonite nanocomposites plasticizes with different glycerol/water ratios. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 206-212, 2016.

LAUER, K. Moira e SMITH C. Rhett. Recent advances in starch-based films toward food packaging applications: Physicochemical, mechanical, and functional properties. **Comprehensive reviews in food Science and food safety**, v. 1, p. 1-53, 2020

LEE, Koong-:Yang et al. More than meets the eye in bacterial cellulose: biosynthesis, bioprocessing, and applications in advanced fiber composites. **Macromolecules. Bioscience**, v. 14, p. 10-32, 2014.

LEE, K-Yang et al. Surface only modification of bacterial cellulose nanofibres with organic acids. **Cellulose**, v. 18, p. 595-605, 2011.

LENDVAI, László et al. Production and characterization of microfibrillated cellulose-reinforced thermoplastic starch composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 2, p. 1-9, 2015.

LEONEL, Magali. Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 579-588, 2007.

LEOPOLDINO, J. M. Kleison. **Extração e caracterização de amido nativo e modificado da palma da forrageira (Opuntia ficus indica)**. 2017. 244 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Rio Grande do Norte, 2017.

LEWICKA, Kamila; SIEMION, Przemyslaw; KURCOK Piotr. Chemical modifications of starch: microwave effect. **Journal of Polymer Science**, v. 1, p. 155-165, 2015.

LI, X. L. et al. Mechanical, moisture absorption, and biodegradation behaviours of bacterial cellulose fibre reinforced starch biocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 1212-1217, 2009.

LIMA, N. Bianca et al. Characterization of commercial edible starch flours. **Polímeros**, v. 22, p. 15-27, 2012.

LIN, Dehui et al. Bacterial cellulose in food industry: Current research and future prospects. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 158, p. 1007–1019, 2020.

LIN, Shing-Ping et al. Biosynthesis, production and applications of bacterial cellulose. **Cellulose**, v. 20, n. 5, p. 2191-2219, 2013.

LIN, When-Chun et al. Bacterial cellulose and bacterial cellulose-chitosan membranes for wound dressing applications. **Carbohydrate. Polymers**, v. 94, p. 603-611, 2013.

LINDSAY, S. M. **Introduction to Nanoscience**. Arizona State University: Oxford University Press, 2010, 220 p.

LIU, Zhenyu, YI, X-S e FENG, Yong-Xiang. Effects of glycerin and glycerol monostearate on performance of thermoplastic starch. **Journal of Materials Science**, v. 36, 1809-1815, 2001.

LU, Tingfen et al. Characterization and optimization of production of bacterial cellulose from strain CGMCC 17276 based on whole-genome analysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 232, p. 115788, 2020.

LUCHESI, L. Cláudia et al. Impact of the starch source on the physicochemical properties and biodegradability of different starch-based films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, p. 46564, 2018.

LUMDUBWONG, Namfone e HOANG, P. N. Vu. Starch behaviors and mechanical properties of starch blend films with different plasticizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 154, n. 10, p. 112-120, 2016.

MALI, Suzana, GROSSMANN, V. E, Victória e YAMASHITA, Fábio. Starch films: production, properties and potential of utilization. **Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

MANIGLIA, C. Bianca et al. Turmeric dye extraction residue for use in bioactive film production: Optimization of turmeric film plasticized with glycerol. **Food Science and Technology**, v.64, p. 1187-1195, 2015.

MANTIA, F. P. L.; ARRIGO, R; MORREALE, M. Effect of the orientation and rheological behaviour of biodegradable polymer nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 54, n. 1, p. 11-17, 2014.

MARCONCINI, M. José et al. Bionanocomposites produced from cassava starch and oil palm mesocarp cellulose nanowhiskers. **Carbohydrate Polymers**, v. 175, p. 330-336, 2017.

MARENGO, A. Vitor et al. Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos agroindustriais. **Química Nova**, v. 36, n. 5, p. 680-685, 2013.

MARK, E. James **Handbook OF POLYMERS**. Oxford University Press, 1999, 1018 p.

MARTHIN, Alexander. **Biodegradation and bioremediation**. Academic Press editora: Estados Unidos, 1999, 453 p.

MARTINEZ-PASTOR, Juan et al. Morphological characterisation of bacterial cellulose-starch nano composites. **Polymers and Polymer Composites**, v. 16, p. 181-185, 2008.

MARTINS, M. G. Ivo et al. New biocomposites based on thermoplastic starch and bacterial cellulose. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 2163-2168, 2009.

MATIGNON, Anne; TECANTE, Alberto. Starch retrogradation: From starch components to cereal products. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 43-52, 2017.

MATTOSO H. C. Luiz, AZEREDO C. H. Henriette, ROSA F. Marsyleide. Nanocellulose in bio-based food packaging applications. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 664-671, 2017.

MATTOSO, Luiz H. C. et al. Thermoplastic corn starch reinforced with cotton cellulose nanofibers. **Journal of applied polymer Science**, v. 120, p. 2428-2433, 2010.

MENEGALLI, C. Florencia et al. Nanocomposites based on banana starch reinforced with cellulose nanofibers isolated from banana peels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 505, p. 154-167, 2017.

MICHAELI, Walter et al. **Tecnologia dos plásticos**. Edgard Blucher editora: São Paulo, 2008, 216 p.

MIRANDA, S. Cleidiane et al. Mechanical, Thermal and Barrier Properties of Starch-Based Films Plasticized with Glycerol and Lignin and Reinforced with Cellulose Nanocrystals. **Materials Today: Proceedings**, n. 2, p. 63-69, 2015.

MITCHELL, J. et al. Changes in gelatinization and pasting properties of various starches (wheat, maize and waxy) by the addition of bacterial cellulose. **Food Hydrocolloids**, v. 80, p. 274-280, 2018.

MOHAMMADKAZEMI, Faranak, AZIN, Mehrdad e ASHORI, Alireza. Production of bacterial cellulose using different carbon sources and culture media. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 518-523, 2015.

MONTERO, Belém et al. Effect of nanocellulose as a filler on biodegradable thermoplastic starch films from tuber, cereal and legume. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1094-1104, 2017.

MONTOYA, Úrsula et al. Development of composite films based on thermoplastic starch and cellulose microfibrils from Colombian agroindustrial wastes. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 27, n. 3, p. 413-426, 2014.

MORAES, O. Jaqueline, RESZKA, Andressa e LAURINDO, J. Borges. Spreading and drying of starch-glycerol-fiber film produced by tape-casting. **Pesquisa e Agropecuária Brasileira**, v.49, n. 2, p. 136-143, 2014.

MORAES, R. F. S. Paula. Bacterial Cellulose/Collagen Hydrogel for Wound Healing. **Materials Research**, v. 19, p. 106-116, 2016.

MORRISON, R. Willian e LAIGNELET, Bernard. An improved colorimetric procedure for determining apparent and total amylose in cereal and other starches. **Journal of Cereal Science**, v. 1, n. 1, p. 9-20, 1983.

MÜLLER, Carmen; YAMASHITA, Fabio; LAURINDO, B. Jorge. Evaluation of effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p. 82-87, 2008.

Muller, M. O. Carmen et al. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p. 82-87, 2008.

MURALI, M. Reddy et al. Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1653-1689, 2013.

NAFCHI, Mohammadi et al. Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. **Starch**, v. 65, p. 61-72, 2013.

NAKTHONG, Nithima; WONGSAGONSUP, Rungtiwa; AMORNSAKCHAI, Taweechai. Characteristics and potential utilizations of starch from pineapple stem waste. **Industrial Crops & Products**, v. 105, p. 74-82, 2017.

NASRI-NASRABADI, BEHZAD, T. e BAGHERI, R. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofiber Reinforced Thermoplastic Starch Composites. **Fibers and Polymers**, v. 15, n. 2, p. 347-354, 2014.

NASRI-NASRABADIA, Bijan et al. Porous starch/cellulose nanofibers composite prepared by salt leaching technique for tissue engineering. **Carbohydrate Polymers**, v. 108, p. 232-238, 2014.

NATTHONGA, Nithima, WONGSAGONSUPB, Rungtiwa e AMORNSAKCHA, Taweechai. Characteristics and potential utilizations of starch from pineapple stem waste. **Industrial Crops & Products**, v. 105, p. 74-82, 2017.

NELSON L. David; COX, M. Michael. **Princípios de Bioquímica de LEHNINGER**. Artmed editora: São Paulo, 2011, 1328 p.

NETO, N. Flaminio; PARDINI, C. Luiz. **Compósitos Estruturais: ciência e tecnologia**. Editora Blucher: São Paulo, 2006, 336 p.

NEVORALOVÁ, Martina et al. Controlled biodegradability of functionalized thermoplastic starch based materials. **Polymer Degradation and Stability**, v. 170, p. 1-14, 2019.

NUESSLI, Jeannette et al. Crystal structure of amylose complexes with small ligands. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 33, p. 227-234, 2003.

OCHOA-YEPES, Oswaldo. Influence of process (extrusion/thermo-compression, casting) and lentil protein content on physicochemical properties of starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 208, p. 221-231, 2019.

OLIVEIRA, F. P. Camila. **Obtenção e caracterização de amido termoplástico de suas misturas com polipropileno**. 2015. 199 p. Tese (Doutorado em Engenharia) Universidade de São Paulo. São Paulo, 2015.

ONG, L. Hui et al. Revealing the Water Resistance, Thermal and Biodegradation Properties of Citrus aurantifolia Crosslinked Tapioca Starch/Nanocellulose Bionanocomposites. **Journal of Polymer and Environmental**, v. 28, p. 3256-3269, 2020.

OPREA, Madalina e VOICU, I. Stefan. Recent advances in composites based on cellulose derivatives for biomedical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 247, n. 1, p. 116683, 2020.

ORTEGA-TORO, Rodrigo; COLLAZO-BIGLIARDI, Sofia. Antifungal starch-based edible films containing Aloe vera. **Food Hydrocolloids**, v. 72, p. 1-10, 2017.

OSORIO, A. Marlon et al. Synthesis of thermoplastic starch-bacterial cellulose nanocomposites via in situ fermentation. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 9, p. 1607-1613, 2014.

PANAITESCU, M. Denis et al. Structural and morphological characterization of bacterial cellulose nanoreinforcements prepared by mechanical route. **Materials & Design**, v. 15, p. 790-801, 2016.

PANG, Mujuan et al. Application of Bacterial Cellulose in Skin and Bone Tissue Engineering. **European Polymer Journal**, v. 22, p. 109365, 2020.

PARK, Sunkyu et al. Cellulose lose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for Biofuels**, v. 3, p. 10-23, 2010.

PEREZ, A. B. Luiz, AGAMA-ACEVEDO, Edith. Starch – Chapter 1. **Starch-Based Materials in Food Packaging**, p. 1-18, 2017.

PIGALEVA, A. Marina et al. A new approach to purification of bacterial cellulose membranes: What happens to bacteria in supercritical media?. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 147, p. 59-69, 2019.

PISANU, Luciani. **Estudo da Força de Adesão de Polímeros Dissimilares Obtidos pelo Processo de Injeção Multicomponente: Aplicação em Compósitos com Fibra de Coco**. 2018, 158 p.. Tese (doutorado em engenharia Industrial) - Universidade federal da Bahia, Salvador, 2018.

PLOTEGHER, Fábio; RIBEIRO Cauê. Preparação e Caracterização de Compósitos Poliméricos Baseados em Amido Termoplástico e Materiais de Alta Área Superficial: Zeólita ZSM-5 e Sílica Coloidal. **Polímeros**, v. 23, p. 236-241, 2013.

POMPEI, Silvio et al. Development of Thermoplastic Starch (TPS) Including Leather Waste Fragments. **Polymers**, v. 12, p. 1811, 2020.

POSSART, Wulff e BREDE, Markus. **Adhesive Joints**. Wiley-VCH, 2019.

PRADO, S. Karen, SPINACÉ A. S, Márcia. Characterization of Fibers from Pineapple's Crown, Rice Husks and Cotton Textile Residues. **Materials Research**, v. 18, p. 530-537, 2015.

PRADO, S. Karen, SPINACÉ A. S, Márcia. **Influência da metodologia na determinação da cristalinidade de celulose**. 2016, 26 p. Trabalho de conclusão de curso da Universidade Federal do ABC, Santo André, 2016.

PRZYBYTEK, Agnieszka et al. Preparation and characterization of biodegradable and compostable PLA/TPS/ESO compositions. **Industrial Crops & Products**, v. 122, p. 375-383, 2018.

QIAO, Congde et al. Structure and rheological properties of cellulose nanocrystals suspension. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 19-25, 2015.

Ramírez, G. L María et al. Study of the properties of biocomposites. Part I. Cassava starch-green coir fibers from Brazil. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 1712-1722, 2011.

RANI, Anuradha et al. Bionanocomposites Reinforced With Cellulose Nanofibers Derived From Sugarcane Bagasse. **Polymer composites**, v. 39, p. 55-64, 2018.

RASMUSSEN, C. Seth. Revisiting the Early History of Synthetic Polymers: Critiques and New Insights. **Society for the History of Alchemy and Chemistry**, v. 65, p. 1-17, 2018.

REDA Y. Seme. Evaluation of antioxidants stability by thermal analysis and its protective effect in heated edible vegetable oil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, p. 475-480, 2011.

REINIATI, Isabela et al. Recent developments in the production and applications of bacterial cellulose fibers and nanocrystals. **Critical reviews in biotechnology**, v. 37, p. 510-524, 2017.

RICO, Maite et al. Processing and characterization of polyols plasticized-starch reinforced with microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 149 p. 83-93, 2016.

ROCHA, A. Renata; MUCCILLO E. N. S. Efeito da temperatura de calcinação e do teor de dopante nas propriedades físicas da ceria-gadolinia preparada pela complexação de cátions com ácido cítrico. **Cerâmica**, v. 47, p. 219-224, 2001.

ROSA, F. Morsyleide et al. Bacterial cellulose production by *Komagataeibacter hansenii* ATCC 23769 using sisal juice – an agroindustry waste. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 03, p. 671-680, 2017.

ROSA, S. Derval et al. Avaliação do efeito Pró-oxidante no PP, em blendas com PHB. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 3, p. 432-439, 2013.

ROSA, S. Derval; FILHO, P. Rubens. **Biodegradação: um ensaio com polímeros**. Editora São Francisco, São Paulo, 2003.

ROY, Kripa et al. Development and characterization of nano starch-based composite films from mung bean (*Vigna radiata*). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 144, n. 1. p. 242-251, 2020.

RÓZ, L. Alessandra et al. Thermoplastic starch modified during melt processing with organic acids: The effect of molar mass on thermal and mechanical properties. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p. 152-157, 2011.

RUI, Shi et al. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, p.748-755, 2007.

RYCHTER, Piotr et al. Utilization of starch films plasticized with urea as fertilizer for improvement of plant growth. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 127-138, 2016.

SADEGHI, Rohollah et al. Effects of starch composition and type of non-solvent on the formation of starch nanoparticles and improvement of curcumin stability in aqueous media. **Journal of Cereal Science**, v. 76, p. 122-130, 2017.

SAHARI, Japar et al. Thermo-mechanical behaviors of thermoplastic starch derived from sugar palm tree (*Arenga pinnata*). **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1711-1716, 2013.

SALAZAR-SÁNCHEZ, d.R. Margarita et al. Structural changes of cassava starch and polylactic acid films submitted to biodegradation process. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 129, p. 442-447, 2019.

SAMSUDIN, Hayati; NORZIAH, M. Hani. Use of starch in Food Packing. **Royal Society of Chemistry**, v. 1, p. 229-252, 2017.

SANCHEZ, Clement et al. Nanocellulose, a Versatile Green Platform: From Biosources to Materials and Their Applications. **Chemical Reviews**, v. 118, p. 11575-11625, 2018.

SANTOS, A. Talita; SPINACÉ, A. S. Márcia. **Estudo de compósitos biodegradáveis de amido termoplástico com celulose bacteriana**. 2014, 26 p. Relatório (Iniciação Científica) - Universidade Federal do ABC, São Paulo, 2014.

SANTOS, H. Bruno et al. Influence of sugarcane bagasse fiber size on biodegradable composites of thermoplastic starch. **Journal of Renewable Materials**, v. 6, n. 2. p. 176-187, 2018.

SANTOS, R. S. Flávia. **Produção e caracterização de celulases e hemicelulases por linhagens fúngicas mesófilas isoladas do cerrado Sul-Mato-Grossense**. 2014, 84 p. Dissertação (Mestrado e Tecnologia Ambiental) – Universidade Federal de Dourados, Mato Grosso do Sul, 2014.

SARUBBO, A. Leonie et al. Use of a bacterial cellulose filter for the removal of oil from wastewater. **Process Biochemistry**, v. 91, p. 288-296, 2020.

SCHLEMMER, Daniela; SALES, J. Maria; RESCK, S. Inês. Preparação, Caracterização e Degradação de Blendas PS/TPS Usando Glicerol e Óleo de Buriti como Plastificantes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, p. 6-13, 2010.

SELIGRA, G. Paula; JARAMILLO, M. Carolina e GOYANES, F. S. Lucía. Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on Starch-glycerol with citric acid as crosslinking agent. **Carbohydrate polymers**, v. 1, p. 1-15, 2016.

SHAH, A. Aamer et al. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 246-265, 2008.

SHAH, Umar et al. Art and Science behind Modified Starch Edible Films and Coatings: A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, p. 568-580, 2016.

SHAPI, A. Ruzanna et al. Antimicrobial properties of starch films incorporated with chitosan nanoparticles: In vitro and in vivo evaluation. **Carbohydrate Polymers**, v. 230, p. 115-121, 2020.

SHEZAD, O. et al. Physicochemical and mechanical characterization of bacterial cellulose produced with an excellent productivity in static conditions using a simple fed-batch cultivation strategy. **Carbohydrate. Polymers**, v. 82, p. 173-180, 2010.

SHIMAZU, A. Angélica; MALI, Suzana; GROSSMANN, V. E. Maria. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Ciências Agrárias**, v. 28, p. 79-88, 2007.

SILVA, J. Deusanilde; D'ALMEIDA, L. O. Maria. Nanocristais de celulose e Cellulose whiskers. **O Papel**, v. 70, p. 34-52, 2009.

SILVERSTEIN, M. Robert; BASSLER G. Clayton; MORRILL C. Terence. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. LTC editora: São Paulo, 1994, 540 p.

SINHA, K. Agnivesh, NARANG, K. Harendra e BHATTACHARYA, Somnath. Mechanical properties of hybrid polymer composites: a review. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 42, p. 431, 2020.

SKOOG, A. Douglas; HOLLER, F. James; CROUCH, R. Stanley. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009, 836 p.

SOEST, J.G. Jeroenet al. Crystallinity in starch bioplastics. **Industrial Crops and Products**, v. 5, p. 11-22, 1996.

SOUZA, T. A. M. Gustavo et al. Biodegradação de polietileno e Bioplástico no solo. **Ambiente & Água – An interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, p. 1172-1180.

SPINACÉ, A. S. Márcia, PRADO, S. Karen e JACINTO, A. Asaph. Cellulose Nanostructures extracted from pineapple fibers. **Pineapple Leaf Fibers**, p. 185-234, 2020.

SPINACÉ, A. S. Márcia; PEREIRA, A. Jéssica. **Estudo de nanocompósitos de amido e celulose nanoestruturada**. 2013. 31 p. Relatório (Iniciação Científica) - Universidade Federal do ABC, Santo André, 2013.

SPINACÉ, A.S. Márcia, DE PAOLI, A. Marco. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, v. 28, p. 65-72, 2005.

SRIKAEAO, Khongsak, VISAKH L. Yu. Starch-Based Blends: composites and Nanocomposites. **Royal Society of Chemistry**, p. 17-59, 2016.

SURATHI, Padmavathi, KARBHARI V.M. Vistasp, **Hygrothermal Effects on Durability and Moisture Kinetics of Fiber-Reinforced Polymer Composites**, 2006, University of California, San Diego.

TABASUN, Shazia et al. A review on blending of corn starch with natural and synthetic polymers, and inorganic nanoparticles with mathematical modeling. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 122, p. 969-996, 2019.

TEEAAR, R.; SERIMMA, Ritva; PAAKKARL, T.. Crystallinity of cellulose, as determined by CP/MAS NMR and XRD methods. **Polymer Bulletin**, v. 17, p. 231-237, 1987.

TEIXEIRA S. Bruna et al. Comparison of gamma radiation effects on natural corn and potato starches and modified cassava starch. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 142, p. 44-49, 2018.

TEIXEIRA, M. Eliangela. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. 2007, 201 p.. Tese (doutorado em ciência) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

TESSARO, B. Alessandra et al. Compósitos cimentícios reforçados com fibras de eucalipto puras e tratadas com tetraetilortossilicato (TEOS 98%). **Ambiente. Construído**, v. 15, p. 47-55, 2015.

TESSARO, C. Isabel et al. Effect of chitosan addition on the properties of films prepared with corn and cassava starches. **Journal of Food Science and Technology**, v. 55, p. 2963-2973, 2018.

TONOLI, H. D. Gustavo et al. Biocomposite of Cassava Starch Reinforced with Cellulose Pulp Fibers Modified with Deposition of Silica (SiO₂) Nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, v. 1, p. 1-9, 2015.

TORGBO Selorm, SUKYAI, Prakit. Biodegradation and thermal stability of bacterial cellulose as biomaterial: the relevance in biomedical applications. **Polymer Degradation and Stability**, v. 179, p. 109-232, 2020.

TSAFRAKIDOU, P. et al. (2016). Progress in bacterial cellulose matrices for biotechnological applications. **Bioresources Technology**, v. 213, p. 172-180, 2016.

TYAGI, Neha e SURESH, Sumathi. Production of cellulose from sugarcane molasses using *Gluconacetobacter intermedius* SNT-1, optimization and characterization. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 71-80, 2016.

UZYOL K. Huma, SAÇAN, T. Melek. Bacterial cellulose production by *Komagataeibacter hansenii* using algae-based glucose. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 11154-11162, 2017.

VALDIVIESO-UGARTE, Magdalena et al. Antimicrobial, Antioxidant, and Immunomodulatory Properties of Essential Oils: A Systematic Review. **Nutrients**, v. 11, p. 2786, 2019.

VELÁSQUEZ-RIANO, Moritz; BOJACA, Vivian. Production of bacterial cellulose from alternative low-cost substrates. **Cellulose**, v. 24, p. 2677-2698, 2017.

VERMA, Rinku et al. Toxic Pollutants from Plastic Waste- A Review. **Procedia Environmental Sciences**, v. 35, p. 701-708, 2016.

VINHAS M. Glória et al. Study of the properties and biodegradability of polyester/starch blends submitted to microbial attack. **Química Nova**, v. 30, p. 1584-1588, 2007.

VOLPE, Valentina, et al. Use of sunflower seed fried oil as an ecofriendly plasticizer for starch and application of this thermoplastic starch as a filler for PLA. **Industrial Crops & Products**, v. 122, p. 545–552, 2018.

WAN, Z. Yizao et al. Mechanical, moisture absorption, and biodegradation behaviours of bacterial cellulose fibre-reinforced starch biocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 1212–1217, 2009.

WAN. Z. YIZÃO et al. Mechanical, moisture absorption, and biodegradation behaviours of bacterial cellulose fibre-reinforced starch biocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 1212-1217, 2009.

WANG, Jing, TAVAKOLI, Javad e TANG, Youhong. Bacterial cellulose production, properties and applications with different culture methods – A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 219, p. 63–76, 2019.

WANG, Junping, ZHU, Yizhou, e DU, Jian. Bacterial cellulose: a natural nanomaterial for biomedical applications. **Journal of Mechanics in Medicine and Biology**, v. 11, n. 02, 285-306, 2011.

WANG, L. Zhang et al. Preparation and performance of thermoplastic starch and microcrystalline cellulose for packaging composites: Extrusion and hot pressing. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 165 (Part B), p. 2295-2302, 2020.

WILPISZEWSKA, Katarzyna e CZECH, Zbigniew. Citric acid modified potato starch films containing microcrystalline cellulose reinforcement – properties and application. **Starch/Stärke**, v. 66, p. 660-667, 2014.

WU, S. C. e LI, M. H. Production of bacterial cellulose membranes in a modified airlift bioreactor by *Gluconacetobacter xylinus*. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 120, p. 444-449, 2015.

WYPYCH, Fernando et al. Bionanocomposites of thermoplastic starch reinforced with bacterial cellulose nanofibres: Effect of enzymatic treatment on mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v 80, p. 866-873, 2010.

XIE, Fengwei et al. Starch-based nano-biocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1590-1628, 2013.

XIONG, Jian et al. Interactions between wheat starch and cellulose derivatives in short-term retrogradation: Rheology and FTIR study. **International Food Research Journal**, v. 100, p. 858-863, 2017.

XU, Yuemin et al. In situ fabrication of a microporous bacterial cellulose/potato starch composite scaffold with enhanced cell compatibility. **Cellulose**, v. 21, p. 1823-1835, 2014.

YANG, Qingyu et al. Effect of Extrusion Treatment with Different Emulsifiers on the Thermal Stability and Structure of Corn Starch. **Czech Journal. Food Science**, v. 33, p. 464-473, 2015.

YANG, Yiqi e REDDY, Narendra. Citric acid cross-linking of Starch films. **Food Chemistry**, v.118, p. 702-711, 2010.

YIN, Guang-Zhong e YANG, Xiao-Mei. Biodegradable polymers: a cure for the planet, but a long way to go. **Journal of Polymer Research**, v. 27, n. 2, p. 27-38, 2020.

YUSOF, M. Khairunnisa et al. A Flexible Optical Sensor for Microalbuminuria Spectroscopy. **Indonesian Journal of Electrical Engineering and Computer Science**, v. 10, n, 2, p. 521-527, 2018.

ZAHAN, A. Khairul PA'E, Norhayati e MUHAMAD, I. Ida. Monitoring the effect of pH on bacterial cellulose production and acetobacter xylinum 0416 growth in a rotary discs reactor. **Arabian Journal of Science and Engineering**, v. 40, p. 1881-1885, 2015.

ZHANG Jiachao et al. (2017). Dynamic profile of the microbiota during coconut water pre fermentation for nata de coco production. **LWT Food Science and Technology**, v. 81, p. 87-93, 2017.

ANEXO I – Parâmetros geométricos da rosca da extrusora AX plásticos usada para a extrusão dos TPS

Parâmetros geométricos da rosca:

- Passo da rosca: 15,63mm;
- Largura do canal da rosca: 19,64 mm;
- Ângulo de inclinação do filete: 23 °;
- Espessura do filete: 5,33 mm;
- Profundidade do canal da rosca na zona de alimentação: 2,39 mm;
- Profundidade do canal da rosca na zona de dosagem: 1,37 mm;
- Taxa de compressão da rosca: 1,74;
- Comprimento da zona de dosagem: 260 mm;
- Comprimento da zona de alimentação: 160 mm.

APÊNDICE I – Calibração da bureta, proveta e pipeta usados no ensaio de biodegradação por liberação de CO₂

Realizou-se a calibração das vidrarias volumétricas utilizadas para o ensaio de liberação de CO₂. Para todas as calibrações utilizou-se temperatura a 22 °C e fator de correção da densidade da água de 1,0032 g/cm³.

- 1) **Bureta de 50 mL:** realizado em quintuplicata e com intervalos de 10 mL. Os resultados da calibração são mostrados na Tabela 27.

Tabela 27: Volume lido e volume real (mL) para a calibração da bureta.

Volume lido (mL)	Volume real (mL)
10,00	10,04 (± 0,02)
20,00	20,04 (± 0,03)
30,00	30,04 (± 0,05)
40,00	39,99 (± 0,04)
50,00	49,85 (± 0,11)

- 2) **Pipeta volumétrica de 5 mL:** realizado em quintuplicata. O volume lido na pipeta foi de 5 mL e o volume real de 5,1401 (± 0,0241) mL.
- 3) **Proveta de 100 mL:** realizado em quintuplicata. O volume lido na proveta foi de 100 mL e o volume real de 100,2 (± 0,9) mL.

APÊNDICE II - Massas das amostras de CB, CBP, TPS e CT4-A usadas nos ensaios de liberação de CO₂

As massas das amostras usadas no ensaio de liberação de CO₂ são mostradas na Tabela 28.

Tabela 28: Massas das amostras usadas no ensaio de biodegradação por liberação de CO₂.

Amostra	CB (g)	CBP (g)	TPS-M4 (g)	CT4-A (g)	PP (g)
1	0,3982	0,7452	0,9714	0,9677	1,0312
2	0,2955	0,876	0,9765	1,0289	1,0527
3	0,3356	0,8056	0,9827	1,0828	1,0256

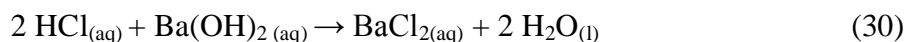
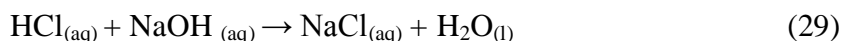
APÊNDICE III – Padronização das soluções de Ba(OH)₂ e HCl usados no ensaio de biodegradação por liberação de CO₂

Realizou-se a padronização em quintuplicata das soluções utilizadas no ensaio de liberação de CO₂. Os dados obtidos nas as padronizações são mostrados na Tabela 29.

Tabela 29: Soluções utilizadas no ensaio de biodegradação por liberação de CO₂, volumes de titulante consumidos na padronização e concentração real das soluções.

Solução (período de utilização)	Volume médio de titulante consumido (mL)	Concentração real (N)
HCl (08/05/2018 à 10/09/2018)	12,16 (± 0,02)	0,0516
Ba(OH) ₂ (08/05/2018 à 26/05/2018)	5,72 (± 0,01)	0,0296
Ba(OH) ₂ (29/05/2018 à 06/06/2018)	5,13 (± 0,05)	0,0264
Ba(OH) ₂ (10/06/2018 à 18/07/2018)	6,31 (± 0,04)	0,0326
Ba(OH) ₂ (23/07/2018 à 01/08/2018)	5,70 (± 0,08)	0,0294
Ba(OH) ₂ (09/08/2018 à 24/08/2018)	4,42 (± 0,10)	0,0228
Ba(OH) ₂ (27/08/2018 a 10/09/2018)	5,52 (± 0,13)	0,0284

As soluções de HCl foram padronizadas utilizando como padrão secundário uma solução NaOH (0,122 mol L⁻¹) (Eq. 29) e as soluções de Ba(OH)₂ (aq) foram padronizadas utilizando a solução de HCl que foi padronizada (Eq. 30). Em todas as padronizações utilizou-se como indicador a solução etanólica de fenolftaleína (1%).



APÊNDICE IV – Curvas de tensão *versus* deformação para o TPS-M2, TPS-M2, TPS-M3, TPS-M4, CB e CBP

A Figura 69 e 70 mostram as curvas de tensão máxima *versus* alongamento para o TPS-M2, TPS-M2, TPS-M3, TPS-M4, CB, CBP, CT3-A, CT3-G, CT4-A e CT4-G.

Figura 69: Curva de tensão *versus* deformação para o a) TPS-M1, b) TPS-M2, c) TPS-M3, d) TPS-M4, e) CB e f) CBP.

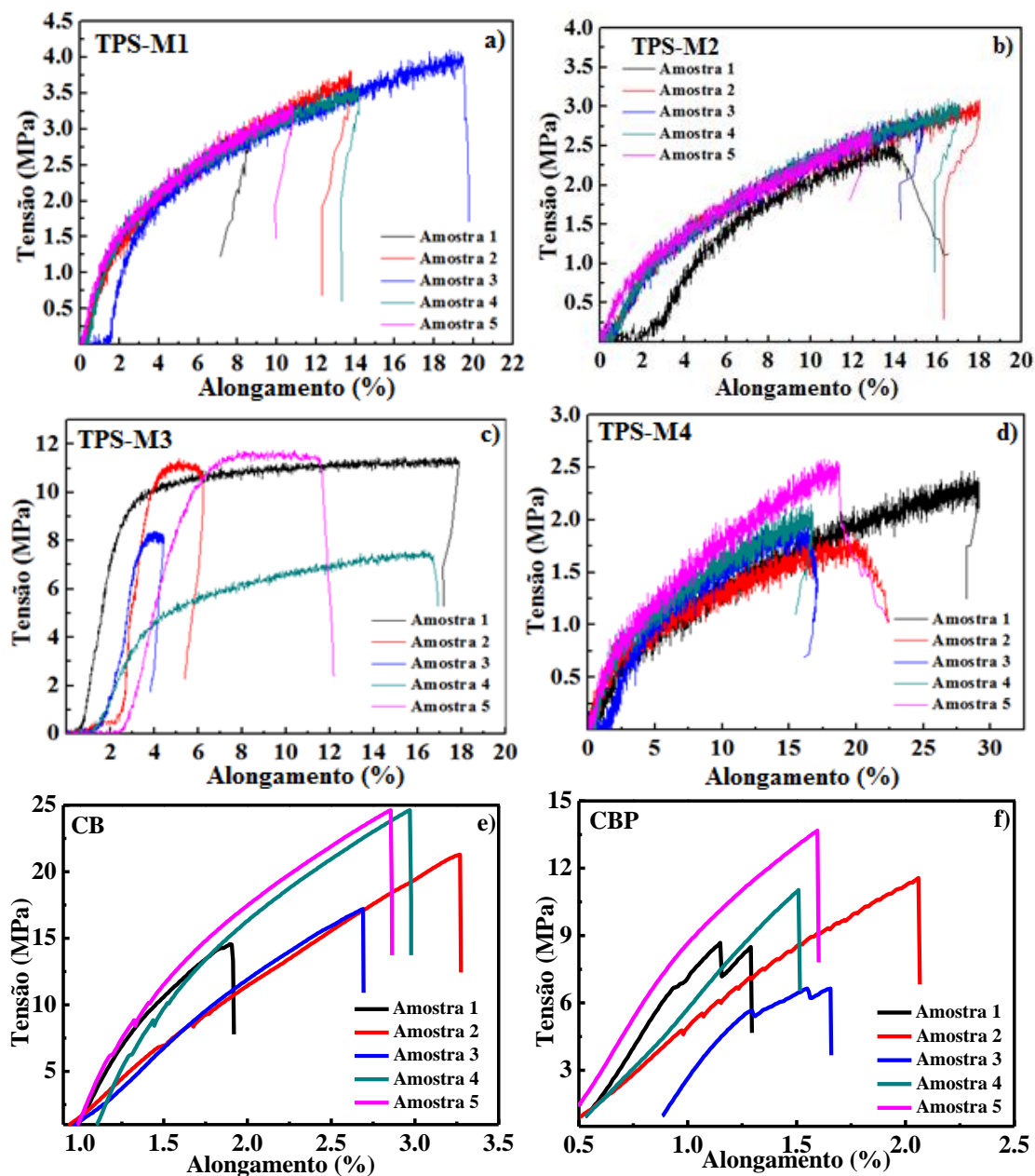
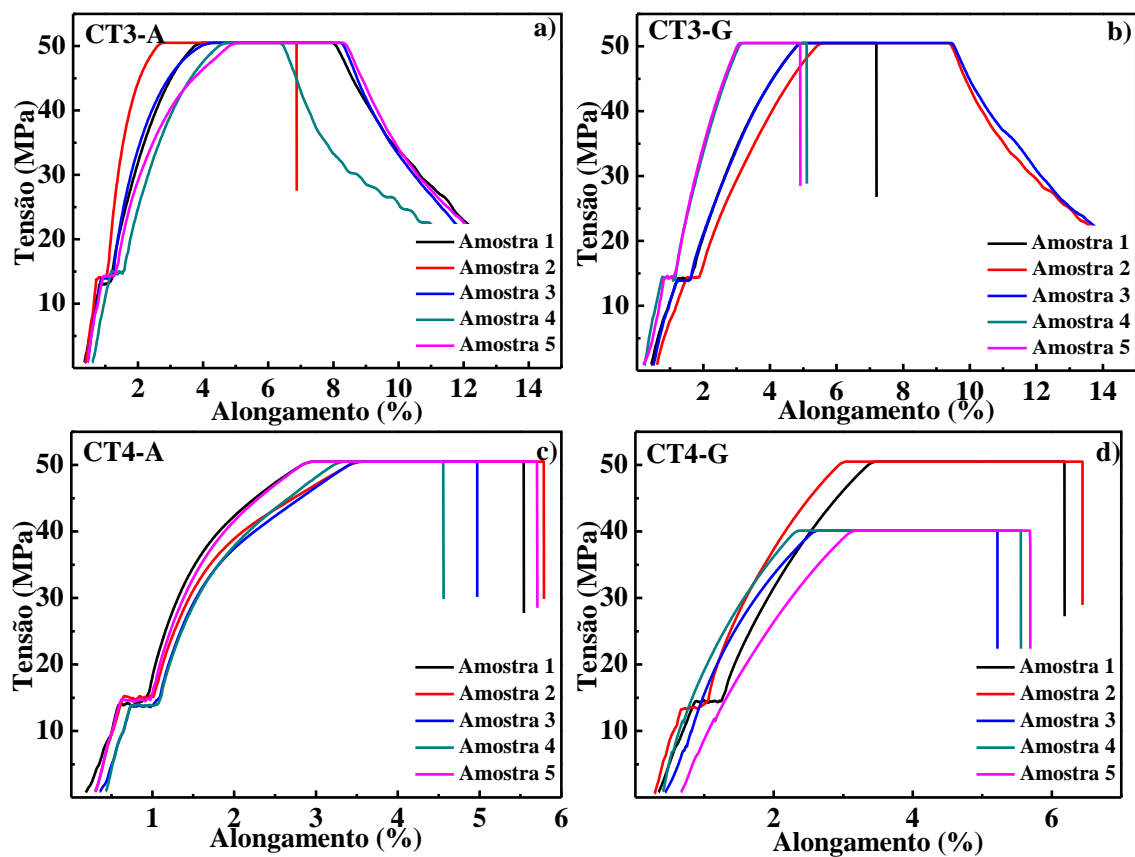


Figura 70: Curva de tensão *versus* deformação para o a) CT3-A, b) CT3-G, c) CT4-A e d) CT4-G.



APÊNDICE V – Resultados de propriedades mecânicas (ensaio de tração) obtidos para as amostras CB, CBP, TPS-M4 após serem submetidas ao ensaio de estabilidade ao ambiente

A Tabela 30 mostra os resultados dos ensaios de tração para a análise de estabilidade ao ambiente.

Tabela 30: Resultados do ensaio de tração após análise de estabilidade ao ambiente com os valores de tensão máxima ($\sigma_{\text{máx.}}$), alongamento na ruptura (ϵ) e módulo Young (E) no T0 (0 dias), T1 (188 dias) e T2 (326 dias) para a CB, CBP, TPS-M4 e CT4-A.

Amostra	Período	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
CB	T0	35,38 (\pm 6,79)	4,13 (\pm 1,36)	5,70 (\pm 1,01)
	T1	55,66 (\pm 19,44)	4,34 (\pm 0,86)	24,85 (\pm 10,95)
	T2	126,16 (\pm 17,99)	3,89 (\pm 0,54)	62,43 (\pm 27,52)
CBP	T0	20,20 (\pm 3,51)	2,42 (\pm 0,92)	1,10 (\pm 0,27)
	T1	58,41 (\pm 28,38)	2,05 (\pm 0,53)	24,95 (\pm 10,43)
	T2	46,51 (\pm 7,70)	2,09 (\pm 0,34)	44,04 (\pm 8,20)
TPS-M4	T0	3,10 (\pm 0,37)	19,39 (\pm 2,83)	13,65 (\pm 1,37)
	T1	5,88 (\pm 0,44)	20,15 (\pm 6,98)	35,19 (\pm 15,15)
	T2	11,37 (\pm 2,02)	15,19 (\pm 6,04)	68,34 (\pm 0,39)
CT4-A	T0	11,23 (\pm 1,19)	7,39 (\pm 0,63)	20,32 (\pm 1,63)
	T1	19,52 (\pm 4,32)	7,65 (\pm 0,48)	47,06 (\pm 17,34)
	T2	23,65 (\pm 4,66)	7,82 (\pm 0,69)	51,23 (\pm 12,25)