



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DOS MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES POLIMÉRICOS**  
**BIODEGRADÁVEIS À BASE DO AMIDO EXTRAÍDO DO BABAÇU E DE**  
**MILHO PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS**

**Doutoranda: Samara Clotildes Saraiva Rodrigues**

**Orientadora: Prof. Dra. Renata Barbosa**

**Coorientadora: Prof. Dra. Tatianny Soares Alves**

**Teresina – Piauí**

**2021**

**SAMARA CLOTILDES SARAIVA RODRIGUES**

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES POLIMÉRICOS  
BIODEGRADÁVEIS À BASE DO AMIDO EXTRAÍDO DO BABAÇU E DE  
MILHO PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito complementar à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia dos Materiais.

Orientadora: Prof. Dra. Renata Barbosa

Coorientadora: Prof. Dra. Tatianny Soares Alves

Teresina – Piauí

2021

FICHA CATALOGRÁFICA  
Universidade Federal do Piauí  
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco  
Serviço de Processamento Técnico

R696d Rodrigues, Samara Clotildes Saraiva.  
Desenvolvimento de filmes poliméricos biodegradáveis  
à base do amido extraído do babaçu e de milho para  
aplicação em embalagens de alimentos / Samara Clotildes  
Saraiva Rodrigues. – 2021.  
140 f.

Tese (Doutorado) – Centro de Tecnologia, Programa  
de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos  
Materiais da Universidade Federal do Piauí, Teresina,  
2021.  
“Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Renata Barbosa  
Coorientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Tatianny Soares Alves”

1. Materiais (Engenharia). 2. Engenharia dos Materiais.  
3. Filmes Poliméricos. 4. Embalagens de Alimentos. I.  
Título.

CDD 620.112

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ  
PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS – PPGCM

**FOLHA DE APROVAÇÃO – DEFESA DE TESE**

**DISCENTE: Samara Clotildes Saraiva Rodrigues**  
**TÍTULO DA TESE: “DESENVOLVIMENTO DE FILMES POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS À BASE DO AMIDO EXTRAÍDO DO BABAÇU E DE MILHO PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS”.**

**ORIENTADORA:** Profa. Dra. Renata Barbosa

**BANCA EXAMINADORA:**

**ASSINATURA**

Profa. Dra. Renata Barbosa – UFPI  
(Orientadora-Presidente)



Profa. Dra. Tatianny Soares Alves – UFPI  
(Coorientadora)

\_\_\_\_\_  
**ACESSREMOTO**

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos – UFPI  
(Examinador Interno)

\_\_\_\_\_  
**ACESSO REMOTO**

Profa. Dra. Maria do Socorro Ferreira dos S.–UFPI  
(Examinadora Externa ao Programa)

\_\_\_\_\_  
**ACESSO REMOTO**

Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho – UFCG  
(Examinadora Externa à Instituição)

\_\_\_\_\_  
**ACESSO REMOTO**

Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida – UFPE  
(Examinadora Externa à Instituição)

\_\_\_\_\_  
**ACESSO REMOTO**

**DATA DA AVALIAÇÃO:** 24 de Setembro de 2021.

**HORÁRIO:** 08:00h

**LOCAL:** Comunicação remota via Webconferência

*Aos meus pais Izaura e Raimundo,  
a meu esposo Fabrício e a minha  
preciosa Larissa.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus que é Pai, Filho e Espírito Santo, princípio, meio e fim de tudo que eu vivo.

À Imaculada Virgem Maria e à Santa Teresinha de Lisieux, por meio das quais Deus me concede maravilhas.

Aos meus pais, Raimundo e Izaura, que enrolaram “o tecido leve e forte do meu paraquedas” para que eu pudesse realizar todos os saltos nessa vida.

A meu esposo Fabrício e a minha preciosa Larissa por adotarem o meu viver e por juntos constituímos uma família.

Aos irmãos Simone e Saraiva por serem os melhores.

A minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Renata Barbosa e Coorientadora Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Tatianny Soares Alves pelos ensinamentos, motivações constantes e correções oportunas.

Aos colegas Layara, Alissandra, Lauriene e Lucas Carneiro por me ajudarem na parte experimental e por dividirem comigo tempo e seus conhecimentos.

Ao Kelson, secretário do PPGCM, um servidor que toda administração pública deveria ter.

Ao Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugados – LAPCON da Universidade Federal do Piauí por todo o suporte na pesquisa, mas também pelo crescimento pessoal e profissional.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV da Universidade Federal do Piauí pela colaboração nas análises de espectroscopia na região visível, de microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial.

Ao Laboratório de Difração e Fluorescência de raios X do Instituto Federal do Piauí pela realização das análises de difração de raios X.

Ao Laboratório de Bromatologia e Bioquímica de Alimentos do departamento de Nutrição da UFPI, em especial a Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Regilda Saraiva dos Reis Moreira-Araújo e seus orientandos, pelo suporte dado na análise de composição centesimal.

A Universidade Federal de Pelotas - UFPEL, em especial a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Amanda Dantas de Oliveira, pela colaboração nas análises por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier.

Ao Laboratório de Análise Sensorial da Embrapa Agroindústria Tropical Fortaleza - CE, em especial a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Selene Daiha Benevides, pela cooperação nas análises de solubilidade e permeabilidade ao vapor de água.

Ao Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Embrapa Agroindústria Tropical Fortaleza - CE, em especial ao Prof. Dr Adriano Lincoln Albuquerque Mattos, pela colaboração nas análises de ângulo de contato e ensaios mecânicos.

Ao Laboratório *Polymer Application Centre-Green* PAC da Universidade de Ciências Aplicadas da NHL *Stenden*, Leeuwarden, Holanda, por contribuir com as análises no espectrofotômetro.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da UFPI pela oportunidade e pelo amparo.

Finalmente, a todos que com um sorriso, um abraço, um olhar, uma palavra, um exemplo e um silêncio colaboraram para eu subir mais esse degrau na minha vida.

## RESUMO

O amido de milho é vastamente utilizado no desenvolvimento de filmes poliméricos para embalagens de alimentos, mas nas últimas décadas, muito tem sido pesquisado sobre amidos extraídos de fontes não convencionais para essa categoria de aplicação. Neste estudo, foram desenvolvidos filmes biodegradáveis de Ecovio (PLA/PBAT (poli(ácido láctico) /poli(butileno adipato co-tereftalato)) adicionando amido de milho comercial ou amido extraído do mesocarpo de babaçu nas proporções de 1, 3 e 5 % com o objetivo de comparar e explorar o potencial da adição do amido do mesocarpo de babaçu em relação ao amido de milho para aplicações na indústria de embalagens de alimentos. A caracterização foi dividida em três etapas; inicialmente os amidos foram caracterizados e comparados quanto à sua morfologia, composição química, estabilidade térmica e viabilidade para fabricação de filmes. Análise comparativa entre os dois mostrou que o amido de babaçu apresenta maiores proporções de lipídios e proteínas do que o de milho, que os grânulos de amido do mesocarpo de babaçu tinham formato oval e alguns exibiam superfícies descamadas e fraturadas, enquanto os grânulos do amido de milho exibiram formas poligonais com superfícies lisas e sem agregados. A análise de difração revelou dois tipos diferentes de formas cristalinas para ambos os amidos. Quanto ao comportamento térmico, o amido nativo apresentou-se menos estável termicamente do que o comercial. Em um segundo momento, filmes à base de Ecovio contendo amido de milho comercial e amido extraído do mesocarpo de babaçu foram produzidos por extrusão plana e caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de luz visível, colorimetria, ângulo de contato, espectroscopia infravermelho e por difratometria de raios X. Os resultados indicaram que a cor, molhabilidade e a superfície dos filmes dependeram da fonte de amido adicionado. Os plásticos contendo amido de mesocarpo de babaçu apresentaram superfícies mais ásperas e opacas com maior resistência à água do que aqueles com amido de milho. Em um terceiro momento, foram avaliadas as propriedades térmicas, mecânicas e de barreira dos filmes. Os resultados obtidos não mostraram, apesar da diferença das fontes botânicas, dependência do tipo de amido, mas estão associadas ao teor de amido, ao efeito nucleante dos amidos na matriz e à mobilidade das cadeias dos polímeros que compõem o filme. As curvas das propriedades térmicas indicaram, para todos os filmes, um sistema bifásico com a presença de dois picos de degradação, de fusão e de transição vítrea, um atribuído ao PLA e outro ao PBAT, ambos componentes da blenda Ecovio. Os resultados das propriedades mecânicas mostraram que os filmes com amido exibiram comportamento semelhante ao da fase

dispersa (PLA). Filmes com altos valores de resistência a tração, de módulo de elasticidade e de resistência à de ruptura e de baixos valores de alongamento máximo e de ruptura foram obtidos. As análises das propriedades de barreira mostraram que os amidos promoveram incrementos nos valores de permeabilidade ao vapor de água e redução nos valores de solubilidade nos filmes.

Palavras-chave: Ecovio, amido, milho, babaçu, filmes, embalagens.

## ABSTRACT

Corn starch is widely used in the development of polymeric films for food packaging, but in recent decades, much research has been conducted on starches extracted from unconventional sources for this application category. In this study, biodegradable Ecovio (PLA/PBAT (poly(lactic acid)/poly(butylene adipate co-terephthalate))) films were developed by adding commercial corn starch and starch extracted from babassu mesocarp at the proportions of 1, 3 and 5 % with the aim of comparing and exploring the potential of adding babassu mesocarp starch versus corn starch for applications in the food packaging industry. The characterization was divided into three steps, initially the starches were characterized and compared regarding their morphology, chemical composition, thermal stability and viability for film manufacturing. Comparative analysis between the two showed that babassu starch has higher proportions of lipids and proteins than corn starch, that the babassu mesocarp starch granules were oval shaped and some exhibited flaking and fractured surfaces, while the corn starch granules exhibited polygonal shapes with smooth surfaces and no aggregates. The diffraction analysis revealed two different types of crystalline shapes for both starches, as for the thermal behavior, the native starch presented less thermally stable than the commercial one. In a second step, Ecovio-based films containing commercial corn starch and starch extracted from babassu mesocarp were produced by flat extrusion and characterized by scanning electron microscopy, visible light spectroscopy, colorimetry, contact angle, infrared spectroscopy and by X-ray diffractometry. The results indicated that the color, wettability and surface of the films depended on the source of starch added, the plastics containing babassu mesocarp starch showed rougher and more opaque surfaces with higher water resistance than those with corn starch. In a third moment, the thermal, mechanical and barrier properties of the films were evaluated, the results obtained did not show, despite the difference of botanical sources, dependence on the starch, but are associated with the starch content, the nucleating effect of starches in the matrix and the mobility of the polymer chains that compose the film. The curves of the thermal properties indicated for all films a two-phase system with the presence of two degradation peaks, melting and glass transition, one attributed to PLA and the other to PBAT, both components of the Ecovio blends. The results of the mechanical properties showed that the films with starch exhibited similar behavior to the dispersed PLA phase, films with high values of tensile strength, modulus of elasticity and tensile strength and low values of maximum elongation and rupture. The barrier properties analyses showed that the starches promoted

increases in water vapor permeability values and reduction in solubility values in the films.

Keywords: Ecovio, starch, corn, babassu, films, packaging.

## LISTA DAS ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Várias estruturas das cadeias do polímero: (a) linear (b) ramificada; (c) levemente reticulada e (d) fortemente reticulada. ....	7
Figura 2 - Superestrutura (esferulita) de um polímero parcialmente cristalino.....	9
Figura 3 - Capacidades de produção global de bioplásticos 2024.....	12
Figura 4 - Diagrama esquemático de (a) amilose; e (b) amilopectina com um ponto de ramificação. ....	14
Figura 5 - Empacotamento cristalino de hélices duplas em tipo A (A) e amilose do tipo B (B). Projeção da estrutura no (a, b) plano.....	16
Figura 6 - a) Palmeira de babaçu b) Produtos potenciais obtidos a partir do processamento industrial das partes do coco do babaçu: Ep-Epicarpo, M-Mesocarpo, En- Endocarpo e A- Amêndoa.....	17
Figura 7 - Estrutura química do poli (ácido láctico) – PLA. ....	21
Figura 8 - Estrutura química poli (butileno adipato-co-tereftalato) – PBAT. ....	22
Figura 9 - Componentes e recursos de uma extrusora (de parafuso único) para plásticos e elastômeros. ....	24
Figura 10 - Esquema ilustrativo do Processo de Gelatinização.....	28
Figura 11 - Esquema dos processos e estruturas observados durante o aquecimento e resfriamento dos grânulos de amido. ....	30
Figura 12 - Processo utilizado para extração do amido do mesocarpo de babaçu. ....	39
Figura 13 - a) Amostra de mesocarpo de Babaçu (MB) e b) do amido extraído (AB). .	39
Figura 14 - Micrografias obtidas por MEV do AB com aumentos de 3000x (a) e 6000x (b). ....	48
Figura 15 - Micrografias obtidas por MEV do AM com aumentos de 3000 x (a) e 6000 x (b). ....	49
Figura 16 - Espectrogramas FTIR do AB e AM. ....	50
Figura 17 - Padrões de difração de DRX de amostras de AM e AB. ....	51
Figura 18 - Curvas TG / DTG dos amidos AB e AM. ....	54
Figura 19 - Curvas DSC (a) e DTA (b) dos amidos AB e AM. ....	56
Figura 20 - Micrografias obtidas por MEV dos filmes E0, EM1, EM3, EM5, EB1, EB3 e EB5. ....	59
Figura 21 - Espectros de FTIR dos filmes E0, EM1, EM3, EM5, EB1, EB3 e EB5. ....	61
Figura 22 - Curvas de DRX dos filmes E0, EM1, EM3, EM5, EB1, EB3 e EB5.....	63
Figura 23 - Imagens visuais dos filmes E0, EB1, EB3, EB5, EM1, EM e EM5.....	64

Figura 24 - Espectros de transmitância na região UV-vis do E0, EB1, EB3, EB5, EM1, EM3 e EM5. ....	64
Figura 25 - Os resultados das médias dos valores de CB e NCB para cada componente de cor nos filmes. ....	66
Figura 26 - Imagens das gotas em contato com a superfície dos filmes a partir da análise de AC.....	68
Figura 27 - Curvas de TG (a) e DTG (b) dos filmes E0, EB1, EB3, EB5 EM1, EM3 e EM5. ....	74
Figura 28 - Curvas de DSC dos filmes E0, EB1, EB3, EB5, EM1, EM3 e EM5. ....	76
Figura 29 - Curvas do módulo de armazenamento (a) $E'$ e (b) $\tan\delta$ versus temperatura para os filmes.....	79
Figura 30 - Curvas de tensão de tração versus deformação para filmes.....	81
Figura 31 - Resultados relacionados à resistência à tração, alongamento na força máxima, resistência à ruptura, alongamento na ruptura (a) e módulo de elasticidade (b) dos filmes. ....	82

## LISTA DAS TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do Ecovio®F2224 fornecidas pelo fabricante. ....	38
Tabela 2 - Composição dos filmes biodegradáveis. ....	40
Tabela 3 - Composição química do AB e AM. ....	46
Tabela 4 - Resultados da análise TG / DTG para o AB e o AM. ....	53
Tabela 5 - Dados DSC obtidos a partir do aquecimento para as amostras de AB e AM. .....	56
Tabela 6 - Valores médios de CB e NCB dos componentes de cor nos filmes. *Dados com as mesmas letras na mesma coluna não são significativamente diferentes (p <0,05) pelo teste de <i>Tukey</i> , p-valor obtido por ANOVA One-Way. ....	66
Tabela 7 - Resultados da média do AC dos filmes E0, EB1, EB3, EB5, EM1, EM3 e EM5. ....	68
Tabela 8 - Valores médios de PVA e de solubilidade dos filmes. ....	71
Tabela 9 - Resultados da análise das curvas TG e DTG dos filmes. ....	75
Tabela 10 - Dados de DSC obtidos a partir do aquecimento dos filmes. ....	76
Tabela 11 - Resultados de DMA dos filmes de E0, EB1, EB3, EB5, EM1, EM3 e EM5. .....	79
Tabela 12 - Valores médios exemplificados das propriedades mecânicas dos filmes E0, EB1, EB3, EB5, EM1, EM3 e EM5. ....	83

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A – Amêndoa

AB – Amido de Babaçu

AC – Ângulo de Contato

AM – Amido de Milho

AOAC – Association of Official Analytical Chemists

ASTM – American Society for Testing and Materials

BA – Adipato de Butileno

BT – Tereftalato de Butileno

CB – Correção de Brilho

CPLA – Copolímero Alifático

DMA – Análise Mecânica Dinâmica

DRX – Difração de Raios X

DSC/DTA – Calorimetria Exploratória Diferencial/ Análise Térmica Diferencial

E0 – Ecovio sem amido

EB1 – Ecovio com 1 % de amido de babaçu

EB3 – Ecovio com 3 % de amido de babaçu

EB5 – Ecovio com 5 % de amido de babaçu

EM1 – Ecovio com 1% de amido de milho

EM3 – Ecovio com 3 % de amido de milho

EM5 – Ecovio com 5 % de amido de milho

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária

$E_n$  – Endocarpo

$E_p$  – Epicarpo

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

IFPI – Instituto Federal do Piauí

LAPCON – Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugados

LIMAV – Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados

M – Mesocarpo

MB – Mesocarpo do Coco Babaçu

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NCB – Sem Correção de Brilho

ONU – Assembleia geral as Nações Unidas

PA – Poliamida

PBAT – Poli (butileno adipato-co-tereftalato)

PBS – Polisuccinato de Butileno

PCL – Polilcaprolactona

PE – Polietileno

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PEG – Polietileno Glicol

PES – Succinato de Polietileno

PET – Polietileno Tereftalato

PHA – Hidroxialcanoato

PHB – Polihidroxibutirato

PLA – Poli (ácido láctico)

PP – Polipropileno

PTT – Poli(tereftalato de Trimetileno)

PU – Poliuretanos

PVA – Permeabilidade ao Vapor de Água

PVC – Poli (cloreto de vinila)

PVP – Polivinilpirrolidona

TG/DTG – Termogravimetria / Termogravimetria Derivada

TPVA – Taxa de Permeabilidade ao Vapor de Água

UFPEL – Universidade Federal de Pelotas

UFPI – Universidade Federal do Piauí

UV – Vis – Espectroscopia na Região Visível

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\lambda$  – Comprimento de Onda

$A$  – Área de Permeação

$\Delta H_{100\%}$  – Entalpia Teórica de Fusão para o polímero 100 % cristalino

$\Delta H_m$  – Entalpia de Fusão

$M_f$  – Massa Final

$M_i$  – Massa Inicial

$T_d$  – Temperatura de Degradação

$T_m$  – Temperatura de Fusão

$T_{onset}$  – Temperatura de Início Extrapolado da Decomposição Térmica

$X_c$  – Índice de Cristalinidade

$e_{m\acute{a}x}$  – Alongamento da Força Máxima

$p_s$  – Pressão de Saturação

$\sigma_{rup}$  – Tensão de Ruptura

$\epsilon_{rup}$  – Alongamento de Ruptura

$\Delta H$  – Entalpia de Gelatinização

$e$  – Espessura Média do Filme

$E'$  – Módulo de Armazenamento

$E$  – Módulo Elástico

$E''$  – Módulo de Perda

$m$  – Massa

$m/t$  – Coeficiente Angular

$t$  – Tempo

$\tan \delta$  – Tangente do Ângulo de Perda

$T_g$  – Temperatura de Transição Vítrea

$T_{gel}$  – Temperatura de Gelatinização

$U_1$  – Umidade Relativa no Interior do Dessecador

$U_2$  – Umidade Relativa no Interior da Cápsula

$\sigma$  – Resistência à Tração

## SUMÁRIO

<u>1. INTRODUÇÃO</u> .....	1
1.1 Apresentação da tese .....	1
1.2 Objetivos .....	4
1.2.1 Objetivo Geral .....	4
1.2.2 Objetivos específicos.....	4
<u>2. Revisão da literatura</u> .....	5
2.1 Materiais Poliméricos.....	5
2.2 Os Polímeros e a indústria de embalagens de alimentos.....	9
2.3 Amido.....	14
2.3.1 Definição de Amido .....	14
2.3.2 Amido do Mesocarpo de Babaçu (Orbignya sp.) .....	16
2.4 Blendas Poliméricas .....	18
2.5 Blenda Ecovio® .....	20
2.6 Extrusão e o desenvolvimento de filmes para embalagens de alimentos a partir de misturas poliméricas.....	23
2.6.1 Propriedades térmicas do amido em extrusão .....	25
2.6.2 Gelatinização .....	26
2.6.3 Retrogradação.....	29
2.7 Propriedades térmicas da mistura de PLA/PBAT/amido por extrusão.....	31
2.8 Efeito da adição de amido nas propriedades da mistura de PLA e PBAT por extrusão.....	33
<u>3. MATERIAIS E MÉTODOS</u> .....	38
3.1 Materiais.....	38
3.1.1 Matriz Polimérica .....	38
3.1.2 Amido de Milho comercial e o Mesocarpo de Babaçu .....	38
3.2 Métodos.....	38
3.2.1 Extração do Amido do Mesocarpo de Babaçu .....	38

3.2.2	Preparação dos filmes.....	39
3.2.3	Caracterização do amido extraído do mesocarpo de babaçu e do amido de milho comercial .....	40
3.2.4	Caracterizações dos filmes biodegradáveis .....	41
3.2.5	Propriedades dos Filmes Biodegradáveis .....	42
4.	<u>Resultados e Discussão .....</u>	<u>46</u>
4.1	Análise do amido extraído do mesocarpo de babaçu e do amido de milho comercial .....	46
4.1.1	Análise Centesimal dos amidos.....	46
4.1.2	Análise de MEV dos amidos .....	47
4.1.3	Análise de FTIR dos amidos .....	49
4.1.4	Análise de DRX dos amidos .....	51
4.1.5	Análise de TG/DTG dos amidos .....	53
4.1.6	Análise de DSC/DTA dos amidos.....	55
4.2	Análise dos filmes biodegradáveis.....	58
4.2.1	Análise de MEV dos filmes.....	58
4.2.2	Análise de FTIR dos filmes.....	60
4.2.3	Análise de DRX dos filmes .....	62
4.3	Análise das Propriedades dos filmes.....	63
4.3.1	Análise das Propriedades Ópticas e de cor dos filmes .....	63
4.3.2	Análise das Propriedades de Barreira dos Filmes .....	67
4.3.3	Análise das Propriedades Térmicas dos filmes .....	73
4.3.4	Análise das Propriedades Mecânicas dos filmes .....	81
5.	<u>CONCLUSÃO .....</u>	<u>86</u>
6.	<u>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</u>	<u>88</u>
7.	<u>REFERÊNCIAS.....</u>	<u>89</u>
8.	<u>APÊNDICE A.....</u>	<u>122</u>

## **1. INTRODUÇÃO**

### **1.1 Apresentação da tese**

Basta olharmos a nossa volta para termos noção de como as embalagens de alimentos são parte importante da sociedade moderna, pois sem elas os alimentos comercialmente processados não poderiam ser manuseados e distribuídos de maneira eficiente e segura (BAJPAI, 2019).

As embalagens devem ser capazes de proteger os alimentos contra influências químicas, físicas e biológicas. A defesa química está relacionada a fatores ambientais que afetam a composição química do alimento, como aumento ou diminuição da umidade (H<sub>2</sub>O) ou da luz (visível, ultravioleta ou infravermelho). Proteção física serve para proteger os alimentos de danos mecânicos e térmicos. E as interferências biológicas tendem a alterar a composição biológica dos alimentos por meio da ação de microrganismos. Embora as embalagens tradicionais visem os requisitos básicos de proteção, a Organização Mundial de Embalagem esclarece que mais de 25 % dos alimentos são desperdiçados anualmente devido à embalagem não atender às necessidades do produto em si ou do consumidor (KOMLA, 2018; WILLIAMS et al., 2012). É nesse sentido, que na Assembleia Geral das Nações Unidas (ONU) estabeleceram como um dos objetivos objetivo reduzir até 2030 pela metade o desperdício de alimentos per capita mundial, a nível de varejo e do consumidor (FAO (THE FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS), 2014).

Nesse contexto, acredita-se que uma embalagem bem planejada, obtida a partir de uma seleção criteriosa de materiais e de processamento, desempenha um papel importante na redução de uma abundância de desperdício de alimentos, pois diferentes materiais ou processos de produção de embalagem para controlar o ambiente interno (por exemplo, atmosfera, embalagem a vácuo, embalagem ativa, etc.) podem influenciar profundamente a cinética de todos os fenômenos relevantes relacionados à deterioração dos alimentos (PIERGIOVANNI; LIMBO, 2019).

Encontrar o equilíbrio entre a proteção do uso do produto e do material de embalagem pode levar a uma economia geral de recursos, reduzir o impacto ambiental e aumentar a eficiência geral do sistema. Existem muitos desafios pela frente, à medida que o mundo luta para reduzir pela metade a quantidade de desperdício de alimentos gerada até 2030 (WIKSTRÖM et al., 2019).

Em resposta à demanda do consumidor e à tendência do mercado, esse projeto se destinou a investigar a mistura do polímero com base biológica e biodegradável com

uso de cargas de fontes vegetais no desenvolvimento de filmes para embalagens de alimentos.

Os benefícios do uso de plásticos biodegradáveis para embalagens de alimentos devem ser avaliados para cada situação específica, de acordo com Zhao, Cornish e Vodovotz (2020) as propriedades exigidas dos plásticos, incluindo as mecânicas, térmicas, de barreira e processabilidade, variam de acordo com suas diferentes aplicações de embalagens de alimentos. Entretanto, esta pesquisa traz uma visão geral do desenvolvimento de um filme biodegradável voltado à embalagem de alimento, da seleção dos seus componentes de mistura e de sua caracterização. Até o momento não existe na literatura nenhum trabalho que se propõe a investigar uma embalagem plástica a partir da mistura de Ecovio e do amido do mesocarpo de babaçu via extrusão. Portanto, este trabalho, pela primeira vez, divulga informações sobre o desenvolvimento desses filmes, apoiando o uso potencial do amido do mesocarpo de babaçu no desenvolvimento de embalagens para alimentos.

A primeira etapa do trabalho consistiu na seleção dos componentes dos filmes, como matriz foi escolhido o polímero comercial Ecovio<sup>®</sup>2224 composto pela combinação do PLA e PBAT (poli(ácido láctico) /poli(butileno adipato co-tereftalato), aonde o PLA é a matriz predominante (BASF, 2017). De acordo com Venkatesan, Rajeswari e Tamilselvi (2018) e Silva, Oliveira e Araújo (2014) essa blenda comercial vem apresentando bom potencial em aplicação para filmes de embalagem, sacos de compostagem e filmes agrícolas, isso porque ela apresenta boas propriedades mecânicas, de flexibilidade e alto alongamento na ruptura, bem como propriedades de processamento, fundido e também se degrada em poucas semanas. Para compor a matriz de Ecovio resolveu-se avaliar a incorporação de dois amidos, o amido comercial de milho já muito utilizado pela indústria de embalagens e o amido nativo do mesocarpo do babaçu, amido cujos tratamentos térmicos e processabilidade ainda não são conhecidas.

Após escolher os constituintes dos filmes, a segunda etapa foi caracterizar fisicamente, morfológicamente e termicamente os amidos. Ao se extrair o amido do mesocarpo de babaçu, resolveu-se compará-lo ao amido de milho comercial e assim obter e expor parâmetros estruturais, informações necessárias para saber a respeito da competitividade em aplicações de filmes biodegradáveis. Conforme Alcázar-Alay e Meireles (2015), Kozlovskiy, Shvets e Kuznetsov, (2017) e Sajilata, Singhal e Kulkarni, (2006) dependendo do custo da acessibilidade e da processabilidade, o uso do amido convencional pode ser substituído no todo ou em parte por amidos não convencionais,

que são frequentemente ignorados ou desperdiçado durante o isolamento ou separação de seus compostos bioativos. Teixeira, (2008), Prabhu et al., (2019), Santana e Meireles, (2014) relataram que o amido do mesocarpo de babaçu, muitas vezes desperdiçado, através de novas técnicas de modificação tem potencial para contribuir na produção de filmes poliméricos aplicados na indústria de alimentos.

A terceira etapa foi a produção dos filmes, utilizando uma extrusora monorosca acoplada a uma matriz plana. Geralmente, os filmes para embalagens comerciais são processados via extrusão porque sua espessura e outras propriedades podem ser mais facilmente controladas pela taxa de fluxo volumétrico de polímero fundido. A extrusão promove uma mistura rápida e contínua, da fusão e da gelatinização do amido e das suas reações químicas. Trata-se de um processo importante que deve ser considerado no desenvolvimento de plástico para embalagem principalmente quando o objetivo é simular o mais possível de um processo industrial ajustando tempo, custo e energia. (LJUNGBERG; ANDERSSON; WESSLÉN, 2003; SILVA et al., 2013; UEMATSU et al., 2012)

A quarta etapa foi a caracterização dos filmes. As embalagens plásticas foram caracterizadas quanto à miscibilidade (espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier e difratometria de raios X), a morfologia (microscópio eletrônico de varredura) e termicamente (análise termogravimétrica, calorimetria exploratória de varredura e análise dinâmico-mecânica).

A quinta etapa dessa Tese foi estudar as propriedades dos filmes desenvolvidos, a partir de suas propriedades de barreira (permeabilidade ao vapor de água, solubilidade e ângulo de contato), propriedades ópticas (análise de cor e espectro na região visível) e propriedades mecânicas (resistência à tração, alongamento na força máxima, alongamento na ruptura e módulo elástico).

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo Geral**

O objetivo geral desse estudo foi desenvolver filmes biodegradáveis de Ecovio, amido de milho comercial ou o amido nativo do mesocarpo de babaçu por meio de extrusão plana visando seu uso para embalagens de alimentos.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

- Extrair o amido do mesocarpo de babaçu;
- Comparar o amido do mesocarpo de babaçu com o amido de milho comercial através de caracterizações morfológicas, composição química e desempenho térmico identificando as possíveis interferências dos amidos nas misturas para aplicação em embalagens de alimentos.
- Obter filmes de Ecovio/amido de milho comercial e Ecovio/amido nativo oriundo do mesocarpo de babaçu nas proporções de 1, 3 e 5% produzidos por meio de extrusão plana;
- Caracterizar os filmes por diversas técnicas;
- Avaliar as propriedades térmicas, mecânicas, ópticas e de barreira dos filmes.

## **2. REVISÃO DA LITERATURA**

### **2.1 Materiais Poliméricos**

Os polímeros são materiais orgânicos ou inorgânicos constituídos por um conjunto de macromoléculas geralmente conectados por ligações covalentes de um grande número de unidades menores chamadas monômeros, estruturas de baixo peso molecular que se repetem na configuração polimérica, podendo ou não ser unidades iguais, formando longas cadeias (KOLTZENBURG; MASKOS; NUYKEN, 2017; SOKKAR; EL-DIN; EL-TAWARGY, 2012).

Os polímeros podem ser naturais ou sintéticos. Os naturais são os derivados de plantas e animais, tais como a celulose (plantas), caseína (proteína do leite), amido, quitosana, glicogênio e o látex natural (borracha pura) (KHAKALO; FILPPONEN; ROJAS, 2018). Quanto aos sintéticos são baseados em substâncias químicas advindas de fontes petroquímicas, como exemplo, polietileno glicol (PEG), poli(ácido láctico) (PLA), polivinilpirrolidona (PVP), entre outros (HA et al., 2017; SOKKAR; EL-DIN; EL-TAWARGY, 2012).

Os sintéticos são obtidos por reação de polimerização, que pode ser classificada basicamente em dois grupos: de adição e de condensação. Na polimerização por adição, as reações são extremamente rápidas e exotérmicas, ocorrem por meio da quebra das ligações duplas dos monômeros. Na polimerização por condensação ocorre reação química de eliminação de moléculas de baixo peso molecular sem haver quebra de duplas ligações, esta última, compreende a maior demanda do mercado para produzir polímeros hoje em dia (BAKKALI-HASSANI et al., 2018; FLORENZANO, 2008; SUN et al., 2017; TROIANO et al., 2014).

Muitos produtos obtidos de plásticos convencionais consistem em uma combinação de um polímero de base de petróleo (matriz) e um enchimento. O enchimento é utilizado para melhorar o desempenho, as diversas propriedades e/ou reduzir o custo do material. Geralmente, tanto o polímero quanto o enchimento são sintéticos. Os plásticos sintéticos são considerados indispensáveis para sociedade moderna por sua variedade de aplicações industriais, por sua durabilidade, por sua eficácia durante o uso, baixo custo e resistência à várias categorias de degradação, no entanto, muitas aplicações que envolvem esses polímeros podem causar danos reais à saúde e ao ambiente. Dada a mudança de atitude da sociedade e das legislações governamentais procura-se estudar estratégias para alterar os produtos poliméricos de tal forma a minimizar seus impactos tanto no campo ambiental quanto no da saúde. Por isso, está em ascensão o desenvolvimento dos

biopolímeros ou bioplásticos, plásticos com propriedades semelhantes aos sintéticos convencionais, mas por ter origem biológica e natureza biodegradável após o descarte se decompõem pela ação de microrganismos presentes na natureza, como bactérias, fungos e algas (BARI; CHATTERJEE; MISHRA, 2016; GROOVER, 2010; PAN et al., 2016).

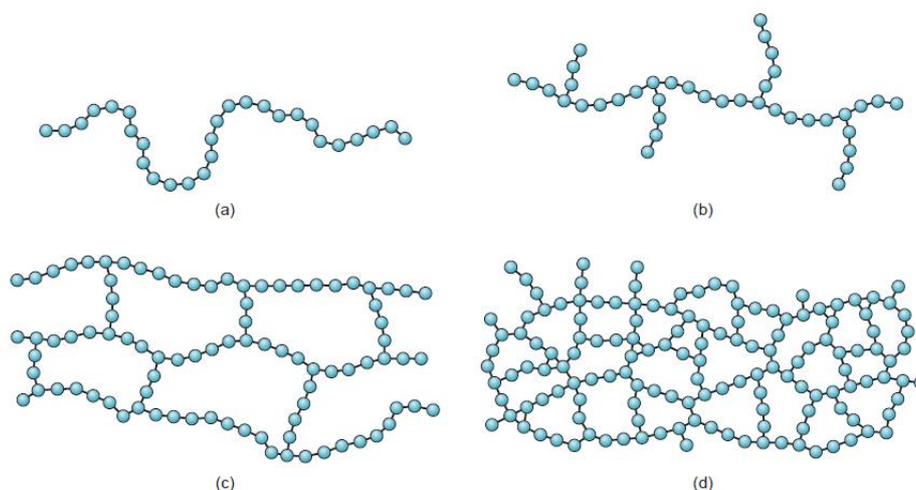
Para se evitar confusões entre os termos bioplásticos e os biodegradáveis, o termo bioplásticos é influenciado pela origem das matérias-primas utilizadas no seu processo de síntese, em contrapartida, a biodegradabilidade estar relacionada a microestrutura química e física do polímero, pois a categoria de ligação química que definirá o tempo da atividade enzimática de microrganismos em diferentes ecossistemas para biodegradar o material. Assim, todo biopolímero é em parte ou totalmente biodegradável, sustentável e renovável, mas nem todo plástico biodegradável é um biopolímero (EMADIAN; ONAY; DEMIREL, 2017; KALIA; RAIZADA; SONAKYA, 2000; SHAFQAT et al., 2020; SIRACUSA et al., 2008).

Conforme os estudos de Bohlmann (2005), Mangaraj et al., (2019), Narayan (2017), Pan et al., (2016) e Sudesh e Doi (2005), os biopolímeros comerciais podem ser classificados em quatro principais categorias de acordo com suas origens de produção: grupo 1 - polímeros obtidos por procedimento clássico de polimerização usando monômeros renováveis de base biológica que, devido à flexibilidade de suas cadeias, se ajustam ao sítio ativo da enzima, como copolímeros alifáticos aromáticos, poliésteres alifáticos, poli-lactídeos, copolímeros alifáticos (CPLA). O Poli(ácido láctico) (PLA) é o primeiro material de base biológica produzido em escala comercial através da síntese química clássica de monômeros renováveis de ácido láctico; grupo 2 - polímeros extraídos ou removidos diretamente da biomassa, mais especificamente de recursos agrícolas e obtidos pela fermentação da matéria-prima de carboidratos. Estes polímeros possuem ligações hidrolisáveis ao longo da cadeia polimérica. Exemplos incluem poliésteres, poliamidas, poliureias, polianidridos, poli(amida-enamina)s, poliuretanos (PU) e polifosfazenos, proteínas como caseína e glúten, fibras naturais como lã e seda, óleos vegetais e os polissacarídeos, como amido e celulose; grupo 3 - Polímeros produzidos por microrganismos ou bactérias geneticamente modificadas. As fontes de carbono assimiladas nesses microrganismos são processadas bioquimicamente em unidades de hidroxialcanoato (PHA), polimerizadas e armazenadas na forma de inclusões insolúveis em água no citoplasma celular. Até o momento, este terceiro grupo consiste basicamente dos vários tipos de homopolímeros e copolímeros de PHA; grupo 4 - polímeros produzidos por síntese química de monômeros bi-derivados e monômeros à

base de petróleo, por exemplo, polisuccinato de butileno (PBS), politereftalato de trimetileno (PTT), polilcaprolactona (PCL), succinato de polietileno (PES), poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) e a poliamida (PA).

As cadeias moleculares que formam um polímero podem estar estruturadas de forma linear, ramificada e reticulada. Linear quando a estrutura contém cadeias longas e retas, enquadra-se nesta categoria poli(cloreto de vinila) (PVC) (Figura 1.a). As cadeias ramificadas (Figura 1.b) surgem quando as cadeias laterais se ligam covalentemente à cadeia principal, o polietileno de baixa densidade (PEBD) possui essa configuração. As reticuladas, também conhecidas como cruzadas, ocorrem porque alguns dos monômeros usados para formar o polímero são capazes de se ligar a monômeros em mais de dois lados, essas cadeias são interligadas por ligações covalentes após passarem por algum processo térmico. Essas estruturas podem ser levemente (Figura 1.c) ou altamente reticuladas (Figura 1.d) no formato de rede. Por exemplo, a borracha apresenta estrutura espacial reticulada após passar pelo processo de vulcanização, o qual consiste em adicionar enxofre ao látex natural. A prioridade nas últimas décadas tem sido conseguir uma melhoria considerável das propriedades mecânicas da borracha respeitando em simultâneo, padrões internacionais de materiais cada vez mais rígidos. Neste sentido as técnicas utilizadas envolvem fornecer uma estimativa macroscópica do grau de reticulação de suas cadeias (ALWAAN et al., 2018; GROOVER, 2010; MILANI; MILANI, 2018; ZHANG; RONG; ZHANG, 2018).

Figura 1 - Várias estruturas das cadeias do polímero: (a) linear (b) ramificada; (c) levemente reticulada e (d) fortemente reticulada.



Fonte:(GROOVER, 2010)

Quanto aos aspectos estruturais, os polímeros são classificados em termoplásticos e termofixos. Os termoplásticos são materiais que podem ser amolecidos

e fundidos por aquecimento, solidificados por resfriamento e reprocessados devido a macromoléculas lineares ou ramificadas. Não existem ligações covalentes entre as cadeias vizinhas e a interação entre elas ocorre somente por ligações secundárias. Estes polímeros sempre possuem estruturas lineares ou ramificadas ou uma mistura das duas. Assim, essas ligações por necessitarem de uma baixa quantidade de energia, são facilmente rompidas sem haver necessidade de reações químicas. Estes polímeros podem ser processados por técnicas de extrusão e injeção. O polietileno (PE) e o poli(cloreto de vinila) (PVC) são os termoplásticos mais consumidos no mundo. (BEIJA; MARTY; DESTARAC, 2011; GUSEVA et al., 2018; KASSA et al., 2018).

No mercado global, o que mais atrai nos termoplásticos é a capacidade de alterar seu estado de fase, eles são materiais sólidos à temperatura ambiente, mas se transformam em um líquido viscoso, quando aquecidos. Por isso é importante conhecer a faixa de temperatura de serviço em que sua composição química e física permanece inalterada. Esta característica possibilita projetar estruturas confiáveis e seguras de maneira fácil e econômica, onde a resistência e o peso têm grande importância (FEDULOV et al., 2017; GROOVER, 2010; WEI; ESPOSITO; TAUER, 2016).

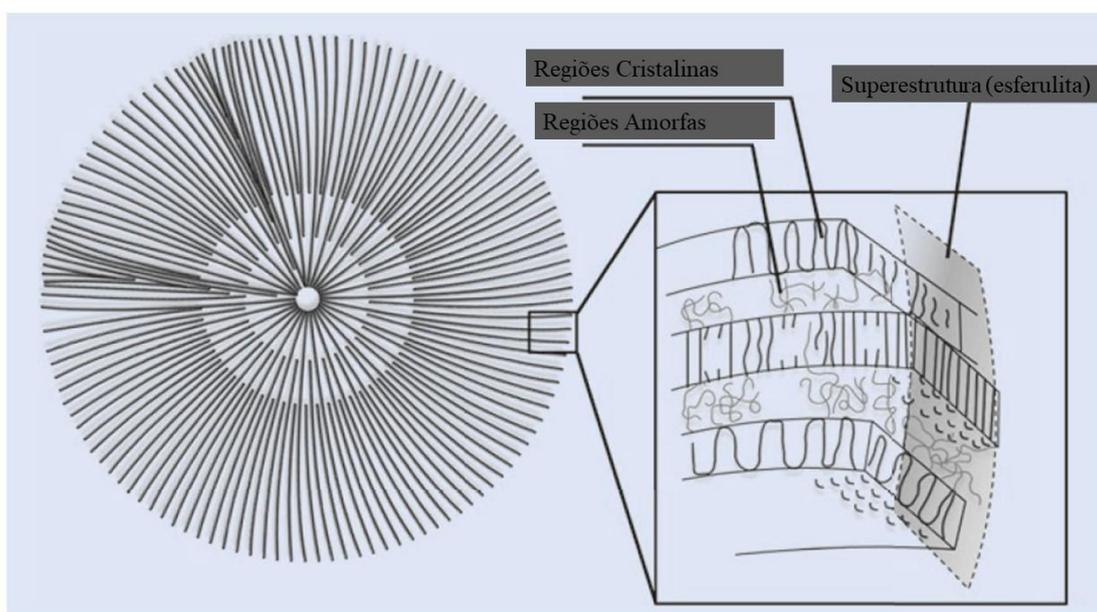
Os termofixos apresentam cadeias estão unidas por ligações covalentes que prendem as cadeias entre si para resistir aos movimentos vibracionais e rotacionais à temperatura elevada. Dessa forma, o material é infusível a não ser que haja ruptura das cadeias e o material se degrade (FEDULOV et al., 2017).

Diante das reações químicas envolvidas, os termofixos podem ser processados por moldagem por compressão, transferência de resina, entre outros processos e reticularem no molde. Todo plástico termofixo é um polímero reticulado, cujas propriedades dependem, em grande parte, da estrutura química, do grau de reticulação e das condições de processamento, em especial, temperatura e pressão. A baquelite, a resina epóxi e a borracha são exemplos de polímeros termofixos importantes em uma variedade de aplicações devido à sua alta estabilidade térmica e estrutural quando comparados aos termoplásticos (SHENOGINA et al., 2013).

A maioria de todos os polímeros produzidos no mundo é utilizado em seu estado sólido, onde este em prática, pode ser dividido em duas categorias - totalmente amorfo e o semicristalino. Polímeros amorfos apresentam uma estrutura de cadeia irregular e são incapazes de cristalizar. Os polímeros atáticos constituídos por grupamentos que se posicionam no espaço de forma aleatória e os polímeros altamente reticulados são exemplos de amorfos. Os polímeros semicristalinos apresentam uma

estrutura de cadeia mais regular, são capazes de cristalizar após o período de resfriamento, mas nunca 100 %, pois suas cadeias são muito longas e fortemente emaranhadas no estado fundido impedindo sua completa ordenação espacial e, portanto, sua total cristalização, gerando um material parcialmente cristalino. Dessa forma, os polímeros semicristalinos são constituídos por dois domínios: um cristalino composto de cristais finos em forma de lamela (normalmente com espessura de 10 –100 nm) e outro domínio amorfo, como observado na Figura 2. Os polímeros estereoregulares (isotáticos e sindiotáticos) e alguns polímeros naturais, como proteínas, celulose e borracha são semicristalinos (GEDDE; HEDENQVIST, 2019; KOLTZENBURG; MASKOS; NUYKEN, 2017; VOLLMERT, 1973).

Figura 2 - Superestrutura (esferulita) de um polímero parcialmente cristalino.



Fonte: (KOLTZENBURG; MASKOS; NUYKEN, 2017)

## 2.2 Os Polímeros e a indústria de embalagens de alimentos

Todos os polímeros usados em embalagens de alimento, sejam sintéticos, naturais, biodegradáveis ou não, oferecem vantagens e desvantagens que variam muito com sua aplicação. Dependendo do peso dado aos custos de produção, às propriedades térmicas, de barreira e mecânicas e aos índices de impacto ambiental (que representam uma ameaça à saúde pública) e à natureza da embalagem, é possível dar preferência aos plásticos convencionais ou aos biodegradáveis. Gironi e Piemonte (2011) ao compararem o impacto ambiental, diretamente relacionados à produção do Mater-Bi (plástico à base de amido) com o plástico convencional o PE, constataram que estas são praticamente

equivalentes pois, se por um lado com o bioplástico se economiza com recursos fósseis, por outro, a sua fabricação causa grandes prejuízos na qualidade do ecossistema, pois para a produção da matéria-prima (milho) é necessário o uso intensivo da agricultura com aplicação de diversos produtos químicos (pesticidas, herbicidas, fertilizantes) prejudiciais ao meio ambiente.

Semelhantemente, a partir de uma revisão bibliográfica, Siracusa et al., (2008) demonstraram que filmes para embalagens de poliolefinas são mais econômicos e eficientes durante o uso e apresentam a mesma oxi-biodegradabilidade de alguns biopolímeros. Diante dessas vantagens, os autores concluem que as poliolefinas devem permanecer por um bom tempo como a melhor opção para aplicação em embalagens.

Em tese, os bioplásticos ainda não estão em paridade com os plásticos convencionais devido aos custos de produção, das dificuldades de processamento e questões relativas à estabilidade térmica e durabilidade. Entretanto, devido à consciência do mercado a respeito da preservação do meio ambiente, pesquisas e o desenvolvimento de filmes poliméricos recentes estão agregando valor aos biopolímeros visando uma economia e uma sociedade mais sustentáveis (MACHADO et al., 2012; MANGARAJ et al., 2019). De acordo com Liu (2006) além de serem interessantes do ponto de vista ecológico, biopolímeros em aplicações alimentícias oferecem excelentes vantagens, multifuncionalidade e versatilidade em comparação com os plásticos convencionais pois os polímeros de base biológica apresentam estereoquímica e arquitetura de cadeias laterais mais diversificadas que permitem mais oportunidades para personalizar as propriedades da embalagem final.

De acordo com Chen (2014), Digregori (2009) e Emadian, Onay e Demirel (2017) a seleção do polímero para a produção de embalagens para alimentos deve atender à preservação mais adequada dos alimentos, principalmente ao serem embalados e distribuídos. Isto porque, através de uma seleção correta de materiais e tecnologias de embalagem plásticas, é possível mantê-los preservados, frescos, saborosos, mais saudáveis e convenientes com vida útil prolongada. A realidade mostra o quanto as embalagens de alimentos são parte importante e facilitam a vida da sociedade moderna, pois, sem elas, os alimentos comercialmente processados não poderiam ser manuseados e distribuídos de maneira eficiente e segura (BAJPAI, 2019).

Embora as embalagens tradicionais visem os requisitos básicos de proteção, a Organização Mundial de Embalagem informa que mais de 25 % dos alimentos são desperdiçados anualmente devido à embalagem não atender as necessidades do produto

em si ou do consumidor (KOMLA, 2018; WILLIAMS et al., 2012). É nesse sentido, que na Assembleia Geral das Nações Unidas (ONU) estabeleceram como objetivo reduzir até 2030 pela metade o desperdício de alimentos per capita mundial, a nível de varejo e do consumidor (FAO, 2014). Dessa forma, acredita-se que uma embalagem bem planejada, obtida a partir de uma seleção criteriosa de materiais e de processamento, desempenha um papel importante na redução de excesso de desperdício de alimentos, pois diferentes materiais ou processos de produção de embalagem para controlar o ambiente interno (por exemplo, atmosfera, embalagem a vácuo, embalagem ativa, etc.) podem influenciar profundamente a cinética de todos os fenômenos relevantes relacionadas à deterioração dos alimentos (PIERGIOVANNI; LIMBO, 2019).

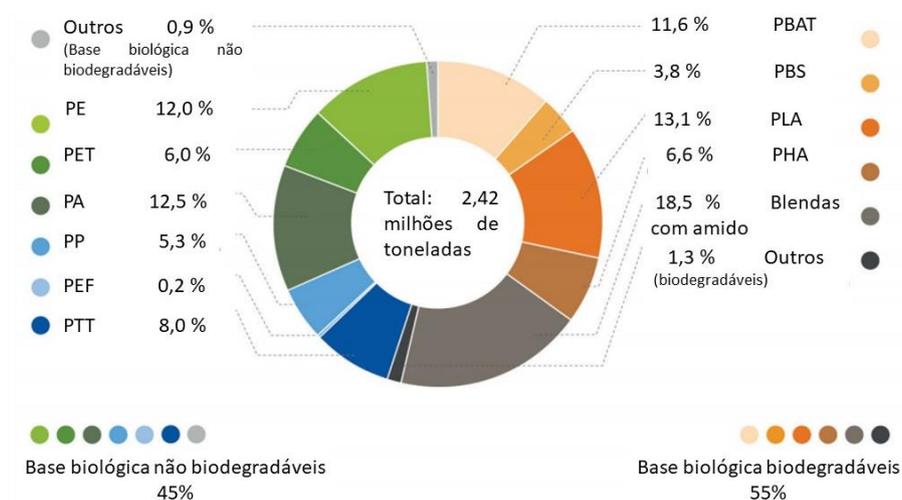
O assunto de segurança alimentar na indústria de embalagens vem ganhando cada vez mais relevância nos últimos anos, principalmente depois da publicação internacional do FSSC 22000 que é considerado o mais completo e o mais recente esquema de certificação para sistemas de segurança alimentar (CANTANHEDE; PEREIRA; BARRETO, 2018). Encontrar o equilíbrio entre a proteção do uso do produto e do material de embalagem pode levar a uma economia geral de recursos, reduzir o impacto ambiental e aumentar a eficiência geral do sistema. Existem muitos desafios pela frente, à medida que o mundo luta para reduzir pela metade a quantidade de desperdício de alimentos gerada até 2030 (WIKSTRÖM et al., 2019).

Conforme Andreeßen e Steinbüche (2019), a produção de plásticos de base biológica para embalagens alimentícias não consiste apenas em substituir suas contrapartes petroquímicas, mas envolve melhorias ou mesmo novas propriedades. Uma análise recente encomendada pela European Bioplastics (2019) a capacidade de produção global de bioplásticos disponíveis comercialmente crescerá de cerca de 2,11 milhões de toneladas em 2018 para cerca de 2,42 milhões de toneladas em 2024, conforme ilustra a Figura 3.

Na indústria de embalagem de alimentos, 90 % dos polímeros mais frequentemente utilizados são à base de petróleo. Eles apresentam elevada massa molar, são hidrofóbicos e não são facilmente degradados por fatores abióticos ou bióticos e incluem: polietileno de base biológica (PE), polietileno tereftalato (PET), poliamida (PA), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT) e outros. Os polímeros biodegradáveis mais promissores para futuras aplicações em embalagens são amido, celulose, quitosana, poli(ácido láctico) (PLA), polihidroxialcanoatos (PHA) e polihidroxibutirato (PHB) (FINZI-

QUINTÃO; NOVACK; BERNARDES-SILVA, 2016; KLAIMAN; ORTEGA; GARNACHE, 2016; ROUBA et al., 2015; VANNINI et al., 2015).

Figura 3 - Capacidades de produção global de bioplásticos 2024.



Fonte: (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2019)

O amido utilizado na indústria alimentícia é encontrado abundantemente na natureza, armazenado em cereais (milho, trigo e arroz), raízes, tubérculos (batata, batata-doce e mandioca), açúcar, frutas e vegetais (BEMILLER, 2019). As fontes botânicas mais importantes para a produção de amido são: o milho contribuindo com o percentual de 80 %, a mandioca, o trigo e a batata, sendo que as embalagens de alimentos e os filmes comestíveis são suas duas das principais aplicações (SHEVKANI et al., 2017).

Os amidos são comercializados como nativos, modificados quimicamente e também como adoçantes líquidos e sólidos com diversas aplicações. Amidos nativos são aqueles extraídos dos cereais por processos que apesar de provocarem alterações das propriedades físicas e químicas, há a preservação da sua estrutura cristalina (AGAMA-ACEVEDO; FLORES-SILVA; BELLO-PEREZ, 2019; BUSTILLOS-RODRÍGUEZ et al., 2019). Os amidos nativos ainda não atendem às características físico-químicas e funcionais exigidas pela indústria de embalagem de alimentos e, por isso, os modificados são os mais usados para tal fim. Entretanto, com o lançamento da campanha "Beyond Starch" a Associação da Indústria Europeia de Amido (2019) mostrou a importância da busca por fontes não convencionais de amidos com o objetivo de diversificar o uso dos recursos agrícolas e encontrar novas ou melhores aplicações.

As aplicações tecnológicas que envolvem filmes flexíveis e revestimentos de alimentos à base de amido geralmente exigem melhorias nas suas propriedades físicas, de barreira e mecânicas. No entanto, essas propriedades estão condicionadas à composição, morfologia e a estrutura molecular dos grânulos do amido, que no que lhe concerne dependerão da genética e das condições agronômicas e ambientais (CARDOSO et al., 2018; CLERICI; SAMPAIO; SCHMIELE, 2019).

De todos os bioplásticos, o poli(ácido láctico) (PLA) foi selecionado, conforme o estudo de Sanyang e Sapuan (2015), como sendo o polímero de base biológica mais adequado para quatro aplicações de embalagem de alimentos pois o PLA cumpriu todos os requisitos de *design* para cada aplicação e atendeu às restrições das regras.

O PLA possui propriedades atraentes para embalagens de alimentos como elevada transparência, boa resistência à tração em relação a muitos polímeros, qualidade de superfície e excelente capacidade de impressão. Entretanto, apresenta uma baixa propriedade de barreira, distorção de calor e condições específicas necessárias para degradar e adubar, mas já tem sido muito utilizado na fabricação de bandejas, espumas e filmes flexíveis, metalizados e retráteis (BILL et al., 2018; GAIKWAD; SINGH; LEE, 2018; JARIYASAKOOLROJ; LEELAPHIWAT; HARNKARNSUJARIT, 2019).

Apesar de o PLA ser um polímero totalmente baseado em fontes renováveis, ele se degrada apenas após uma exposição prolongada a temperatura superior a 60 °C. Isso significa que o PLA não se biodegradará em um ambiente natural, apenas em uma instalação de compostagem industrial (GOEL et al., 2021).

Além do PLA, outro polímero que tem se destacado muito na indústria de embalagem de alimentos é o poli(butileno adipato-co-tereftalato) – PBAT. Trata-se de um copoliéster alifático-aromático com propriedades semelhantes ao polietileno de baixa densidade (PEBD), porém se degrada em poucas semanas em ambiente de compostagem, diferentemente do PLA, o PBAT atualmente comercializado é baseado em petróleo. O PBAT tem sido usado para produzir filmes de embalagem, sacolas de compras e laminação de filmes para embalagens rígidas produzindo frascos, xícaras e bandejas, isso porque ele é altamente flexível, biodegradável e apresenta menos pegada de carbono em comparação com as embalagens de PEBD. As desvantagens do PBAT para algumas aplicações industriais para embalagens de alimentos são sua baixa processabilidade, alto custo de produção e baixa transparência, por isso ele é geralmente combinado com outros polímeros biodegradáveis fortes e frágeis, como PLA e amido (JARIYASAKOOLROJ;

LEELAPHIWAT; HARNKARNSUJARIT, 2019; JOST, 2018; ZHAO; CORNISH; VODOVOTZ, 2020).

## 2.3 Amido

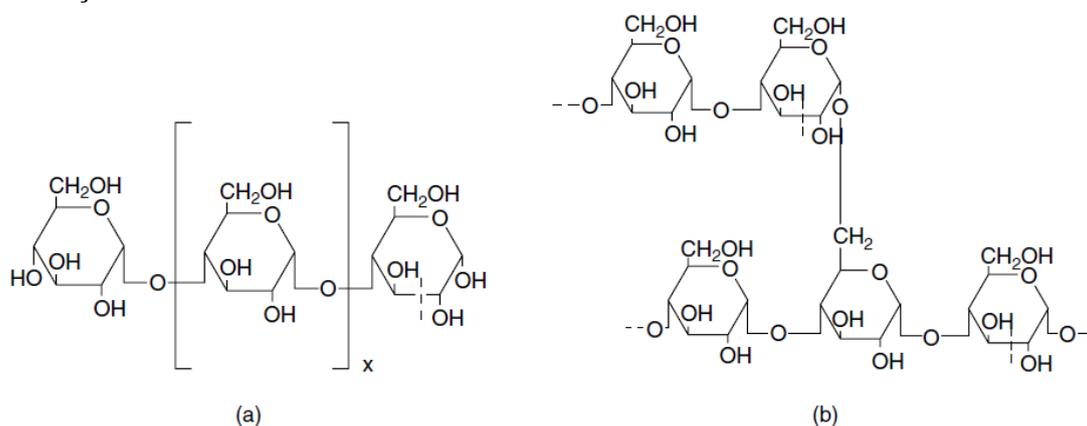
### 2.3.1 Definição de Amido

O amido produzido pelas células vegetais é definido como um biopolímero semicristalino de fórmula geral  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , que exibe aparência de grânulos que varia conforme a fonte botânica do qual é obtida. Geralmente a geometria dos grânulos é facilmente identificada por microscópios eletrônicos. Os grânulos dos amidos são bem diferentes entre si, mas a maioria deles são compostos por dois polissacarídeos principais com estruturas e funções diferentes: a amilose e amilopectina (CARMO; PAIVA, 2015; ÖZTÜRK; MUTLU, 2018; WANG et al., 2015a).

Amilose está presente radialmente em um grânulo de amido e está entrelaçada na amilopectina. Essencialmente é um polímero de glicose formado por cadeias lineares, mas em algumas moléculas podem existir mais de 10 ramificações. A amilose compreende cerca de um quarto do conteúdo (em peso) de um amido, mas existem amidos que não possuem a amilose. As unidades repetitivas do amido estão unidas por ligações glicosídicas do tipo  $\alpha$  (1–4) de pequena massa molar.

A amilopectina é altamente ramificada, apresenta uma massa molar muito maior e é formada por unidades de glicose fortemente agrupadas e unidas em ligações do tipo  $\alpha$  (1–4) e  $\alpha$  (1–6). Diferentemente da amilose, a amilopectina está presente em todos os amidos conhecidos, constituindo cerca de três quartos (em peso) da maioria dos amidos (Figura 4) (BEMILLER, 2019; DENARDIN; DA SILVA, 2009; LI et al., 2019a).

Figura 4 - Diagrama esquemático de (a) amilose; e (b) amilopectina com um ponto de ramificação.



Fonte: (PÉREZ; BALDWIN; GALLANT, 2009)

Além da amilose e amilopectina, nos grânulos de um amido também existem quantidades limitadas de proteínas, lipídios, carboidratos e cinzas. A interação destes componentes no amido, conforme Dhital, Brennan e Gidley (2019), é geralmente esquecida, mas essas relações podem ter um impacto significativo nas propriedades dos grânulos, sendo que o mais notável é a relação das proteínas com os lipídios de superfície que pode drasticamente afetar o inchaço, a colagem e a suscetibilidade enzimática dos grânulos isolados de um amido. Em amidos é possível encontrar proteínas entre 0,1 – 0,7 % e lipídios em até 2 % em peso, sendo que amidos de raízes, tubérculos e leguminosas contêm menos teores de proteínas, lipídios e de cinzas quando comparados aos amidos de cereais (JANE, 2009; MISHRA; RAI, 2006; WANG; XU; LUAN, 2020).

Os lipídios estão presentes no estado livre ou ligados, na forma de complexos ou associados via ligação iônica, ou de hidrogênio a grupos hidroxila dos componentes do amido. Os lipídios e as proteínas podem estar situados internamente ou na superfície dos grânulos. O amido de milho e o de trigo normalmente contêm cerca de 0,35 % e 0,40 % de proteína, respectivamente (BALDWIN, 2001; BEMILLER, 2019; DHITAL; BRENNAN; GIDLEY, 2019; RYAN; BREWER, 2007; SVIHUS; UHLEN; HARSTAD, 2005).

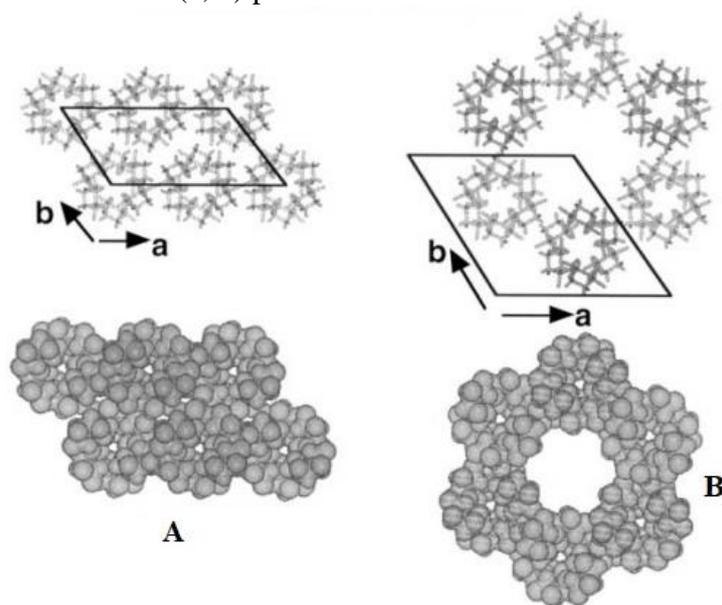
O grânulo do amido é organizado por uma estrutura multiescalar complexa, constituída por blocos que são formados normalmente por lamelas cristalinas e amorfas. Esses anéis de crescimento amorfos e semicristalinos são constituídos por aglomerados de moléculas de amilopectina. Enquanto a amilopectina desempenha um papel importante na arquitetura do bloco, a amilose contribui para a resistência e flexibilidade do grânulo de amido (WANG; XU; LUAN, 2020).

As cadeias externas de amilopectina e as de amilose podem formar hélices duplas e se associam formando domínios cristalinos, embora na maioria dos amidos especialmente nos cerosos, estes domínios sejam limitados às cadeias de amilopectina. A amilopectina é a principal responsável pela cristalinidade dos grânulos na maior parte dos amidos, conforme a organização das suas cadeias curtas e ramificadas. O amido, dependendo da sua fonte botânica pode exibir três espécies de cristalinidade facilmente determinados pela análise de difração de raios X, tipos A, B e C. O padrão A exhibe estrutura ortorrômbica e está presente em boa parte dos amidos de cereais e o padrão B apresenta estrutura hexagonal típica de alguns grânulos de amido ricos em amilose e de raízes (Figura 5). Amidos com padrão C são aqueles que apresentam características de cristalinidade do tipo A e B, típico de amido de leguminosas, tubérculos e sementes

(GALLANT; BOUCHET; BALDWIN, 1997; LOPEZ-RUBIO et al., 2008; LOURDIN et al., 2015; PÉREZ; BALDWIN; GALLANT, 2009; WANG; GUO, 2020).

O trabalho de Gernat et al., (1990) mostrou que o amido de ervilha é composto por 38,6 % do tipo B e 61,4 % do tipo A e para o amido de feijão calculou 17,0 % do tipo B e 83,0 % do tipo A. Com estes resultados eles mostraram que o polimorfo C dos amidos é dado pela mistura de células unitárias A e B e, do ponto de vista cristalográfico, não constitui uma nova estrutura. Além dos padrões A, B e C, é possível pelas análises de DRX identificar a cristalinidade tipo V, esse padrão está associado as interações dos lipídios com as duplas hélices de amilose através de ligações eletrostáticas, formando o complexo amilose-lipídio. No entanto, não está claro se essas estruturas moleculares correspondam a uma fase cristalina ou a uma fase amorfa (CERVANTES-RAMÍREZ et al., 2020).

Figura 5 - Empacotamento cristalino de hélices duplas em tipo A (A) e amilose do tipo B (B). Projeção da estrutura no (a, b) plano.



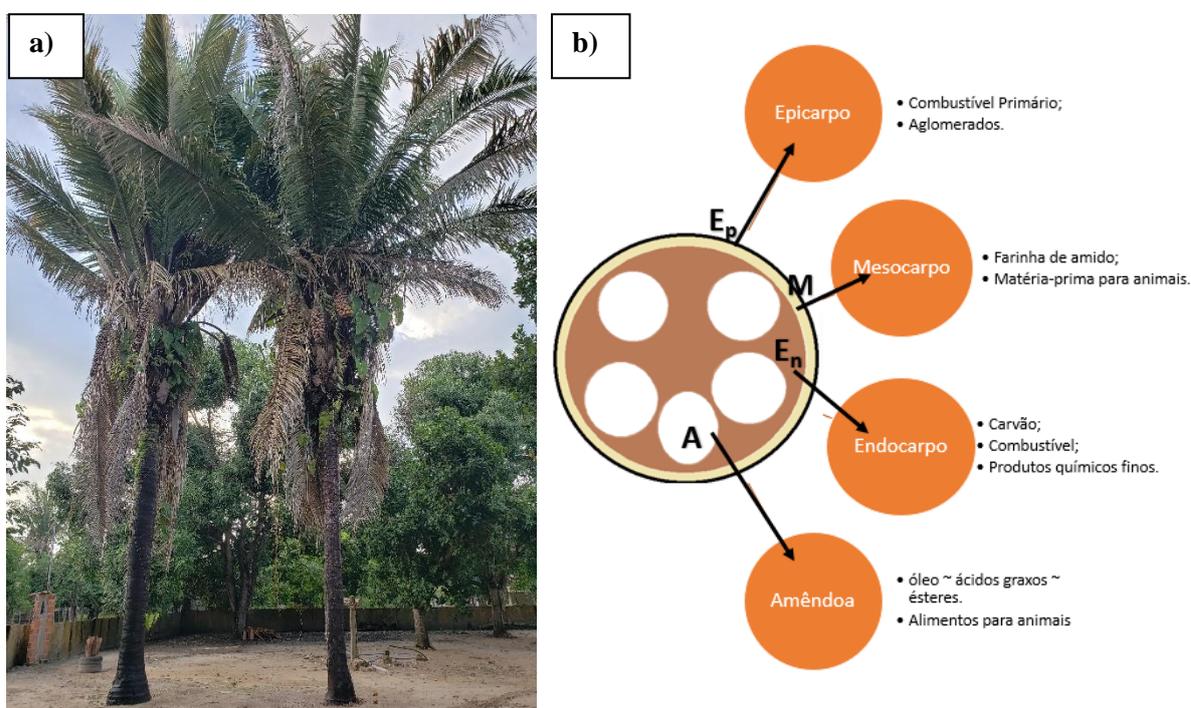
Fonte: (BULÉON et al., 1998)

### 2.3.2 Amido do Mesocarpo de Babaçu (*Orbignya sp.*)

A palmeira de babaçu - *Orbignya sp.* (Figura 6.a) - é nativa do Brasil, da Guiana, Suriname e da Bolívia, mas é geralmente encontrada em climas tropicais úmidos ao longo de rios e vales. No Brasil, esta palmeira é da família Arecaceae típica abundantemente na região conhecida como a Mata dos Cocais que compreende os Estados do Maranhão, Tocantins e Piauí. O fruto do babaçu constitui um recurso natural valioso composto por quatro partes: epicarpo -  $E_p$  (11 %), mesocarpo -  $M$  (23 %),

endocarpo -  $E_n$  (59 %) e amêndoa -  $A$  (7 %). O babaçu é cultivado principalmente por conta do óleo extraído da amêndoa, semelhante ao óleo de coco e usado nas indústrias oleoquímica, cosmética, biocombustível e alimentícia. Entretanto, vários produtos podem ser obtidos a partir do processamento industrial de outras partes do coco babaçu como ilustra a Figura 6.b) (ALBIERO et al., 2007; MANIGLIA; TAPIA-BLÁCIDO, 2016; NASCIMENTO; OLIVEIRA; LEITE, 2019; PINHEIRO; FRAZÃO, 1995; TEIXEIRA et al., 2018).

Figura 6 - a) Palmeira de babaçu b) Produtos potenciais obtidos a partir do processamento industrial das partes do coco do babaçu: Ep-Epicarpo, M-Mesocarpo, En- Endocarpo e A-Amêndoa.



Fonte: (a) Própria, (2018) e (b) adaptado de (BARUQUE FILHO et al., 1998)

O mesocarpo de babaçu é geralmente transformado em farinha e comercializado como suplemento alimentar para humanos e animais em especial, aves, mas existem vários estudos que mostram potencialidades associadas ao seu uso em cosméticos e formulações farmacêuticas principalmente para o tratamento de doenças com efeito cicatrizante e anti-inflamatório. Apresenta cor acastanhada devido os taninos presentes. Sua composição química consiste em amido, umidade, proteínas, fibras, lipídios, carboidratos e cinzas. A concentração de amido no mesocarpo de *Orbignya sp.* é considerada alta, podendo conter entre 50 a 70 % de amido em sua composição dependendo da variedade da espécie e de acordo com grau de maturação da palmeira

(BARROQUEIRO et al., 2016; COELHO et al., 2018; HEUZÉ et al., 2016; LEAL DO PRADO et al., 2020; LOPES et al., 2020; SONEGO; FLECK; PESSAN, 2019).

De acordo com Santana e Meireles (2014) e Mendes et al., (2016) o amido de milho é a alternativa de bioplásticos mais consolidada na indústria de embalagens de alimentos. Porém, devido às limitações de processamento pois são sensíveis ao esforço mecânico e térmico, outras fontes de amido vêm sendo pesquisadas na preparação de novos filmes poliméricos na tentativa de se potencializar seu uso em escala industrial. Quanto a isso, segundo De Souza et al., (2018), no Brasil, o amido do mesocarpo de babaçu aparece como um potencial candidato para uma investigação mais profunda por ser amplamente cultivado.

Em relação a isso, o estudo de Maniglia et al., (2017) sobre a aplicação do amido do mesocarpo de babaçu em filmes destinados a embalagens, se destaca. Eles prepararam plásticos à base de amido do mesocarpo de babaçu a partir de vários meios de extração em condições ácidas, neutras ou alcalinas. Concluíram que os produtos apresentaram diferentes propriedades mecânicas e funcionais devido aos diferentes teores de amilose, de lipídios, de fibras e dos compostos fenólicos totais, mas a boa atividade antioxidante dos plásticos preparados sugere seu uso como embalagem ou revestimento de alimentos sensíveis à oxidação.

Outros trabalhos como o de Beber et al., (2018), Cinelli et al., (2014), Da Silva et al., (2019), Lopes et al., (2017), Lopes et al., (2020), Nunes et al., (2018), Reul et al., (2019), Sonogo, Fleck e Pessan (2019) e o de Vieira et al., (2011) avaliaram a aplicação, não somente do amido de babaçu, mas do seu mesocarpo em filmes poliméricos. Majoritariamente mostraram ser necessário explorar plenamente o mesocarpo de babaçu em filmes, principalmente como enchimento na matriz, pois suas propriedades de tração, térmicas e de barreira apontam ser adequadas para diversas aplicações em embalagens, além disso, seria um reforço de baixo custo, biodegradável e ambientalmente amigável.

## **2.4 Blendas Poliméricas**

Materiais poliméricos incluem blendas e compósitos com matriz polimérica, espumas, adesivos estruturais, cargas, fibras, filmes, membranas, emulsões, revestimentos, borrachas, materiais de vedação, resinas adesivas, solventes, tintas e pigmentos. Os polímeros se apresentam em uma diversidade de campos de aplicação que

vai desde ao filme de embalagem simples a materiais aeroespaciais (GUNES et al., 2017; LEAL et al., 2018; UYGUNOGLU; GUNES; BROSTOW, 2015).

Conforme Utracki (UTRACKI, 1995), as blendas são resultado da combinação de pelo menos duas substâncias macromoleculares, polímeros ou copolímero, em que o teor de ingrediente é superior 2% em peso.

Estudar e formular as blendas poliméricas é uma escolha atraente quando se objetiva ou substituir os plásticos convencionais comuns ou desenvolver novos filmes com propriedades personalizadas em aplicações de embalagens. As misturas entre os polímeros podem ser miscíveis, parcialmente miscíveis ou imiscíveis. O grau de miscibilidade vai depender da capacidade dos compostos de se misturarem ao nível molecular e geralmente não é fácil determinar experimentalmente e muito menos prever teoricamente (SUBRAMANIAN, 2017). Entretanto, nas últimas décadas, o sucesso atingido com desenvolvimento científico de blendas poliméricas vem sendo acompanhado de vantagens tecnológicas, financeiras, ambientais e mercadológicas (LUNA et al., 2015).

As misturas miscíveis apresentam interfaces simétricas e apenas um único valor de transição vítrea, ou um pico de fusão, no caso de polímeros cristalinos, os seus componentes interpenetram um no outro e resultam em materiais com boas propriedades mecânicas e térmicas (BIKIARIS et al., 2004; SUBRAMANIAN, 2017). De acordo com Ilyin et al., (2020) em apenas alguns casos os polímeros formam misturas miscíveis: no caso de baixo teor de um deles, baixo peso molecular de um ou de ambos os componentes da mistura ou devido à adição de um compatibilizantes. Uma blenda resultante de uma mistura miscível irá reologicamente se comportar como se fosse um material puro.

As combinações imiscíveis exibem interfaces assimétricas, nas quais os seus elementos não interpenetram um no outro e apresentam alto peso molecular. A entalpia desfavorável desse tipo de mistura é proveniente das interações de van der Waals que levam à separação das fases da mistura. Este problema pode ser minimizado por meio da introdução de interações não covalentes favoráveis entre os componentes da mistura, de tal forma que estes sejam capazes de realizarem interações específicas com força suficiente para promover o processo de solução (HOPE; FOLKES, 1993; PRUSTY; PRYAMITSYN; OLVERA DE LA CRUZ, 2018).

A maneira pela qual dois (ou mais) polímeros são combinados é de importância vital no controle das propriedades das blendas que eles resultam. Ou seja, as propriedades das blendas dependem fortemente da miscibilidade, da termodinâmica da

interação entre os componentes. Por exemplo, o comportamento mecânico de uma blenda estará igualmente relacionado à estrutura de fases, como também aos métodos de processamento usados na formação da mistura e operações de moldagem (BARLOW; PAUL, 1981; PRUSTY; PRYAMITSYN; OLVERA DE LA CRUZ, 2018).

No campo das embalagens de alimentos, as blends à base de amido são de classe ecológica e as que mais tem se destacado, pois são razoavelmente processáveis nos equipamentos padrão existentes, as taxas biodegradáveis das misturas podem ser controladas até certo ponto, dependendo das constituições das misturas, exibem propriedades mecânicas comparáveis aos plásticos tradicionais, como polietileno e poliestireno (LAFTAH, 2017; WANG; YANG; WANG, 2003).

## 2.5 Blenda Ecovio®

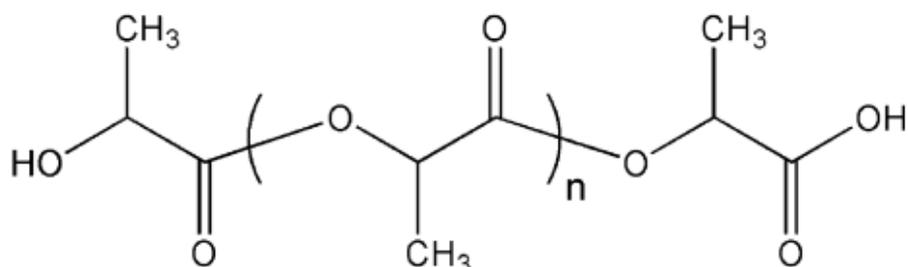
O Ecovio® é uma blenda polimérica composta de matérias-primas renováveis, consiste basicamente do copoliéster compostável e biodegradável ecoflex® - poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) e do poli(ácido láctico) (PLA), sendo derivado do milho ou de outras plantas geradoras de açúcar, como a mandioca e beterraba. Vários são os tipos Ecovio® para aplicações de filme soprado cujas propriedades variam conforme a proporção entre a fase de PLA e de PBAT.

O poli(ácido láctico) (PLA) é da família dos poliésteres alifáticos derivados de  $\alpha$ -hidroxiácidos, o ácido 2-hidroxi propiônico é seu monômero básico constituído por um átomo de carbono assimétrico. Os polímeros de PLA podem existir com vários graus em duas configurações ópticas principais: ácido L - láctico e ácido D - Lático. A maior parte do PLA produzido comercialmente no mundo é gerado a partir de dois métodos principais: por fermentação bacteriana de carboidratos ou por síntese química. Esta última pode envolver um acoplamento de cadeia de baixo peso molecular, ou uma condensação de destilação azeotrópica ou a abertura do anel de lactídeo, que resultam em um PLA de elevada massa molar ( $> 50.000$  Da) com excesso de compostos de hidroxila multifuncionais, como 2-buteno-1, 4-diol, glicerol ou 1,4-butanodiol conforme ilustrado na Figura 7 (AVINC; KHODDAMI, 2010; CASTRO-AGUIRRE et al., 2016; HARTMANN, 1998; LIM; AURAS; RUBINO, 2008).

O grau de cristalinidade do PLA diminui em direta proporção ao conteúdo L. Os homopolímeros de poli(ácido láctico) têm temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão variando de 50 a 80 °C e de 130 a 230 °C, respectivamente. A

entalpia de fusão do PLA 100 % cristalino, é  $93 \text{ J.g}^{-1}$  (AURAS, 2010; AVÉROUS, 2008; GARLOTTA, 2002; PHETWAROTAI; TANRATTANAKUL; PHUSUNTI, 2016).

Figura 7 - Estrutura química do poli (ácido láctico) – PLA.

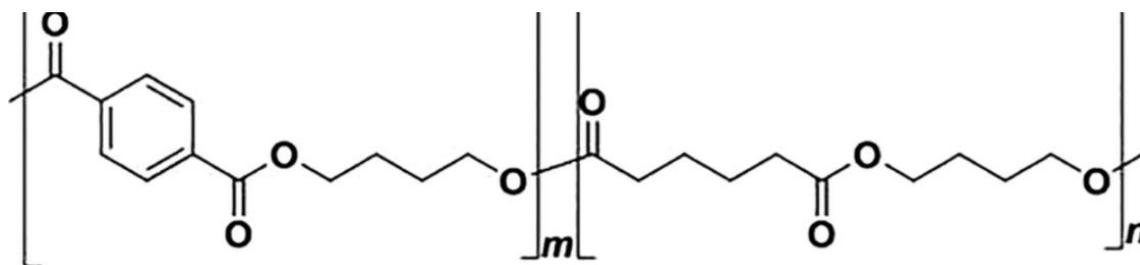


Fonte: (WAY et al., 2011)

O polímero PLA é facilmente modificado de forma aleatória ou por copolimerização em bloco, combinação ou reticulação, a sua processabilidade é equivalente à dos materiais sintéticos à base de petróleo como o PET, polipropileno e nylon. Trata-se de um polímero termoplástico de alta resistência à tração e elevado módulo de elasticidade (HARTMANN, 1998).

O poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) de nome comercial Ecoflex®, é um copoliéster alifático aromático sintetizado por policondensação a partir de reações entre os monômeros 1,4-butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico, que resulta em duas unidades de repetição: um segmento rígido de tereftalato de butileno (BT) - a unidade aromática de repetição de éster que consiste em 1,4 butanodiol e monômeros de ácido tereftálico - e um segmento macio e flexível de adipato de butileno (BA) - a unidade alifática que consiste em 1,4 butanodiol e monômeros de ácido adípico - conforme a estrutura mostrada na Figura 8. Para a produção do PBAT, utiliza-se tecnologia de fabricação e equipamentos de um poliéster convencional (BALAJI et al., 2021; GONZÁLEZ SELIGRA et al., 2016; JIAN; ZENG; HUANG, 2020; LI et al., 2019b).

Figura 8 - Estrutura química poli (butileno adipato-co-tereftalato) – PBAT.



Fonte: (BALAJI et al., 2021)

Diferentemente do polímero transparente PLA, o PBAT é translúcido e apresenta temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão variando de - 35 a - 20 °C e de 115 a 150 °C, respectivamente, a entalpia de fusão do material 100 % cristalino, é de 114 J.g<sup>-1</sup>. A unidade aromática na cadeia da molécula de PBAT o permite exibir propriedades mecânicas interessantes assim como o PLA, sendo que o PBAT se destaca por seu elevado alongamento de ruptura de 470 % para 3 % do PLA, enquanto o PLA é conhecido por seu alto módulo de elasticidade 3600 MPa para 80 MPa do PBAT (AL-ITRY; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2012; ARRUDA et al., 2015; DING et al., 2018; FU et al., 2020; GIGANTE et al., 2019; SCAFFARO et al., 2019).

No Ecovio<sup>®</sup>, a combinação do PLA com o PBAT, permite aliar boas propriedades mecânicas com biodegradabilidade completa e pode substituir plásticos como polietileno ou poliestireno em aplicações de sacolas de compras ou filmes de embalagem agrícola (BASF, 2013; MANGARAJ et al., 2019; SIEGENTHALER et al., 2012).

A BASF produziu a blenda comercial Ecovio<sup>®</sup>2224 com o objetivo de melhor compatibilizar a mistura de modo a obter melhorias na tenacidade do PLA e superar as deficiências do PBAT sem reduzir sua biodegradabilidade (CURTI; SOUZA, 2016). Conforme Loos (2019) e Gendron e Mihai (2016), o Ecovio<sup>®</sup>2224 aparece como um produto de conscientização ambiental, em que a combinação gera propriedades desejáveis para o filme final que não seriam possíveis de serem obtidas com os dois polímeros individualmente. Conforme Pascoalino et al., (2020) quando comparado ao PLA puro, o Ecovio<sup>®</sup> é mais hidrofóbico e totalmente biodegradável, podendo ser aplicado em sacolas plásticas, embalagens de revistas e tubetes para reflorestamentos.

O Ecovio<sup>®</sup> tem ganhado espaço na indústria de embalagens de alimentos, pois é um dos poucos plásticos biodegradáveis que está em conformidade com a legislação

européia de alimentos para contato com alimentos, diretiva da UE 2002/72 / EC (conforme emenda) e notificação de contato com alimentos dos EUA para os componentes principais, por ser um polímero livre de metais pesados (JIAN; ZENG; HUANG, 2020).

O Ecovio® pode ser obtido em linhas de processamento padrão, apresenta estrutura translúcida e semicristalina com ponto de fusão em duas faixas: 140-155 °C (PLA) e 110-120 °C (PBAT). Suas principais características são: alta resistência, rigidez e energia de falha e excelente termoestabilidade até 230 °C (BASF, 2013; RYDZ et al., 2018).

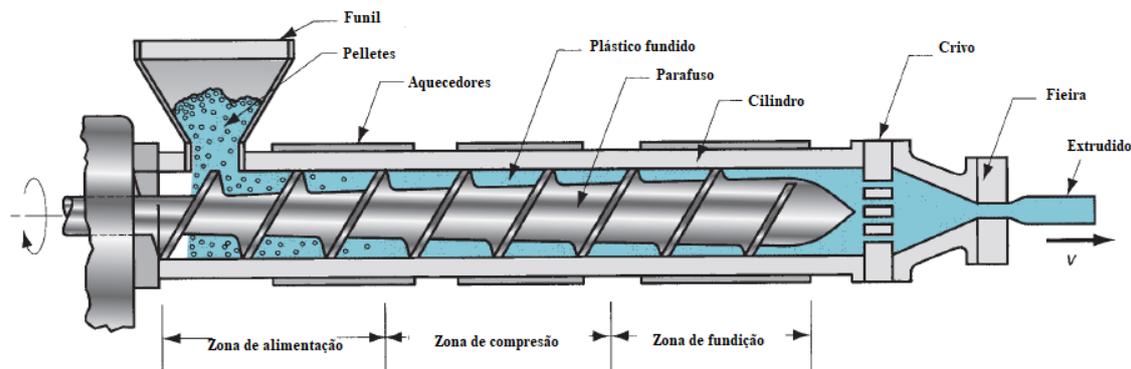
## **2.6 Extrusão e o desenvolvimento de filmes para embalagens de alimentos a partir de misturas poliméricas.**

De acordo com KünkeL et al., (2016), as principais formas de processar misturas de polímeros com amido para atingir uma viscosidade de fusão ideal são: extrusão, moldagem por injeção, moldagem por sopro, sopro de filme e fiação por fusão, mas a extrusão é o método mais amplamente utilizado em processamento de polímeros à base de amido.

Na extrusão, os componentes da mistura em *pellets* ou pó passam por várias zonas, primeiro eles passam pela seção de alimentação, em que são colocados em um funil de extrusão pré-aquecido, em seguida seguem pela seção de compressão, composto pelo cilindro acoplado ao parafuso rotativo, onde são aquecidos, derretidos e forçados a fluir para a zona de fundição em que o fundido é homogeneizado e a extrusora gera pressão o suficiente para bombeá-lo através da abertura da matriz que determinará a forma do produto extrudado conforme ilustrado na Figura 9 (GROOVER, 2010).

No cilindro, o calor que funde a mistura é gerado por circulação em um caminho helicoidal por meio do atrito de como o material é cisalhado entre o parafuso rotativo e a parede do cilindro em combinação com aquecedores elétricos montados, assim a mistura polimérica é afetada pela temperatura, velocidade da rosca e pelo tempo de ciclo. Junto a extrusora é necessário um equipamento auxiliar que consiste principalmente em um dispositivo para resfriar o produto, por exemplo, na extrusão de filme o polímero fundido é extrudado através de uma longa fenda em rolos resfriados altamente polidos que formam e enrolam o filme acabado (CHOKSHI; ZIA, 2004; HYVÄRINEN; JABEEN; KÄRKI, 2020).

Figura 9 - Componentes e recursos de uma extrusora (de parafuso único) para plásticos e elastômeros.



Fonte: (GROOVER, 2010)

Durante a extrusão, o material "derrete" (do ponto de vista reológico) e muda gradualmente seu estado de um sólido rígido a um fluido viscoso (CAPONE et al., 2007). Os pontos de transição entre as zonas de alimentação, compressão e de fundição não são bem identificados e mudam conforme as condições de operações mudam, pois, eles são altamente dependentes da natureza dos polímeros envolvidos, da geometria da máquina (geometria do cilindro e do parafuso) e das condições de processamento, tais como a temperatura do cilindro, velocidade de rotação e pressão (RAUWENDAAL, 2014).

Conforme Abeykoon (2014) e Raju, Sharma e Meena (2014) a extrusão de plástico é um processo desafiador devido à complexidade e a enorme quantidade de parâmetros envolvidos, os principais dilemas do processo de extrusão dos polímeros são: a incapacidade de lidar com a não linearidade nas zonas e a obtenção menos precisa do feedback da temperatura nos sensores. Um dos principais objetivos no estudo de extrusão é a melhoria da qualidade dos extrudados, além da redução do tempo de ciclo e menor custo de produção. Por isso a necessidade de se desenvolver sistemas de controle de temperatura nas extrusoras de modo a resultar em matrizes que responderiam rapidamente e poderiam padronizar superfícies conforme foram extrudadas (MILLER; ROTHSTEIN, 2004).

De acordo com Hyvärinen, Jabeen e Kärki (2020), a extrusão é um processo de uso intensivo de energia em que consiste em misturar, homogeneizar, amassar, aquecer e cisalhar, resfriar e moldar a combinação de polímeros, blendas e compósitos. Vlachopoulos, John e Strutt (2003) apontam alguns problemas frequentemente encontrados no processamento de dois ou mais polímeros, entre eles, é possível destacar dois: 1) quando os polímeros apresentam temperaturas de fusão, curvas de viscosidade, massa molar e distribuição de massa molar semelhantes ou muito diferentes e 2) quando

suas propriedades, em geral, são insuficientes a ponto de resultar uma mistura pobre com grande instabilidade.

A mistura de polímeros por extrusão está se tornando cada vez mais importante em aplicações de embalagem de alimentos. Globalmente mais de 90 milhões de toneladas de termoplásticos são produzidos por extrusão a cada ano. A termodinâmica dos componentes no processo de extrusão determinará se a mistura será miscível ou imiscível, sendo que majoritariamente resulta em misturas imiscíveis, nas quais um dos dois polímeros da mistura forma domínios separados em uma matriz polimérica (LAFLEUR; VERGNES, 2004; MORRIS, 2016).

Morris (2016) cita algumas técnicas utilizadas para identificar a imiscibilidade de misturas extrusadas: a) microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura para analisar a morfologia da mistura, b) transparência óptica, c) calorimetria exploratória diferencial (DSC) ou outras análises térmicas para medir a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), pois uma mistura miscível terá um único  $T_g$  normalmente entre a dos componentes d) raios X e espalhamento de nêutrons, e) técnicas de espectroscopia, como infravermelho e ressonância magnética nuclear.

Pesquisas avançadas em embalagens de alimentos visam melhor compreender e otimizar as diferentes condições de processamento em extrusoras. Além disso, Butler e Morris (2016) sugerem ser fundamental para os produtores de filmes de embalagens para alimentos entender o mercado, pois em um mesmo segmento há várias categorias de filmes que podem ser utilizados. Segundo aqueles autores, os produtos congelados podem ser embalados em uma variedade de plásticos, sendo que os principais requisitos é que estes apresentem tenacidade a baixas temperaturas, módulo elevado, alta resistência de aderência a quente e alta resistência de vedação.

### **2.6.1 Propriedades térmicas do amido em extrusão**

Siqueira et al., (2020) a partir de uma pesquisa na *Web of Science*, mostraram que a maioria dos artigos (de 2015 a 2020) explora os principais métodos de produção de plásticos biodegradáveis à base de amido: fundição de solvente, moldagem por compressão ou extrusão. Eles notaram que a fundição de solvente é o processo mais investigado para produção de embalagens de amido pelas publicações quando comparadas com aos demais métodos. O método de fundição de solvente é útil para avaliar a capacidade do polímero de formar matrizes filmogênicas, mas apresenta capacidade de produção limitada e dificuldade de expansão para escala industrial. No

período, houve 22 % e 40 % aumento para extrusão e moldagem por compressão, respectivamente, enquanto a fundição de solvente aumentou em 100 %. O estudo sugere que as pesquisas que envolvem plásticos à base de amido ainda estão em estágio inicial de verificação das formulações pelas técnicas. A extrusão está entre os principais métodos de produção de filmes com amido porque este processo é mais rápido e consome menos energia, pois o amido pode ser gelatinizado *in situ* durante a extrusão (FISHMAN et al., 2000).

A extrusão tem sido muito promissora tanto para produção de alimentos quanto para produção de filmes biodegradáveis para embalagens de alimentos. Em processamento de misturas que envolvem amido, por meio da extrusora é possível produzir filmes transparentes, flexíveis e homogêneos, características preferidas para indústria de embalagens de alimentos, quando apesar da transparência, os filmes apresentam heterogeneidades, provavelmente é reflexo da fusão incompleta dos grânulos de amido (SOUZA; ANDRADE, 2002).

Industrialmente, a extrusora é o equipamento responsável por transformar o amido granular em uma matriz homogênea por meio da energia térmica e mecânica associada à adição de plastificantes, através deste processo o amido é modificado através da ruptura da sua ordem molecular que é acompanhada por mudanças na estrutura e nas suas propriedades físicas (LAFLEUR; VERGNES, 2004; SOUZA; ANDRADE, 2002; YE et al., 2018).

O impacto da ação do tratamento hidrotérmico do processo de extrusão na estrutura e nas propriedades do amido depende da origem botânica, da composição centesimal, da razão amilose-amilopectina nos grânulos e das condições de tratamento como temperatura, umidade e tempo (IUGA; MIRONEASA, 2020). A gelatinização e a retrogradação são as propriedades mais importantes analisadas durante o processo de extrusão de amido devido ao seu efeito nas qualidades do produto final extrudado (WANG et al., 2017).

### **2.6.2 Gelatinização**

O amido é uma estrutura granular composta tanto por polímeros lineares quanto por polímeros altamente ramificados que estão arquitetados de tal forma que sua estrutura não se solubiliza em água fria, nem se funde como acontece com boa parte dos termoplásticos convencionais, por apresentar temperatura de degradação inferior à temperatura de fusão, portanto para desenvolver filmes coesivos a partir de amido é

necessário aquecê-lo na presença de água ou outros agentes plastificantes (PELISSARI et al., 2018; THAKUR et al., 2019; WANG et al., 2020).

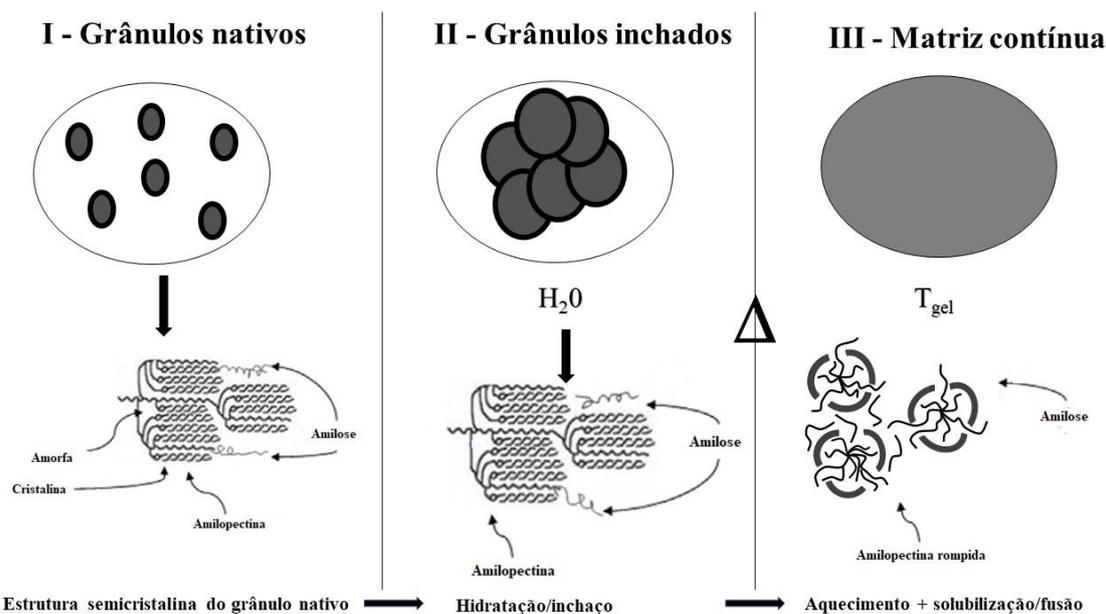
Com o cisalhamento mecânico e o calor do processo de extrusão, as soluções aquosas penetram facilmente nas regiões amorfas do amido e vai se expandindo para as regiões cristalinas, gerando inchaço do grânulo e o aumento da viscosidade. O mecanismo é reversível até uma certa temperatura, mas acima do pico de viscosidade, torna-se irreversível liberando a maioria das moléculas que constituem o amido (SCHIRMER; JEKLE; BECKER, 2015; THAKUR et al., 2019).

A gelatinização é um processo de transição em que ocorre o rompimento da ordem molecular dos grânulos do amido em uma faixa de temperatura. A faixa de gelatinização é muito ampla devido às diferenças entre os vários tipos de amido existentes e seus tipos de grânulos (RATNAYAKE; JACKSON, 2008).

O processo de gelatinização pode ser dividido em três etapas: hidratação e inchaço granular, quebra do *cluster* de amilopectina (dissociação da amilopectina em regiões cristalinas) e solubilização de amilose / amilopectina resultando em alteração de suas propriedades (PELISSARI et al., 2018). Quimicamente, com aquecimento as moléculas iniciam um processo vibratório intenso, as ligações mais fracas de hidrogênio nas cadeias de amilose e amilopectina são quebradas e os grânulos do amido começam a dilatar aumentando a viscosidade da solução (LUCHESE; SPADA; TESSARO, 2017). A gelatinização do amido reflete a ingestão de energia para a dissociação das duplas hélices das cadeias laterais da amilopectina (AI; JANE, 2015).

O processo de gelatinização é um fenômeno físico-químico marcado tanto pela temperatura de gelatinização ( $T_{gel}$ ) quanto pela entalpia de gelatinização ( $\Delta H$ ), enquanto a primeira indica a qualidade do cristalito (a integridade dos domínios cristalinos), ou seja, a temperatura necessária para gelatinizar o grânulo de amido; a segunda reflete na quantidade de calor absorvido pelo sistema água/amido necessária para a dissociação da ordem molecular (PENG; ZHONGDONG; KENNEDY, 2007; ZANONI; SCHIRALDI; SIMONETTA, 1995). De acordo com Agama-Acevedo, Flores-Silva e Bello-Perez (2019) tanto a temperatura quanto a entalpia de gelatinização são importantes para sugerir o tratamento térmico e o uso final do filme à base de amido. A Figura 10 mostra o diagrama esquemático do processo de gelatinização do amido.

Figura 10 - Esquema ilustrativo do Processo de Gelatinização.



Fonte: adaptado de Pelissari et al., (2018) e Romano e Kumar (2019)

De acordo com Zanoni, Schiraldi e Simonetta (1995) a maioria dos amidos apresenta temperatura de gelatinização entre 50 a 80 °C. Cada fonte de amido possui uma temperatura de gelatinização diferente e para determiná-la os estudos se baseiam na aplicação da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Como é específico de cada amido, o alcance da temperatura de gelatinização pode ser curto ou longo dependendo do teor, da distribuição e do comprimento da cadeia da amilopectina e da amilose, do tamanho dos grânulos e da cristalinidade (AGAMA-ACEVEDO; FLORES-SILVA; BELLO-PEREZ, 2019; CHEN et al., 2019; GALLANT; BOUCHET; BALDWIN, 1997).

Conforme Thakur et al., (2019), Ratnayake e Jackson (2006), Jane (2009) e Wang et al., (2015b) a amilopectina é solúvel em água, ao contrário da amilose cujas características indicam que ela é amplamente a responsável pelo grânulo de amido ser insolúvel em água fria. A amilose está firmemente embalada por pontes glicosídicas  $\alpha(1-4)$ , estrategicamente centralizada na periferia do grânulo nas regiões amorfas, essa conformação impede sua associação regular com outras cadeias, entretanto, a amilose é uma molécula móvel que vaza do grânulo quando hidratado, por isso a mesma desempenha o papel mais importante nas fases iniciais do processo de gelatinização. A temperatura de gelatinização se deve predominantemente à linearidade das moléculas de

amilose que possuem ligações de hidrogênio mais extensas, conseqüentemente, requerem de mais energia para quebrar essas ligações e gelatinizar o amido.

Os grânulos de amido nativo, principalmente aqueles extraídos de fontes não convencionais, como raízes e tubérculos, apresentam temperatura de gelatinização menor que os demais amidos de cereais, pois são mais sensíveis e podem ser facilmente rompidos em processos térmicos (BEMILLER, 2019; BILIADERIS; MAURICE; VOSE, 1980; RATNAYAKE; JACKSON, 2008). Os amidos que sofrem qualquer modificação (química, física, enzimática ou dupla) no processo de extrusão experimentam alterações evidentes nas suas características de gelatinização atribuídas à disponibilidade de água, estabilidade do cristal nos grânulos, diferenças entre as regiões amorfas e cristalinas, e fusão progressiva relacionada à transição vítrea (AGAMA-ACEVEDO; FLORES-SILVA; BELLO-PEREZ, 2019; RATNAYAKE; JACKSON, 2006).

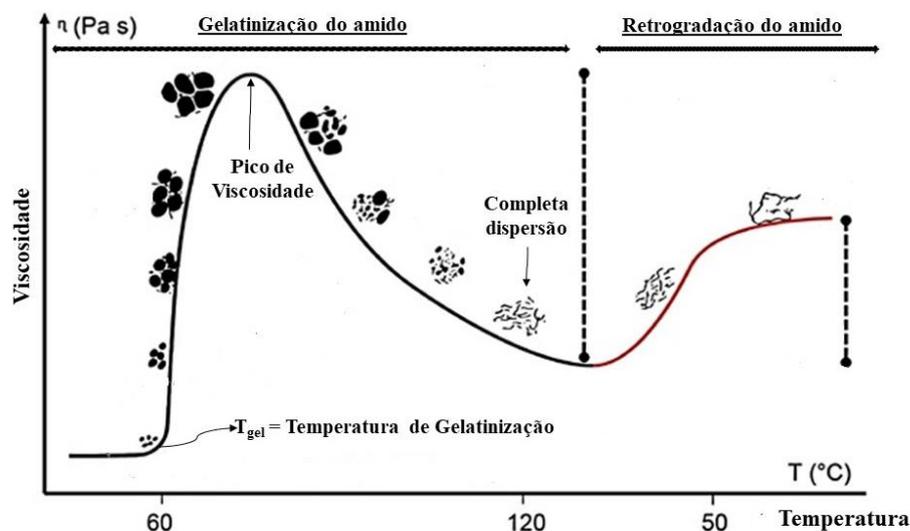
### **2.6.3 Retrogradação**

No processo de extrusão, depois que o amido passa pela etapa de aquecimento, o material é resfriado. Se no aquecimento ocorre a gelatinização, o resfriamento favorece o processo denominado como retrogradação. Retrogradação do amido é um processo em que a solução gelatinizada é resfriada por um longo tempo até sua recristalização. Na prática, o movimento molecular das moléculas do amido gelatinizado diminui devido à diminuição da temperatura fazendo com que a solução se transforme em gel (espesso) e se reorganize novamente para uma estrutura cristalina (CHISENGA et al., 2019; TAKO et al., 2014; WANG et al., 2015b).

Uma representação esquemática das mudanças que ocorrem no amido durante o aquecimento e resfriamento é apresentada na Figura 11.

As cadeias de amilose e amilopectina são rompidas no aquecimento, mas no resfriamento, gradualmente, passam a se reassociarem como hélices duplas, estabilizadas por ligações de hidrogênio em uma estrutura muito mais ordenada. Em um processo contínuo, a retrogradação sucede de forma mais rápida nas moléculas de amilose e lentamente nas moléculas de amilopectina (ROMANO; KUMAR, 2019; WANG et al., 2015b; ZHU et al., 2020). De acordo com Tako et al., (2014), tanto as moléculas de amilose quanto as de amilopectina se associam de forma homogênea com as outras moléculas presentes internamente e na superfície dos grânulos do amido resultando em precipitação. Entretanto nas moléculas de amilopectina, esse processo é mais longo devido à presença de cadeias laterais curtas.

Figura 11 - Esquema dos processos e estruturas observados durante o aquecimento e resfriamento dos grânulos de amido.



Fonte: (SCHIRMER; JEKLE; BECKER, 2015)

Componentes menores como fosfatos, lipídios, carboidratos, sais e proteínas no amido podem desempenhar um papel significativo na taxa de retrogradação afetando suas propriedades físico-químicas e funcionais (HOOVER, 1995; ROMANO; KUMAR, 2019; ZHU; LIU, 2020).

A gelatinização e a retrogradação de um amido envolvem processos complexos, Não se tratam apenas de uma transição simples de ordem e desordem de grânulos, mas envolvem uma série de eventos moleculares e físico-químicos (RATNAYAKE; JACKSON, 2006; WANG et al., 2015b). Uma diversidade de métodos físicos e químicos que incluem vários processos térmicos, reológicos, espectroscópicos e técnicas cromatográficas, difração de raios X (DRX) e espalhamento, testes mecânicos e imagens microscópicas podem ser utilizados para avaliarem a gelatinização e retrogradação de um amido, pois essas mudanças são atrativas para indústria (HEDAYATI et al., 2016; KARIM; NORZIAH; SEOW, 2000).

Há também uma escassez de informações sobre a cinética do processo de gelatinização e de retrogradação de amidos extrusados, mas sabe-se que as diferenças nas propriedades térmicas de amidos entre a gelatinização e retrogradação são atribuídas ao teor de amilose, ao comprimento da cadeia de amilopectina, à concentração de amido no gel, ao tamanho, forma e cristalinidade dos grânulos. Alterações nestes fatores resultam em mudanças nas associações e degradações das cadeias de amido durante a extrusão

(DENARDIN; DA SILVA, 2009; HOOVER, 1995; SINGH et al., 2013; WANG et al., 2016).

## **2.7 Propriedades térmicas da mistura de PLA/PBAT/amido por extrusão**

Muitos pesquisadores produziram com sucesso filmes de PLA/PBAT à base de amido seja de arroz, de milho, de mandioca, de tapioca ou de batata (IBRAHIM et al., 2011; MANEPALLI; ALAVI, 2019; PHATTARATEERA et al., 2020; PHETWAROTAI; AHT-ONG, 2013; QI et al., 2021; SPADA; SEIBERT; TESSARO, 2021; THONGTAN; SRIROTH, 2011). Estes trabalhos fornecem uma idéia do desempenho dessas misturas e mostram que estes bioplásticos parecem ser uma alternativa promissora na ampliação de aplicações práticas no campo das embalagens. No entanto, apesar da melhoria ambiental, para Shafqat et al., (2020) o desenvolvimento destes plásticos é insuficiente devido ao seu alto custo de produção que resulta em algumas limitações.

O PBAT e o PLA são poliésteres alifáticos biodegradáveis, semicristalinos e termoplásticos. Muitos estudos investigam formas de desenvolver filmes a partir da mistura destes polímeros com amido, seu desempenho, sua viabilidade de produção, caracterizações e aplicações. A extrusão tem se apresentado como a medida mais prática e econômica para se obter filmes poliméricos para indústria de embalagens com propriedades até então não alcançáveis. Biopolímeros produzidos a partir dessa mistura ajudam na redução do impacto ambiental de produção e de processamento de plásticos. Apesar das pesquisas atuais mostrarem que, em algumas circunstâncias e processos, o desempenho destes biopolímeros é melhor que os de materiais plásticos sintéticos, ainda assim, o polímero biodegradável atualmente substitui apenas cerca de 1 % dos plásticos e destes poucos são comercializados. São mínimas as informações sobre o processamento de filmes de PLA/PBAT/amido processados por extrusão (HONGDILOKKUL et al., 2015; PEGORETTI; DONG; SLOUF, 2020; YADAV et al., 2018).

As análises do processamento por extrusão do sistema PLA/PBAT/amido mostram que a temperatura de fusão e a alteração do ponto de fusão dos componentes do sistema seguem essencialmente o processo das alterações dos respectivos polímeros individuais. Entretanto, os mecanismos de biodegradação são diferentes dos materiais individuais. Com exceção do amido, o PLA e o PBAT apresentam menor variação da viscosidade com a temperatura dos fundidos, o que torna mais fácil e amplia a janela de escolha das temperaturas de processamento. Dos três componentes a degradação do

amido durante o processamento parece ser um fator-chave para racionalizar e manipular a morfologia e as características termomecânicas das misturas baseadas em PLA, PBAT e amido. Isto porque a viscosidade do amido é fortemente dependente das condições de processamento, por apresentar baixa processabilidade de fusão e ser altamente solúvel em água, como consequência, torna-se difícil de se processar e quebradiço devido ao crescimento anárquico de seus grânulos (HONGDILOKKUL et al., 2015; SIGNORI; COLTELLI; BRONCO, 2009; WENG et al., 2013).

PLA, PBAT e amido são imiscíveis e, por isso, o filme resultante do processo de extrusão dessa mistura ternária geralmente apresenta grande variação de dimensões, espessura e superfície rugosa. Este problema geralmente é minimizado com a incorporação de compatibilizantes que promovem a adesão interfacial entre os componentes da mistura. A água é muito utilizada como plastificante do amido reduzindo as ligações de hidrogênio entre suas macromoléculas (AL-ITRY; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2014; BABAEE et al., 2015).

Diferentemente do PLA, o PBAT é um copolímero aromático que contém tereftalato e adipato de butileno. Sua cadeia molecular é mais flexível que a do PLA e é mais fácil de emaranhar durante a fusão. O relaxamento das estruturas com maior densidade de emaranhamento é bem mais difícil e, por isso, em cada combinação das configurações aplicadas à mistura ternária se confirma a alta estabilidade do PBAT durante o processamento (GU et al., 2008; LIN et al., 2012; SIGNORI; COLTELLI; BRONCO, 2009; ZHANG et al., 2009).

As misturas PLA, PBAT são muito promissoras para a indústria devido à sua maior ductilidade e maior resistência em comparação aos polímeros PLA e PBAT puros. A compatibilidade, cristalização e propriedades de tração dos filmes obtidos a partir dessa combinação favorecem a afirmação de que o PBAT fortalece efetivamente o PLA (FRAS et al., 2014). Os resultados de Gu et al., (2008), ao desenvolverem filmes de PLA/PBAT em uma extrusora, revelaram que os limites viscoelásticos lineares de filmes extrusados de PLA / PBAT são menores que os do fundido de PLA puro.

O Ecovio<sup>®</sup>, produto comercial baseado na mistura PBAT/PLA quando processado via extrusão apresenta dois picos de fusão, um entre 120 a 150 °C para PBAT e outro entre 150 a 200 °C para PLA, duas etapas de degradação relacionadas ao PLA (320 - 350 °C) e outra à degradação do PBAT (400 - 420 °C) e duas temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) do PBAT (- 35 a - 24 °C) e do PLA (está em torno de 60 °C)(CARBONELL-VERDU et al., 2018; FINZI-QUINTÃO; NOVACK; BERNARDES-

SILVA, 2016; GU et al., 2008; HONGDILOKKUL et al., 2015; LI et al., 2018; MALLEGNI et al., 2018; MANO; KONIAROVA; REIS, 2003; MUTHURAJ et al., 2019; NOFAR et al., 2017; SIGNORI; COLTELLI; BRONCO, 2009).

A primeira aplicação do Ecovio<sup>®</sup> foi como matriz para filmes flexíveis, e atualmente ele tem sido aplicado na produção de embalagens, no setor de louças descartáveis, da agricultura e da horticultura. Os filmes planos feitos de Ecovio<sup>®</sup> possuem excelentes propriedades para termoformação (dependendo da máquina e geometria): tempos de ciclo rápidos, moldagem de superfície precisa, elevado alongamento e uma ampla janela de processamento. Até o momento, quase não se encontra estudos relacionados à produção de filmes de Ecovio<sup>®</sup> com amido, mas na indústria de embalagens de alimentos, é possível desenvolver filmes de misturas de Ecovio<sup>®</sup> com amido criando plásticos com novas propriedades, ecologicamente corretos e com produções mais econômicas, atualizando os métodos existentes e aprimorando as técnicas usadas (BASF, 2017; GEORGIPOULOS; KONTOU; NIAOUNAKIS, 2014; KETONEN, 2011).

## **2.8 Efeito da adição de amido nas propriedades da mistura de PLA e PBAT por extrusão**

Segundo a revisão de Siqueira et al., (2020) foi constatado que a elaboração de plásticos biodegradáveis à base de amido é uma tarefa complexa e envolve um processo muito mais difícil do que os polímeros tradicionais à base de petróleo. Kalambur e Rizvi (2006) enumeram as principais dificuldades nas misturas que envolvem amido e outros polímeros: 1) fragilidade do amido na ausência de plastificantes adequados; 2) natureza hidrofílica do amido e baixa resistência à água; 3) deterioração de suas propriedades mecânicas após exposição às condições ambientais como umidade e 4) natureza fraca do amido na presença de plastificantes. Para os autores, a mistura ideal seria aquela em que o amido e o outro (s) polímero (s) passam a se ligarem covalentemente através de grupos funcionais existentes ou pela introdução de novos grupos funcionais.

Todas as conquistas nesta área que incluem modificações e avaliações nas técnicas e condições de processamento termomecânico, plastificação, modificação química, incorporação de cargas e aditivos ou mistura com outros polímeros e compatibilizantes têm contribuído para uma melhor compreensão da capacidade do amido para produzir embalagens biodegradáveis. Com formulações e condições de

processamento adequados, muitas das desvantagens podem ser superadas, pois, os consumidores modernos estão se conscientizando das questões relativas à sustentabilidade, ao meio ambiente, a ética e o custo do produto (GONZÁLEZ; VILLANUEVA, 2011; ORTEGA-TORO et al., 2017; SIQUEIRA et al., 2020). No campo de embalagens de alimentos, filmes poliméricos à base de amido ocupam uma posição relevante entre estes quesitos e contribuem para uma indústria de embalagens ambientalmente sustentável (KOCH, 2018).

A seguir são apresentados artigos que trazem o amido como uma excelente opção para melhorar propriedades de misturas usando polímeros hidrofóbicos, como PLA ou PBAT. Os efeitos do amido nestes polímeros podem ser observados pelas alterações do movimento dos grandes segmentos das cadeias poliméricas, afetando suas propriedades físicas (DHALL; ALAM, 2020; ORTEGA-TORO et al., 2017).

Park e Im (2000) prepararam filmes de PLA e amido de milho com o objetivo de combinar as boas propriedades mecânicas do PLA com o baixo custo do amido. O amido atuou como um agente nucleante, isso contribuiu para reduzir a temperatura de cristalização e aumentar o grau de cristalinidade nos filmes de PLA/amido. Nos filmes de PLA/amido puro surgiram vazios que foram formados pela separação das partículas de amido da matriz. Os vazios desapareceram para as misturas de PLA/amido gelificado, o que indicou que a gelatinização do amido melhorou a adesão interfacial entre o amido e o PLA, mas quando amido puro foi adicionado, as propriedades mecânicas se deterioraram. Para as misturas PLA/amido gelatinizado, a maioria das propriedades mecânicas foram superiores às das misturas PLA/amido puro.

Brandelero, Grossmann e Yamashita (2011) produziram blendas de amido nativo de mandioca com o PBAT por extrusão. O objetivo foi avaliar o efeito do método de produção de blendas de amido, granular (M1) ou termoplástico (M2), e PBAT nas propriedades mecânicas e estruturais e na barreira ao vapor de água dos filmes. Os resultados indicaram que o método de produção das misturas, seja com o amido granular ou o amido termoplástico tem efeito significativo nas propriedades mecânicas e estruturais e na barreira ao vapor de água de filmes biodegradáveis produzidos por extrusão balão. Eles concluíram que com o aumento da concentração de amido (> 50%), as blendas podiam ser preparadas a partir do método M2 (amido granular) sem perda das propriedades mecânicas.

Intaraksa et al., (2012) produziram filmes a partir da combinação de PLA e de PBAT com e sem amido de mandioca por extrusão. O objetivo deste trabalho foi

investigar a biodegradação aeróbia final dos filmes. Os resultados mostraram que a adição de amido aos polímeros levou a maiores taxa de biodegradação dos filmes. A degradação por ação biológica foi confirmada por análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Shirai et al., (2013) produziram filmes biodegradáveis usando o método de extrusão a partir de misturas que continham amido de mandioca, PBAT e PLA com dois processos de extrusão diferentes. Os resultados confirmaram a incompatibilidade do PLA e do PBAT com o amido e que o processo de extrusão (extrusora de parafuso simples ou duplo) não afetou as propriedades mecânicas, de permeabilidade ao vapor de água (PVA) ou de viscoelasticidade dos filmes.

Saidi, Rahman e Majid (2014), entre outros objetivos, investigaram o efeito do amido de tapioca nos filmes de PLA e concluíram que as propriedades dos plásticos produzidos foram alteradas conforme o teor do amido e que as análises da interação entre PLA e amido é importante para garantir propriedades aprimoradas dos filmes. Os filmes exibiram maiores valores de  $T_d$  (temperatura de degradação),  $T_m$  (temperatura de fusão) e  $\Delta H_m$  (entalpia de fusão).

Wei et al., (2015) visando diminuir o custo do PBAT em aplicações de embalagens e filmes de cobertura agrícola, utilizaram amido como carga de enchimento. Eles desenvolveram filmes de PBAT e de amido de batata por extrusão e se concentraram em melhorar as propriedades mecânicas dos filmes usando dois compatibilizantes diferentes. Os resultados apontam que as propriedades mecânicas dos filmes foram afetadas principalmente pelo conteúdo e dispersão do amido e que ambos compatibilizantes contribuíram para melhorar a compatibilidade e a dispersão, mas não aumentaram significativamente a resistência à tração dos sistemas.

Nazrin, Sapuan e Ilyas (2018) analisaram as propriedades de filmes desenvolvidos a partir de algumas combinações entre amido (mandioca, trigo, milho e batata) e o PLA. O trabalho concluiu que as principais características dos filmes não estão apenas em suas propriedades mecânicas ou propriedades de barreira de água/oxigênio, mas é imprescindível incluir a compatibilidade e o bom desempenho quando combinados a partir da seleção de materiais: (1) tipo de amido/PLA; (2) o processamento adequado para a finalidade de embalagem; (3) aditivo (plastificante/compatibilizante/fibra). Os resultados indicam que diferentes filmes baseados em PLA e amido podem ser obtidos com propriedades específicas e podem fornecer um valioso produto de baixo custo e com

matéria-prima renovável para diversas aplicações. No entanto, em relação à segurança de embalagem de alimentos, mais estudos de migração de compatibilizantes nos filmes são necessários para a segurança dos usuários.

Ren et al., (2019) produziram por meio do processo de extrusão filmes contendo amido, PLA e PBAT, onde o teor de amido foi mantido constante na concentração de 50 %. Entre outras análises eles compararam as propriedades mecânicas e viscoelásticas dos filmes com a adição ou não de uma pequena quantidade de compatibilizante na mistura. Em comparação com os filmes não compatibilizados, a análise morfológica das blendas mostrou que a maioria das partículas de amido estavam gelatinizadas e estavam bem dispersas na matriz do poliéster para as blendas compatibilizadas e que a adição de compatibilizante elevou significativamente as propriedades mecânicas dos filmes produzidos.

Castillo et al., (2019) prepararam blendas biodegradáveis a partir de amido de milho, PLA e PBAT e as caracterizaram por diferentes técnicas. A análise térmica, mecânica e de biodegradação de todas as amostras testadas mostrou uma notável dependência da composição da blenda e que a incorporação do amido nas misturas PLA/PBAT promoveu a redução da resistência térmica e mecânica dos sistemas.

Palai et al., (2019) prepararam filmes biodegradáveis de PLA, amido de milho e amido de mandioca em conteúdo variando de 5 a 30 % em peso usando uma extrusora de dupla rosca. A diminuição no módulo de elasticidade com a redução moderada na resistência à tração foi observada em todos os filmes. As propriedades de barreira de oxigênio e vapor de água dos filmes diminuiram com o aumento no conteúdo de amido. Uma tendência semelhante de deterioração nas propriedades ópticas e antiderrapantes foi constatada em maiores percentagens em peso de cargas de amido, independentemente da fonte botânica.

Abdullah et al., (2019) desenvolveram, por extrusão, bioplásticos à base de amido nativo de milho com PLA em concentrações de 0, 3 e 10 % em peso. Os filmes da mistura apresentaram melhorias nas propriedades mecânicas e térmicas. Os resultados deste estudo, entre outros objetivos, mostraram que a combinação de bioplásticos à base de amido e PLA em baixa concentração (10 % em peso) potencializa as propriedades dos compósitos bioplásticos para embalagens de alimentos.

Galalde et al., (2019) misturaram amido de mandioca plastificado e PBAT com proporções de peso variadas (em 20/80, 40/60 e 60/40%) em uma extrusora de dupla rosca visando, entre outros objetivos, investigar os efeitos da relação de mistura nas

propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas dos filmes. Verificou-se que o aumento das razões amido: PBAT levou a uma melhor dispersão do amido na matriz PBAT e diminuição da resistência à tração, módulo e flexibilidade nos filmes.

O estudo de Zhang et al., (2019a) se propôs a desenvolver plásticos a partir da mistura de PBAT e amido de milho termoplástico em uma extrusora dupla rosca. O desafio do estudo foi produzir partículas de amido termoplástico com configuração de nanoelipse (diâmetro médio de 184 nm) para reforçar a matriz PBAT. A morfologia e as propriedades dos filmes biodegradáveis foram avaliadas em detalhes para descrever a relação entre a estrutura e as propriedades dos filmes produzidos. A incorporação, a compatibilidade e a dispersão de nanopartículas de amido promoveram a redução da permeabilidade ao gás, melhoria das propriedades de tração e o incremento significativo das propriedades ópticas nos filmes.

García-Cruz et al., (2020) desenvolveram filmes biodegradáveis à base de amido de milho nativo e de PLA por extrusão. As caracterizações revelaram a concentração ideal de PLA, a temperatura de extrusão e a velocidade da rosca que produziria um plástico biodegradável de amido de milho/PLA com propriedades mecânicas adequadas mais próximas aos dos plásticos derivados do petróleo tais como do Polietileno Tereftalato -PET e o do Polietileno de alta densidade.

Zhai et al., (2020) preparam filmes de amido/PBAT por extrusão e os efeitos das proporções de peso de amido e do PBAT nas propriedades físico-químicas dos filmes foram investigados. Os resultados mostraram que a mistura promoveu melhorias das propriedades mecânicas e de resistência à água, que todas as formulações exibiram excelente processabilidade, que as propriedades físico-químicas das amostras foram significativamente afetadas pelas proporções de peso amido/PBAT e por fim os filmes desenvolvidos podem ter um grande potencial de aplicação como materiais de embalagem de alimentos, pois os filmes exibiram uma redução significativa nos valores de permeabilidade a vapor de água com o aumento no conteúdo de PBAT.

Lackner et al., (2021) prepararam filmes de PBAT com amido termoplástico em uma ampla faixa de concentração de 70:30 a 30:70 % em peso em uma extrusora de dupla rosca. As propriedades mecânicas revelaram que a adição de amido levou a uma diminuição substancial na resistência à tração, bem como no alongamento à ruptura, enquanto o módulo de Young aumentou substancialmente. Por outro lado, a resistência à tração em um teor de amido de 50 % em peso é semelhante aos valores para PEBD.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Matriz Polimérica

A matriz polimérica utilizada foi o Ecovio<sup>®</sup> grade F2224; densidade 1,24 - 1,26 g/cm<sup>3</sup>, composto por 45 % de PLA e 55 % de PBAT fornecido pela BASF SA. A Tabela 1 apresenta as propriedades da blenda comercial fornecidas pelo fabricante.

Tabela 1 - Propriedades do Ecovio<sup>®</sup>F2224 fornecidas pelo fabricante.

Propriedades	Unidade	Método de Teste	Ecovio <sup>®</sup> F2224
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183	1,24 – 1,26
Densidade Aparente	kg/m <sup>3</sup>	DIN EM ISO 60	790
Índice de Fluidez em volume MVR 190°C, 5 kg	ml/10 min	ISO 1133	3,0 – 6,5
Temperaturas de Fusão	°C	DSC	110 – 120
	°C	DSC	140 - 155

Fonte: Adaptado de BASF SE (2013)

##### 3.1.2 Amido de Milho comercial e o Mesocarpo de Babaçu

O mesocarpo do coco babaçu (MB) utilizado foi doado pelo Laboratório da Usina de Biodiesel da Universidade Federal do Piauí (UFPI). O amido de milho (AM), composto de 72,4 % de amilopectina e 27,6 % de amilose, vendido sob o nome comercial ADRAM, foi fornecido pela indústria e comercial ADRAM S.A.

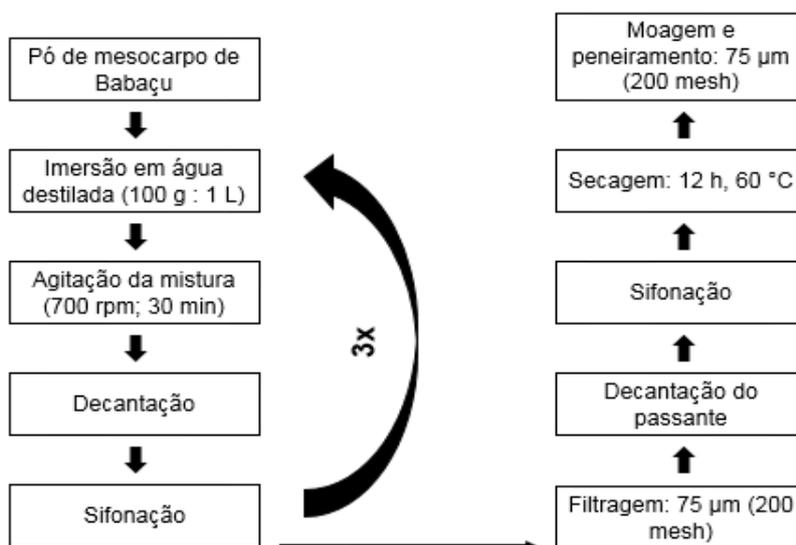
#### 3.2 Métodos

##### 3.2.1 Extração do Amido do Mesocarpo de Babaçu

O processo de extração de amido do MB foi adaptado da metodologia utilizada por Maniglia e Tapia-Blácido (2016) e Sousa (2016) esquematizado na Figura 12, de acordo com as seguintes etapas: o mesocarpo foi imerso em água destilada na proporção de 100 g para 1 litro de água e mantido sob agitação mecânica durante 30 min a 700 rpm. A dispersão resultante permaneceu em repouso a temperatura ambiente por 24 h para a decantação de impurezas e posterior sifonação do sobrenadante. Esse mesmo procedimento foi realizado três vezes. Posteriormente o precipitado foi filtrado em uma peneira com abertura 75 µm (200 mesh) e o conteúdo passante foi colocado para decantar por mais 24 h de forma que se eliminassem possíveis interferentes para se obter maiores proporções de amido. Após a decantação, o sobrenadante foi retirado por sifonação e o precipitado (o amido de babaçu- AB) foi levado a estufa onde permaneceu por 12 horas a 60 °C. Depois de seco, o AB foi triturado com o uso de um almofariz e peneirado em peneira com abertura 75 µm (200 mesh).

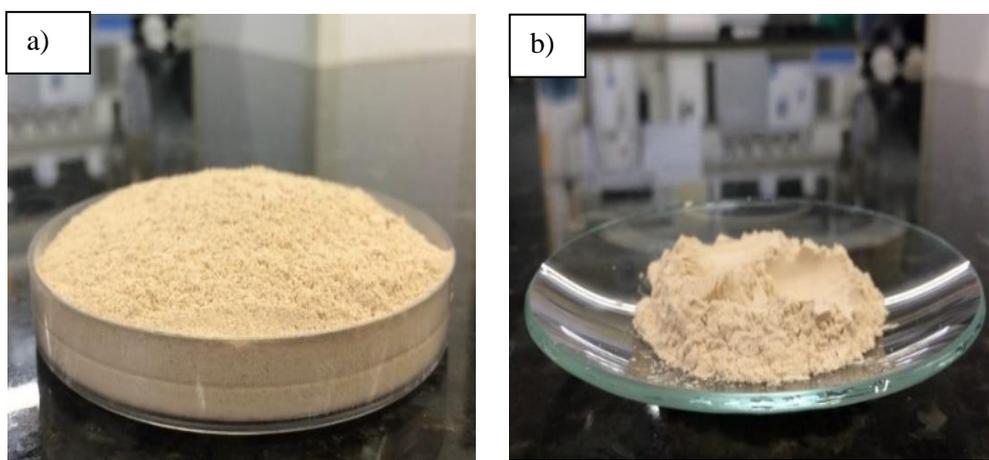
Uma amostra do MB e do amido resultante desse processo está ilustrada na Figura 13 a) e b), respectivamente. Todo procedimento de extração do AB foi realizado no Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugados (LAPCON) da Universidade Federal do Piauí (UFPI).

Figura 12 - Processo utilizado para extração do amido do mesocarpo de babaçu.



Fonte: Adaptado de Sousa (2016) e de Maniglia e Tapia-Blácido (2016)

Figura 13 - a) Amostra de mesocarpo de Babaçu (MB) e b) do amido extraído (AB).



Fonte: Própria (2018)

### 3.2.2 Preparação dos filmes

O Ecovio®F2224, previamente seco por 2 horas em estufa a 80 °C, foi incorporado ao amido de milho ou amido oriundo do babaçu, que também passou por secagem por 2 horas em estufa a 50 °C. A etapa da mistura foi realizada no Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugados - LAPCON, na Universidade Federal do Piauí,

utilizando uma extrusora monorroscas com matriz macarrão de marca AX Plásticos e modelo Lab 16, composta por 3 zonas de aquecimento. As temperaturas utilizadas na etapa de mistura foram 160, 170 e 180 °C nas zonas 1, 2 e 3, respectivamente, e a velocidade da rosca foi de 35 rpm. Em seguida, o material foi granulado com o auxílio de um peletizador com velocidade constante de 35 rpm.

Antes da produção dos filmes poliméricos, as misturas foram previamente secas por 2 horas em estufa a 60 °C com o objetivo de reduzir a umidade do material. Os filmes foram extrusados com o auxílio de uma matriz plana utilizando as seguintes condições: a velocidade da rosca, rolo 1, rolo 2, puxador e da bobina foram de 35; 0,15; 0,13; 0,37 e 1,85 rpm, respectivamente. A Tabela 2 apresenta a composição e denominação dos filmes.

Tabela 2 - Composição dos filmes biodegradáveis.

Filmes	Ecovio (%)	AB (%)	AM (%)
E0	100	0	0
EB1	99	1	0
EB3	97	3	0
EB5	95	5	0
EM1	99	0	1
EM3	97	0	3
EM5	95	0	5

\* percentual de amido foi calculado sobre a massa do Ecovio®

### 3.2.3 Caracterização do amido extraído do mesocarpo de babaçu e do amido de milho comercial

#### 3.2.3.1 Análise Centesimal

As análises para determinação da composição centesimal dos amidos foram realizadas no Laboratório de Bromatologia e Bioquímica de Alimentos do Departamento de Nutrição da UFPI. Determinou-se o teor de umidade por secagem em estufa a 105 °C conforme método 925.09 da AOAC (*Association of Official Analytical Chemists*) e o de lipídios após extração contínua com hexano em extrator *Soxhlet* método 963.15. O teor de proteínas foi determinado pelo método de Micro-Kjedahl, empregando-se o fator 6,25 para a conversão do nitrogênio em proteína bruta (método 991.20). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

#### 3.2.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Foram realizadas análises por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em um espectrômetro da marca *Shimadzu*, modelo

Prestige-21, com varredura de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  pertencente a Universidade Federal de Pelotas-UFPEL utilizado para o estudo dos grupos funcionais do AB e AM.

### **3.2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Para a caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em ampliações de 3000 e 6000X, as amostras, após desidratação a vácuo, foram colocadas em suportes de alumínio (*stubs*) e recobertas com uma película de ouro no equipamento FEI Quanta FEG 250 acoplado com EDS Apollo XSDD, (Eindhoven, Netherland), pertencente à Universidade Federal do Piauí- UFPI, sob tensão de 13 KV.

### **3.2.3.4 Difractometria de Raios X (DRX)**

As análises foram realizadas nos amidos em forma de pó em um difratômetro de raios X *PANalytical Empyrean*, operando na faixa angular de  $5^\circ$  a  $90^\circ(2\theta)$ , com velocidade de  $2^\circ/\text{min}$  e em potência de 40 kV/ 45 mA, com radiação incidente  $\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$  de  $\text{CoK}\alpha$ , pertencente ao Laboratório de Difração e Fluorescência de raios X do Instituto Federal do Piauí- IFPI. O índice de cristalinidade do amido ( $X_c$ ) foi estimado quantitativamente como a razão entre a área cristalina e a área total do difratograma, conforme descrito por Nara e Komiya (1983); O software OriginPro 8 SR0 (v8.0724) foi usado para essa finalidade.

### **3.2.3.5 Análise Termogravimétrica (TG/DTG) e de Calorimetria Exploratória Diferencial e Análise Térmica Diferencial (DSC/DTA)**

As propriedades térmicas dos amidos foram analisadas pelas técnicas de termogravimetria (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial e Análise Térmica Diferencial (DSC/DTA) em equipamento SDT Q600 V20.9 Build 20 da TA Instrument, pertencente ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV) da Universidade Federal do Piauí - UFPI, operando com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , a partir da temperatura ambiente até  $500^\circ\text{C}$ , sob fluxo de argônio gasoso de  $100 \text{ mL}/\text{min}$ .

## **3.2.4 Caracterizações dos filmes biodegradáveis**

### **3.2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Para a caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em ampliações de 400 X, as amostras, após desidratação a vácuo, foram colocadas em suportes de alumínio (*stubs*) e recobertas com uma película de ouro utilizando o equipamento FEI Quanta FEG 250 acoplado com EDS Apollo XSDD, pertencente ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV) da Universidade Federal do Piauí - UFPI, sob tensão de 10 KV.

### **3.2.4.2 Espectroscopia na região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

As análises de espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) no modo ATR foram realizadas em um espectrômetro da marca *Shimadzu*, modelo Prestige-21, com varredura de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  pertencente a Universidade Federal de Pelotas - UFPEL, com o objetivo de verificar as principais alterações nos grupos funcionais do filme puro em comparação com os demais em suas diferentes proporções.

### **3.2.4.3 Difractometria de Raios X (DRX)**

As análises foram realizadas em filmes em um difratômetro de raios X PANalytical Empyrean, operando na faixa angular de  $5^\circ$  a  $90^\circ(2\theta)$ , com velocidade de  $2^\circ/\text{min}$  e em potência de 40 kV/ 45 mA, com radiação incidente  $\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$  de  $\text{CoK}\alpha$ , pertencente ao Laboratório de Difração e Fluorescência de Raios X do Instituto Federal do Piauí - IFPI.

## **3.2.5 Propriedades dos Filmes Biodegradáveis**

### **3.2.5.1 Propriedades ópticas e de cor**

#### **3.2.5.1.1 Espectroscopia na região visível (UV – Vis)**

A transmitância de luz foi determinada utilizando um espectrofotômetro, marca Agilent Technologies e modelo Cary 60 UV-Vis em um intervalo de 400 a 800  $\text{cm}^{-1}$ , pertencente ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV) da Universidade Federal do Piauí - UFPI.

#### **3.2.5.1.2 Análise de Cor**

Para medir a cor dos filmes foi utilizado um espectrofotômetro portátil Konica / Minolta pertencente ao Laboratório de Polímeros Sustentáveis da Universidade de Ciências Aplicadas da NHL *Stenden, Leeuwarden*, Holanda. Este aparelho mede a cor no chamado sistema Cielab, através dos parâmetros  $L^*$ ,  $a$  e  $b$ . Onde  $L$  representa a Luminosidade (sendo  $L^*=0$  preto e  $L^*=100$  branco) e  $a$  e  $b$  a cromaticidade (sendo  $+a$ =vermelho,  $-a$ =verde,  $+b$ =amarelo e  $-b$ =azul). Os filmes foram analisados com correção de brilho - CB e sem correção de brilho – NCB. O NCB é método em que exclui a refletância especular na medição de cor da amostra e apenas a refletância difusa é medida, este método produz uma avaliação de cor que se correlaciona com a forma como o observador ver a cor de um objeto, enquanto que no método CB a refletância especular é incluída na medição de cor (MINOLTA, 2003).

### 3.2.5.2 Propriedades de Barreira

#### 3.2.5.2.1 Ângulo de Contato (AC)

O método utilizado neste trabalho foi o método Sésil da gota estática, que consiste em um sistema óptico com uma fonte de luz e a câmera que detecta o perfil da gota em contato com a superfície do substrato. Pixelink DGD Inst DI foi o equipamento utilizado pertencente ao Laboratório de Biomassa da Embrapa Agroindústria Tropical Fortaleza- CE. A câmera pixelink grava a imagem da gota sobre a superfície estudada. Assim, os ângulos de contato do lado direito e esquerdo da gota foram determinados através do *software* Digidrop, o qual utiliza um algoritmo que determina o valor médio do AC em relação às medições. As medições ocorreram à temperatura ambiente e ao ar, com uma gota depositada sobre a superfície da amostra por meio de uma micro seringa. Utilizou-se uma gota d'água destilada de 16µL para cada amostra. Os valores de AC foram reportados a partir da média de mais de dez medidas, realizadas em diferentes seções da amostra.

#### 3.2.5.2.2 Solubilidade

O teor de umidade dos filmes foi determinado gravimetricamente, medindo a perda de massa dos filmes, após secagem em estufa na temperatura de 105 °C por 24 h (*Quimis modelo Q 31 4M22*, Brasil) de acordo com o método adaptado por Nouraddini, Esmaili e Mohtarami (2018). Os filmes previamente secos em estufa foram imersos em béqueres contendo aproximadamente 50 mL de água destilada e armazenados na temperatura de 25 °C por 24 h com agitação (75 rpm) em uma incubadora *SHAKER SL 222* pertencente ao Laboratório de Análise Sensorial da Embrapa Agroindústria Tropical Fortaleza - CE. Após esse tempo, os filmes foram novamente pesados e a perda de massa foi relacionada à solubilidade do material. Cada formulação foi analisada, pelo menos, em duplicata, e cada amostra foi caracterizada em triplicata.

A solubilidade foi expressa pela porcentagem de material seco solubilizado por meio da Equação 1:

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:  $M_i$  = Massa inicial do filme seco;  $M_f$  = Massa final do filme seco solubilizado.

#### 3.2.5.2.3 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

As amostras foram caracterizadas pelo método gravimétrico segundo o Método E96-80 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2005).

Oito amostras de filmes (60 mm de diâmetro cada) foram cortadas em formato de disco e colocada sobre uma cápsula de permeação e selada com parafina, garantindo que toda transferência e absorção de umidade ocorra unicamente por meio da área exposta do filme. Cada célula continha em seu interior 5 mL de água destilada. As células foram colocadas em um Dessecador *DRX BOX* ( $25 \pm 5$  ° C e  $30 \pm 5$  % de umidade relativa) contendo sílica gel. O peso das células foi observado a cada hora em uma balança analítica em intervalo de 24 h.

A análise de permeabilidade ao vapor de água foi realizada em uma câmara com umidade ambiente controlada PERMETM W3/0120 (*Labthink Instruments Co. Ltd.*, China) segundo ASTM E96 (2000) pertencente ao Laboratório de Análise Sensorial da Embrapa Agroindústria Tropical Fortaleza – CE.

O ganho de massa ( $m$ ) em função do tempo ( $t$ ) foi determinado bem como o coeficiente angular ( $m/t$ ) e calculada a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA), dada pela equação 2.

$$TPVA = \frac{m}{t} \times \frac{1}{A} \text{ (Equação 2)}$$

onde  $A$  é a área de permeação do corpo-de-prova ( $m^2$ ).

A permeabilidade ao vapor de água foi calculada pela equação 3.

$$PVA = \frac{TPVA \times e}{p_s \times (U_1 - U_2)} \text{ (Equação 3)}$$

onde  $e$  é a espessura média do filme ( $m$ ),  $p_s$  a pressão de saturação de vapor à temperatura do ensaio (Pa),  $U_1$  a umidade relativa no interior do dessecador e  $U_2$  a umidade relativa no interior da cápsula.

### 3.2.5.3 Propriedades Térmicas

#### 3.2.5.3.1 Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial

As propriedades térmicas dos filmes foram analisadas pelas técnicas de termogravimetria (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) em equipamento *SDT Q600 V20.9 Build 20 da TA Instrument* operando com taxa de aquecimento de 10 °C/min, a partir da temperatura ambiente até 500 °C, sob fluxo de argônio gasoso de 100 mL/min pertencente ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV) da Universidade Federal do Piauí- UFPI.

A cristalinidade nos filmes foi determinada por meio das equações (4) e (5) (AI et al., 2019; FALCÃO et al., 2017; ROCHA et al., 2018)

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100\%}} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

$$X_c = X_{c_{pla}} \times 100\%PLA + X_{c_{PBAT}} \times 100\%PLA \quad (\text{Equação 5})$$

Aonde,  $X_c$  é o grau de cristalinidade, o  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão determinada a partir do ensaio de DSC,  $\Delta H_{100\%}$  é a entalpia teórica de fusão para o polímero 100 % cristalino, sendo que os valores são 114 J/g e 93,6 J/g para o PBAT e PLA, respectivamente.

### 3.2.5.3.2 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As análises dos diferentes filmes foram realizadas em um analisador termomecânico *Shimadzu*, modelo *TMA-50*, no Laboratório de Biomassa da Embrapa Agroindústria Tropical Fortaleza- CE. Foi utilizado o modo penetração com carga de 10 mN. Cada amostra com espessura entre 200 a 250  $\mu\text{m}$  foi analisada em triplicata, a 10  $^\circ\text{Cmin}^{-1}$  em atmosfera ambiente, a partir da Temperatura ambiente até 150  $^\circ\text{C}$ . A  $T_g$  foi obtida a partir da tangente do primeiro decaimento da curva. A medição foi realizada em condições isócronas a uma frequência de 1 Hz para obter o módulo de armazenamento ( $E'$ ), o módulo de perda ( $E''$ ) e a tangente do ângulo de perda ( $\tan \delta = E''/E'$ ). A temperatura de pico do  $\tan \delta$  foi tomada como as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ).

### 3.2.5.4 Propriedades Mecânicas

Os ensaios mecânicos foram realizados no Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Embrapa Agroindústria Tropical e baseado no método D882-01 (ASTM, 2001). Os filmes (dez de cada tratamento) foram obtidos por extrusão nas dimensões 125 mm x 12,5 mm e acondicionados por 48h antes da análise, em condições de temperatura e umidade relativa controladas ( $22,2 \pm 1,37$   $^\circ\text{C}$  e  $48,78 \pm 2,49$  %). Os ensaios foram feitos em um *Emic DL-3000 Universal Testing Machine* utilizando-se célula de carga de 100N, velocidade de deformação de 12,5mm/ min e distância entre as garras de 100 mm.

### 3.2.5.5 Tratamento dos dados

Os resultados obtidos foram avaliados por meio da análise de variância (ANOVA) e a média das amostras foram comparadas pelo teste de *Tukey* ao nível de 5 % significância ( $p < 0.05$ ) utilizando o software *Statistica*, versão 6 (*GraphPad Prism*).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise do amido extraído do mesocarpo de babaçu e do amido de milho comercial

#### 4.1.1 Análise Centesimal dos amidos

O amido é um produto amiláceo extraído de partes comestíveis de cereais, tubérculos, raízes ou rizomas (ANVISA, 2005). Seu conteúdo difere quanto seus componentes principais (amilose e amilopectina), secundários (teor de umidade, proteínas, lipídios, cinzas e carboidratos) e suas propriedades físico-químicas e funcionais (AGAMA-ACEVEDO; FLORES-SILVA; BELLO-PEREZ, 2019; JANE, 2009). Sendo assim, os dados da análise centesimal do amido do mesocarpo do coco babaçu e do amido de milho se encontram na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química do AB e AM.

Determinação	AB	AM
Umidade (%)	10,64 ± 0,12	11,02 ± 0,21
Lipídios (%)	0,42 ± 0,04	0,36 ± 0,05
Proteínas (%)	0,41 ± 0,19	0,27 ± 0,00

Fonte: Própria (2019)

O teor de umidade no AM é um pouco maior que o encontrado no AB, mesmo assim está de acordo com o limite estabelecido pela legislação Brasileira para amidos comerciais, que é definido como no máximo 15 % de umidade (ANVISA, 2005). Níveis mais altos de umidade podem levar a danos microbianos e deterioração subsequente da qualidade. Portanto, para prolongar a vida útil e preservar a qualidade e estabilidade dos filmes constituídos de amido é necessária avaliação do teor de água no amido correspondente (MOORTHY, 2002).

Embora o amido de babaçu tenha 14 % a mais de lipídios que o de milho, esses valores estão de acordo com a norma que estabelece que o teor de lipídios do amido seja inferior a 1 % (MOORTHY, 2002). As moléculas de lipídios estão presentes no estado livre ou ligados, na forma de complexos ou associados via ligação iônica ou de hidrogênio a grupos hidroxila dos componentes do amido. Essas moléculas orgânicas podem estar situadas internamente ou na superfície dos grânulos. Os lipídios internos são considerados os únicos lipídios verdadeiros e são invariavelmente monoacilipídios (um ácido graxo por molécula). Os lipídios internos podem interagir com a amilose formando complexos amilose-lipídio, estes complexos são responsáveis por inibirem a gelatinização, provocando alterações na temperatura de gelatinização, na viscosidade e na textura do gel. Alguns estudos mostraram que amidos nativos contêm lipídios na

proporção do seu teor de amilose e que eles formam os complexos apenas em condição de gelatinização (BEMILLER, 2019; MISHRA; RAI, 2006; MORRISON, 1988; YE et al., 2019; ZHANG et al., 2019b).

Assim como os lipídios, as proteínas estão presentes nos grânulos do amido tanto internamente quanto na superfície; seu teor no AB foi 34 % superior ao encontrado no AM. Entretanto, se os lipídios internos são os que mais interferem nas propriedades do amido, são as macromoléculas de proteínas da superfície as que desempenham importantes funções nas propriedades termodinâmicas do amido. Os lipídios externos atuam como ligantes entre as moléculas de proteínas e os polímeros (amilose e amilopectina) do amido termicamente incompatíveis. Essa associação entre as proteínas da superfície e os outros constituintes do amido tem um profundo efeito na captação de água pelos grânulos, afetando as características como inchaço do amido, lixiviação de amilose e a hidrofobicidade. Dessa forma, é desejável amidos com baixo teor de lipídios internos e baixas concentrações de proteínas externas (BALDWIN, 2001; DHITAL, BRENNAN; GIDLEY, 2019; RYAN; BREWER, 2007; SVIHUS, UHLEN; HARSTAD, 2005).

As concentrações de umidade, lipídios e proteínas são controladas biologicamente e são específicas para cada origem botânica do amido. Os resultados da análise centesimal mostraram que o teor de umidade determinado no amido nativo foi menor e seus níveis de proteína e lipídios foram superiores aos do amido comercial. De acordo com Dey e Sit (2017) e Sudheesh, Sunooj e George (2019), amidos comerciais tendem a exibir níveis mais baixos de umidade, lipídios e proteínas do que os amidos nativos porque os processos químicos e físicos a que são submetidos causam uma diminuição no teor dessas moléculas.

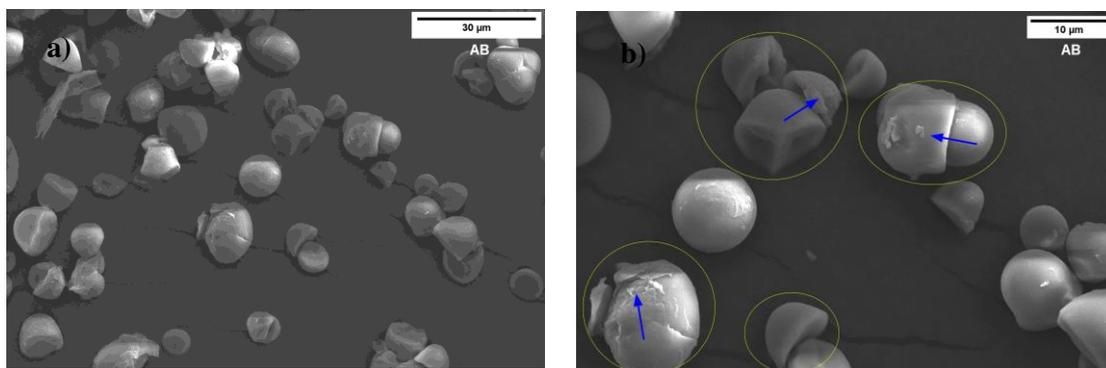
O teor de proteína também está relacionado ao grau de purificação durante a extração do amido nativo. Quanto menor a quantidade de proteínas e de outros componentes encontrados nesse tipo de amido mais pura será a amostra (DHITAL; BRENNAN; GIDLEY, 2019; IV et al., 2017; MOLAVI; RAZAVI; FARHOOSH, 2018).

#### **4.1.2 Análise de MEV dos amidos**

As micrografias do amido do mesocarpo do babaçu são apresentadas na Figura 14 com ampliação de 3000 x (a) e 6000 x (b). A superfície dos grânulos do AB é lisa, com alguns resíduos aderidos na superfície da maioria. Eles apresentam geometria

oval, aparentemente durante o processo de extração, a maior parte destes romperam exibindo forma semiesférica.

Figura 14 - Micrografias obtidas por MEV do AB com aumentos de 3000x (a) e 6000x (b).



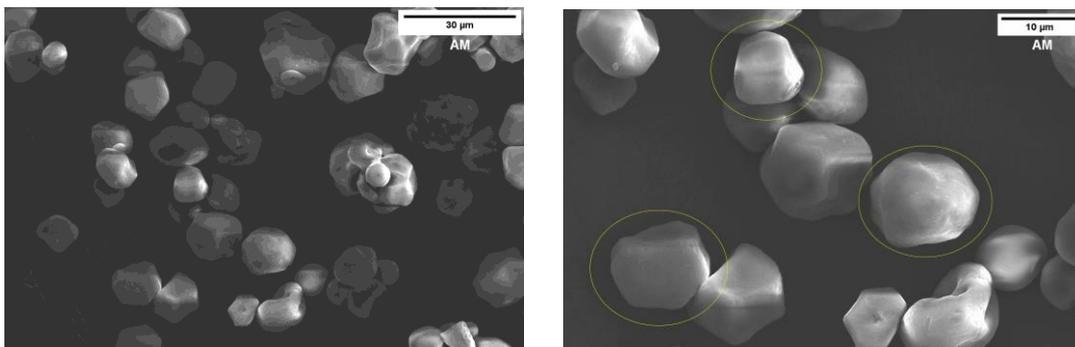
Fonte: Própria (2019)

Resultados semelhantes para o amido do mesocarpo de babaçu foram constatados e discutidos por Sousa (2016), Maniglia e Tapia-Blácido (2016), Silva (2017) e Oliveira (2018). Para a extração do amido, o mesocarpo passa por uma série de tratamentos térmicos que envolve agitação, sifonação, filtragem e moagem. É provável que nessas etapas de extração, a temperatura de gelatinização tenha sido ultrapassada. A faixa de temperatura submetida a um amido nativo não deve ultrapassar a sua faixa de gelatinização, sendo entre 65 °C e 85 °C. Sucede que acima dessa temperatura os grânulos de amido começam a absorver água intumescendo sua estrutura irreversivelmente. A camada de amilose amorfa é deslocada do interior para a superfície dos grânulos levando a várias anomalias na superfície, como rompimentos e o surgimento de aderências como explica Zhan et al., (2020).

Na Figura 15 são apresentadas a forma e as características da superfície dos grânulos do AM com ampliação de 3000 x (a) e 6000 x (b). Os grânulos exibiram superfícies predominantemente lisas, sem agregados e com geometria poligonal. Resultados semelhantes para amido de milho foram também observados por Li et al., (2015), Qiu et al., (2016) e Pang et al., (2016).

Ao comparar as micrografias dos grânulos do amido de milho com os grânulos de babaçu, constatou-se que os grânulos do AM estão visualmente mais compactos e com superfícies mais intactas do que os de AB. Tudo indica que o processamento de extração do AB afetou a qualidade e a resistência da superfície de seus grânulos apresentando uma estrutura claramente mais danificada, retratado semelhantemente por de Castro et al., (2010).

Figura 15 - Micrografias obtidas por MEV do AM com aumentos de 3000 x (a) e 6000 x (b).



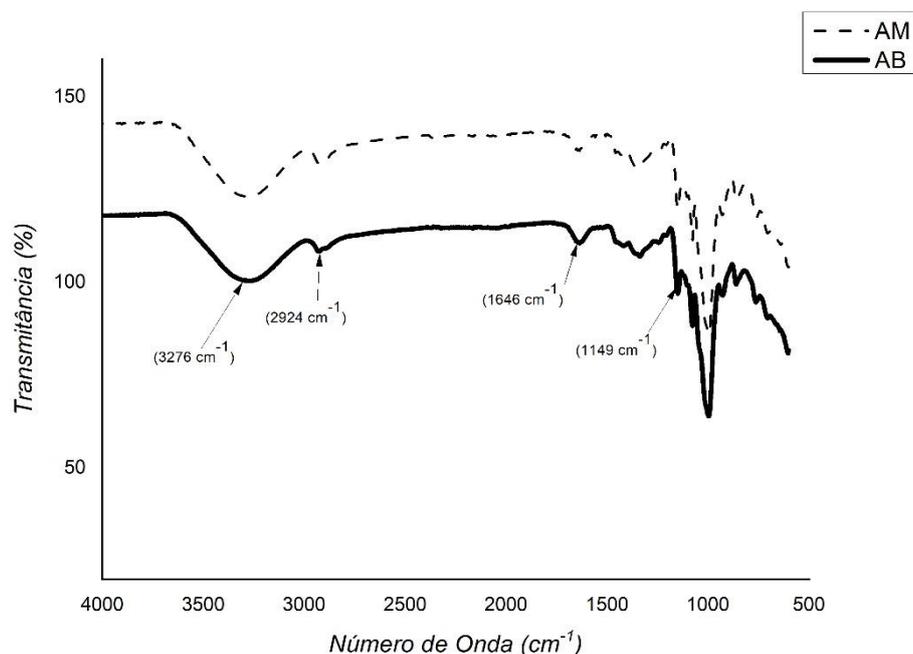
Fonte: Própria (2019)

Com relação as características dos grânulos do AM, de acordo com Zabot et al., (2019), os grânulos mais compactos e poligonais estão suscetíveis à maior absorção de água e maior poder de expansão e as superfícies lisas são importantes principalmente quando os amidos são aplicados na preparação de filmes comestíveis lisos e homogêneos. Outra aplicação interessante apontada por Gutiérrez (2017) e Ilhan et al., (2020) são os géis, pois estes quando preparados com grânulos de amido de superfície lisa sofrem menos alterações na fase de retrogradação do que aqueles preparados com os de superfície com irregularidade. A retrogradação ocorre após a gelatinização, fase em que as moléculas desordenadas de amido passam a se agregar rearranjar ordenadamente para formarem possíveis estruturas cristalinas, resultando em várias alterações na estrutura final dos grânulos (LUO et al., 2020; ZHU; LIU, 2020).

#### 4.1.3 Análise de FTIR dos amidos

Os espectros de infravermelho do amido do mesocarpo do coco babaçu e do amido de milho, apresentados na Figura 16 são praticamente idênticos e compatíveis com a literatura. Observa-se uma banda larga e intensa centrada em  $3276\text{ cm}^{-1}$  e outra menos intensa em  $1646\text{ cm}^{-1}$  atribuídas à presença de umidade em ambas as amostras de AM e AB (GHOSH et al., 2018; SOUSA, 2016). Os grânulos de amido têm dois tipos diferentes de água: água ligada e água livre. A banda em  $3276\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à água ligada, que faz parte da rede de ligações de hidrogênio intermoleculares das estruturas cristalinas do amido e a banda em  $1646\text{ cm}^{-1}$  está associada à água livre e representa as ligações de hidrogênio nas estruturas amorfas do amido. De acordo com Pozo et al., (2018) e Chen et al., (2019), a água livre é responsável pela hidratação e define a natureza higroscópica da amostra.

Figura 16 - Espectrogramas FTIR do AB e AM.



Fonte: Própria (2019)

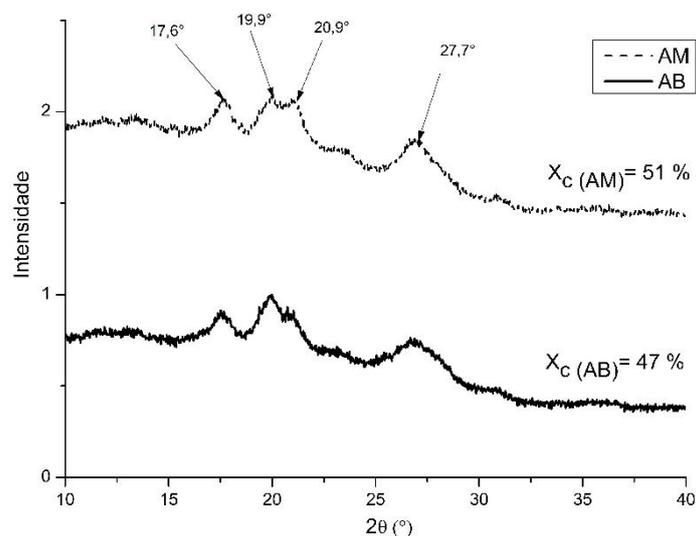
A banda localizada em  $1149\text{ cm}^{-1}$  corresponde à flexão de CO dos grupos hidroxila (MONROY; RIVERO; GARCÍA, 2018) e a de  $2924\text{ cm}^{-1}$  corresponde aos estiramentos assimétricos do grupo  $\text{CH}_2$  e aos estiramentos simétricos de  $\text{CH}_3$  (SUDRE; SANTOS; MOREIRA, 2014). Segundo Silva (2011), Maniglia e Tapia-Blácido (2016), Lopes et. al., (2017) a banda de absorção em  $2924\text{ cm}^{-1}$  está associada à adesão entre os constituintes da amostra, visto que esses trechos de vibração correspondem às deformações axiais dos grupos C-H.

Os picos na região de  $1350\text{ a }910\text{ cm}^{-1}$  são considerados característicos do amido e são atribuídos às vibrações de estiramento axial do C-O nos álcoois e às vibrações de estiramento axial do sistema O-C-O, precisamente a glicose. Esses grupos orgânicos funcionais são usados para avaliar mudanças químicas nos grânulos de amido e devem influenciar as propriedades mecânicas, térmicas e de processamento dos filmes que eles compõem (ELIASSON, 2004; GHOSH et al., 2018). As bandas de absorção que variam de  $910\text{ a }700\text{ cm}^{-1}$  são o resultado das vibrações de estiramentos de álcoois secundários e primários, de éteres (C-O-C) existentes em cadeias poliméricas do amido, principalmente devido ao estiramento do hidrogênio do anel glicosídico (VIEIRA et al., 2011).

#### 4.1.4 Análise de DRX dos amidos

Os difratogramas de raios X do amido de babaçu e do amido de milho são apresentados na Figura 17. Tanto o AB quanto o AM exibiram difratogramas muito semelhantes, com intensidades de reflexão centradas em  $2\theta = 17,6^\circ$ ,  $19,9^\circ$  e  $27,7^\circ$  e um ombro discreto em  $20,9^\circ$ .

Figura 17 - Padrões de difração de DRX de amostras de AM e AB.



Fonte: Própria (2019)

As macromoléculas do amido estão organizadas estruturalmente em regiões cristalinas e regiões amorfas (SKENDI; PAPAGEORGIOU; PAPASTERGIADIS, 2018). O amido apresenta três formas de estrutura cristalina A, B e C, cujas diferenças estão relacionadas ao empacotamento das hélices duplas em células unitárias e hexagonais para os cristalitos da amilopectina que constituem o amido, respectivamente (CHENG, 2019; MINAKAWA; FARIA-TISCHER; ALI, 2019).

Em estruturas do tipo A, os ramos da amilopectina são de cadeias curtas unidas por ligações  $\alpha - 1,6$  e pontos de ramificações fechados. Esse tipo de estrutura cristalina é encontrado principalmente em amidos de cereais. No tipo B, a amilopectina apresenta longas cadeias e pontos de ramificações abertos muito comum em tubérculos, frutas e em amidos com alto teor de amilose, quanto ao tipo C é uma mistura de padrões A e B, típicos em leguminosas (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015; LOPEZ-RUBIO et al., 2008).

Os picos em  $2\theta = 17,6^\circ$  e  $27,7^\circ$  são característicos de amido tipo A, entretanto, o pico identificado em torno de  $19,9^\circ$  evidencia a presença da cristalinidade do tipo B indicando que as condições termomecânicas (que incluem a gelatinização, retrogradação, a secagem e o armazenamento) aplicadas durante o processamento não foram suficientes

para destruir totalmente a estrutura granular dos amidos investigados (HALAL et al., 2015; YE et al., 2019). Conforme Arik Kibar e Us (2014), o polimorfo B está associado a um amido retrogradado, no qual suas moléculas foram rearranjadas e suas cadeias foram recristalizadas. Essa forma cristalina explica a presença de rupturas na superfície dos grânulos, identificadas nas micrografias por MEV do AB.

Os resultados de DRX mostraram que tanto o AM quanto o AB contêm cristais do tipo A e B em suas estruturas, podendo, portanto ser classificados como amidos do tipo C, dados semelhantes foram encontrados em trabalhos de Maniglia e Tapia-Blácido (2016), Molavi, Razavi e Farhoosh (2018), Monroy, Rivero e García (2018) e também Ye et al., (2019). Segundo Sanyang et al., (2016) e Guo et al., (2020), os amidos padrão tipo C são os mais complexos de serem analisados devido aos diferentes conteúdos e padrões de distribuição dos cristais, mas em condições específicas, podem apresentar propriedades interessantes para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis para embalagens de alimentos.

Os padrões de DRX dos dois amidos exibiram também um pico de ombro a cerca de  $2\theta = 20,9^\circ$ , trata-se de um pico característico do cristal do tipo V. Refere-se a outro polimorfo cristalino complexo formado pela cristalização da amilose com lipídios composto por ácidos graxos e monoglicerídeos, ou seja, não tem relação com a natureza helicoidal dupla das estruturas cristalinas A e B (AMARAL et al., 2015). Durante o tratamento térmico, dependendo do tipo e da quantidade de agente complexante (plastificantes ou lipídios), do teor de água e da temperatura de aquecimento, parte da estrutura cristalina dos grânulos do amido é destruída e a amilose passa a ter a capacidade de formar complexos como este, frequentemente observados em amidos granulares, sejam eles nativos e comerciais, como o amido de trigo e em alguns genótipos de amido de milho (CONDÉS et al., 2015; GAYTÁN-MARTÍNEZ et al., 2006; GONZÁLEZ-SELIGRA et al., 2017; PRIMO-MARTÍN et al., 2007).

A identificação do cristal tipo V mostra que a quantidade de lipídios nos amidos (0,42 % no AB e 0,36 % no AM) encontrada na análise centesimal foi suficiente para formar esse complexo. No amido de milho isso era esperado devido aos métodos químicos e físicos usados para sua produção comercial, mas no amido do mesocarpo de babaçu nativo a cristalização tipo V foi resultado do processo de extração.

De acordo com os trabalhos de Maniglia e Tapia-Blácido (2016) e Clerici, Sampaio e Schmiele (2019), o grau de cristalinidade do amido calculado pelo DRX varia de 15 % a 45 % e está relacionado principalmente à estrutura cristalina de seus grânulos,

a quantidade de seus principais polissacarídeos e seus componentes secundários. Sendo assim, a presença de cristalinidade residual tipo C e induzida tipo V justificam a alta cristalinidade identificada ( $X_c > 45\%$ ) nos amidos, sendo o amido nativo (47%) ligeiramente menos cristalino que o amido de milho (51%). Essa diferença de cristalinidade pode estar associada aos maiores teores de proteínas e lipídios apresentados pela análise centesimal para o amido AB, pois os componentes orgânicos são responsáveis pela diminuição do índice de cristalinidade.

#### 4.1.5 Análise de TG/DTG dos amidos

A Figura 18 mostra as curvas TG e DTG dos amidos e os resultados obtidos estão detalhados na Tabela 4. As curvas mostram três eventos térmicos (eventos I, II e III) de perda de massa das amostras analisadas.

Tabela 4 - Resultados da análise TG / DTG para o AB e o AM.

Eventos	Intervalo (°C)	Amidos			
		AB		AM	
		T <sub>máx</sub> (°C)	Δm (%)	T <sub>máx</sub> (°C)	Δm (%)
<b>I</b>	20-125	49,36	15,01	60,23	9,40
<b>II</b>	240-330	314,52	66,35	275,29/305,54	65,77
<b>III</b>	330-500	-----	6,63	-----	10,11
<b>Resíduo</b>	>500	-----	12,01	-----	14,72

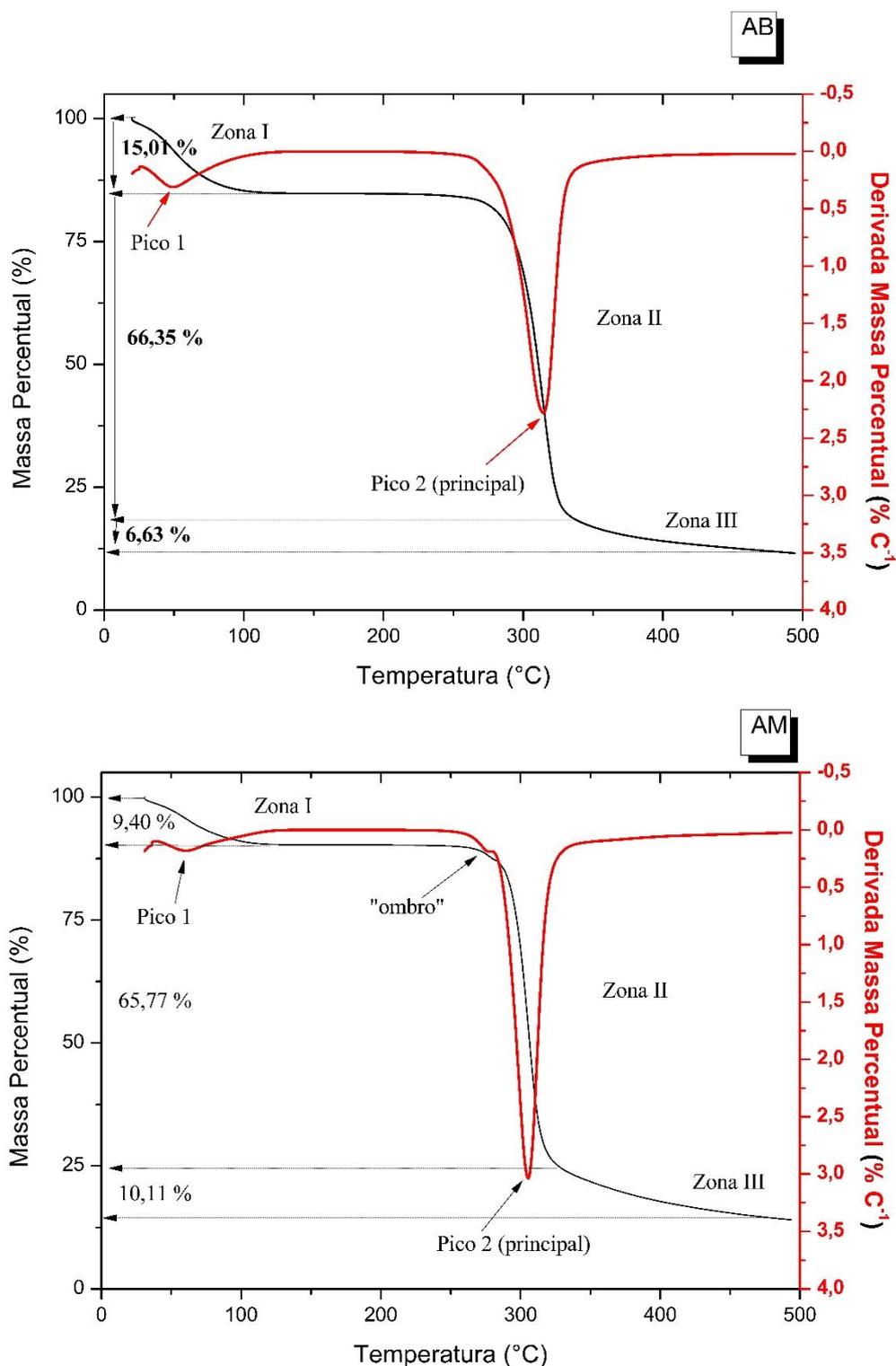
Fonte: Própria (2019)

O evento I, entre 20 e 125 °C, é atribuído a liberação de moléculas de água e outras espécies voláteis. Nesse caso, AB e AM exibiram picos de desidratação em aproximadamente 50 e 60 °C e perda de massa de 15,01 e 9,40 %, respectivamente. A temperatura de desidratação e a porcentagem de perda de massa neste estágio dependem do teor de umidade nas amostras de amido (COURI; GIADA, 2016). A análise centesimal mostrou que o AM contém cerca de 3,45 % a mais de umidade do que AB, o que implica que o amido de milho precisará atingir uma temperatura um pouco mais alta para que a rede cristalina comece a se contrair e liberar o excesso de água no interior dos grânulos dificultando a perda de massa.

As amostras permaneceram estáveis na faixa de 125 a 240 °C. Acima dessa temperatura, a perda de massa ocorreu em dois estágios sobrepostos: evento II de 240 a 330 °C e evento III de 330 a 500 °C. O evento II é considerado o principal, pois a degradação atinge seu pico máximo, nítido e bem definido. Neste estágio a perda de massa também foi máxima em proporção semelhante para os dois amidos (AB = 66,35 % e AM = 65,77 %) e se deve a degradação de compostos orgânicos como lipídios e

proteínas. Segundo a análise centesimal, o AB contém maiores quantidades dessas moléculas orgânicas, o que justifica o pico de perda de massa nítido e bem definido observado para o AB de 314,52 °C, em temperatura superior à identificada para a perda de massa principal do AM a 305,54 °C.

Figura 18 - Curvas TG / DTG dos amidos AB e AM.



Fonte: Própria (2019)

No amido de milho há uma pequena inflexão à esquerda no evento II, com aparência de um "ombro" a 275,29 °C, isso é muito comum nos amidos comerciais devido à introdução de grupos funcionais em suas moléculas, conforme explicado por Janković (2013) e Liu et al., (2019). Assim, enquanto nesta fase a perda de massa do AB exhibe apenas um pico de temperatura máxima ( $T_{\max}$ ), no AM a perda de massa exhibe duas temperaturas identificadas por dois picos, um pico menos intenso a 275,29 °C e outro mais intenso a 305,54 °C. Este efeito indica que no amido de milho este estágio de degradação é bem mais complexo por ser comercial, o que supõe que ele seja constituído de moléculas com maior grau de complexidade, em relação ao amido extraído do mesocarpo de babaçu. Biliaderis, Maurice e Vose (1980) mostraram que todos os amidos de milho comerciais exibiram picos endotérmicos adicionais em temperaturas acima 100 °C, enquanto que o amido de milho isolado em laboratório apresentou transição endotérmica bifásica normalmente. Os autores sugeriram que esses picos adicionais podem ser reflexo das mudanças granulares introduzidas durante o isolamento desses amidos comerciais.

O evento III é atribuído à degradação dos polissacarídeos e, nesta etapa, houve maior perda de massa para AM (10,11 %) do que para AB (6,63 %). De acordo com Janković (2013) e Lopes et al., (2017), os processos de desidratação e decomposição são os mais importantes associados aos amidos.

Os dados da Tabela 4 mostraram que embora o AB precise atingir uma temperatura máxima de perda de massa mais alta ( $T_{\max} = 314,25$  °C) em relação ao AM ( $T_{\max} = 305,54$  °C), é o amido comercial que permanece com a maior quantidade de massa residual (14,72 %) ao final de 500 °C.

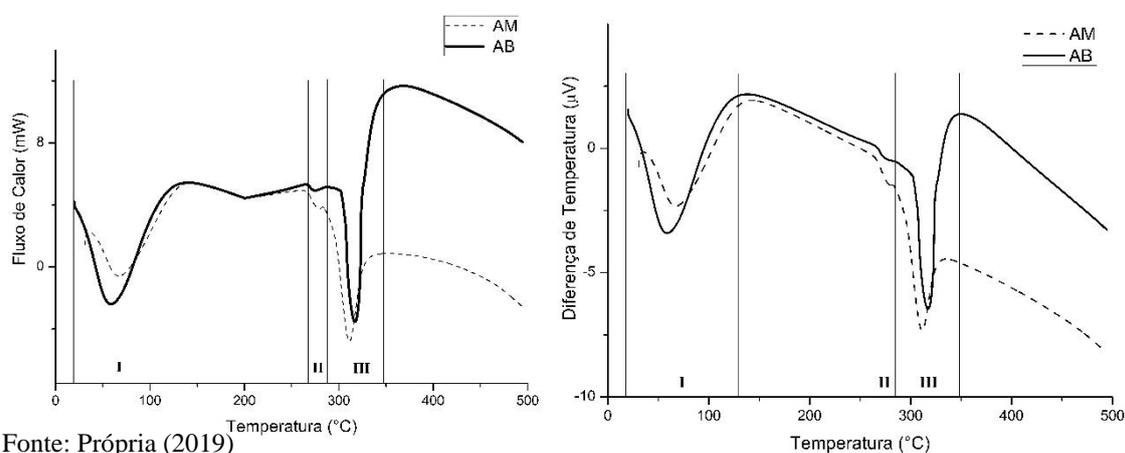
#### **4.1.6 Análise de DSC/DTA dos amidos**

As curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e de Análise Térmica Diferencial (DTA) dos amidos são ilustradas na Figura 19 e os resultados obtidos são detalhados na Tabela 5. Três eventos bem definidos de degradação térmica são observados.

O primeiro evento está associado à gelatinização de amidos. O AB apresenta temperatura de gelatinização de 59,52 °C e o amido AM de 70,53 °C. Os amidos são praticamente insolúveis em água; no entanto, nessas temperaturas e na presença significativa de água, a gelatinização ocorre à medida que a água penetra nos grânulos, a amilose é lixiviada para a solução externa e ocorre o inchaço dos grânulos, o que causa

desestabilização ou fragmentação da estrutura cristalina que os forma (KUK et al., 2017; TAO et al., 2019).

Figura 19 - Curvas DSC (a) e DTA (b) dos amidos AB e AM.



Fonte: Própria (2019)

Tabela 5 - Dados DSC obtidos a partir do aquecimento para as amostras de AB e AM.

Eventos	Amidos				
	AB		AM		
	Intervalo (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	ΔH (J/g)	T <sub>p</sub> (°C)	ΔH (J/g)
<b>I</b>	20 -130	59,52	334,9	70,53	139,3
<b>II</b>	265 – 280	274,15	3,3	276,81	2,9
<b>III</b>	280 – 340	318,12	164,5	310,91	105,2

Fonte: Própria (2019)

A diferença entre as temperaturas de gelatinização dos amidos é consequência da heterogeneidade dos cristais nos grânulos. Cada fonte de amido tem sua própria temperatura de gelatinização. É comum que amidos de fontes não convencionais, como o amido mesocarpo de babaçu, apresentem uma temperatura de gelatinização mais baixa devido à facilidade de interação das moléculas de água com os grupos hidroxila das macromoléculas de amilose e amilopectina, promovendo a perda do ordenamento molecular destes amidos em temperatura mais baixa. Além do que já se supõe, Malucelli et al., (2015), Maniglia et al., (2019), Rocha, Demiate e Franco (2008) e Food Ingredients Brasil (2015) propõem os seguintes fatores que contribuem para o amido extraído de fontes não convencionais (raízes e tubérculos) exibirem valores menores de temperatura de gelatinização: a maior fragilidade de seus grânulos, seus grânulos devem conter cristais menos heterogêneos ou distribuição de tamanho de grânulos mais homogêneos e/ou a amilose deve estar mais distribuída na estrutura dos grânulos.

Conforme os dados reportados na Tabela 5, as entalpias ( $\Delta H$ ) de gelatinização obtidas para AB e AM foram de 334,9 J/g e 139,3 J/g, respectivamente, indicando que o amido de babaçu apesar de apresentar menor temperatura de gelatinização requer de mais energia para seus grânulos incharem e, conseqüentemente, se gelatinizarem. De acordo com Weber, Collares-Queiroz e Chang (2009) e Pérez-Pacheco et al., (2014), a diferença entre os valores de entalpia de gelatinização reflete na energia reservada no sistema para a fusão dos cristalitos de amilopectina no amido. Portanto, o AB precisa de uma quantidade maior de calor para fundir a fase cristalina que o constitui em comparação ao AM. Assim como a temperatura, a entalpia da gelatinização é importante para sugerir o uso final do amido e avaliar o tratamento térmico na preparação de filmes constituídos por ele para embalar alimentos (AGAMA-ACEVEDO; FLORES-SILVA; BELLO-PEREZ, 2019; CAMPOS et al., 2018; FIGUEROA et al., 2015).

Após o primeiro evento é observado uma curva (130 - 265 °C) exotérmica acentuada atribuída à perda de compostos voláteis, razão pela qual neste intervalo a análise TG/DTG não identificou perda significativa de massa nos amidos.

Os eventos II e III são atribuídos à degradação das cadeias dos dois componentes macromoleculares que compõem as amostras. O amido de babaçu e o amido de milho exibiram pico máximos em 274,15 e 318,12 °C e a 276,81 e 310,91 °C, respectivamente. No evento II, os picos são relacionados à cisão de cadeias longas e à abertura dos anéis glicosídicos que leva à rápida degradação das áreas amorfas dos grânulos no amido e a principal molécula envolvida é a amilose. No evento III, ocorre a degradação das áreas cristalinas dos grânulos de amido (DE SOUSA; FERNANDES; FINZER, 2019; LIU et al., 2019; WEBER; COLLARES-QUEIROZ; CHANG, 2009; WORZAKOWSKA, 2017).

De acordo com os trabalhos de Simão et al., (2008), liu et al., (2009), Rocha, Carneiro e Franco (2010), Alcázar-Alay e Meireles (2015) e Wang et al., (2016), a degradação das regiões amorfas e cristalinas dos amidos é baseada na despolimerização da dupla hélice formada pela amilose e a molécula de amilopectina, respectivamente. A amilose é mais suscetível à degradação porque além de estar em proporções menores nos grânulos de amido, é formada por cadeias mais acessíveis e de baixa massa molar, razão pela qual a entalpia envolvida no evento II é a mais baixa durante todo o processo de degradação ( $\Delta H_{AB} = 3,3$  J/g e  $\Delta H_{AM} = 2,9$  J/g). Em contrapartida, para a degradação das regiões cristalinas, uma maior quantidade de calor é necessária nos amidos de babaçu ( $\Delta H_{AB} = 164,5$  J/g) e de milho ( $\Delta H_{AM} = 105,2$  J / g), uma vez que a amilopectina é o

componente responsável pela resistência à degradação nestas regiões devido à sua microestrutura mais estável, maior massa molar e sua maior proporção nos grânulos.

Após o evento III é observado uma curva exotérmica observada logo após a temperatura de 340 °C, atribuída à decomposição térmica dos produtos de fragmentação voláteis e gasosos de menor massa molar, conhecidos como resíduos carbonáceos (cinzas: dióxido de carbono - CO<sub>2</sub> e monóxido de carbono - CO) resultante da decomposição das unidades glicosídicas de amido (AGGARWAL; DOLLIMORE, 1998; LIU et al., 2009; ZHU et al., 2017).

A presença de cristalinidade residual tipo C e tipo V induzida nos dois amidos justifica os altos valores de entalpia (> 100 J/g), porém em todo o ensaio DSC foi o AB que precisou de mais energia para clivar sua estrutura, embora menos cristalino do que AM, conforme mostrado por análise de DRX. Já os valores de entalpia envolvidos nos eventos II e III são basicamente influenciados pelo teor de amilose e amilopectina respectivamente, portanto, este estudo sugere que no AB o teor desses polissacarídeos seja superior no AM. As evidências químicas sobre a natureza das mudanças estruturais que ocorrem durante a degradação térmica do amido nativo são limitadas, mas os estudos de Singh Sandhu, Singh e Lim (2007), Beninca et al., (2008), Zortéa-Guidolin et al., (2017), Nor Nadiha et al., (2010) e Hsieh et al., (2019) mostraram que os valores de entalpia são menores nos amidos comerciais quando comparados aos nativos.

Os resultados da análise dos amidos mostraram detalhes da natureza do amido nativo do mesocarpo do babaçu; sua geometria oval, a presença de grânulos quebrados, a maior porcentagem de componentes como proteínas e lipídios em seus grânulos, o menor teor de massa residual e a menor cristalinidade, menor temperatura de gelatinização e maior entalpia de gelatinização e de degradação, sugerem que amido nativo é menos estável termicamente, por apresentar uma estrutura mais simples, o que favorece rearranjos intermoleculares que facilitam sua degradação.

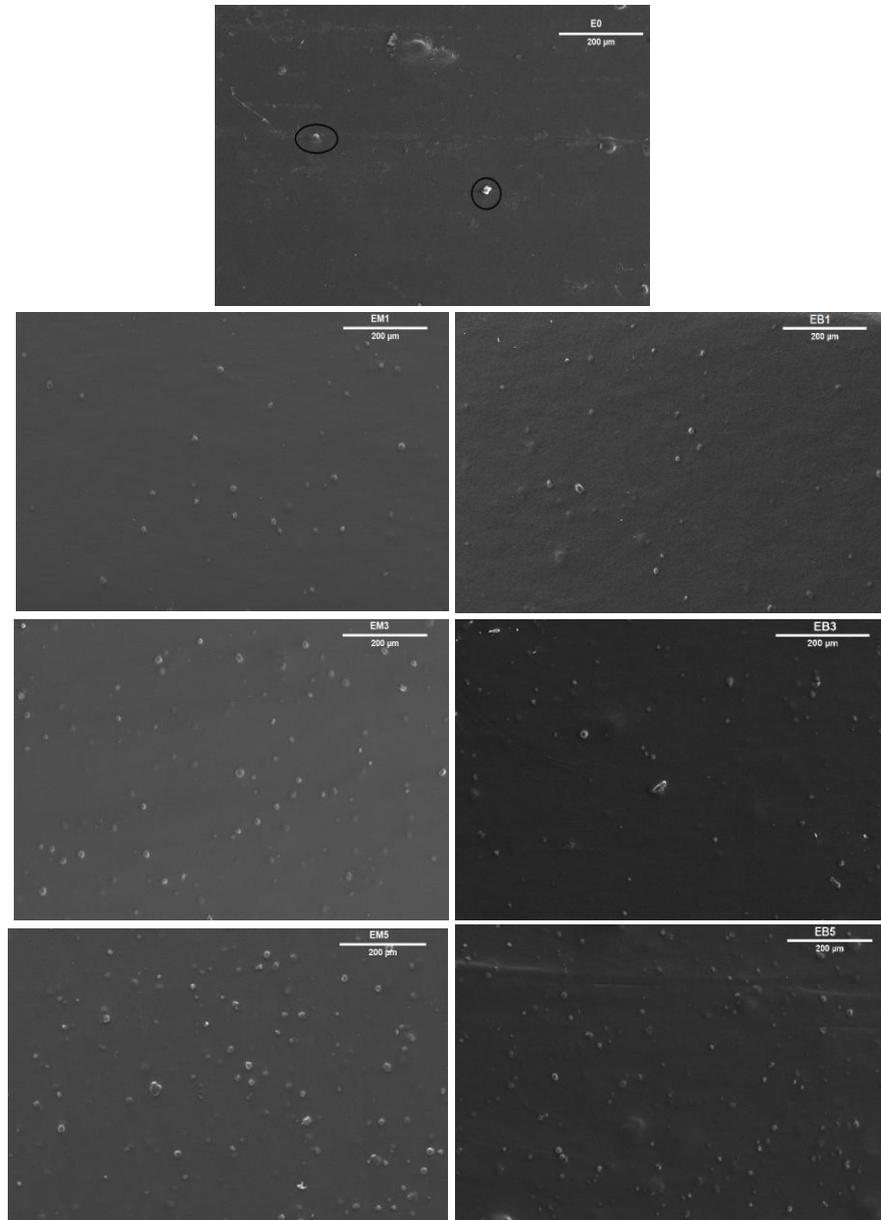
## **4.2 Análise dos filmes biodegradáveis**

### **4.2.1 Análise de MEV dos filmes**

As micrografias do filme de Ecovio puro e dos demais sistemas estão apresentadas na Figura 20. O filme à base da blenda pura apresentou partículas arredondadas brancas, denominadas de aglomerados coalescidos. Segundo Rocha et al., (2018) e Costa et al., (2018), esses domínios são indícios das fases de PBAT não uniformemente distribuídas no PLA. Do ponto de vista químico, o PLA e o PBAT contêm

grupos polares e não polares comuns em suas estruturas, mas o PBAT, além destes, contém grupos polarizáveis adicionais (aromáticos) que favorecem a formação desses aglomerados (GRAUPNER et al., 2019; HAMAD et al., 2018).

Figura 20 - Micrografias obtidas por MEV dos filmes E0, EM1, EM3, EM5, EB1, EB3 e EB5.



Fonte: Própria (2019)

Apesar da comprovada heterogeneidade da mistura, as imagens indicam uma distribuição regular dos grânulos não gelatinizados nos filmes imiscíveis de Ecovio/amido. De acordo com Esmaili et al., (2019) este arranjo regular reflete uma área de interface de superfície satisfatória, o que facilita a transferência de tensão entre a matriz e os grânulos, resultando em propriedades mecânicas mais favoráveis de filmes biodegradáveis.

Os filmes contendo AM e AB apresentaram características superficiais semelhantes com a presença de grânulos não gelatinizados. Com a incorporação de teores maiores de amido foi observado o aumento da irregularidade da superfície dos filmes, em especial para a composição com 5 % de amido de babaçu. A irregularidade na superfície dos filmes pode ser atribuída ao número crescente de aglomerados coalescidos causados pela diferença na polaridade entre os amidos hidrofílicos e a blenda Ecovio hidrofóbica, processamento impróprio e/ou ausência de um compatibilizante polimérico (AZEVEDO et al., 2017; MENDES et al., 2016; SUN et al., 2018).

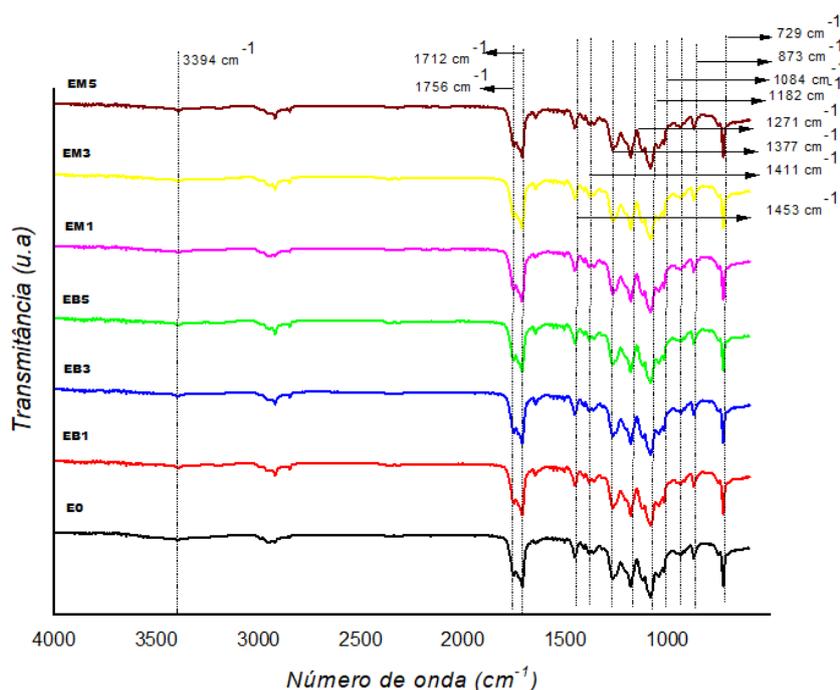
De acordo com Carrasco et al., (2017), as misturas poliméricas raramente formam sistemas homogêneos, monofásicos e miscíveis. Por isso é preferível às blendas, a base de amido principalmente, a adição de compatibilizantes, agentes que visam a reatividade dos polímeros e estabilização do sistema durante a extrusão, pois estes tendem a se localizar preferencialmente na interface, melhorando a aderência entre os envolvidos (NOTTA-CUVIER et al., 2016). Contudo, o objetivo foi analisar a interação dos amidos com a blenda Ecovio sem a necessidade de compatibilizantes, pois embora o conhecimento de que estes constituem de substâncias que oferecem a melhor relação custo/benefício associada a boas propriedades na área de embalagens, sabe-se também, que quando se trata de indústria alimentícia, a opção mais adequada é reduzir consideravelmente o uso destes para minimizar os efeitos da migração da embalagem para os alimentos, conforme discutido em Sanyang et al., (2016).

#### **4.2.2 Análise de FTIR dos filmes**

Análises FTIR foram necessárias para entender as interações entre as incorporações do amido de milho comercial e do amido oriundo do mesocarpo de babaçu na blenda Ecovio.

Os espectros dos filmes E0, EB1, EB3, EB5, EM1, EM3 e EM5 estão ilustrados na Figura 21, todos apresentam bandas características tanto do poliéster PLA de alta rigidez quanto do poliéster macio PBAT, onde eles são usados juntos para obter propriedades mecânicas específicas (GEORGIPOULOS; KONTOU; NIAOUNAKIS, 2014).

Figura 21 - Espectros de FTIR dos filmes E0, EM1, EM3, EM5, EB1, EB3 e EB5.



Fonte: Própria (2019)

A presença de PLA pode ser confirmada pela presença das bandas em  $1756\text{ cm}^{-1}$ ,  $1454\text{ cm}^{-1}$ ,  $1377\text{ cm}^{-1}$ ,  $1182\text{ cm}^{-1}$ ,  $1084\text{ cm}^{-1}$  e  $873\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $1756\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação axial de C=O do grupo éster característico da estrutura de PLA; em  $1454\text{ cm}^{-1}$  refere-se a torção do grupo metila (-CH<sub>3</sub>-), esta banda é sempre usada como padrão por não sofrer influência do processo de degradação (MARINHO et al., 2017; OLIVATO et al., 2012);  $1377\text{ cm}^{-1}$  representa a deformação do (-CH-); as bandas em  $1182\text{ cm}^{-1}$  e  $1084\text{ cm}^{-1}$  representam o estiramento vibracional do C-O-C, pois o C-O pode formar ligação com diferentes átomos e grupos, por isso as absorções das vibrações são mais complexas (WANG; RHIM; HONG, 2016) e a banda  $873\text{ cm}^{-1}$  sugere a vibração do balanço de C-H (PAUL et al., 2017).

A presença de PBAT é indicada pelas bandas em  $1712\text{ cm}^{-1}$ ,  $1453\text{ cm}^{-1}$ ,  $1411\text{ cm}^{-1}$ ,  $1271\text{ cm}^{-1}$  e em  $729\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $1712\text{ cm}^{-1}$  representa a vibração de estiramento assimétrico de C-O,  $1271\text{ cm}^{-1}$  a vibração de estiramento simétrico de C-O e em  $729\text{ cm}^{-1}$  a vibração de absorção no plano C-H do anel de benzeno na cadeia de PBAT (WANG; RHIM; HONG, 2016; WENG et al., 2013). As bandas em  $1453\text{ cm}^{-1}$  e em  $1411\text{ cm}^{-1}$  referem-se à deformação angular da ligação C-H<sub>2</sub> presente no PBAT (IBRAHIM et al., 2011; KUCHNIER, 2014; SCARIOTTO, 2018). É possível também notar bandas de

pequena intensidade entre  $2953\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  atribuídas as espécies assimétricas e ao alongamento simétrico da ligação C-H alifático e aromático (KUCHNIER, 2014).

Todos os filmes apresentaram espectros semelhantes. De acordo com Ibrahim et al., (2011) e Paul et al., (2017), em análises de filmes poliméricos com diferentes teores de cargas espera-se identificar variações na intensidade de algumas bandas, preferencialmente na banda de absorção de hidroxila (-OH-) em aproximadamente em  $3394\text{ cm}^{-1}$ , pois qualquer mudança na intensidade desta banda está associada as interações polares entre os componentes dos filmes e as moléculas de água presentes tornando a mistura mais miscível e menos hidrofóbica. As ligações de hidrogênio têm um grande potencial para controlar a organização e montagem molecular levando a uma diminuição da energia livre de Gibbs da mistura polimérica (DA SILVA et al., 2019; NOURADDINI; ESMAILI; MOHTARAMI, 2018).

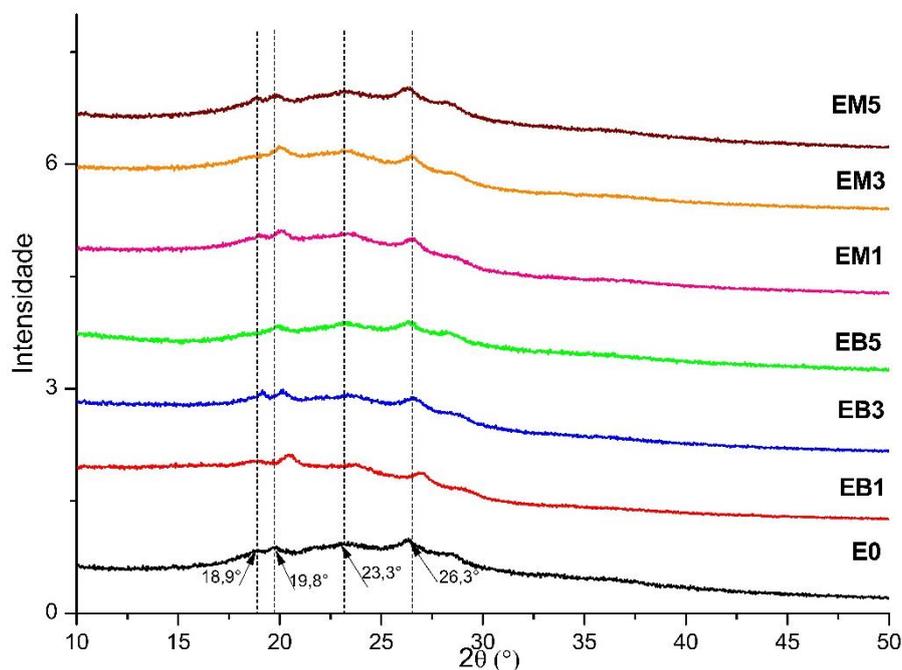
O que se observa na Figura 21 é que a banda em  $3394\text{ cm}^{-1}$  aparece muito discretamente na amostra de E0 e se torna mais evidente em filmes com amido. A pequena alteração identificada implica que o teor de amido nos filmes teria causado um aumento nas ligações de hidrogênio intermoleculares da matriz, contribuindo apenas para um leve aumento da molhabilidade nos filmes com amido. Micrografias de MEV e a análise de FTIR sugerem que o amido não estava completamente disperso na matriz Ecovio e que a adição dos teores de AM e de AB não teve efeito significativo nos espectros dos filmes.

#### **4.2.3 Análise de DRX dos filmes**

Os padrões de DRX dos filmes Ecovio, Ecovio/AB e Ecovio/AM são apresentados na Figura 22. Tal como nos espectros de FTIR, os picos notados através da difração de raios X em  $18,9^\circ$ ,  $19,8^\circ$ ,  $23,3^\circ$  e  $26,3^\circ$  são correspondentes ao PLA e ao PBAT. Sendo que os picos em  $18,9^\circ$  e  $19,8^\circ$  são típicos da cristalização de PLA (LEE et al., 2005; PALSIKOWSKI et al., 2018; REIS et al., 2017; XIAO; LU; YEH, 2009) e os em  $23,3^\circ$  e  $26,3^\circ$  são característicos da fase cristalina do PBAT (SILVA et al., 2019; ZHOU et al., 2018).

Comparando os difratogramas dos filmes, observa-se que tanto a posição quanto a intensidade dos picos permaneceram praticamente inalterados, perfil muito parecido com os resultados de FTIR. De acordo com Mendes et al., (2016) e Arruda et al., (2015), a diminuição ou aumento da intensidade e o deslocamento de qualquer um dos picos acusaria uma alteração no grau de cristalinidade do PLA ou do PBAT por conta da interação com os amidos incorporados.

Figura 22 - Curvas de DRX dos filmes E0, EM1, EM3, EM5, EB1, EB3 e EB5.



Fonte: Própria (2019)

A técnica de DRX aponta que os teores de AB e de AM e o processamento dos filmes não foram suficientes para modificar a estrutura cristalina da matriz de Ecovio. Infere-se que não há fase transcristalina importante na interface dos sistemas, induzida pela incorporação de nenhum dos amidos. Conforme Georgiopoulos, Kontou e Niaounakis, (2014), Girdthep et al., (2015) e Shrivastava et al., (2018), este resultado é atribuído a duas causas principais: primeiro, foi considerado pequeno o teor de amido incorporado durante a extrusão, e segundo, a natureza polar das partículas de amido em comparação a natureza hidrofóbica da matriz da blenda teria dificultado uma eficaz miscibilidade da mistura.

### 4.3 Análise das Propriedades dos filmes

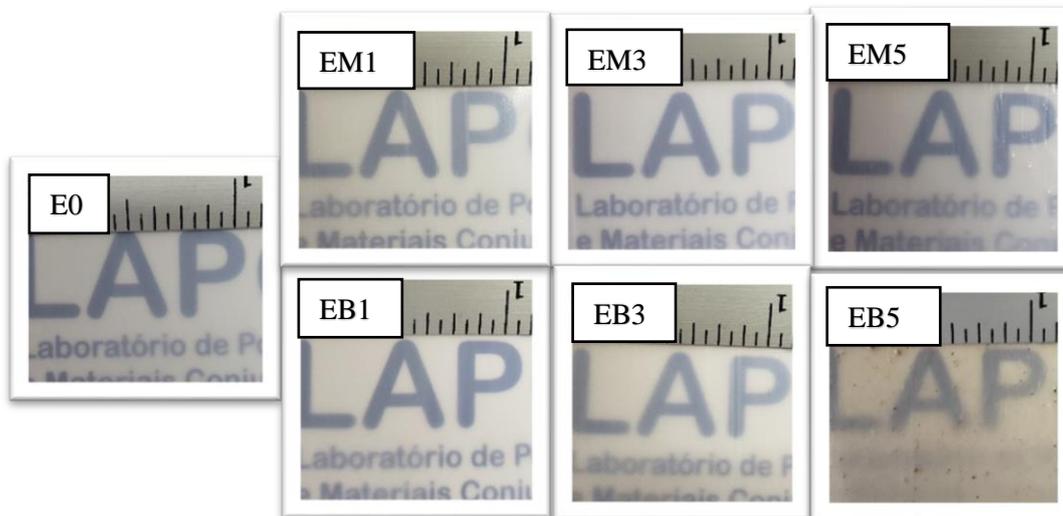
#### 4.3.1 Análise das Propriedades Ópticas e de cor dos filmes

##### 4.3.1.1 Análise de UV-vis dos filmes

A espectroscopia de UV-Vis apresenta o objetivo principal de analisar a transparência do material, quanto maior a transmitância, menor é absorvância da radiação e maior a transparência do filme polimérico investigado (NANDA; MISRA;

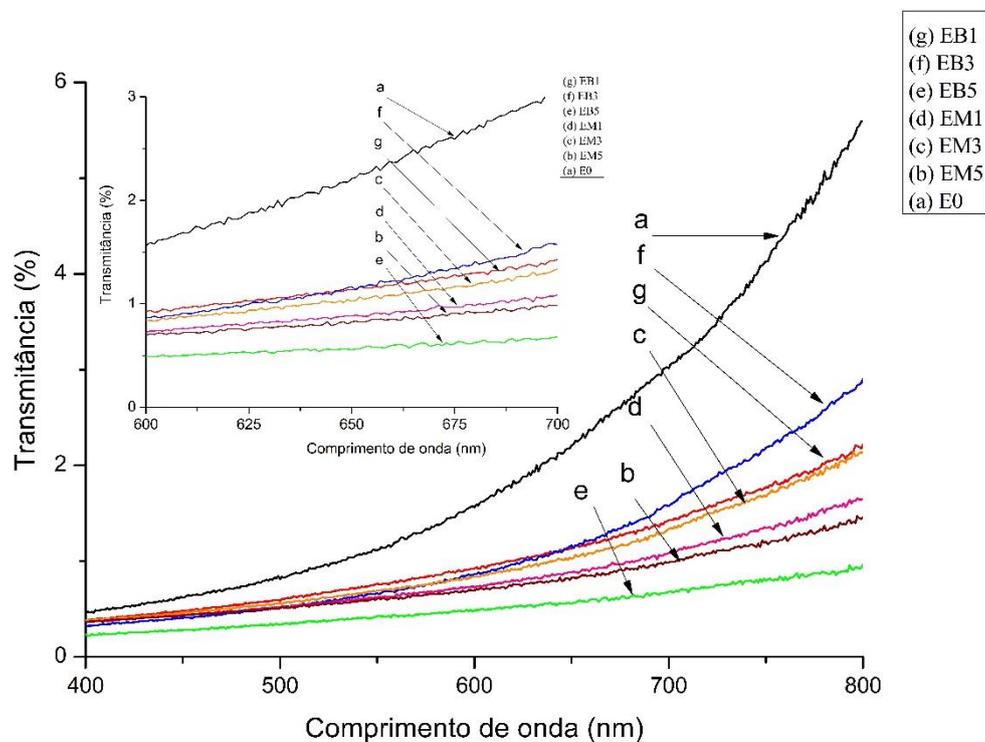
MOHANTY, 2011). As Figuras 23 e 24 apresentam as imagens visuais e os espectros de UV-visível, respectivamente, dos filmes E0, EB1, EB3, EB5, EM1, EM3 e EM5.

Figura 23 - Imagens visuais dos filmes E0, EB1, EB3, EB5, EM1, EM3 e EM5.



Fonte: Própria (2019)

Figura 24 - Espectros de transmitância na região UV-vis do E0, EB1, EB3, EB5, EM1, EM3 e EM5.



Fonte: Própria (2019)

A Figura 23 mostra que o filme puro tem uma aparência translúcida e esbranquiçada típica da blenda. O amido do mesocarpo de babaçu tem cor amarronzada e os filmes por ele constituídos foram tendendo a esta coloração. Em contrapartida, o amido de milho é um pó branco e os filmes por este adicionado foram adquirindo perfil opacos esbranquiçados. Observa-se visualmente que a incorporação de 5 % de AB e 5 % de AM na blenda resultou em filmes com mais partículas não gelatinizadas de amido na superfície, implicando na redução da transparência ótica dos mesmos. De acordo com Sarantópoulos et al., (2017) a transmissão da luz é uma propriedade importante para a maioria das embalagens de alimentos, pois a luz afeta a qualidade dos alimentos catalisando certas reações de degradação. Portanto, bloquear a entrada de luz na embalagem é um dos meios mais comuns de retardar a perda da qualidade dos produtos sensíveis à luz.

De acordo com a Figura 24 o filme E0 não mostrou picos na faixa de luz visível (400 a 800 nm). A transmitância diminuiu conforme o conteúdo de amido nos filmes aumentou. No entanto como em destaque, acima de 600 nm, a transmitância das composições com 3 % de amido AB e 3 % de AM foi maior do que a dos filmes respectivos contendo 1 %. Conforme os trabalhos de Supthanyakul, Kaabbuathong e Chirachanchai (2016) e de Orsuwan e Sothornvit (2018), a transmitância da luz em filmes poliméricos não está apenas associada à sua estrutura química e massa molar, mas também, e mais precisamente dependente da morfologia do filme. A morfologia dos filmes com amido foi afetada pela presença de amidos não completamente gelatinizados.

A Figura 24 mostrou também que as partículas, que não foram totalmente dispersas durante a extrusão, foram responsáveis por refratar a maior parte da luz. Quimicamente, são os grupos cromóforos como o benzeno e os grupos químicos como o éster metílico do ácido benzoico do PBAT na matriz com o elétron  $\pi$  dos amidos capazes de absorverem esse tipo de radiação (SHANKAR; RHIM, 2016; WANG; RHIM; HONG, 2016). A presença de grupos carbonila em ligações éster são responsáveis pela absorção de luz visível por meio da excitação de elétrons a partir do seu estado fundamental e estabilidade da estrutura dos polímeros envolvidos PLA e PBAT (GIRDTHEP et al., 2015; LAPKOWSKI et al., 2012).

Os filmes EB5 e EM5 apresentaram os menores valores de transmitância na região UV-vis, provavelmente devido à maior quantidade de grânulos de amido não completamente gelatinizados como confirmado nas micrografias MEV. Os dados indicaram que a incorporação de 5 % de AM ou AB nos filmes levou a filmes com menor

transparência e melhor barreira à luz visível, o que contribui para retardar a perda de qualidade do produto embalado e inibir a oxidação lipídica em sistemas alimentares e assim garantir a fabricação destes filmes biodegradáveis com maior barreira óptica pra esse tipo de aplicação (BONILLA et al., 2013; SHIRAI et al., 2013).

#### 4.3.1.2 Análise da cor dos filmes

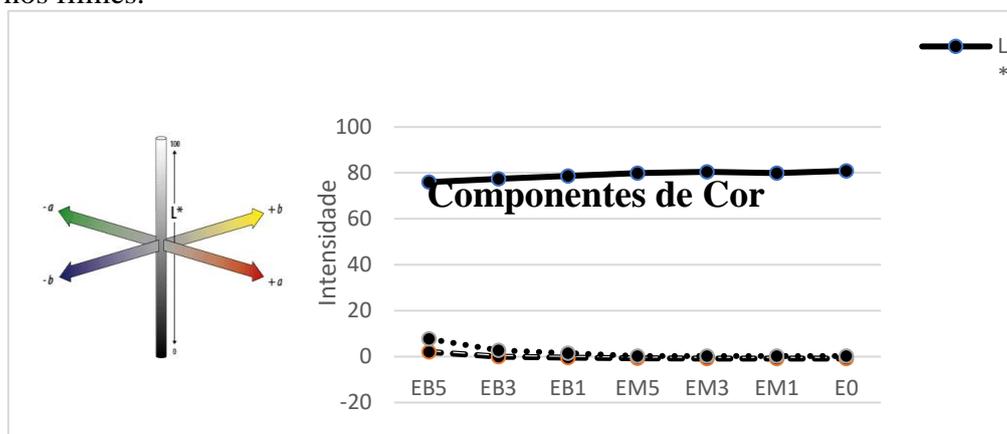
A cor é a medida da reflexão da luz no espectro visível e trata-se de uma característica importante para a aceitação da embalagem pelo consumidor. Em geral, filmes com alto brilho e transparência levam a uma boa apresentação visual dos alimentos (NOURADDINI; ESMAILI; MOHTARAMI, 2018). Os filmes foram analisados com correção de brilho - CB e sem correção de brilho - NCB, que se refere a uma configuração versátil para o controle da qualidade das cores, os parâmetros de cor dos filmes a base de AB e AM são apresentados na Tabela 6 e seus resultados são exibidos separadamente na Figura 25.

Tabela 6 - Valores médios de CB e NCB dos componentes de cor nos filmes.

Filmes	média		
	L*	a	b
EB5	75,985 <sup>c</sup>	2,045 <sup>c</sup>	7,710 <sup>c</sup>
EB3	77,405 <sup>c</sup>	-0,075 <sup>b</sup>	2,690 <sup>c</sup>
EB1	78,630 <sup>c</sup>	-0,455 <sup>a</sup>	1,560 <sup>c</sup>
EM5	79,870 <sup>c</sup>	-0,785 <sup>a</sup>	0,260 <sup>a</sup>
EM3	80,510 <sup>a</sup>	-0,820 <sup>a</sup>	0,325 <sup>a</sup>
EM1	79,940 <sup>c</sup>	-0,800 <sup>a</sup>	0,250 <sup>a</sup>
E0	80,910 <sup>a</sup>	-0,850 <sup>a</sup>	0,320 <sup>a</sup>

\*Dados com as mesmas letras na mesma coluna não são significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey, p-valor obtido por ANOVA One-Way. Fonte: Própria (2019)

Figura 25 - Os resultados das médias dos valores de CB e NCB para cada componente de cor nos filmes.



Fonte: Própria (2019)

A luminosidade do filme E0 de aparência esbranquiçada é a mais alta entre os filmes investigados ( $L^* > 80$ ). A incorporação dos amidos, seja o AB ou AM, reduziu

significativamente o índice de luminosidade em todos os filmes, com exceção do EM3, em relação ao filme puro.

O branco do amido de milho foi responsável pela não alteração significativa dos parâmetros a (vermelhidão) e b (amarelecimento) nos filmes EM5, EM3 e EM1, contribuindo para eles adquirirem um perfil esbranquiçado opaco. No entanto, a cor acastanhada do amido do mesocarpo de babaçu foi responsável pelo aumento significativo da vermelhidão e do amarelecimento nos filmes EB5, EB3 e EB1 em relação a E0.

A análise de cor complementa os resultados de UV-vis, indicando que a constituição química do amido incorporado afetou diretamente as propriedades de cor dos filmes poliméricos desenvolvidos, como também concluíram Dufossé et al., (2015) e Gangakhedkar (2010).

### **4.3.2 Análise das Propriedades de Barreira dos Filmes**

#### **4.3.2.1 Análise de AC dos filmes**

O ângulo de contato (AC) é um parâmetro muito utilizado para estimar a resistência do filme à umidade e posterior determinação das características hidrofóbicas da superfície do filme (RUPP et al., 2014). A superfície do filme é classificada como super-hidrofílica ( $AC < 10^\circ$ ), hidrofílica ( $AC \leq 90^\circ$ ), hidrofóbica ( $150 \geq AC > 90^\circ$ ) ou super-hidrofóbica ( $180 \geq AC > 150^\circ$ ) (BRASSARD; SARKAR; PERRON, 2015; GRUNDKE et al., 2015). Entretanto, conforme Gutiérrez, Ollier e Alvarez (2017) na literatura existe um amplo consenso baseado em resultados empíricos de que um ângulo de contato (AC) maior que  $65^\circ$  define por si só uma superfície hidrofóbica.

Os valores do ângulo de contato dos filmes desenvolvidos estão apresentados na Tabela 7, bem como as imagens das gotas em contato com a superfície são ilustradas na Figura 26.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7 todos os filmes com amido com exceção do EB1, exibiram decréscimos estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ) em torno de 4; 5; 5; 5 e 11 % do AC, respectivamente, em relação ao filme E0.

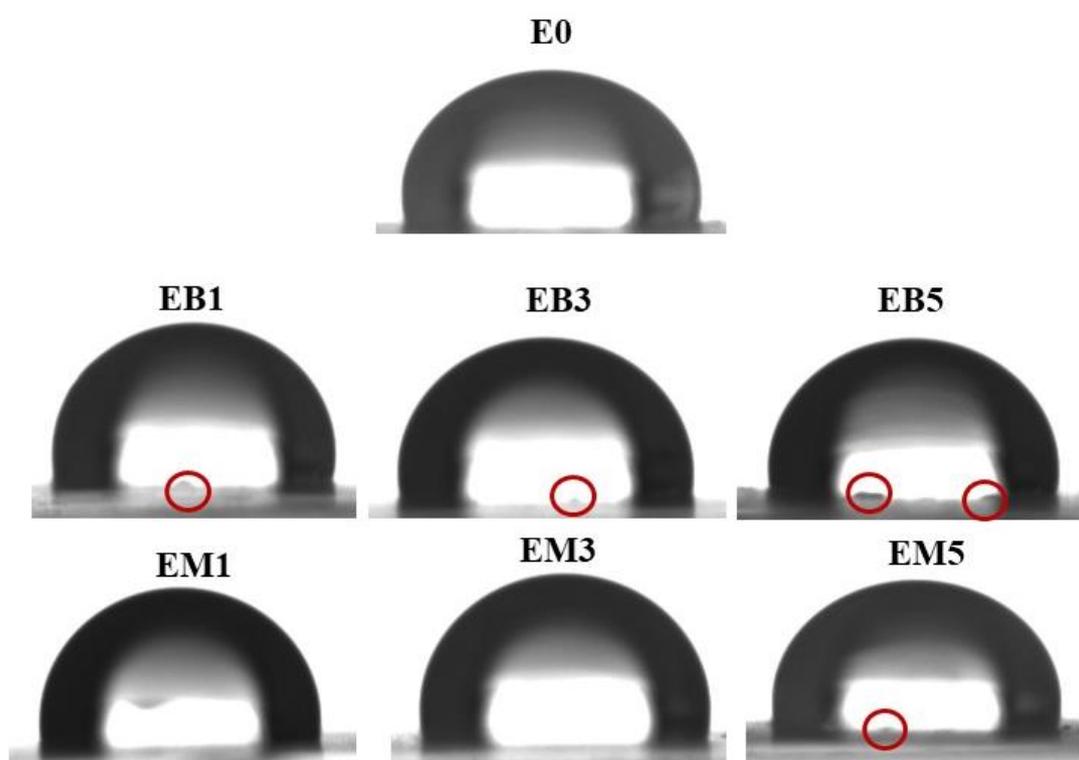
Apesar do aumento da molhabilidade nos filmes provocada pela natureza hidrofílica e semicristalina do amido de babaçu e do amido de milho, é possível definir que o AM e o AB não influenciaram a classificação geral da superfície dos filmes de Ecovio, pois continuaram apresentando superfícies hidrofóbicas ( $150 \geq AC > 90^\circ$ ).

Tabela 7 - Resultados da média do AC dos filmes E0, EB1, EB3, EB5, EM1, EM3 e EM5.

Filmes	Ângulo de contato	Tukey
E0	102,00 ± 1,66	a
EB1	100,63 ± 2,26	a
EB3	98,32 ± 1,73	b
EB5	96,77 ± 1,57	c
EM1	97,22 ± 1,74	c
EM3	96,97 ± 1,15	c
EM5	90,68 ± 2,66	d

\*Dados com as mesmas letras na mesma coluna não são significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey, p-valor obtido por ANOVA One-Way. Fonte: Própria (2019)

Figura 26 - Imagens das gotas em contato com a superfície dos filmes a partir da análise de AC.



Fonte: Própria (2019)

As imagens de gotículas (Fig. 26) e as micrografias MEV sugerem que o principal motivo para os filmes de amido exibirem superfícies hidrofóbicas é a morfologia de suas superfícies, marcada pela presença de amidos parcialmente gelatinizados ou não fundidos (em círculos) capazes de confinar o ar na interface entre a gota e a superfície, levando a um efeito hidrofóbico. Além disso, o efeito hidrofóbico nos filmes também parece ser decorrente de eventos oriundos do processo de extrusão monorosca, visto que o filme isento de amido também apresentou valores de ângulo de contato maiores do que os encontrados na maioria da literatura, para as misturas de PLA e PBAT entre 70 ° a 85°.

Briassoulis e Giannoulis (2018) encontraram para o filme de Ecovio®F2224 ângulo de contato de 73° e para o Ecovio®F2331 ângulo de contato de 75°, sendo que eles foram desenvolvidos por coextrusão para a conversão em filmes soprados flexíveis. Os autores concluíram que os filmes analisados não são tão hidrofóbicos como os de polietileno e polipropileno e que seria necessário um revestimento especial para obter molhabilidade maior da superfície e minimizar a probabilidade de condensação de água em embalagens de produtos frescos. Musiol et al., (2018) também produziram filmes de Ecovio a partir do processo de extrusão, com concentrações de PLA variando entre 17 e 40 %, encontrando valores de ângulo de contato entre 78 ° a 84 °.

Diferentemente, Jayasekara et al., (2004) ao prepararem filmes à base de amido de trigo, identificaram através de ângulo de contato superfícies hidrofóbicas. Para os autores, as possíveis razões para os filmes de amido de trigo exibirem propriedades relativamente hidrofóbicas foram as impurezas hidrofóbicas (lipídios e proteínas) concentradas na superfície ou na estrutura helicoidal tridimensional do amido. Semelhantemente, compreende-se que os grupos polares no AM e no AB podem não ter sido capazes de orientar a superfície devido às significativas concentrações de proteínas e lipídios como constatados na Análise Centesimal dos amidos. Em vez disso, exibiram fortes ligações de hidrogênio intermoleculares sobre o filme.

Outra razão apontada por Jayasekara et al., (2004), Zhou et al., (2007), Raigond, Ezekiel e Raigond (2015), Massarolo et al., (2019) e Liu et al., (2019) para que seus filmes contendo amido exibam superfícies hidrofóbicas é o efeito de retrogradação da amilose no amido. Conforme esses estudos, existe uma relação direta entre o teor de amilose e a formação de um amido mais resistente e insolúvel, pois a amilose limita o inchaço do amido, seu alto teor aumenta a fragilidade e a força do amido, o que não ocorre com a amilopectina. De acordo com Fu et al., (2015) durante a recristalização o comportamento das porções residuais de amilose e amilopectina é alterado, interferindo diretamente na reassociação da fração residual do amido, e conseqüentemente, no filme total por ele constituído. As moléculas de amilose, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para formarem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Os valores do AC dos filmes à base de amido dependem da natureza higroscópica, da fonte botânica do amido, da sua concentração, do plastificante e das condições de processamento (SANTACRUZ; RIVADENEIRA; CASTRO, 2015;

VILLADIEGO et al., 2005). Assim, o fato de o AM ser um amido comercial, era esperado registrar diferenças mais significantes entre os valores de AC entre os filmes a base desse e os polímeros com AB.

De acordo com Jayasekara et al., (2004), Bodirlau, Teaca e Spiridon (2013) e Gutiérrez, Ollier e Alvarez (2017), a associação da água e da superfície rugosa de um filme polimérico é um processo físico-químico que revela as interações de ligações de hidrogênio que ocorrem entre elas, sendo fundamentais para a confecção e aprimoramento de filmes a base de amido mais hidrofóbicos e com melhores valores de propriedades tais como resistência à tração, flexibilidade e resistência à água para aplicações em embalagens de alimentos.

Filmes poliméricos que contêm amido têm sido utilizados em aplicações, como sacos vegetais, filmes de embalagens de alimentos, filmes higiênicos, saco de lixo orgânico, etc. Especificamente, é imprescindível avaliar o comportamento dos filmes em relação à condensação de água na forma de pequenas gotículas que se desenvolvem na superfície de embalagens utilizadas para conservação de alimentos armazenados em câmaras-frias com elevada umidade. Essas condições de processamento e armazenamento envolvem muita absorção de água e se o plástico não for resistente o suficiente pode perder sua aplicabilidade ou limitar muita sua aplicação tecnológica (BIAŁOPIOTROWICZ, 2003; BRIASSOULIS; GIANNOULIS, 2018).

#### **4.3.2.2 Análise da Solubilidade e de Permeabilidade ao Vapor de Água dos Filmes**

Os valores médios de permeabilidade ao vapor de água e solubilidade para os filmes de Ecovio com 1, 3 e 5 % de AM e de AB são apresentados na Tabela 8. Durante todos os ensaios, os filmes mantiveram a sua integridade, havendo apenas inchamento. De acordo com Bourtoom e Chinnan (2008), quando isso acontece, significa que a rede intra e/ou intermolecular dos filmes permaneceu intacta. O processo de permeabilidade e solubilidade é seletivo e é dado pela interação polímero-difuso quando este é um líquido orgânico em que os filmes macromoleculares incham. Enquanto a solubilidade responde pela dissolução de uma molécula de permeante em um polímero, a permeabilidade refere-se à permeação de moléculas penetrantes através do polímero (FELDMAN, 2001).

De acordo com Tao, Shi e Cui (2018), a solubilidade é considerada alta quando for  $\geq 20$  % em filmes. O que se observa na Tabela 8 é que todos os filmes extrusados absorveram excesso de água  $\geq 20$  %, inclusive o filme puro conhecido por sua hidrofobicidade. Os elevados valores de solubilidade se devem ao processo de extrusão,

pois a orientação das macromoléculas no processo de extrusão de um filme polimérico é resultado de uma interação complexa entre a reologia do polímero e os parâmetros do processo (FELDMAN, 2001).

Tabela 8 - Valores médios de PVA e de solubilidade dos filmes.

Filmes	PVA ( $10^{-4}$ g.mm. m <sup>-2</sup> . h <sup>-1</sup> .KPa <sup>-1</sup> )	Solubilidade (%)
<b>E0</b>	2,54 ± 0,029	49,35 ± 1,198
<b>EB1</b>	2,57 ± 0,095	41,97 ± 18,27
<b>EB3</b>	2,52 ± 0,1	45,23 ± 11,63
<b>EB5</b>	4,42 ± 0,15 *	30,06 ± 9,46
<b>EM1</b>	2,94 ± 0,07	21,98 ± 16,05*
<b>EM3</b>	2,77 ± 0,029	46,25 ± 8,46
<b>EM5</b>	3,59 ± 0,28 *	42,65 ± 0,69

\*Valores com asterisco na mesma coluna difere significativamente do filme E0 ( $p < 0,05$ ). Fonte: Própria (2019)

Para Brandelero, Yamashita e Grossmann (2010), a medição dos valores de solubilidade e PVA em filmes de mistura de amido é mais complexa do que em filmes produzidos a partir de termoplásticos convencionais, pois é um processo cinético que se desvia muito do comportamento ideal apresentado por outros materiais poliméricos, devido a isotermas não lineares de sorção de umidade e difusividade das moléculas de água. Para os pesquisadores, na extrusão, a espessura deve ser controlada principalmente pela velocidade da bobina. O ideal seria que todos os filmes tivessem um único valor de espessura, mas para filmes que resultam de misturas com amido isso não é viável totalmente com a tecnologia atual, pois as variações de espessura decorreram das diferenças nas formulações e da usinabilidade do material obtido. Além da espessura, outros fatores podem explicar os diferentes efeitos do amido nas propriedades de barreira: o processamento, a composição e proporção hidrofílica-hidrofóbica dos componentes do filme, a morfologia, a orientação molecular e concentração dos amidos adicionados a matriz, a fração cristalina e a mobilidade da cadeia polimérica (BAO; YANG; MA, 2013; BOURTOOM; CHINNAN, 2008; LIVI et al., 2015; SANTANA; KIECKBUSCH, 2013).

Para todas as formulações, a solubilidade diminuiu com a incorporação de 1, 3 e 5 % de AB e de AM, sendo que esse decréscimo só foi significativo ( $p < 0,05$ ) no filme EM1. Diferentemente, os amidos promoveram incrementos dos valores de permeabilidade nos filmes compostos, sendo que só foi significativo ( $p < 0,05$ ) nos filmes EB5 e EM5, 74 % e 41 % de PVA, respectivamente, em relação ao filme puro.

Durante a extrusão ocorre inevitavelmente a rápida evaporação da água em função da temperatura de fusão utilizada durante a formação do filme, como consequência surgiram micro vazios na matriz polimérica. Isso explica o valor maior de solubilidade e

menor de permeabilidade para o filme E0. Entretanto, embora o AB e AM sejam de natureza hidrofílica, quando incorporados na matriz, seus grânulos, principalmente os não gelatinizados acabam preenchendo os espaços vazios, aumentando o volume molecular da estrutura e conseqüentemente levando à diminuição da solubilidade. Essas partículas que não se ligaram homogeneamente à matriz e ficam concentradas na superfície, como revelaram as micrografias de MEV dos filmes e fazem com que os filmes aprisionem mais moléculas de água na superfície, tornando mais hidrofílicos como mostrou a análise de AC, pois é através do espaço intermolecular entre eles e a matriz, onde é possível aprisionar mais umidade identificada pelo pequeno incremento da banda  $3394\text{ cm}^{-1}$  na análise de FTIR dos filmes. Resultados semelhantes foram reportados nos estudos de Livi et al., (2015), Cardoso et al., (2017) , Moghaddam, Rozavi e Jahani (2018), Reis et al., (2017) e Manepalli e Alavi, (2019).

A adição de amidos na matriz, apesar de ter diminuído os micro espaços e assim minimizado os caminhos preferenciais para a difusão de vapor d'água, implicou em dois fatores que provocaram os caminhos preferenciais que facilitaram a transferência de moléculas de água, aumentando então a permeabilidade nos filmes com amido: 1 - mais grupos OH de suas cadeias interagindo com as moléculas de água que parecem não ter evaporado completamente durante a secagem; 2 – separação de fases que levou a um material com redução tanto na coesão quanto na homogeneidade do filme, essas observações também foram feitas por González Seligra et al., (2016), Mücke et al., (2021), Müller; Laurindo; Yamashita (2011), Ochoa-Yepes et al., (2019) e Andreuccetti et al., (2017).

Nas análises por MEV e de DRX dos amidos, respectivamente, constatou-se que o AB exibe geometria oval com superfície rompida e cristalinidade de 47 %, enquanto os grânulos do AM apresentam geometria poligonal com superfície lisa e cristalinidade de 51 %, mas ao comparar o efeito do amido de babaçu e do de milho nos filmes não há um padrão de diferença no comportamento de barreira entre eles, os dados só mostraram que as composições com teor de 5 % dos amidos proporcionaram filmes mais permeáveis. Esperava-se que os filmes com amido de babaçu apresentassem maior solubilidade de água, pelo fato de ser nativo e por conta da sua geometria esférica que reduz a taxa de permeação molecular, pois sua área de superfície forçaria um caminho mais tortuoso para o penetrante (vapor de água), além disso, o maior grau de cristalinidade do AM na matriz poderia ser responsável pela melhoria da resistência a água (BASIAK; LENART; DEBEAUFORT, 2017; CHOUDALAKIS; GOTSIS, 2009).

Dessa forma, fazendo uma analogia com o trabalho de Livi et al., (2015) e de Bounos et al., (2017), descrever a permeabilidade a vapor d'água nos filmes de Ecovio com amido é descrever o filme como um sistema trifásico, que consiste em uma fase da matriz Ecovio (PLA/PBAT), uma segunda fase de amido e uma terceira fase pseudo-dispersa de vapor d'água aprisionado. Os valores de PVA aumentam, ao contrário do que acontece com a solubilidade, com o incremento de amido seja o AB ou o AM nos filmes, porque aumenta a difusividade do vapor d'água nas cadeias poliméricas, mais rapidamente pelas cadeias de PLA que pelas cadeias do PBAT na matriz, ou seja, aumenta a fração de volume na membrana ocupado pela fase pseudo-dispersa.

Tanto a solubilidade quanto a permeabilidade são propriedades importantes de filmes aplicados em embalagens, principalmente nas de alimentos. A solubilidade verifica a resistência à água e é determinada pela estrutura química da embalagem e a PVA avalia a taxa de passagem do vapor de água através da área exposta do material polimérico (BOUNOS et al., 2017; LEE; SHIM; LEE, 2004). Em alguns casos para melhorar a integridade do produto a solubilidade deve ser mínima, e em outros como no encapsulamento de alimentos, uma solubilidade elevada pode ser útil (DEEPA et al., 2016), mas não há dúvida que o potencial de aplicação de filmes para embalar é maior se o mesmo for resistente a água (LE TIEN et al., 2000).

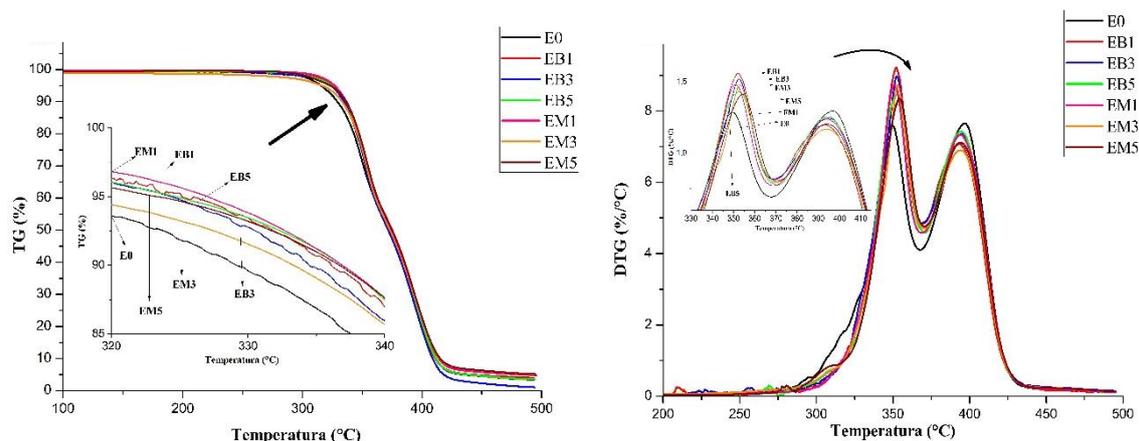
O aumento dos valores de PVA nos filmes limita sua aplicação na indústria de embalagens de alimentos, pois nestes casos a permeabilidade a vapor d'água deve ser um pouco mais baixa de modo a otimizar o ambiente das embalagens e aumentar potencialmente o prazo de validade do produto (GHASEMLOU et al., 2013; NOURADDINI; ESMAILI; MOHTARAMI, 2018).

### **4.3.3 Análise das Propriedades Térmicas dos filmes**

#### **4.3.3.1 Análise de TG/DTG dos filmes**

As curvas de TG/DTG ilustradas na Figura 27 apresentam dois estágios definidos de perda de massa para todos os filmes analisados, o primeiro pico ( $T_{\text{pico1MAX}}$ ) aparece em torno de 350 °C e está associado à degradação térmica e cisão das cadeias de PLA na matriz e o segundo pico ( $T_{\text{pico2MAX}}$ ) mostra-se próximo a 400 °C corresponde à degradação térmica das principais cadeias do PBAT, ambos compostos da blenda de Ecovio (FINZI-QUINTÃO; NOVACK; BERNARDES-SILVA, 2016).

Figura 27 - Curvas de TG (a) e DTG (b) dos filmes E0, EB1, EB3, EB5 EM1, EM3 e EM5.



Fonte: Própria (2019)

Segundo os resultados apresentados na Tabela 9, observa-se que a adição de 1, 3 e 5 % de AB e AM na matriz de PLA/PBAT provocou um aumento linear nos valores da temperatura  $T_{\text{pico1MAX}}$  e uma diminuição nos valores da temperatura  $T_{\text{pico2MAX}}$ . Geralmente nas misturas entre polímeros, os componentes se interpenetram um no outro resultando em propriedades térmicas com valores intermediários conforme relatado em Subramanian (2017). Como os amidos adicionados elevaram a temperatura de decomposição do primeiro pico das amostras é possível afirmar a introdução do amido elevou a estabilidade térmica dos filmes nessa fase.

Diferentemente, Homklin e Hongsrphan (2013), Moustafa et al., (2017) e Li et al., (2018) em estudos termogravimétricos sobre as alterações moleculares que afetam a estabilidade térmica de filmes compostos por PLA e PBAT, observaram uma diminuição mais acentuada na temperatura referente ao pico de decomposição do PLA, pois o polímero PBAT contém em sua estrutura anel de benzeno que o torna mais estável termicamente. Entretanto, os incrementos nos valores de  $T_{\text{pico1MAX}}$  nos filmes compostos estão associados ao aprimoramento das interações entre os amidos incorporados e as cadeias de PLA da matriz, pois apesar da incompatibilidade do amido hidrofílico e do PLA hidrofóbica, estudos como os de Reul et al., (2019), de Khan et al., (2017) e de Prabhu e Prashantha (2018) mostraram que a estrutura granular do amido, dependendo das condições da mistura, pode desenvolver várias ligações apropriadas com as unidades de repetição do ácido lático acelerando o processo de nucleação e cristalização. Estas ligações devem ter desempenhado um papel importante levando os filmes a exibirem maior estabilidade térmica nesta fase. Isso é notável nos valores de  $T_{\text{onset}}$  (início

extrapolado da decomposição térmica) nos filmes que ficaram mais próximos aos valores de temperatura de  $T_{\text{pico1MAX}}$ .

Tabela 9 - Resultados da análise das curvas TG e DTG dos filmes.

	$T_{\text{pico1MAX}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{pico2MAX}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{onset}}$	Residual (%)
<b>E0</b>	349,24	397,06	339,63	3,42
<b>EB1</b>	351,53	392,76	333,54	4,13
<b>EB3</b>	352,58	394,67	332,26	1,25
<b>EB5</b>	352,58	394,67	333,92	4,14
<b>EM1</b>	351,15	393,71	333,15	5,07
<b>EM3</b>	352,58	393,24	334,41	5,34
<b>EM5</b>	354,02	393,24	334,38	5,14

Fonte: Própria (2019)

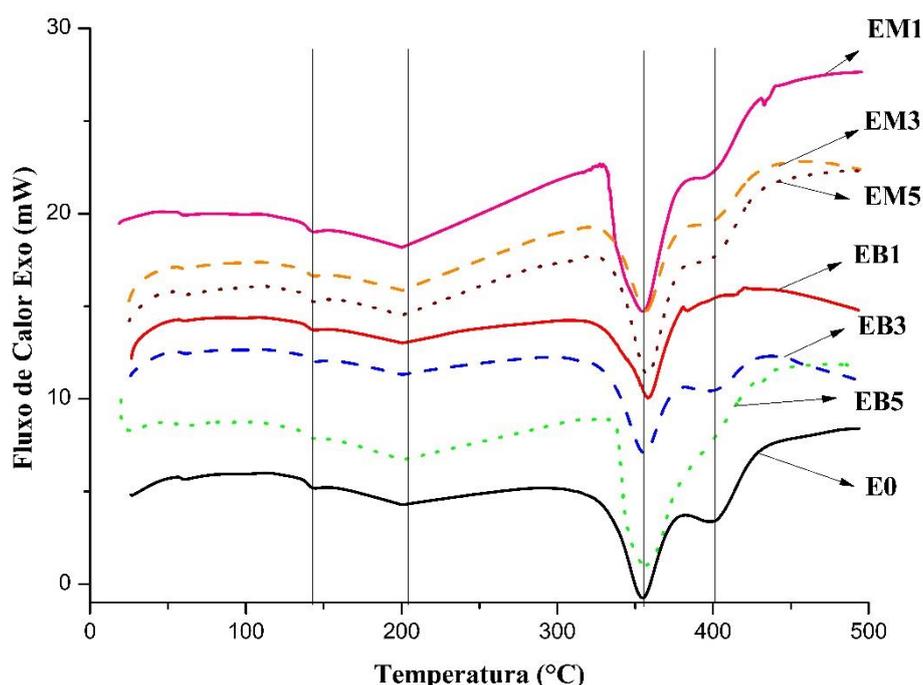
Os trabalhos de Mano, Koniarova e Reis (2003), de Nofar et al., (2017) e de Ai et al., (2019) mostraram que filmes compostos de PLA/PBAT com características térmicas mais próximas de PLA são bons candidatos para substituírem vários polímeros à base de petróleo em aplicações de embalagens. As temperaturas de degradação registradas estão acima das temperaturas utilizadas no processamento dos filmes via extrusão, permitindo o seu uso para filmes de embalagens (LENDVAI; APOSTOLOV; KARGER-KOCSIS, 2017; PHETWAROTAI; TANRATTANAKUL; PHUSUNTI, 2016).

A massa residual das amostras também foi calculada, em que se observa que com exceção do filme EB3, todos os filmes com amido apresentaram aumentos nos valores de massa residual, sendo que as amostras com AM exibiram massa residual superior a 5 %. De fato, a análise de TG/DTG dos amidos mostrou que o amido de milho permaneceu com maior quantidade de massa residual em relação ao AB. Interessantemente, enquanto o EB3 apresentou (1,25 %) menor massa residual, o filme EM3 exibiu maior valor (5,34 %) em comparação aos demais filmes.

#### 4.3.3.2 Análise de DSC dos filmes

As curvas de DSC do Ecovio e suas misturas com amido estão ilustradas na Figura 28 e os principais resultados estão apresentados na Tabela 10. Analisando a Figura 28 foi possível notar em todos os filmes a presença de três pequenos picos nas faixas de 100 - 150 °C, 150 - 250 °C e 370 - 400 °C e um pico acentuado na faixa de 325 a 370 °C.

Figura 28 - Curvas de DSC dos filmes E0, EB1, EB3, EB5, EM1, EM3 e EM5.



Fonte: Própria (2019)

Tabela 10 - Dados de DSC obtidos a partir do aquecimento dos filmes.

<b>E0</b>	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>m</sub> (J/g)</b>	<b>X<sub>c</sub> (100 %)</b>	<b>T<sub>d</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>d</sub> (J/g)</b>
PLA	200,60	24,13	26,0	354,49	141,7
PBAT	143,21	4,897	4,0	400,22	16,68
<b>EB1</b>	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>m</sub> (J/g)</b>	<b>ΔX<sub>c</sub> (100 %)</b>	<b>T<sub>d</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>d</sub> (J/g)</b>
PLA	200,49	35,78	38,0	358,30	199,4
PBAT	143,07	5,989	5,0	383,80	1,791
<b>EB3</b>	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>m</sub> (J/g)</b>	<b>ΔX<sub>c</sub> (100 %)</b>	<b>T<sub>d</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>d</sub> (J/g)</b>
PLA	200,59	31,06	33,0	355,57	179,2
PBAT	143,15	5,895	5,0	399,18	13,59
<b>EB5</b>	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>m</sub> (J/g)</b>	<b>ΔX<sub>c</sub> (100 %)</b>	<b>T<sub>d</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>d</sub> (J/g)</b>
PLA	200,60	46,97	50,0	352,93	285,10
PBAT	143,24	5,278	5,0	401,64	4,053
<b>EM1</b>	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>m</sub> (J/g)</b>	<b>ΔX<sub>c</sub> (100 %)</b>	<b>T<sub>d</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>d</sub> (J/g)</b>
PLA	200,35	44,11	47,0	354,38	270,1
PBAT	143,11	5,798	5,0	398,27	13,42
<b>EM3</b>	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>m</sub> (J/g)</b>	<b>ΔX<sub>c</sub> (100 %)</b>	<b>T<sub>d</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>d</sub> (J/g)</b>
PLA	200,43	49,54	43,0	356,64	164,3
PBAT	143,18	5,641	5,0	399,42	11,52
<b>EM5</b>	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>m</sub> (J/g)</b>	<b>ΔX<sub>c</sub> (100 %)</b>	<b>T<sub>d</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>d</sub> (J/g)</b>
PLA	200,66	38,47	41,0	357,44	162,0
PBAT	143,55	5,848	5,0	399,91	10,75

\* T<sub>m</sub> = Temperatura de fusão, T<sub>d</sub> = Temperatura de degradação, ΔH<sub>m</sub> = Entalpia de fusão, ΔH<sub>d</sub> = Entalpia de degradação e ΔX<sub>c</sub> = índice de cristalinidade. Fonte: Própria (2019)

Em todas as curvas verifica-se um pico próximo de 143 °C refere-se a fusão do poliéster PBAT menos cristalino e outro em torno de 200 °C correlacionado a fusão das cadeias de PLA, esses picos também foram encontrados por Azevedo et al., (2016) e por Jost (2018). Nota-se que estas temperaturas permaneceram praticamente inalteradas

com a adição de AB e AM. Çoban et al., (2018) identificaram também inalterações desses picos ao estudarem a influência da incorporação de partículas vulcânicas nas propriedades térmicas de filmes de PLA/PBAT. Semelhantemente, Li et al., (2018) obtiveram os mesmos picos ao prepararem filmes biodegradáveis de PLA/PBAT na presença de extensores de cadeia.

A partir das curvas de DSC observou-se mais dois eventos endotérmicos, estes são associados a temperatura de degradação ( $T_d$ ): um intenso em torno de 354 °C atribuído a decomposição do PLA e outro bem menos intenso próximo a 400 °C relacionado à decomposição de PBAT, picos semelhantes foram reportados por Cardoso et al., (2018) e Castillo et al., (2019) ao analisarem filmes com PLA e PBAT.

Os dados térmicos das curvas de DSC exibidos na Tabela 10 contribuíram para avaliar o efeito da adição dos amidos sobre os filmes desenvolvidos neste trabalho. Observou-se que a incorporação de AB e de AM não provocou alterações consideráveis no padrão de fusão e nem de degradação de PLA e PBAT nos filmes. Os pequenos deslocamentos nos valores de temperaturas são apenas resultado da mobilidade dos segmentos da cadeia dos polímeros constituintes da matriz induzida pela deformação, pelo estresse do processo de fusão; estes deslocamentos são pré-requisitos para a reorganização do sistema durante o aquecimento (BILIADERIS, 1998; DHALL; ALAM, 2020; ORTEGA-TORO et al., 2017).

Ainda conforme os dados da Tabela 10 verificou-se que a incorporação do AB e do AM na blenda induziu o aumento de 25 % na cristalinidade do poliéster PBAT (pico menos intenso) em todos os filmes compostos; e incrementos na taxa de cristalinidade do PLA (pico mais intenso), em torno de 46 % para o EB1 e EB3, de 92 % para EB5, de 81 % para EM1, de 65 % para o EM3 e de 58 % para o EM5 comparando-se com a cristalinidade do PLA na matriz do filme sem amido. Li et al., (2018) ao estudarem o comportamento térmico de filmes biodegradáveis de PLA/PBAT também identificaram cristalinidade maior para fase do PLA. O comportamento de aumento da cristalinidade dos polímeros constituintes do filme com AB e AM não mostrou dependência do tipo e nem com o conteúdo do amido, mas parece estar associado ao efeito nucleante da estrutura granular do amido com os polímeros da matriz em especial com o PLA.

Observou-se também que filmes com amido precisaram absorver mais energia para que as cadeias de PBAT sofressem fusão ( $\Delta H_m$ ) e para que as cadeias de PLA passassem pelo processo de fusão ( $\Delta H_m$ ) e de degradação ( $\Delta H_d$ ). Analisando os

estudos de Falcão et al., (2017), Mohapatra, Mohanty e Nayak (2014) e Nayak (2010), é razoável assegurar que os amidos investigados atuaram como uma barreira térmica, dificultando o movimento das cadeias de PLA e aumentando a sua estabilidade na matriz. Os filmes precisaram de temperaturas mais elevadas para a degradação da fase do poliéster pois os amidos agem como nucleantes e podem aumentar a taxa de cristalização dos filmes. Nestas condições os polímeros da matriz terão maior dificuldade, levarão um tempo maior para se organizarem, ou seja, para se cristalizar. De acordo com Bertuzzi, Gottifredi e Armada (2012) e Domene-López et al., (2019), em misturas que envolvem amido a diminuição da taxa de cristalinidade é esperada apenas com a inserção de moléculas de plastificante na matriz, pois elas são capazes de modificar a organização e a energia envolvida na estrutura tridimensional dos polímeros formadores do filme.

Diferentemente do que ocorreu nas cadeias de PLA, os amidos promoveram uma diminuição dos valores de entalpia de degradação ( $\Delta H_d$ ) para o PBAT em todos os filmes compostos. Isto mostra que apesar do efeito nucleante do amido para os segmentos de PBAT e de PLA, de alguma forma houve o favorecimento da difusão das moléculas de água por essa via no sistema e provavelmente os principais responsáveis por essa permissividade são os grupos carbonila localizados próximos aos anéis de benzeno do PBAT facilitando este evento de degradação nos filmes.

Os valores das temperaturas de fusão e de degradação dos poliésteres da matriz nos filmes com amido apresentaram pequena variação entre eles e em relação aos valores das temperaturas no filme puro. Na análise de DSC dos amidos, chegou-se à conclusão que a temperatura de gelatinização do AB é em 60 °C e do AM em torno de 70 °C e eles se degradam aproximadamente em 274 °C e 277 °C, respectivamente. Portanto, os filmes exibiram um comportamento térmico semelhante, pois são compostos pela mesma porcentagem de polímeros na matriz e os cristais que formam os amidos são semelhantes em qualidade e se gelatinizam e se fundem em temperaturas bem próximas.

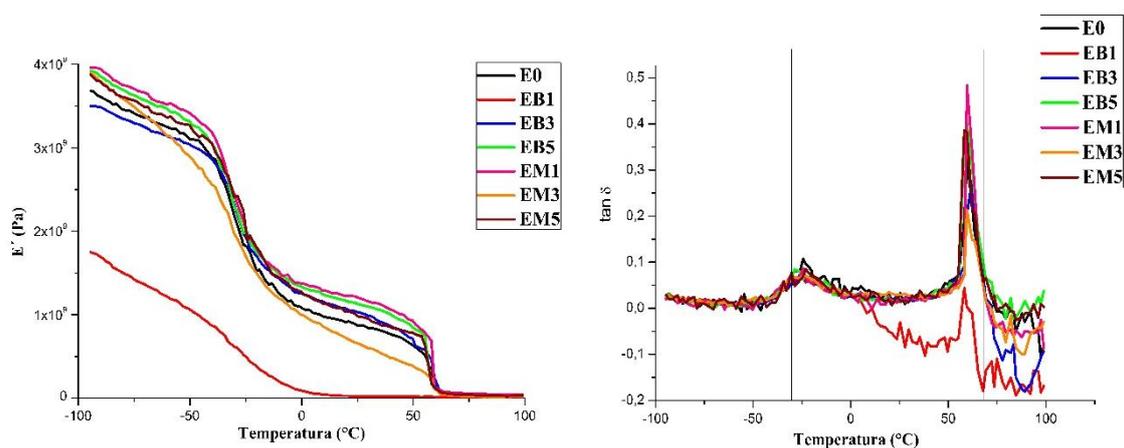
A degradação térmica dos filmes desenvolvidos ocorre basicamente na etapa do processamento, por isso existe a necessidade de se investigar o comportamento individual dos constituintes dos bioplásticos nesta fase, pois qualquer alteração identificada deve inferir em algumas limitações no desempenho final e na possibilidade de reciclagem da embalagem (SCAFFARO et al., 2019). Observa-se também que o estado sólido dos filmes é mantido em temperaturas mais altas, o que pode ser interessante para seu desempenho mecânico, particularmente ao projetar produtos para suportar altas temperaturas (BEBER et al., 2018). A adição de amido nos filmes mostrou ser uma

alternativa para minimizar esse tipo de via de degradação apesar da diferença de polaridade entre a blenda e os amidos que diminui a compatibilidade interfacial dos mesmos (ZHANG et al., 2019b).

#### 4.3.3.3 Análise de DMA dos filmes

Os resultados experimentais de DMA em termos do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e do fator de perda ( $\tan\delta$ ) versus temperatura para os filmes são apresentados na Figura 29 a) e b), respectivamente, e os picos tabulados na Tabela 11. Os valores da tangente de perda foram tomados como as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ). A análise dinâmico-mecânica foi realizada para investigar o efeito do teor do AB e do AM no comportamento viscoelástico da blenda de Ecovio.

Figura 29 - Curvas do módulo de armazenamento (a)  $E'$  e (b)  $\tan\delta$  versus temperatura para os filmes.



Fonte: Própria (2019)

Tabela 11 - Resultados de DMA dos filmes de E0, EB1, EB3, EB5, EM1, EM3 e EM5.

Filmes	$E'$ ( $10^9$ MPa)	$\text{Tan } \delta$	
	(- 94,5 °C)	$T_g$	$T_g$
<b>E0</b>	3,68	-24,3 °C	59,55 °C
<b>EB1</b>	1,74	-24,3 °C	58,15 °C
<b>EB3</b>	3,50	-26,5 °C	62,15 °C
<b>EB5</b>	3,87	-28,7 °C	59,55 °C
<b>EM1</b>	3,90	-24,3 °C	59,55 °C
<b>EM3</b>	3,87	-23,2 °C	59,55 °C
<b>EM5</b>	3,87	-23,2 °C	58,15 °C

Fonte: Própria (2019)

A Fig. 29 a) mostra que o módulo de armazenamento de todas as amostras diminuiu com o aumento da temperatura e que todos os filmes com amido, com exceção

do EB1 e do EB3 apresentaram valor de  $E'$  maior que  $3,7 \times 10^9$  MPa em  $-94,5$  °C. Esse resultado indica que a incorporação de 1, 3 e 5 % de AM e de 5 % AB contribuiu para os filmes se tornarem mais rígidos e conseqüentemente, mais quebradiços. Percebe-se que o filme EM1 apresentou a maior rigidez em todas as temperaturas e o filme EB1 exibiu menor rigidez. Nayak (2010), Arruda et al., (2015) e Signori, Coltelli e Bronco (2009) mostraram que o aumento da tenacidade nos filmes após adição de amido se deve a incompatibilidade polar do polissacarídeo com a matriz polimérica biodegradável.

Nas curvas da Fig. 29 b) destacaram dois picos ambos relativos às transições vítreas dos polímeros que compõem a matriz. O primeiro pico está associado a transição vítrea do PBAT em torno de  $-24$  °C e o segundo pico refere-se à transição vítrea do PLA próximo a  $60$  °C. Valores semelhantes foram encontrados por Signori, Coltelli e Bronco (2009), Kumar et al., (2010), Sis, Ibrahim e Yunus (2013), Weng et al., (2013), Díez-Pascual e Díez-Vicente (2015), Mallegni et al., (2018) e Carbonell-Verdu et al., (2018) ao estudarem misturas binárias de PLA/PBAT.

Os dados da Tabela 11 evidenciam que a adição de 3 e 5 % de AB na matriz de Ecovio reduziu a temperatura de transição vítrea para fase de PBAT nos filmes em aproximadamente 9 e 18 % respectivamente, diferentemente, a incorporação de 3 e 5 % de AM contribuiu para aumentar a temperatura de transição vítrea do PBAT na matriz em 4,5 % para ambas as composições.

As análises de TG/DTG e de DSC dos filmes mostraram que os grânulos do AM parecem interagir mais com as unidades de repetição do ácido láctico (PLA), contribuindo para a diminuição dos valores de temperaturas envolvidos no aquecimento. Por outro lado, a constituição molecular do AB parece ter melhor se associado com as cadeias da fase do PBAT na matriz favorecendo pequenos incrementos nos valores de temperaturas, mas os dados de DMA atestaram que a temperatura de transição vítrea do PLA apresentou diminuição de 2,35 % nas amostras EB1 e EM5 e incremento de 4,41 % na amostra EB3.

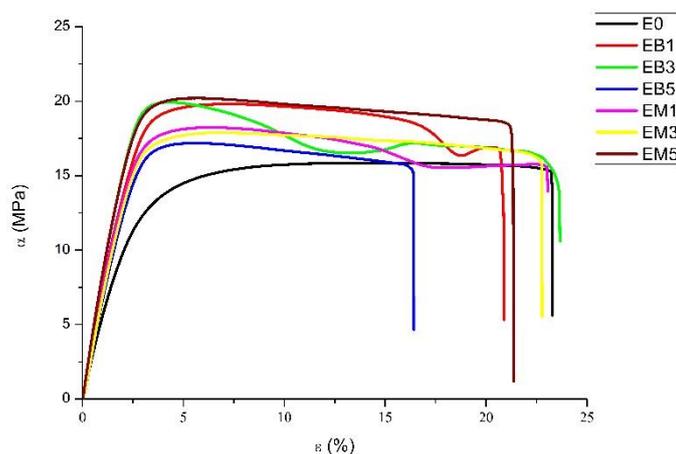
Os resultados de DMA também, assim como os dados das análises de TG/DTG e de DSC, mostraram que a variação das temperaturas de transição vítrea dos polímeros constituintes da blenda em estudo não mostrou dependência do tipo e nem do conteúdo do amido, mas também parece estar associada ao efeito nucleante dos amidos na matriz e à mobilidade das cadeias dos polímeros PLA e PBAT. Os teores de amido utilizados prefiguram alterar a capacidade de mobilidade das cadeias, mas não o suficiente

para modificar o comportamento termomecânico de uma suposta embalagem comercialmente disponível.

#### 4.3.4 Análise das Propriedades Mecânicas dos filmes

O comportamento mecânico dos filmes foi avaliado através do perfil de suas curvas de tensão-deformação ilustrado na Figura 30. O filme de Ecovio puro e de seus compostos exibiram comportamento característico de materiais dúcteis, pois apresentaram um ponto de escoamento definido seguindo de uma queda na tensão e uma região de deformação plástica estável, finalizando com a ruptura dos filmes. Srithep et al., (2012), Georgiopoulos e Kontou (2015), Moustafa et al., (2017) e Ding et al., (2018) encontram curvas de tensão-deformação semelhantes para filmes de Ecovio/amido.

Figura 30 - Curvas de tensão de tração versus deformação para filmes.



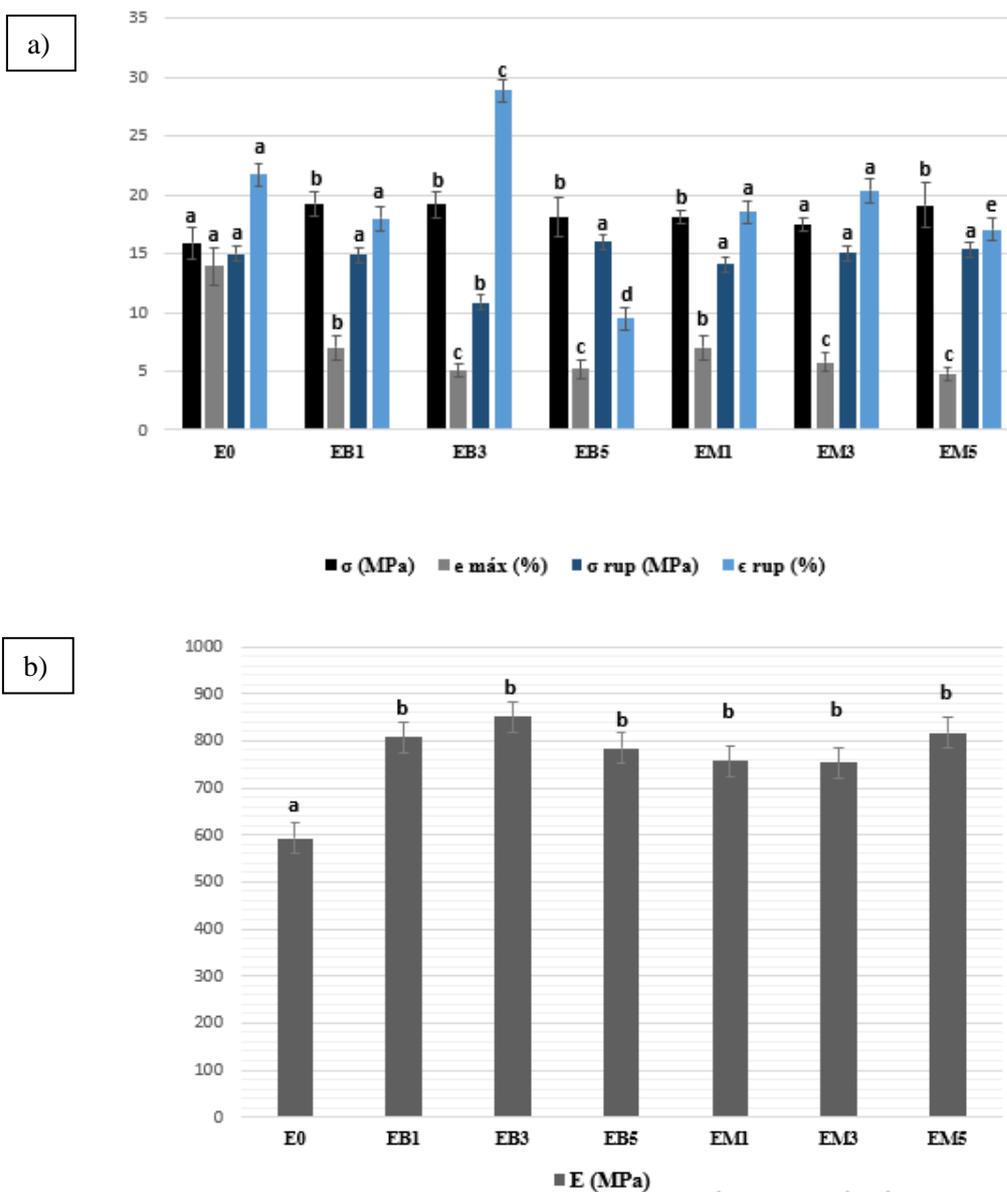
Fonte: Própria (2019)

Os valores médios de resistência à tração ( $\sigma$ ), alongamento na força máxima ( $\epsilon_{m\acute{a}x}$ ), tensão de ruptura ( $\sigma_{rup}$ ), alongamento de ruptura ( $\epsilon_{rup}$ ) e módulo elástico (E), obtidos a partir dos ensaios mecânicos realizados nos filmes estão apresentados na Figure 31 e detalhados na Tabela 12. Essas propriedades são as mais comumente avaliadas quando se estuda materiais destinados a produção de embalagens.

Os resultados da Tabela 12 apontam que a incorporação de AB e de AM na composição dos filmes contribuiu para o aumento significativo da resistência a tração e do módulo de elasticidade em todos os filmes compostos em relação à amostra sem amido (E0). O filme EB1 exibiu maior valor de resistência a tração e o EB3 apresentou maior módulo de elasticidade em relação a E0. Os amidos também foram responsáveis por

elevar os valores da resistência a ruptura na maioria dos filmes, mas não significativamente ( $p \leq 0,05$ ), com exceção do filme EB3 que apresentou um decréscimo de 27,34 % no valor dessa propriedade em relação ao filme controle.

Figura 31 - Resultados relacionados à resistência à tração, alongamento na força máxima, resistência à ruptura, alongamento na ruptura (a) e módulo de elasticidade (b) dos filmes.



Fonte: Própria (2019)

Tabela 12 - Valores médios exemplificados das propriedades mecânicas dos filmes E0, EB1, EB3, EB5, EM1, EM3 e EM5.

Filmes	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon_{m\acute{a}x}$ (%)	$\sigma_{rup}$ (MPa)	$\epsilon_{rup}$ (%)	E (MPa)
<b>E0</b>	15,90 $\pm$ 1,39 <sup>a</sup>	13,93 $\pm$ 1,6 <sup>a</sup>	14,94 $\pm$ 1,49 <sup>a</sup>	21,72 $\pm$ 1,97 <sup>a</sup>	593,50 $\pm$ 52,98 <sup>a</sup>
<b>EB1</b>	19,27 $\pm$ 0,99 <sup>b</sup>	7,00 $\pm$ 1,00 <sup>b</sup>	14,70 $\pm$ 1,19 <sup>a</sup>	17,98 $\pm$ 1,73 <sup>a</sup>	807,08 $\pm$ 27,03 <sup>b</sup>
<b>EB3</b>	19,23 $\pm$ 1,12 <sup>b</sup>	5,08 $\pm$ 0,51 <sup>c</sup>	10,87 $\pm$ 3,79 <sup>b</sup>	28,86 $\pm$ 5,50 <sup>c</sup>	850,47 $\pm$ 44,18 <sup>b</sup>
<b>EB5</b>	18,10 $\pm$ 1,70 <sup>b</sup>	5,18 $\pm$ 0,84 <sup>c</sup>	16,02 $\pm$ 1,75 <sup>a</sup>	9,47 $\pm$ 1,94 <sup>d</sup>	784,65 $\pm$ 75,67 <sup>b</sup>
<b>EM1</b>	18,14 $\pm$ 0,57 <sup>b</sup>	7,00 $\pm$ 1,00 <sup>b</sup>	14,14 $\pm$ 2,54 <sup>a</sup>	18,54 $\pm$ 3,13 <sup>a</sup>	756,94 $\pm$ 25,80 <sup>b</sup>
<b>EM3</b>	17,47 $\pm$ 0,26 <sup>a</sup>	5,77 $\pm$ 0,81 <sup>c</sup>	15,03 $\pm$ 1,02 <sup>a</sup>	20,38 $\pm$ 3,28 <sup>a</sup>	752,68 $\pm$ 41,02 <sup>b</sup>
<b>EM5</b>	19,14 $\pm$ 1,97 <sup>b</sup>	4,79 $\pm$ 0,55 <sup>c</sup>	15,35 $\pm$ 3,33 <sup>a</sup>	17,06 $\pm$ 2,78 <sup>e</sup>	817,14 $\pm$ 107,51 <sup>b</sup>

\*Letras iguais em uma mesma coluna não apresentam diferença significativa a  $p \leq 0,05$  entre médias obtidas, a,b,c,d,e diferentes letras indicam diferenças significativas entre os sistemas, através do teste de Tukey. Fonte: Própria (2019)

Os dados obtidos em relação à resistência à tração e à resistência à ruptura para os filmes com amido seguiu tendência oposta ao que seria razoável supor, pois, com a natureza hidrofílica dos amidos, esperava-se à composição final uma fragilidade de suas propriedades mecânicas. Diante essa situação, em misturas com amido normalmente se recorre a aditivos como compatibilizantes para se obter uma maior adesão entre os constituintes poliméricos (SVIDLER et al., 2014). Manepalli e Alivi (2019) e Ren et al., (2019) produziram filmes biodegradáveis de PLA/PBAT por extrusão contendo amido e mostraram que, nas blendas não compatibilizadas, houve uma diminuição das propriedades mecânicas com a incorporação do amido e que a melhoria no comportamento de tração só ocorreu quando foi adicionado cargas de reforços e compatibilizantes a mistura.

Embora o consenso de que filmes produzidos com polímeros naturais como o amido apresentem propriedades mecânicas que os tornam inúteis para algumas das aplicações, existem estudos como os de Markarian (2008), Hu (2014) e Pilla et al., (2010), que mostraram que diversas formulações de amido com PLA/PBAT têm exibido propriedades adequadas no que se refere à processabilidade e às características mecânicas. Essas propriedades incluem maior módulo elástico e resistência à tração, menor permeabilidade a gás e maior resistência à água. Consequentemente, os plásticos baseados nessas misturas apresentam um enorme potencial para aplicação na indústria de embalagens principalmente para alimentos ativos (HOLLSTEIN; WOHLLEBE; ARNAIZ, 2015).

Os resultados de resistência a tração ilustrados na Figura 31 mostraram ser possível desenvolver filmes à base de amido sem compatibilizantes, apenas com a

otimização das concentrações de amido e das condições de processamento. Todos os filmes extrusados apresentaram valores de resistência à tração na faixa de 15 –20 MPa, sendo comparáveis aos polímeros comerciais derivados de petróleo usados para produção de filmes plásticos de alta qualidade como o polietileno de baixa densidade (PELD). De acordo com Siegenthaler et al., (2012), Molenveld et al., (2015) e Jeevahan e Chandrasekaran (2019), embora não exista legislação específica disponível, um requisito convencional para um filme de embalagem de alimentos é que a resistência à tração seja superior a 3,5 MPa.

Diferentemente dos dados de resistência à tração, resistência à ruptura e do módulo de elasticidade, todos os filmes contendo AB e AM apresentaram valores de alongamento na força máxima e alongamento na ruptura menores que os exibidos pelo filme puro, com exceção ao EB3. Esta análise mostrou ser possível desenvolver filmes à base de amido com valores superiores de módulo elástico e de resistência à tração à custa de seu alongamento. O aumento da resistência à tração, do módulo de elasticidade e a diminuição do alongamento de ruptura está certamente relacionado a presença dos grãos não gelatinizados na matriz. O incremento da rigidez nos filmes compostos identificado no ensaio mecânico está em concordância com os resultados de DMA.

Quanto ao comportamento mecânico do filme EB3, Ivanic, Kovacova e Chodar (2019) esclareceram que sistemas que envolvem misturas de amido são bastantes complexos de se interpretar, pois, quando submetidos a tratamentos térmicos, uma porção de partículas do amido não se gelatiniza completamente. Geralmente a sua forma de atuação é desconhecida e qualquer tentativa de descrever seu comportamento com mais detalhes seria pura especulação. Biliaderis (1998) afirma que em situações específicas é questionável traçar uma relação direta entre a extensão macromolecular com algumas mudanças observadas nas propriedades de sistemas com amido, pois esses sistemas são altamente complexos reologicamente e deve haver um trabalho mais fundamental para relacionar os aspectos estruturais e as propriedades físicas.

As propriedades tênses de filmes de mesma constituição podem apresentar diferenças significativas dependendo da sua formulação, pois, suas propriedades mecânicas são fortemente dependentes não apenas das características químicas e físicas dos polímeros usados, mas também da adição de plastificantes, bem como do teor de água da matriz polimérica absorvido durante as medições. Tudo isso dificulta a comparação das propriedades mecânicas dos filmes obtidos em diferentes trabalhos Ferreira et al., (2019), Larotonda et al., (2005), Fabra et al., (2018) e Jost (2018).

O aumento da resistência à tração se dá pelo aumento das ligações cruzadas na rede polimérica, tornando os filmes mais rígidos (MODES et al., 2017). O incremento das reticulações promove uma adesão interfacial satisfatória entre as partículas dos amidos e da matriz polimérica mesmo com as diferenças na polaridade. Se a aderência não for a suficiente, existe uma grande probabilidade de se originar falhas que levam o material à ruptura na região interfacial (CARASCHI et al., 2015).

Enquanto a resistência à tração de um filme polimérico está diretamente relacionada à adesão interfacial dos seus constituintes, o módulo de elasticidade do filme está correlacionado à massa molar dos seus constituintes, sendo que quanto maior a massa molar dos polímeros, maior será o módulo elástico do filme (JOST, 2018; NUNES et al., 2018). Portanto, com os incrementos nos valores dessas duas propriedades de tração supõem-se que houve nos filmes com amido um aumento do número de contatos intermoleculares no sistema em relação ao filme puro.

Embora os dois amidos utilizados sejam distintos (um comercial e o outro nativo do babaçu), o perfil térmico e mecânico dos filmes de Ecovio contendo esses amidos são similares, o que leva a sugerir que o método de extração e gelatinização do AB foi eficaz. Segundo Larotonda et al., (2005) e Shirai et al., (2013) quando o processo de gelatinização do amido nativo realmente acontece, são introduzidos novos grupos, como carboxilas e ésteres, com estruturas que o tornam menos hidrofílico. Estes novos grupos são pontos potencialmente reativos que facilitam a compatibilidade entre as moléculas poliméricas e geram filmes mais resistentes.

Filmes desenvolvidos com o poliéster PLA são conhecidos por apresentarem comportamento frágil, mas com resistência satisfatória e elevado módulo de elasticidade, enquanto filmes de PBAT apresentam elevada flexibilidade e alongamento na ruptura, porém baixo módulo de elasticidade e baixa resistência a tração (AL-ITRY; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2012; GIGANTE et al., 2019; HONGDILOKKUL et al., 2015; SILVA; OLIVEIRA; ARAÚJO, 2014). As análises mecânicas, assim como as análises térmicas, mostraram que os filmes contendo os amidos exibiram um comportamento mecânico mais próximo ao desempenho mecânico da fase PLA da matriz, ou seja, filmes com elevado módulo de elasticidade e alta resistência à tração. Os estudos de Arruda et al., (2015), de Yadav et al. (2018) e de Niaounakis, Kontou e Xanthis, (2010) mostraram que as propriedades mecânicas dos filmes constituídos de misturas de polímeros são dependentes da mobilidade molecular que é influenciada pela natureza química das macromoléculas envolvidas e por sua massa molar entre outros fatores.

## 5. CONCLUSÃO

Neste estudo, o amido de babaçu foi extraído com sucesso do mesocarpo de babaçu. Com o objetivo de avaliar o potencial desse amido em aplicações na indústria de embalagens de alimentos, o amido de babaçu foi comparado ao amido comercial de milho, através de caracterizações morfológicas, químicas, estruturais e térmicas. Ambos os amidos apresentaram cristalinidade residual tipo C e cristalinidade induzida por processamento tipo V, mas grânulos de AB exibiram menor teor de umidade e maior teor de lipídios e proteínas do que AM.

Os resultados mostraram detalhes da natureza do amido nativo do mesocarpo de babaçu, evidenciando sua geometria oval, a presença de grânulos quebrados, menor teor de massa residual, menor cristalinidade, menor temperatura de gelatinização e maior entalpia de gelatinização e de degradação. Os dados sugerem que o amido nativo é menos estável termicamente por apresentar uma estrutura mais simplificada que favorece rearranjos intermoleculares que facilitam sua degradação.

Depois das caracterizações dos amidos, filmes de Ecovio/AB e de Ecovio/AM foram desenvolvidos por extrusão plana. Os resultados de UV-vis mostraram que a incorporação de 5 % de AM e de AB à blenda de Ecovio levou a uma barreira maior à luz visível. A cor dos filmes contendo AB apresentou menores valores de  $L^*$  e maiores de  $a^*$  e de  $b^*$  em comparação com aqueles contendo AM, principalmente devido à cor acastanhada do amido de babaçu. Os dados do ângulo de contato sugerem que a incorporação de AB e de AM à matriz de Ecovio levou a um aumento na molhabilidade do filme. As análises das propriedades de barreira mostraram que os amidos promoveram incrementos nos valores de PVA e redução nos valores de solubilidade nos filmes.

Os dados de FTIR e DRX mostraram que a incorporação de AM e de AB não teve efeito significativo na matriz de Ecovio, pois não houve formação de novas ligações e nem foi identificada uma nova fase transcristalina na interface dos filmes. O amido de babaçu gerou filmes com superfícies mais ásperas, com menos transmitância de luz, menor luminosidade e maior resistência à água do que filmes semelhantes contendo amido de milho.

Quanto às propriedades térmicas, as curvas TG/DTG, DSC e DMA indicaram para todos os filmes um sistema com a presença de dois picos de degradação, de fusão e de transição vítrea, respectivamente, um atribuído ao PLA e outro ao PBAT polímeros constituintes do Ecovio. Embora os amidos utilizados sejam oriundos de diferentes fontes botânicas, as análises de TG/DTG, DSC e DMA revelaram que a incorporação destes,

nos filmes não afetou significativamente o perfil de térmico da blenda Ecovio, ou seja, o comportamento térmico dos filmes não mostrou dependência da fonte de amido, mas pareceu estar associado ao efeito nucleante dos amidos na matriz e à mobilidade das cadeias dos polímeros que compõem a blenda.

Os amidos promoveram aumento em torno de 25 % na cristalinidade do PBAT e incrementos de mais de 46 % da cristalinidade do PLA em todos os filmes compostos em comparação ao filme sem amido. Isso explica os elevados valores de entalpia de fusão e de degradação do PLA na matriz dos filmes com amido.

Os resultados do ensaio de tração apontaram que os filmes com amido exibiram comportamento mecânico de materiais dúcteis e que a incorporação do AB e do AM, na maioria dos filmes, contribuiu para o incremento dos valores de resistência a tração, módulo de elasticidade e resistência à ruptura e para o decréscimo nos valores de alongamento na tensão máxima e de ruptura.

Os resultados das propriedades térmicas, mecânicas e de barreira mostraram que os filmes com amido exibiram comportamento semelhante ao da fase PLA da blenda Ecovio. Ao comparar o efeito dos dois amidos, verifica-se que os filmes com amido comercial sofreram menos alterações térmico-mecânicas e de barreira que os filmes com amido nativo do babaçu.

Em geral, os resultados obtidos foram satisfatórios pois filmes de Ecovio contendo amido com propriedades adequadas ao setor de embalagem de alimentos foram obtidos. As propriedades dos filmes desenvolvidos ainda apresentam limitações, que desafiam sua aplicação em larga escala, mas este estudo indica que o amido do mesocarpo do babaçu é uma fonte interessante não só de ingrediente alimentar, mas como um bioplástico.

Esta pesquisa compreende os primeiros passos na literatura no desenvolvimento de filmes poliméricos a partir do amido do mesocarpo de babaçu pelo processo de extrusão. Há necessidade de mais caracterizações para aplicações eficazes do amido de babaçu no desenvolvimento de filmes biodegradáveis de base da indústria de embalagens de alimentos.

## **6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Estudar as características de biodegradabilidade dos filmes Ecovio/amido do mesocarpo de babaçu e Ecovio/amido de milho;
- Desenvolver formas de melhorar a adesão e a interação entre os amidos e o Ecovio através de compatibilizantes;
- Fazer um estudo mais aprofundado nas condições de processamento, incluindo o uso de uma extrusora dupla rosca;
- Avaliar a viabilidade econômica do bioplástico desenvolvido a partir dos custos das matérias-primas empregadas no processo;
- Aplicação dos filmes em alimentos frescos.

## 7. REFERÊNCIAS

ABDULLAH, A. H. D. et al. Fabrication and Characterization of Poly Lactic Acid (PLA)-Starch Based Bioplastic Composites. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 553, n. 1, p. 1–10, 2019.

ABEYKOON, C. A novel model-based controller for polymer extrusion. **IEEE Transactions on Fuzzy Systems**, v. 22, n. 6, p. 1413–1430, 2014.

AGAMA-ACEVEDO, E.; FLORES-SILVA, P. C.; BELLO-PEREZ, L. A. Cereal starch production for food applications. In: CLERICI, M. T. P. S.; SCHMIELE, M. (Eds.). **Starches for Food Application: Chemical, Technological and Health Properties**. [s.l.] Academic Press, 2019. p. 71–102.

AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch. **Thermochimica Acta**, v. 319, n. 1–2, p. 17–25, 1998.

AI, X. et al. Mechanical, Thermal, Rheological and Morphological Properties of PLA/PBAT Blown Films by Using Bis (tert-butyl dioxy isopropyl) Benzene as Crosslinking Agent. **Polymer engineering & science**, 2019.

AI, Y.; JANE, J. L. Gelatinization and rheological properties of starch. **Starch/Staerke**, v. 67, n. 3–4, p. 213–224, 2015.

AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 10, p. 1898–1914, 2012.

AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Rheological, morphological, and interfacial properties of compatibilized PLA/PBAT blends. **Rheologica Acta**, v. 53, n. 7, p. 501–517, 2014.

ALBIERO, D. et al. Proposta de uma máquina para colheita mecanizada de babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.) para a agricultura familiar. **Acta Amazonica**, v. 37, n. 3, p. 337–345, 2007.

ALCÁZAR-ALAY, S. C.; MEIRELES, M. A. A. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. **Food Science and Technology**, v. 35, n. 2, p. 215–236, 2015.

ALWAAN, I. M. et al. On Young's modulus profile across anisotropic nonhomogeneous polymeric fibre using automatic transverse interferometric method. **Polymer**, v. 135, n. 9, p. 1223–1229, 1 jan. 2018.

AMARAL, L. J. D et al. Obtenção de amidos termoplásticos para a extrusão de

pós cerâmicos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 26, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E96-05: Standard test methods for water vapor transmission of materials**. West Conshohocken. **Anais...**2005

ANDREESSEN, C.; STEINBÜCHEL, A. Recent developments in non-biodegradable biopolymers: Precursors, production processes, and future perspectives. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 103, n. 1, p. 143–157, 2019.

ANDREUCCETTI, C. et al. Native and modified gelatin films produced by casting, extrusion, and blowing extrusion processes. **Polymers from Renewable Resources**, v. 8, n. 1, p. 11–26, 2017.

ANVISA, B. M. DA S. A. N. DE V. S.-. **Resolução - RDC nº 263, Regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos**. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov/> %3E. Acesso em: 24 jan. 2020>.

ARIK KIBAR, E. A.; US, F. Evaluation of structural properties of cellulose ether-corn starch based biodegradable films. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 63, n. 7, p. 342–351, 2014.

ARRUDA, L. C. et al. Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends. **Polymer Testing**, v. 43, p. 27–37, 2015.

AURAS, R. **Poly ( Lactic Acid )** John Wiley & Sons, , 2010. (Nota técnica).

AVÉROUS, L. Polylactic acid: Synthesis, properties and applications. In: **Monomers, polymers and composites from renewable resources**. [s.l.] Elsevier, 2008. p. 433–450.

AVINC, O.; KHODDAMI, A. Overview of Poly(lactic acid) (PLA) fibre: Part II: Wet Processing; Pretreatment, Dyeing, Clearing, Finishing, and Washing Properties of Poly(lactic acid) Fibres. **Fibre Chemistry**, v. 42, n. 1, p. 68–78, 2010.

AZEVEDO, J. B. et al. Caracterização de compósitos obtidos a partir de polímero biodegradável e casca de arroz utilizando duas técnicas de processamento. **Matéria (Rio J.)**, v. 21, n. 2, p. 391–406, 2016.

AZEVEDO, V. M. et al. Effect of replacement of corn starch by whey protein isolate in biodegradable film blends obtained by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 971–980, 2017.

BABAEI, M. et al. Biodegradability and mechanical properties of reinforced starch nanocomposites using cellulose nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 132, p.

1–8, 2015.

BAJPAI, P. Recent trends in packaging of food productd. Biobased Polymers: Properties and Applications in Packaging. In: **Biobased Polymers: Properties and Applications in Packaging**. [s.l: s.n.]. p. 139–169.

BAKKALI-HASSANI, C. et al. Synthesis of polyamide 6 with aramid units by combination of anionic ring-opening and condensation reactions. **European Polymer Journal**, v. 102, p. 231–237, 2018.

BALAJI, S. et al. Hydrophobic nanocomposites of PBAT with Cl-fn-POSS nanofiller as compostable food packaging films. **Polymer Engineering and Science**, v. 61, n. 1, p. 314–326, 2021.

BALDWIN, P. M. Starch granule-associated proteins and polypeptides: A review. **Starch/Staerke**, v. 53, n. 10, p. 475–503, 2001.

BAO, Y.; YANG, Y.; MA, J. Fabrication of monodisperse hollow silica spheres and effect on water vapor permeability of polyacrylate membrane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 407, p. 155–163, 2013.

BARI, S. S.; CHATTERJEE, A.; MISHRA, S. Biodegradable polymer nanocomposites: An overview. **Polymer Reviews**, v. 56, n. 2, p. 287–328, 2016.

BARLOW, J. W.; PAUL, D. R. Polymer Blends and Alloys-A Review of Selected Considerations. **Polymer engineering & science**, v. 21, n. 15, p. 985–996, 1981.

BARROQUEIRO, E. S. B. et al. Immunomodulatory and Antimicrobial Activity of Babassu Mesocarp Improves the Survival in Lethal Sepsis. **Evidence-based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2016, p. 6–13, 2016.

BARUQUE FILHO, E. A. et al. Ethanol from babassu coconut starch: Technical and economical aspects. **Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology**, v. 70–72, n. 1, p. 877–886, 1998.

BASF, S. **Product Information ecovio® F Blend C2224**. NatureWorks LLC. **Anais...**2013

BASF, S. **ecovio® Biologically degradable solutions for extrusion applications**, 2017. (Nota técnica).

BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 348–356, 2017.

BEBER, V. C. et al. Effect of Babassu natural filler on PBAT/PHB biodegradable blends: An investigation of thermal, mechanical, and morphological behavior. **Materials**,

v. 11, n. 5, 2018.

BEIJA, M.; MARTY, J.-D.; DESTARAC, M. RAFT/MADIX polymers for the preparation of polymer/inorganic nanohybrids. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 7, p. 845–886, 2011.

BEMILLER, J. N. **Starches: Molecular and Granular Structures and Properties**. [s.l: s.n.].

BENINCA, C. et al. Thermal behavior of corn starch granules modified by acid treatment at 30 and 50°C. **Ecletica Quimica**, v. 33, n. 3, p. 13–17, 2008.

BERTUZZI, M. A.; GOTTIFREDI, J. C.; ARMADA, M. Mechanical properties of a high amylose content corn starch based film, gelatinized at low temperature. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 15, n. 3, p. 219–227, 2012.

BIAŁOPIOTROWICZ, T. Wettability of starch gel films. **Food Hydrocolloids**, v. 17, n. 2, p. 141–147, 2003.

BIKIARIS, D. et al. Blends of polymers with similar glass transition temperatures: A DMTA and DSC study. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 726–735, 2004.

BILIADERIS, C. G. Structures and phase transitions of starch polymers. In: WALTER, R. H. (Ed.). . **Polysaccharide association structures in food**. [s.l: s.n.]. p. 57–168.

BILIADERIS, C. G.; MAURICE, T. J.; VOSE, J. R. Starch Gelatinization Phenomena Studied By Differential Scanning Calorimetry. **Journal of Food Science**, v. 45, n. 6, p. 1669–1674, 1980.

BILL, M. et al. The Effect of Thyme Oil Low-Density Polyethylene Impregnated Pellets in Polylactic Acid Sachets on Storage Quality of Ready-to-Eat Avocado. **Food and Bioprocess Technology**, v. 11, n. 1, p. 141–151, 2018.

BODIRLAU, R.; TEACA, C.-A.; SPIRIDON, I. Influence of natural fillers on the properties of starch-based biocomposite films. **Composites Part B: Engineering**, v. 44, n. 1, p. 575–583, 2013.

BONILLA, J. et al. Effects of chitosan on the physicochemical and antimicrobial properties of PLA films. **Journal of Food Engineering**, v. 119, n. 2, p. 236–243, 2013.

BOUNOS, G. et al. Enhancing water vapor permeability in mixed matrix polypropylene membranes through carbon nanotubes dispersion. **Journal of Membrane Science**, v. 524, n. April 2016, p. 576–584, 2017.

BOURTOOM, T.; CHINNAN, M. S. Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 9, p.

1633–1641, 2008.

BRANDELERO, R. P. H.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Effect of the method of production of the blends on mechanical and structural properties of biodegradable starch films produced by blown extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1344–1350, 30 ago. 2011.

BRANDELERO, R. P. H.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. The effect of surfactant Tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical properties of cassava starch and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 4, p. 1102–1109, 2010.

BRASSARD, J. D.; SARKAR, D. K.; PERRON, J. Studies of drag on the nanocomposite superhydrophobic surfaces. **Applied Surface Science**, v. 324, p. 525–531, 2015.

BRIASSOULIS, D.; GIANNOULIS, A. Evaluation of the functionality of bio-based food packaging films. **Polymer Testing**, v. 68, p. 39–51, 2018.

BULÉON, A. et al. Starch granules: Structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, n. 2, p. 85–112, 1998.

BUSTILLOS-RODRÍGUEZ, J. C. et al. Physicochemical, thermal and rheological properties of three native corn starches. **Food Science and Technology**, v. 39, n. 1, p. 149–157, 2019.

BUTLER, T. I.; MORRIS, B. A. **PE-Based Multilayer Film Structures**. [s.l.: s.n.].

CAMPOS, S. S. D. et al. **Soubilidade em água, cor, atividade antioxidante e propriedades térmicas de filmes de TPS/PBAT adicionados de curcumina.**, 2018. (Nota técnica).

CANTANHEDE, V.; PEREIRA, K. S.; BARRETO, D. W. FSSC 22000 packaging implementation: A plastics industry research. **Polimeros**, v. 28, n. 1, p. 38–43, 2018.

CAPONE, C. et al. Thermal and Mechanical Degradation During Polymer Extrusion Processing. **Polymer Engineering and Science**, v. 47, p. 1813–1819, 2007.

CARASCHI, J. C. et al. COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO REFORÇADO COM CAPIM-ELEFANTE. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**, v. 9, n. 3, p. 236–246, 2015.

CARBONELL-VERDU, A. et al. Manufacturing and compatibilization of PLA/PBAT binary blends by cottonseed oil-based derivatives. **Express Polymer**

**Letters**, v. 12, n. 9, p. 808–823, 2018.

CARDOSO, L. G. et al. Development of active films poly (butylene adipate co-terephthalate) – PBAT incorporated with oregano essential oil and application in fish fillet preservation. **Industrial Crops and Products**, v. 108, n. January, p. 388–397, 2017.

CARDOSO, Z. S. et al. Evaluating the electrochemical characteristics of babassu coconut mesocarp ethanol produced to be used in fuel cells. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 8, p. 1732–1741, 2018.

CARMO, K. P. DO; PAIVA, J. M. F. DE. Biodegradable films and starch compositions with other materials. **Revista Virtual de Quimica**, v. 7, n. 6, p. 2377–2386, 2015.

CARRASCO, F. et al. Thermal degradation of poly(lactic acid) and acrylonitrile-butadiene-styrene bioblends: Elucidation of reaction mechanisms. **Thermochimica Acta**, v. 654, p. 157–167, 2017.

CASTILLO, C. et al. Influence of thermoplasticized starch on physical-chemical properties of new biodegradable carriers intended for forest industry. **International Journal Biological Macromolecules**, v. 122, p. 924–929, 2019.

CASTRO-AGUIRRE, E. et al. Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 333–366, 2016.

CASTRO, A. M. H. DE et al. Economic analysis of the production of amylases and other hydrolases by aspergillus awamori in solid-state fermentation of babassu cake. **Enzyme Research**, v. 2010, p. 1–9, 2010.

CERVANTES-RAMÍREZ, J. E. et al. Amylose-lipid complex formation from extruded maize starch mixed with fatty acids. **Carbohydrate Polymers**, v. 246, n. May, 2020.

CHEN, J. et al. Starch. In: CHEN, J. et al. (Eds.). . **Drug Delivery Applications of Starch Biopolymer Derivatives**. [s.l.] Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2019. p. 29–40.

CHEN, Y. J. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* , 2014 , 6 ( 1 ) : 226-231 Bioplastics and their role in achieving global sustainability. v. 6, n. 1, p. 226–231, 2014.

CHENG, W. Preparation and properties of lignocellulosic fiber/CaCO<sub>3</sub> /thermoplastic starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 211, n. November 2018, p. 204–208, 2019.

CHISENGA, S. M. et al. Progress in research and applications of cassava flour and starch: a review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 56, n. 6, p. 2799–2813, 2019.

CHOKSHI, R.; ZIA, H. Hot-Melt Extrusion Technique: A Review. **Iranian Journal of Pharmaceutical Research**, v. 3, p. 3–16, 2004.

CHOUDALAKIS, G.; GOTSIS, A. D. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 4, p. 967–984, 2009.

CINELLI, B. A. et al. Granular starch hydrolysis of babassu agroindustrial residue: A bioprocess within the context of biorefinery. **Fuel**, v. 124, p. 41–48, 2014.

CLERICI, M. T. P. S.; SAMPAIO, U. M.; SCHMIELE, M. Identification and Analysis of Starch. In: CLERICI, M. T. P. S.; SCHMIELE, M. (Eds.). **Starches for Food Application: Chemical, Technological and Health Properties**. [s.l.] Academic Press, 2019. p. 23–69.

COBAN, O. et al. Mechanical and Thermal Properties of Volcanic Particle Filled PLA/PBAT composites. **Polymer Composites**, v. 11, p. 1501–1511, 2018.

COELHO, A. G. et al. Pharmaceutical development of tablets containing a spray-dried optimized extract from lippia origanoides H. B. K.: Influence of excipients and toxicological assessment. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 54, n. 2, p. 1–11, 2018.

CONDÉS, M. C. et al. Amaranth protein films reinforced with maize starch nanocrystals. **Food Hydrocolloids**, v. 47, p. 146–157, 2015.

COSTA, A. R. M. et al. Degradation during processing of vegetable fiber compounds based on PBAT/PHB blends. **Polymer Testing**, v. 69, p. 266–275, 2018.

COURI, M. H. DE S.; GIADA, M. DE L. R. Pão sem glúten adicionado de farinha do mesocarpo de babaçu (*Orbignya phalerata*): Avaliação física, química e sensorial. **Revista Ceres**, v. 63, n. 3, p. 297–304, 2016.

CURTI, P. S.; SOUZA, R. L. **Caracterização Morfológica De Fibras De Ecovio®/Pnipaam Obtidas Por Meio Da Técnica De Eletrofição**. Anais do 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais -Natal. **Anais...2016**

DA SILVA, D. C. et al. Physical properties of films based on pectin and babassu coconut mesocarp. **International journal of biological macromolecules**, v. 130, p. 419–428, 2019.

DE SOUZA, V. et al. **Food Products with Mesocarp Babassu: A**

**ReviewCurrent Nutrition & Food Science**, 2018. Disponível em: <<https://www.ingentaconnect.com/content/ben/cnf/2018/00000014/00000004/art00003>>

DEEPA, B., ABRAHAM, E., POTHAN, L. A., CORDEIRO, N., FARIA, M., & THOMAS, S. Biodegradable nanocomposite films based on sodium alginate and cellulose nanofibrils. **Materials**, v. 50, n. 9, p. 1–11, 2016.

DENARDIN, C. C.; DA SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciencia Rural**, v. 39, n. 3, p. 945–954, 2009.

DEY, A.; SIT, N. Modification of foxtail millet starch by combining physical, chemical and enzymatic methods. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 95, p. 314–320, 2017.

DHALL, R. K.; ALAM, M. S. Biodegradable Packaging. In: HASHMI, S.; CHOUDHURY, I. A. (Eds.). . **Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials**. Oxford: Elsevier, 2020. p. 26–43.

DHITAL, S.; BRENNAN, C.; GIDLEY, M. J. Location and interactions of starches in planta: Effects on food and nutritional functionality. **Trends in Food Science and Technology**, v. 93, n. April, p. 158–166, 2019.

DÍEZ-PASCUAL, A. M.; DÍEZ-VICENTE, A. L. Antimicrobial and sustainable food packaging based on poly(butylene adipate-co-terephthalate) and electrospun chitosan nanofibers. **RSC Advances**, v. 5, n. 113, p. 93095–93107, 2015.

DIGREGORIO, B. E. Biobased Performance Bioplastic: Mirel. **Chemistry and Biology**, v. 16, n. 1, p. 1–2, 2009.

DING, Y. et al. PLA-PBAT-PLA tri-block copolymers: Effective compatibilizers for promotion of the mechanical and rheological properties of PLA/PBAT blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 147, p. 41–48, 2018.

DOMENE-LÓPEZ, D. et al. Influence of starch composition and molecular weight on physicochemical properties of biodegradable films. **Polymers**, v. 11, n. 7, p. 1–17, 2019.

DUFOSSÉ, L. et al. Color measurements of muscle-based and dairy foods. In: NOLLET, L. M. L.; TOLDRA, F. (Eds.). . **Handbook of Food Analysis**. third ed. Boca Raton: CRC Press, 2015. p. 3–19.

ELIASSON, A.-C. Starch in food: Structure, function and applications. In: **CRC Press; 2004. edition (20 September 2004)**. [s.l.: s.n.].

EMADIAN, S. M.; ONAY, T. T.; DEMIREL, B. Biodegradation of bioplastics in

natural environments. **Waste Management**, v. 59, p. 526–536, 2017.

ESMAEILI, M. et al. Poly(lactic acid)/coplasticized thermoplastic starch blend: Effect of plasticizer migration on rheological and mechanical properties. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 30, n. 4, p. 839–851, 2019.

EUROPE, S. **Starch Europe policy priorities 2019 -2024**. Disponível em: <<https://starch.eu/blog/2019/10/15/starch-europe-launches-beyond-starch-campaign/>>. Acesso em: 24 nov. 2020.

EUROPEAN BIOPLASTICS. Bioplastics market development update 2019. **14 European bioplastics Conference**, p. 19–20, 2019.

FABRA, M. J. et al. Structural and physicochemical characterization of thermoplastic corn starch films containing microalgae. **Carbohydrate Polymers**, v. 186, n. October 2017, p. 184–191, 2018.

FALCÃO, G. A. M. et al. PBAT/organoclay composite films: preparation and properties. **Polymer Bulletin**, v. 74, n. 11, p. 4423–4436, 2017.

FAO (THE FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS). **Food wastage footprint**.

FEDULOV, B. N. et al. Modelling of thermoplastic polymer failure in fiber reinforced composites. **Composite Structures**, v. 163, p. 293–301, 2017.

FELDMAN, D. Polymer barrier films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 49–55, 2001.

FERREIRA, F. V. et al. An overview on properties and applications of poly(butylene adipate-co-terephthalate)–PBAT based composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 59, n. s2, p. E7–E15, 2019.

FIGUEROA, A. M. et al. Caracterização Das Propriedades De Pasta E Térmicas De Amidos De Feijão Branco, Carioca, Fradinho E Preto. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. 4, n. 3, p. 12, 2015.

FINZI-QUINTÃO, C. M.; NOVACK, K. M.; BERNARDES-SILVA, A. C. Identification of Biodegradable and Oxo-Biodegradable Plastic Bags Samples Composition. **Macromolecular Symposia**, v. 367, n. 1, p. 9–17, 2016.

FISHMAN, M. L. et al. Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, n. 4, p. 317–325, 2000.

FLORENZANO, F. H. Perspectivas atuais para a obtenção controlada de polímeros e sua caracterização. **Polímeros**, v. 18, n. 2, p. 100–105, 2008.

FOOD INGREDIENTS BRASIL. **O AMIDO E SUAS PROPRIEDADES**

**PARA O SETOR ALIMENTÍCIO.** Disponível em: <[https://revista-fi.com.br/upload\\_arquivos/201606/2016060302306001466693820.pdf](https://revista-fi.com.br/upload_arquivos/201606/2016060302306001466693820.pdf)>. Acesso em: 5 fev. 2020.

FRAS, T. et al. Description of the yield state of bioplastics on examples of starch-based plastics and PLA/PBAT blends. **Engineering Transactions**, v. 62, n. 4, p. 329–354, 2014.

FU, Y. et al. Biodegradation Behavior of Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) (PBAT), Poly(Lactic Acid) (PLA), and Their Blend in Freshwater with Sediment. **Molecules**, v. 25, n. 17, 2020.

FU, Z. et al. Effect of food additives on starch retrogradation: A review. **Starch/Staerke**, v. 67, n. 1–2, p. 69–78, 2015.

GAIKWAD, K. K.; SINGH, S.; LEE, Y. S. Oxygen scavenging films in food packaging. **Environmental Chemistry Letters**, v. 16, n. 2, p. 523–538, 2018.

GALLANT, D. J.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P. M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate polymers**, v. 32, n. 3–4, p. 177–191, 1997.

GANGAKHEDKAR, N. S. **Colour measurement methods for textiles**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2010.

GARALDE, R. A. et al. The effects of blend ratio and storage time on thermoplastic starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) films. **Heliyon**, v. 5, n. 3, 2019.

GARCÍA-CRUZ, H. I. et al. Extrusion parameters to produce a PLA-starch derived thermoplastic polymer. **Revista Mexicana De Ingeniería Química**, v. 19, n. 1, p. 395–412, 2020.

GARLOTTA, D. A Literature Review of Poly ( Lactic Acid ). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63–84, 2002.

GAYTÁN-MARTÍNEZ, M., FIGUEROA-CÁRDENAS, J. D., REYES-VEGA, M. L., RINCÓN-SÁNCHEZ, F., & MORALES-SÁNCHEZ, E. Microstructure of starch granule related to kernel hardness in corn. **Revista Fitotecnia Mexicana**, v. 29, n. Es2, p. 135–139, 2006.

GEDDE, U. W.; HEDENQVIST, M. S. **Fundamental polymer science**. [s.l.: s.n.].

GENDRON, R.; MIHAI, M. Extrusion Foaming of Polylactide. In: **Polymeric Foams: Innovations in Processes, Technologies, and Products**. [s.l.: s.n.]. p. 107.

GEORGIOPOULOS, P., & KONTOU, E. The effect of wood-fiber type on the thermomechanical performance of a biodegradable polymer matrix. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 42185, p. 1–10, 2015.

GEORGIOPOULOS, P.; KONTOU, E.; NIAOUNAKIS, M. Thermomechanical properties and rheological behavior of biodegradable composites. **Polymer Composites**, v. 35, n. 6, p. 1140–1149, 2014.

GERNAT, C. et al. Supramolecular Structure of Legume Starches Revealed by X-Ray Scattering. **Starch - Stärke**, v. 42, n. 5, p. 175–178, 1990.

GHASEMLOU, M. et al. Physical, mechanical and barrier properties of corn starch films incorporated with plant essential oils. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 1117–1126, 2013.

GHOSH, A. et al. CO<sub>2</sub> Sensing by in-situ Raman spectroscopy using activated carbon generated from mesocarp of babassu coconut. **Vibrational Spectroscopy**, v. 98, n. June, p. 111–118, 2018.

GIGANTE, V. et al. Rubber Toughening of Polylactic Acid (PLA) with Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT): Mechanical Properties, Fracture Mechanics and Analysis of Ductile-to-Brittle Behavior while Varying Temperature and Test Speed. **European Polymer Journal**, v. 115, n. March, p. 125–137, 2019.

GIRDTHEP, S. et al. Formulation and characterization of compatibilized poly(lactic acid)-based blends and their nanocomposites with silver-loaded kaolinite. **Polymer International**, v. 64, n. 2, p. 203–211, 2015.

GIRONI, F.; PIEMONTE, V. Bioplastics and Petroleum-based Plastics: Strengths and Weaknesses. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 33, n. 21, p. 1949–1959, 1 ago. 2011.

GOEL, V. et al. Biodegradable / Bio - plastics : Myths and Realities. **Journal of Polymers and the Environment**, p. 1–26, 2021.

GONZÁLEZ-SELIGRA, P. et al. Influence of extrusion process conditions on starch film morphology. **LWT - Food Science and Technology**, v. 84, p. 520–528, 2017.

GONZÁLEZ, R. M.; VILLANUEVA, M. P. Starch-based polymers for food packaging. **Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging**, p. 527–570, 2011.

GONZÁLEZ SELIGRA, P. et al. Influence of incorporation of starch nanoparticles in PBAT/TPS composite films. **Polymer International**, v. 65, n. 8, p. 938–945, 2016.

GRAUPNER, N. et al. Copy paper as a source of reinforcement for biodegradable composites – Influence of fibre loading, processing method and layer arrangement – An overview. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 120, n. October 2018, p. 161–171, 2019.

GROOVER, M. P. **Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes, and Systems**. fourth ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc, 2010.

GRUNDKE, K. et al. Experimental studies of contact angle hysteresis phenomena on polymer surfaces - Toward the understanding and control of wettability for different applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 222, p. 350–376, 2015.

GU, S. Y. et al. Melt rheology of polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 1, p. 79–85, 1 out. 2008.

GUNES, I. et al. Investigation of wear strength of blast furnace slag blended polymer materials. **Acta Physica Polonica A**, v. 132, n. 3, p. 599–603, 2017.

GUO, K. et al. A-, B- and C-type starch granules coexist in root tuber of sweet potato. **Food Hydrocolloids**, v. 98, p. 105279, 2020.

GUSEVA, M. A. et al. Relation between thermal effects and structural changes under deformation of thermoplastics. **Polymer**, v. 144, p. 18–32, 2018.

GUTIÉRREZ, T. J. Surface and nutraceutical properties of edible films made from starchy sources with and without added blackberry pulp. **Carbohydrate Polymers**, v. 165, p. 169–179, 2017.

GUTIÉRREZ, T. J.; OLLIER, R.; ALVAREZ, V. A. Surface Properties of Thermoplastic Starch Materials Reinforced with Natural Fillers. In: **Functional Biopolymers**. [s.l.] Springer, Cham, 2017. p. 131–158.

HA, E.-S. et al. Solubility of cilostazol in the presence of polyethylene glycol 4000, polyethylene glycol 6000, polyvinylpyrrolidone K30, and poly(1-vinylpyrrolidone-co-vinyl acetate) at different temperatures. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 113, p. 6–10, 2017.

HALAL, S. L. M. EL et al. Structure, morphology and functionality of acetylated and oxidised barley starches. **Food Chemistry**, v. 168, p. 247–256, 2015.

HAMAD, K. et al. Polylactic acid blends: The future of green, light and tough. **Progress in Polymer Science**, v. 85, p. 83–127, 2018.

HARTMANN, M. H. High Molecular Weight Polylactic Acid Polymers. **Biopolymers from Renewable Resources**, p. 367–411, 1998.

HEDAYATI, S. et al. Comparing the effects of sucrose and glucose on functional

properties of pregelatinized maize starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 88, p. 499–504, 2016.

HEUZÉ, V. et al. **Babassu (Attalea speciosa)**. Disponível em: <<http://www.feedipedia.org/node/30>>. Acesso em: 22 mar. 2019.

HOLLSTEIN, F.; WOHLLEBE, M.; ARNAIZ, S. Identification and sorting of plastics film waste by NIR-hyperspectral-imaging. **Proceedings of the ICNIRS**, p. 9–13, 2015.

HOMKLIN, R.; HONGSRIPHAN, N. Mechanical and thermal properties of PLA/PBS cocontinuous blends adding nucleating agent. **Energy Procedia**, v. 34, p. 871–879, 2013.

HONGDILOKKUL, P. et al. A study on properties of PLA/PBAT from blown film process. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 87, n. 1, p. 0–8, 2015.

HOOVER, R. Starch retrogradation. **Food Reviews International**, v. 11, n. 2, p. 331–346, 1995.

HOPE, P. S.; FOLKES, M. . . Introdução. In: **Polymer Blends and Alloys**. Springer ed. Dordrecht: [s.n.]. p. 1–6.

HSIEH, C. F. et al. Structure and functional properties of waxy starches. **Food Hydrocolloids**, v. 94, n. March, p. 238–254, 2019.

HU, B. **Biopolymer-Based Lightweight Materials for Packaging Applications**, 2014. (Nota técnica).

HYVÄRINEN, M.; JABEEN, R.; KÄRKI, T. The modelling of extrusion processes for polymers-A review. **Polymers**, v. 12, n. 6, 2020.

IBRAHIM, N. A. et al. A study of poly vinyl chloride/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Journal of Polymer Research**, v. 18, n. 5, p. 891–896, 2011.

ILHAN, E. et al. Role of ‘D-allulose’ in a starch based composite gel matrix. **Carbohydrate Polymers**, v. 228, n. April 2019, 2020.

ILYIN, S. O. et al. Phase behavior and rheology of miscible and immiscible blends of linear and hyperbranched siloxane macromolecules. **Materials Today Communications**, v. 22, p. 100833, 1 mar. 2020.

INTARAKSA, P. et al. The ultimate biodegradation of the starch based biodegradable plastics. **Advanced Materials Research**, v. 506, p. 327–330, 2012.

IUGA, M.; MIRONÉASA, S. A review of the hydrothermal treatments impact on starch based systems properties. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 60,

n. 22, p. 3890–3915, 2020.

IV, E. et al. Evaluation of the physicochemical properties of native and modified starch obtained from manihot esculentus as pharmaceutical excipient. **Asian Journal of Pharmaceutical Science & Technology**, v. 7, n. 1, p. 34–39, 2017.

IVANIČ, F.; KOVÁČOVÁ, M.; CHODÁK, I. The effect of plasticizer selection on properties of blends poly (butylene adipate-co-terephthalate) with thermoplastic starch. **European Polymer Journal**, v. 116, p. 99–105, 2019.

JANE, J. LIN. Structural Features of Starch Granules II. In: **Starch: Chemistry and Technology**. [s.l: s.n.]. p. 193–236.

JANKOVIĆ, B. Thermal characterization and detailed kinetic analysis of Cassava starch thermo-oxidative degradation. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 2, p. 621–629, 2013.

JARIYASAKOOLROJ, P.; LEELAPHIWAT, P.; HARNKARNSUJARIT, N. Advances in research and development of bioplastic for food packaging. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, n. March, 2019.

JAYASEKARA, R. et al. Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films. **Polymer Testing**, v. 23, n. 1, p. 17–27, 2004.

JEEVAHAN, J.; CHANDRASEKARAN, M. Nanoedible films for food packaging: a review. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 19, p. 12290–12318, 2019.

JIAN, J.; ZENG, X.; HUANG, X. An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)–PBAT. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, n. 1, p. 19–26, 2020.

JOST, V. Packaging related properties of commercially available biopolymers - An overview of the status quo. **Express Polymer Letters**, v. 12, n. 5, p. 429–435, 2018.

KALAMBUR, S.; RIZVI, S. S. H. An overview of starch-based plastic blends from reactive extrusion. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, v. 22, n. 1, p. 39–58, 2006.

KALIA, V. C.; RAIZADA, N.; SONAKYA, V. Bioplastics. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 59, p. 433–445, 2000.

KARIM, A. A.; NORZIAH, M. H.; SEOW, C. C. Methods for the study of starch retrogradation. **Food Chemistry**, v. 71, n. 1, p. 9–36, 2000.

KASSA, H. G. et al. Nano-mechanical properties of interphases in dynamically vulcanized thermoplastic alloy. **Polymer**, v. 135, p. 348–354, 2018.

KETONEN, M. Research and choice of biodegradable materials that are used for

production of food packages for the food industry. **Degree Thesis Plastics Technology 2007**, p. 71, 2011.

KHAKALO, A.; FILPPONEN, I.; ROJAS, O. J. Protein-mediated interfacial adhesion in composites of cellulose nanofibrils and polylactide: Enhanced toughness towards material development. **Composites Science and Technology**, v. 160, p. 145–151, 2018.

KHAN, B. et al. Thermoplastic Starch: A Possible Biodegradable Food Packaging Material—A Review. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 3, 2017.

KLAIMAN, K.; ORTEGA, D. L.; GARNACHE, C. Consumer preferences and demand for packaging material and recyclability. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 115, p. 1–8, 2016.

KOCH, K. Starch-Based Films. In: **Starch in Food**. Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden 1.: [s.n.]. p. 747–767.

KOLTZENBURG, S.; MASKOS, M.; NUYKEN, O. **Polymer chemistry**. [s.l.: s.n.].

KOMLA, Z. Barrier potential of plastics used for packaging water (sachet), to microbial growth and survival. **Tese de Doutorado - Department of Food Science and Technology Kwame Nkumah University of Science and Technology**, n. September, p. 67, 2018.

KOZLOVSKIY, R.; SHVETS, V.; KUZNETSOV, A. Technological aspects of the production of biodegradable polymers and other chemicals from renewable sources using lactic acid. **Journal of Cleaner Production**, v. 155, p. 157–163, 2017.

KUCHNIER, C. N. Estudo do efeito de aditivo extensor de cadeia multifuncional em blendas de PLA/PBAT. **Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.**, p. 125 f, 2014.

KUK, R. S. et al. Thermal, structural and pasting properties of brazilian ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) starch. **Ukrainian Food Journal**, v. 6, n. 4, p. 674–685, 2017.

KUMAR, M. et al. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 21, p. 8406–8415, 2010.

KÜNKEL, A. et al. **Polymers, Biodegradable**. In: [s.l.: s.n.].

LACKNER, M. et al. Mechanical properties and structure of mixtures of poly(butylene-adipate-co-terephthalate) (PBAT) with thermoplastic starch (TPS).

**International Journal of Biobased Plastics**, v. 3, n. 1, p. 126–138, 2021.

LAFLEUR, P. G.; VERGNES, B. **Polymer extrusion**. First ed. Great Britain and the United States: ISTE Ltd and John Wiley & Sons, 2004. v. 28

LAFTAH, W. A. Starch based biodegradable blends in packaging application : A review. **International Journal of Engineering Research & Technology**, v. 6, n. 06, p. 1151–1168, 2017.

LAPKOWSKI, M. et al. Photoluminescent polytellurophene derivatives of conjugated polymers as a new perspective for molecular electronics. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 213, n. 1, p. 29–35, 2012.

LAROTONDA, F. D. S. et al. Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. **Journal of Food Engineering**, v. 71, n. 4, p. 394–402, 2005.

LE TIEN, C. et al. Development of biodegradable films from whey proteins by cross-linking and entrapment in cellulose. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 11, p. 5566–5575, 2000.

LEAL, A. A. et al. Interfacial interactions in bicomponent polymer fibers. **Polymer**, v. 142, p. 375–386, 2018.

LEAL DO PRADO, J. et al. Technological Forecasting of Traditional Knowledge Associated with Babassu. **International Journal for Innovation Education and Research**, v. 8, n. 9, p. 01–12, 2020.

LEE, D.-Y. et al. Facile fabrication of highly flexible poly(lactic acid) film using alternate multilayers of poly[(butylene adipate)-co-terephthalate]. **Polymer International**, v. 64, n. 4, p. 581–585, 2005.

LEE, K. Y.; SHIM, J.; LEE, H. G. Mechanical properties of gellan and gelatin composite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 251–254, 2004.

LENDVAI, L.; APOSTOLOV, A.; KARGER-KOCSIS, J. Characterization of layered silicate-reinforced blends of thermoplastic starch (TPS) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, v. 173, p. 566–572, 2017.

LI, H. et al. Starch branching enzymes contributing to amylose and amylopectin fine structure in wheat. **Carbohydrate Polymers**, v. 224, n. 115185, p. 1–8, 2019a.

LI, L. et al. Structural evolution and phase transition of uniaxially stretched poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) films as revealed by in situ synchrotron radiation small and wide angle X-ray scattering. **CrystEngComm**, v. 21, n. 1, p. 118–127, 2019b.

LI, X. et al. Physicochemical properties of corn starch isolated by acid liquid and l-cysteine. **Food Hydrocolloids**, v. 44, p. 353–359, 2015.

LI, X. et al. The morphological, mechanical, rheological, and thermal properties of PLA/PBAT blown films with chain extender. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 29, n. 6, p. 1706–1717, 2018.

LIM, L.-T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly(lactic acid). **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 8, p. 820–852, 2008.

LIN, S. et al. Mechanical properties and morphology of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends compatibilized by transesterification. **Materials and Design**, v. 36, p. 604–608, 1 abr. 2012.

LIU, L. Bioplastics in Food Packaging: Innovative Technologies for Biodegradable Packaging. **San Jose State University Packaging Engineering**, v. 13, p. 1348–1368, 2006.

LIU, X. et al. Thermal decomposition of corn starch with different Amylose/Amylopectin ratios in open and sealed systems. **Cereal Chemistry**, v. 86, n. 4, p. 383–385, 2009.

LIU, Y. et al. Thermal behavior of sweet potato starch by non-isothermal thermogravimetric analysis. **Materials**, v. 12, n. 5, 2019.

LIVI, S. et al. Ionic liquids-lignin combination: An innovative way to improve mechanical behaviour and water vapour permeability of eco-designed biodegradable polymer blends. **RSC Advances**, v. 5, n. 3, p. 1989–1998, 2015.

LJUNGBERG, N.; ANDERSSON, T.; WESSLÉN, B. Film extrusion and film weldability of poly(lactic acid) plasticized with triacetine and tributyl citrate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, n. 14, p. 3239–3247, 2003.

LOOS, R. **ecovio® – Biobased and compostable polymer.**

LOPES, I. A. et al. Characterization of Pectin Biofilms with the Addition of Babassu Mesocarp and Whey Protein Concentrate. **American Journal of Materials Science**, v. 7, n. 3, p. 64–70, 2017.

LOPES, I. A. et al. Elaboration and characterization of biopolymer films with alginate and babassu coconut mesocarp. **Carbohydrate Polymers**, v. 234, n. November 2019, p. 1–10, 2020.

LOPEZ-RUBIO, A. et al. A novel approach for calculating starch crystallinity and its correlation with double helix content: A combined XRD and NMR study. **Biopolymers**, v. 89, n. 9, p. 761–768, 2008.

LOURDIN, D. et al. Crystalline Structure in Starch. In: **Starch: Metabolism and Structure**. [s.l: s.n.]. p. 61–92.

LUCHESE, C. L.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C. Starch content affects physicochemical properties of corn and cassava starch-based films. **Industrial Crops and Products**, v. 109, n. September, p. 619–626, 2017.

LUNA, C. B. B. et al. Desenvolvimento de Blendas Poliméricas visando a Tenacificação dos Polímeros: Uma revisão. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 36, n. 1, p. 67, 2015.

LUO, Y. et al. Effect of Mesona chinensis polysaccharide on the retrogradation properties of maize and waxy maize starches during storage. **Food Hydrocolloids**, v. 101, n. October 2019, 2020.

MACHADO, B. A. S. et al. Tendências tecnológicas de embalagens biodegradáveis através da prospecção em documentos de patentes. **Cadernos de Prospecção**, v. 5, n. 3, p. 132–140, 2012.

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

MALLEGNI, N. et al. Poly(lactic acid) (PLA) based tear resistant and biodegradable flexible films by blown film extrusion. **Materials**, v. 11, n. 1, 2018.

MALUCELLI, L. C. et al. Porous waxy maize starch: Thermal, structural and viscographic properties of modified granules obtained by enzyme treatment. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, n. 1, p. 528–532, 2015.

MANEPALLI, P. H.; ALAVI, S. Mathematical modeling of mechanical and barrier properties of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch based nanocomposites. **Journal of Food Engineering**, v. 261, n. November 2018, p. 60–65, 2019.

MANGARAJ, S. et al. Application of Biodegradable Polymers in Food Packaging Industry: A Comprehensive Review. **Journal of Packaging Technology and Research**, v. 3, n. 1, p. 77–96, 2019.

MANIGLIA, B. C. et al. Bioactive films based on babassu mesocarp flour and starch. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 383–391, 2017.

MANIGLIA, B. C. et al. Which plasticizer is suitable for films based on babassu starch isolated by different methods? **Food Hydrocolloids**, v. 89, n. August 2018, p. 143–152, 2019.

MANIGLIA, B. C.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R. Isolation and characterization of starch from babassu mesocarp. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 47–55, 2016.

MANO, J. F.; KONIAROVA, D.; REIS, R. L. Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 14, n. 2, p. 127–135, 2003.

MARINHO, V. A. D. et al. Degradation and recovery in poly(butylene adipate-co-terephthalate)/ thermoplastic starch blends. **Polymer Testing**, v. 58, p. 166–172, 2017.

MARKARIAN, J. Biopolymers present new market opportunities for additives in packaging. **Plastics Additives & Compounding**, v. 10, n. 3, p. 22–25, 2008.

MASSAROLO, K. C. et al. Particle size and physical-chemical characteristics of hydrothermally treated cornmeal on resistant starch content. **Food Chemistry**, v. 283, n. December 2018, p. 39–45, 2019.

MENDES, J. F. et al. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 452–458, 2016.

MILANI, G.; MILANI, F. Rubber blends: kinetic numerical model by rheometer experimental characterization. **Journal of Mathematical Chemistry**, v. 56, n. 6, p. 1520–1542, 2018.

MILLER, E.; ROTHSTEIN, J. P. Control of the sharkskin instability in the extrusion of polymer melts using induced temperature gradients. **Rheologica Acta**, v. 44, n. 2, p. 160–173, 2004.

MINAKAWA, A. F. K.; FARIA-TISCHER, P. C. S.; MALI, S. Simple ultrasound method to obtain starch micro- and nanoparticles from cassava, corn and yam starches. **Food Chemistry**, v. 283, n. May 2018, p. 11–18, 2019.

MINOLTA, K. **Konica Minolta Sensing**. Precise color communication. **Color. Anais...**2003

MISHRA, S.; RAI, T. Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 5, p. 557–566, 2006.

MODES, K. S. et al. Efeito da Termorretificação nas propriedades mecânicas das madeiras de pinus taeda e eucalyptus grandis. **Ciência Florestal**, v. 27, n. 1, p. 291–302, 2017.

MOGHADDAM, M. R. A., RAZAVI, S. M. A.; JAHANI, Y. Effects of Compatibilizer and Thermoplastic Starch (TPS) Concentration on Morphological, Rheological, Tensile, Thermal and Moisture Sorption Properties of Plasticized Poly(lactic

Acid/TPS Blends. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 8, p. 3202–3215, 2018.

MOHAPATRA, A. K.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Study of Thermo-Mechanical and Morphological Behaviour of Biodegradable PLA/PBAT/Layered Silicate Blend Nanocomposites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 22, n. 3, p. 398–408, 2014.

MOLAVI, H.; RAZAVI, S. M. A.; FARHOOSH, R. Impact of hydrothermal modifications on the physicochemical, morphology, crystallinity, pasting and thermal properties of acorn starch. **Food Chemistry**, v. 245, n. November 2017, p. 385–393, 2018.

MOLENVELD, K.; VAN DEN OEVER, M.; BOS, H. **Biobased Packaging Catalogue**. [s.l: s.n.].

MONROY, Y.; RIVERO, S.; GARCÍA, M. A. Microstructural and techno-functional properties of cassava starch modified by ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 42, n. November 2017, p. 795–804, 2018.

MOORTHY, S. N. Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches: A review. **Starch/Staerke**, v. 54, n. 12, p. 559–592, 2002.

MORRIS, B. A. **Polymer Blending for Packaging Applications**. [s.l: s.n.].

MOUSTAFA, H. et al. PLA/PBAT bionanocomposites with antimicrobial natural rosin for green packaging. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 23, p. 20132–20141, 2017.

MÜCKE, N. et al. Use of Water-Soluble Curcumin in TPS/PBAT Packaging Material: Interference on Reactive Extrusion and Oxidative Stability of Chia Oil. **Food and Bioprocess Technology**, v. 14, n. 3, p. 471–482, 2021.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 3, p. 605–610, 1 maio 2011.

MUSIOŁ, M. et al. (Bio)degradable polymeric materials for a sustainable future – part 1. Organic recycling of PLA/PBAT blends in the form of prototype packages with long shelf-life. **Waste Management**, v. 77, p. 447–454, 2018.

MUTHURAJ, R. et al. Sustainable thermal insulation biocomposites from rice husk, wheat husk, wood fibers and textile waste fibers: Elaboration and performances evaluation. **Industrial Crops and Products**, v. 135, p. 238–245, 1 set. 2019.

NANDA, M. R.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. The effects of process

engineering on the performance of PLA and PHBV blends. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 296, n. 8, p. 719–728, 2011.

NARA, S.; KOMIYA, T. Studies on the Relationship Between Water-saturated State and Crystallinity by the Diffraction Method for Moistened Potato Starch. **Starch - Stärke**, v. 35, n. 12, p. 407–410, 1983.

NASCIMENTO, J. M. DO; OLIVEIRA, J. D. DE; LEITE, S. G. F. Chemical characterization of biomass flour of the babassu coconut mesocarp (*Orbignya speciosa*) during biosorption process of copper ions. **Environmental Technology and Innovation**, v. 16, p. 1–11, 2019.

NAYAK, S. K. Biodegradable PBAT/Starch nanocomposites. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 49, n. 14, p. 1406–1418, 2010.

NAZRIN, A.; SAPUAN, S. M.; ILYAS, R. A. Thermoplastic starch blended poly(lactic) acid for Food packaging application: Mechanical properties. **6th Postgraduate Seminar on Natural Fiber Reinforced Polymer Composites 2018**, n. December 2018, p. 79–84, 2018.

NIAOUNAKIS, M.; KONTOU, E.; XANTHIS, M. Effects of Aging on the Thermomechanical Properties of Poly(lactic acid). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, p. 472–481, 2010.

NOFAR, M. et al. Mechanical and bead foaming behavior of PLA-PBAT and PLA- PBSA blends with different morphologies. **European Polymer Journal**, v. 90, p. 231–244, 2017.

NOR NADIHA, M. Z. et al. Comparative susceptibilities of sago, potato and corn starches to alkali treatment. **Food Chemistry**, v. 121, n. 4, p. 1053–1059, 2010.

NOTTA-CUVIER, D. et al. Coupled influence of strain rate and heterogeneous fibre orientation on the mechanical behaviour of short-glass-fibre reinforced polypropylene. **Mechanics of Materials**, v. 100, p. 186–197, 2016.

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

NUNES, M. A. et al. Rheological, mechanical and morphological properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch blends and its biocomposite with babassu mesocarp. **Polymer Testing**, v. 70, p. 281–288, 2018.

OCHOA-YEPES, O. et al. Influence of process (extrusion/thermo-compression, casting) and lentil protein content on physicochemical properties of starch films.

**Carbohydrate Polymers**, v. 208, p. 221–231, 15 mar. 2019.

OLIVATO, J. B. et al. Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion.

**Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 4, p. 2614–2618, 2012.

ORSUWAN, A.; SOTHORNVIT, R. Effect of banana and plasticizer types on mechanical, water barrier, and heat sealability of plasticized banana-based films. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 42, n. 1, 2018.

ORTEGA-TORO, R. et al. **Future of Starch-Based Materials in Food Packaging**. [s.l: s.n.].

ÖZTÜRK, S.; MUTLU, S. **Physicochemical properties, modifications, and applications of resistant starches**. [s.l: s.n.].

PALAI, B. et al. In situ reactive compatibilization of polylactic acid (PLA) and thermoplastic starch (TPS) blends; synthesis and evaluation of extrusion blown films thereof. **Industrial Crops and Products**, v. 141, p. 111748, 1 dez. 2019.

PALSIKOWSKI, P. A. et al. Biodegradation in Soil of PLA/PBAT Blends Compatibilized with Chain Extender. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 1, p. 330–341, 2018.

PAN, Y. et al. An overview of bio-based polymers for packaging materials. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 1, n. 3, p. 106–113, 2016.

PANG, L. et al. One-step synthesis of high-performance porous carbon from corn starch for supercapacitor. **Materials Letters**, v. 184, p. 88–91, 2016.

PARK, J. W.; IM, S. S. Biodegradable Polymer Blends of Poly(L-lactic acid) and Gelatinized Starch. **Polymer engineering & science**, v. 40, n. 12, p. 2539–2550, 2000.

PASCOALINO, L. A. et al. Caracterização e avaliação do comportamento termorresponsivo de fibras de Ecovio® / PNIPAAm eletrofiadas. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 03, 2020.

PAUL, U. C. et al. Mineral oil barrier sequential polymer treatment for recycled paper products in food packaging. **Materials Research Express**, v. 4, n. 1, 2017.

PEGORETTI, A.; DONG, Y.; SLOUF, M. Editorial: Biodegradable Matrices and Composites. **Frontiers in Materials**, v. 7, n. 265, 2020.

PELLISSARI, F. M. et al. Starch-based edible films and coatings: An eco-friendly alternative for food packaging. In: **Starches for Food Application: Chemical, Technological and Health Properties**. [s.l: s.n.]. p. 359–420.

PENG, L.; ZHONGDONG, L.; KENNEDY, J. F. The study of starch nano-unit

chains in the gelatinization process. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 360–366, 2007.

PÉREZ-PACHECO, E. et al. Isolation and characterization of starch obtained from *Brosimum alicastrum* Swartz Seeds. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, n. 1, p. 920–927, 2014.

PÉREZ, S.; BALDWIN, P. M.; GALLANT, D. J. Structural Features of Starch Granules I. In: **Starch: Chemistry and Technology**. Third Edit ed. [s.l: s.n.]. p. 149–192.

PHATTARATEERA, S. et al. The Ternary Blends of TPS/PBAT/PLA Films: A Study on the Morphological and Mechanical Properties. In: **Key Engineering Materials**. [s.l: s.n.]. v. 861p. 170–175.

PHETWAROTAI, W.; AHT-ONG, D. Characterization and Properties of Nucleated Polylactide, Poly(butylene adipate-co-terephthalate), and Thermoplastic Starch Ternary Blend Films: Effects of Compatibilizer and Starch. **Advanced Materials Research**, v. 747, p. 673–677, 2013.

PHETWAROTAI, W.; TANRATTANAKUL, V.; PHUSUNTI, N. Synergistic effect of nucleation and compatibilization on the polylactide and poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films. **Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)**, v. 34, n. 9, p. 1129–1140, 2016.

PIERGIOVANNI, L.; LIMBO, S. Food shelf-life models. In: **Sustainable Food Supply Chains: Planning, Design, and Control Through**. [s.l: s.n.]. p. 49–60.

PILLA, S. et al. Microcellular extrusion foaming of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Materials Science and Engineering C**, v. 30, n. 2, p. 255–262, 2010.

PINHEIRO, C. U. B.; FRAZÃO, J. M. F. Integral processing of babassu palm (*Orbignya phalerata*, *arecaceae*) fruits: Village level production in maranhão, Brazil. **Economic Botany**, v. 49, n. 1, p. 31–39, 1995.

POZO, C. et al. Study of the structural order of native starch granules using combined FTIR and XRD analysis. **Journal of Polymer Research**, v. 25, n. 12, 2018.

PRABHU, M. et al. Starch from the sea: The green macroalga *Ulva ohnoi* as a potential source for sustainable starch production in the marine biorefinery. **Algal Research**, v. 37, p. 215–227, 2019.

PRABHU, T. N.; PRASHANTHA, K. A Review on Present Status and Future Challenges of Starch Based Polymer Films and Their Composites in Food Packaging Applications. **Polymer Composites**, v. 39, p. 2499–2522, 2018.

PRIMO-MARTÍN, C. et al. Crystallinity changes in wheat starch during the bread-making process: Starch crystallinity in the bread crust. **Journal of Cereal Science**, v. 45, n. 2, p. 219–226, 2007.

PRUSTY, D.; PRYAMITSYN, V.; OLVERA DE LA CRUZ, M. Thermodynamics of Associative Polymer Blends. **Macromolecules**, v. 51, n. 15, p. 5918–5932, 2018.

QI, J. et al. Facile and scalable fabrication of bioderived flame retardant based on adenine for enhancing fire safety of fully biodegradable PLA/PBAT/TPS ternary blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 50877, 2021.

QIU, S. et al. Effects of corn fiber gum with different molecular weights on the gelatinization behaviors of corn and wheat starch. **Food Hydrocolloids**, v. 53, p. 180–186, 2016.

RAIGOND, P.; EZEKIEL, R.; RAIGOND, B. Resistant Starch in Food: A Review. Journal of the Science of Food and Agriculture. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 10, p. 1968–1978, 2015.

RAJU, G.; SHARMA, M. L.; MEENA, M. L. Recent Methods for Optimization of Plastic Extrusion Process: A Literature Review. **International Journal of Advanced Mechanical Engineering**, v. 4, n. 6, p. 583–588, 2014.

RATNAYAKE, W. S.; JACKSON, D. S. Gelatinization and solubility of corn starch during heating in excess water: New insights. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 10, p. 3712–3716, 2006.

RATNAYAKE, W. S.; JACKSON, D. S. Chapter 5 Starch Gelatinization. **Advances in Food and Nutrition Research**, v. 55, n. 08, p. 221–268, 2008.

RAUWENDAAL, C. **Polymer Extrusion 5E**. [s.l.: s.n.].

REIS, M. O. et al. Influence of microcrystalline cellulose in thermoplastic starch/polyester blown films. **Polimeros**, v. 27, n. 2, p. 129–135, 2017.

REN, Y. et al. Biodegradation Behavior of Poly (Lactic Acid) (PLA), Poly (Butylene Adipate-Co-Terephthalate) (PBAT), and Their Blends Under Digested Sludge Conditions. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 12, p. 2784–2792, 2019.

REUL, L. T. A. et al. Polycaprolactone/babassu compounds: Rheological, thermal, and morphological characteristics. **Polymer Composites**, v. 40, p. E540–E549, 2019.

ROCHA, D. B. et al. A new approach for flexible PBAT/PLA/CaCO<sub>3</sub> films into

agriculture. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 35, p. 46660, 2018.

ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L. Structural and physicochemical characteristics of Peruvian carrot (*Arracacia xanthorrhiza*) starch. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, p. 620–628, 2008.

ROMANO, N.; KUMAR, V. Starch gelatinization on the physical characteristics of aquafeeds and subsequent implications to the productivity in farmed aquatic animals. **Reviews in Aquaculture**, v. 11, n. 4, p. 1271–1284, 2019.

ROUBA, N. et al. Thermo-oxidation and biodegradation study of low-density polyethylene /starch films by IR spectroscopy. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 34, n. 4, p. 69–78, 2015.

RUPP, F. et al. A review on the wettability of dental implant surfaces I: Theoretical and experimental aspects. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 7, p. 2894–2906, 2014.

RYAN, K. J.; BREWER, M. S. In situ examination of starch granule-soy protein and wheat protein interactions. **Food Chemistry**, v. 104, n. 2, p. 619–629, 2007.

RYDZ, J. et al. Polymers for Food Packaging Applications. In: **Biopolymers for Food Design**. [s.l.] HANDBOOK OF FOOD BIOENGINEERING, 2018. p. 431–467.

SAIDI, M. A. A.; W. A. RAHMAN, W. A.; MAJID, R. A. Effect of different solvents on the thermal, IR spectroscopy and morphological properties of solution casted PLA/starch films. **Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences**, v. 10, n. 1, p. 33–36, 2014.

SAJILATA, M. G.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. Resistant Starch— A Review. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, v. 5, n. Figure 2, p. 1–17, 2006.

SANDHU, K. S.; SINGH, N.; LIM, S.-T. A comparison of native and acid thinned normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 40, n. 9, p. 1527–1536, 2007.

SANTACRUZ, S.; RIVADENEIRA, C.; CASTRO, M. Edible films based on starch and chitosan. Effect of starch source and concentration, plasticizer, surfactant's hydrophobic tail and mechanical treatment. **Food Hydrocolloids**, v. 49, p. 89–94, 2015.

SANTANA, A. A.; KIECKBUSCH, T. G. Physical evaluation of biodegradable films of calcium alginate plasticized with polyols. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 4, p. 835–845, 2013.

SANTANA, Á. L.; MEIRELES, M. A. A. New Starches are the Trend for Industry

Applications: A Review. **Food and Public Health**, v. 4, n. 5, p. 229–241, 2014.

SANYANG, M. L. et al. Recent developments in sugar palm (*Arenga pinnata*) based biocomposites and their potential industrial applications: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 533–549, 2016.

SANYANG, M. L.; SAPUAN, S. M. Development of expert system for biobased polymer material selection: food packaging application. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 10, p. 6445–6454, 2015.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. et al. Propriedades de Barreira. In: SARANTOPOULOS, C, I. G. L.; TEIXEIRA, F. G. (Eds.). . **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. 2. ed. Campinas: [s.n.]. p. 313–358.

SCAFFARO, R. et al. Degradation and recycling of films based on biodegradable polymers: A short review. **Polymers**, v. 11, n. 4, 2019.

SCARIOTTO, M. CA. Estudos dos parâmetros para eletrofição de ecovio®/pcl contendo carvão modificado na adsorção de tetraciclina. **Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná -Unioeste**, p. 63 f, 2018.

SCHIRMER, M.; JEKLE, M.; BECKER, T. Starch gelatinization and its complexity for analysis. **Starch/Staerke**, v. 67, n. 1–2, p. 30–41, 2015.

SHAFQAT, A. et al. A review on environmental significance carbon foot prints of starch based bio-plastic: A substitute of conventional plastics[1] Shafqat A, Tahir A, Mahmood A, Tabinda A B, Yasar A and Pugazhendhi A 2020 A review on environmental significance carbon foot p. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 27, p. 101540, 2020.

SHANKAR, S., & RHIM, J. W. Tocopherol-mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial PBAT/silver nanoparticles composite films. **LWT-Food Science and Technology**, v. 72, p. 149–156, 2016.

SHENOGINA, N. B. et al. Molecular modeling of elastic properties of thermosetting polymers using a dynamic deformation approach. **Polymer**, v. 54, n. 13, p. 3370–3376, 2013.

SHEVKANI, K. et al. Wheat starch production, structure, functionality and applications—a review. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 52, n. 1, p. 38–58, 2017.

SHIRAI, M. A. et al. Thermoplastic starch/polyester films: Effects of extrusion process and poly (lactic acid) addition. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n.

7, p. 4112–4117, 2013.

SHRIVASTAVA, N. K. et al. Mechanical and flammability properties of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends and nanocomposites: Effects of compatibilizer and graphene. **Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences**, v. 14, n. 4, p. 425–431, 2018.

SIEGENTHALER, K. . et al. **Ecoflex® and Ecovio®: biodegradable, performance-enabling plastics**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, , 2012. (Nota técnica).

SIGNORI, F.; COLTELLI, M. B.; BRONCO, S. Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 1, p. 74–82, 2009.

SILVA, A. DOS S. et al. Characterization and in vitro and in vivo assessment of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/nano-hydroxyapatite composites as scaffolds for bone tissue engineering. **Journal of Polymer Research**, v. 26, n. 2, 2019.

SILVA, A. P. D. S. E. **Caracterização físico-química e toxicológica do pó de mesocarpo do babaçu (Orbignya phalerata Mart): subsídio para o desenvolvimento de produtos**Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Piauí. Teresina (PI). Teresina-PI: [s.n.]. Disponível em: <[http://leg.ufpi.br/subsiteFiles/ppgcf/arquivos/files/1a\\_Dissertacao\\_de\\_Mestrado-Autor\\_Ana\\_Paula\\_Santos\\_e\\_Silva.PDF](http://leg.ufpi.br/subsiteFiles/ppgcf/arquivos/files/1a_Dissertacao_de_Mestrado-Autor_Ana_Paula_Santos_e_Silva.PDF)>.

SILVA, I. F. E. et al. How reactive extrusion with adipic acid improves the mechanical and barrier properties of starch/poly (butylene adipate-co-terephthalate) films. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 48, n. 8, p. 1762–1769, 2013.

SILVA, M. C.; OLIVEIRA, S. V. DE; ARAÚJO, E. M. Propriedades mecânicas e térmicas de sistemas de PLA e PBAT/PLA. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p. 112–117, 2014.

SINGH, N. et al. Propriedades morfológicas, térmicas e reológicas de amidos de diferentes fontes botânicas. **Food Chemistry**, v. 81, n. 2, p. 219–231, 2013.

SIQUEIRA, L. DO V. et al. Starch-based biodegradable plastics: methods of production, challenges and future perspectives. **Pharmacological Research**, p. 104743, 2020.

SIRACUSA, V. et al. Biodegradable polymers for food packaging: a review.

**Trends in Food Science and Technology**, v. 19, n. 12, p. 634–643, 2008.

SIS, A. L. M.; IBRAHIM, N. A.; YUNUS, W. M. Z. W. Effect of (3-aminopropyl)trimethoxysilane on mechanical properties of PLA/PBAT blend reinforced kenaf fiber. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, v. 22, n. 2, p. 101–108, 2013.

SKENDI, A. A.; PAPAGEORGIOU, M.; PAPASTERGIADIS, E. The effect of malting on the crystallites and microstructure in Greek barley cultivar using X-ray diffraction and microscopic analysis. **Millenium**, v. 7, n. 2, p. 67–78, 2018.

SOKKAR, T. Z. N.; EL-DIN, M. S.; EL-TAWARGY, A. S. On Young's modulus profile across anisotropic nonhomogeneous polymeric fibre using automatic transverse interferometric method. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 50, n. 9, p. 1223–1229, 2012.

SONEGO, M.; FLECK, C.; PESSAN, L. A. Mesocarp of Brazil nut (*Bertholletia excelsa*) as inspiration for new impact resistant materials. **Bioinspiration and Biomimetics**, v. 14, n. 5, p. 1–15, 2019.

SOUSA, D. D. C. **Compósitos com matriz de amido do mesocarpo do coco babaçu reforçados com fibras do epicarpo do coco babaçu** Dissertação (mestrado) - **Universidade Federal do Piauí. Teresina (PI)**. Teresina-PI: [s.n.].

SOUSA, D. Z. DE; FERNANDES, D. M.; FINZER, J. R. D. Painéis de resíduos aglomerados utilizando amido de milho. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 4, p. 2835–2862, 2019.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigation of the gelatinization and extrusion processes of corn starch. **Advances in Polymer Technology**, v. 21, n. 1, p. 17–24, 2002.

SPADA, J. C.; SEIBERT, S. F.; TESSARO, I. C. Impact of PLA Poly(Lactic Acid) and PBAT Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Coating on the Properties of Composites with High Content of Rice Husk. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 4, p. 1324–1331, 2021.

SRITHEP, Y. et al. **Effect of Material Parameters on Mechanical Properties of Biodegradable Polymers/Nanofibrillated Cellulose (NFC) Nano Composites**, 2012. (Nota técnica).

SUBRAMANIAN, M. N. Polymer Blends. In: **Polymer Blends and Composites: Chemistry and Technology**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2017. p. 169–171.

SUDHEESH, C.; SUNOOJ, K. V.; GEORGE, J. Kithul palm (*Caryota urens*) as a new source of starch: Effect of single, dual chemical modifications and annealing on

the physicochemical properties and in vitro digestibility. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 125, p. 1084–1092, 2019.

SUDRE, K. J. F., SANTOS, A. M. C. M., & MOREIRA, L. R. D. M. O. Avaliar a composição química do mesocarpo de babaçu (*orbignya oleifera*) in natura no município Raposa-MA. **Eclética Química**, v. 39, n. 9, p. 216–226, 2014.

SUN, M. et al. Synthesis and characterization of hyperbranched poly(ester-amine) by Michael addition polymerization. **Designed Monomers and Polymers**, v. 20, n. 1, p. 458–467, 1 jan. 2017.

SUN, S. et al. Effects of various cross-linking agents on the physicochemical properties of starch/PHA composite films produced by extrusion blowing. **Food Hydrocolloids**, v. 77, p. 964–975, 2018.

SUPTHANYAKUL, R.; KAABBUATHONG, N.; CHIRACHANCHAI, S. Random poly(butylene succinate-co-lactic acid) as a multi-functional additive for miscibility, toughness, and clarity of PLA/PBS blends. **Polymer**, v. 105, p. 1–9, 2016.

SVIDLER, R. et al. **Extruded films of bio-based plastics for packaging applications**. Shaping the Future by Engineering: Proceedings; 58th IWK, Ilmenau Scientific Colloquium, Technische Universität Ilmenau. **Anais...**2014

SVIHUS, B.; UHLEN, A. K.; HARSTAD, O. M. Effect of starch granule structure, associated components and processing on nutritive value of cereal starch: A review. **Animal Feed Science and Technology**, v. 122, n. 3–4, p. 303–320, 2005.

TAKO, M. et al. The Principles of Starch Gelatinization and Retrogradation. **Food and Nutrition Sciences**, v. 05, n. 03, p. 280–291, 2014.

TAO, F.; SHI, C.; CUI, Y. Preparation and physicochemistry properties of smart edible films based on gelatin–starch nanoparticles. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 98, n. 14, p. 5470–5478, 2018.

TAO, K. et al. How amylose molecular fine structure of rice starch affects functional properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 204, n. September 2018, p. 24–31, 2019.

TEIXEIRA, M. A. Babassu - A new approach for an ancient Brazilian biomass. **Biomass and bioenergy**, v. 32, p. 857–864, 2008.

TEIXEIRA, P. R. S. et al. Chemically modified babassu coconut (*Orbignya* sp.) biopolymer: characterization and development of a thin film for its application in electrochemical sensors. **Journal of Polymer Research**, v. 25, n. 5, 2018.

THAKUR, R. et al. Starch-based films\_ Major factors affecting their properties.

**International Journal Biological Macromolecules**, v. 139, p. 1079–1089, 2019.

THONGTAN, R. R.; SRIROTH, K. R. Effect of Cassava Starch Destructuration to Mechanical Properties of Compostable Blends. **Advanced Materials Research**, v. 337, p. 159–162, 2011.

TROIANO, F. et al. A methodology to select bacteria able to remove synthetic polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 107, p. 321–327, 2014.

UEMATSU, H. et al. Development of Polymer Extrusion Extruder for Evaluating with a Small Amount of Polymeric Material. **International Polymer Processing**, v. 27, n. 4, p. 434–441, 2012.

UTRACKI, L. A. History of commercial polymer alloys and blends (from a perspective of the patent literature). **Polymer Engineering & Science**, v. 35, n. 1, p. 2–17, 1995.

UYGUNOGLU, T.; GUNES, I.; BROSTOW, W. Physical and mechanical properties of polymer composites with high content of wastes including boron. **Materials Research**, v. 18, n. 6, p. 1188–1196, 2015.

VANNINI, M. et al. Fully biobased poly(propylene 2,5-furandicarboxylate) for packaging applications: excellent barrier properties as a function of crystallinity. **Green Chemistry**, v. 17, n. 8, p. 4162–4166, 2015.

VENKATESAN, R.; RAJESWARI, N.; TAMILSELVI, A. Antimicrobial, mechanical, barrier, and thermal properties of bio-based poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)/Ag<sub>2</sub>O nanocomposite films for packaging application. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 29, n. 1, p. 61–68, 2018.

VIEIRA, A. P. et al. Epicarp and Mesocarp of Babassu (*Orbignya speciosa*): Characterization and Application. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 1, p. 21–29, 2011.

VILLADIEGO, A. M. D. et al. Filmes e revestimentos comestíveis na conservação de produtos alimentícios. **Revista Ceres**, v. 300, n. 52, p. 221–244, 2005.

VLACHOPOULOS, JOHN; STRUTT, D. **The Role of Rheology in Polymer Extrusion**, 2003. (Nota técnica).

VOLLMERT, B. **Polymer Chemistry** Springer-Verlag Springer-Verlag, , 1973.

WANG, H. et al. Soil burial biodegradation of antimicrobial biodegradable PBAT films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 116, p. 14–22, 2015a.

WANG, L. F.; RHIM, J. W.; HONG, S. I. Preparation of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting

method and their food packaging application. **LWT - Food Science and Technology**, v. 68, p. 454–461, 2016.

WANG, P. et al. Effect of enrichment with stabilized rice bran and extrusion process on gelatinization and retrogradation properties of rice starch. **Starch/Staerke**, v. 69, n. 7–8, p. 1–9, 2017.

WANG, S. et al. Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 14, n. 5, p. 568–585, 2015b.

WANG, S. et al. Changes of multi-scale structure during mimicked DSC heating reveal the nature of starch gelatinization. **Scientific Reports**, v. 6, n. March, p. 1–9, 2016.

WANG, S. et al. Phase Transitions of Starch and Molecular Mechanisms. In: SHUJUN WANG (Ed.). . **Starch Structure, Functionality and Application in Foods**. Tianjin, China: [s.n.]. p. 77–120.

WANG, S.; GUO, P. Botanical Sources of Starch. In: **S. Wang (ed.), Starch Structure, Functionality and Application in Foods**. [s.l: s.n.]. p. 9–28.

WANG, S.; XU, H.; LUAN, H. Multiscale Structures of Starch Granules. In: **Starch Structure, Functionality and Application in Foods**. [s.l: s.n.]. p. 41–55.

WANG, X.-L.; YANG, K.-K.; WANG, Y.-Z. Properties of Starch Blends with Biodegradable Polymers. **Journal of Macromolecular Science, Part C**, v. 43, n. 3, p. 385–409, 2003.

WAY, C. et al. Polylactic Acid Composites Utilising Sequential Surface Treatments of Lignocellulose: Chemistry, Morphology and Properties. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, n. 4, p. 849–862, 2011.

WEBER, F. H.; COLLARES-QUEIROZ, F. P.; CHANG, Y. K. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 4, p. 748–753, 2009.

WEI, C.; ESPOSITO, D.; TAUER, K. Thermal properties of thermoplastic polymers: Influence of polymer structure and procedure of radical polymerization. **Polymer Degradation and Stability**, v. 131, p. 157–168, 2016.

WEI, D. et al. Morphology and mechanical properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/potato starch blends in the presence of synthesized reactive compatibilizer or modified poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, v. 123, p. 275–282, 5 jun. 2015.

WENG, Y.-X. et al. Biodegradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT), poly (lactic acid)(PLA), and their blend under soil conditions. **Polymer Testing**, v. 32, p. 918–926, 2013.

WIKSTRÖM, F. et al. Packaging Strategies That Save Food: A Research Agenda for 2030. **Journal of Industrial Ecology**, v. 23, n. 3, p. 532–540, 2019.

WILLIAMS, H. et al. Reasons for household food waste with special attention to packaging. **Journal of Cleaner Production**, v. 24, p. 141–148, 2012.

WORZAKOWSKA, M. The effect of starch-g-copolymers structure on the oxidative behavior studied by the TG/DSC/FTIR-coupled method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 129, n. 1, p. 367–376, 2017.

XIAO, H.; LU, W.; YEH, J.-T. Crystallization behavior of fully biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co -terephthalate) blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 6, p. 3754–3763, 2009.

YADAV, A. et al. Biopolymers as packaging material in food and allied industry. **International Journal of Chemical Studies**, v. 62, n. 2, p. 2411–2418, 2018.

YE, J. et al. Properties of Starch after Extrusion: A Review. **Starch/Staerke**, v. 70, n. 11–12, p. 1–8, 2018.

YE, J. et al. Synthesis and characterization of citric acid esterified rice starch by reactive extrusion: A new method of producing resistant starch. **Food Hydrocolloids**, v. 92, p. 135–142, 2019.

ZABOT, GIOVANI, L. et al. Physicochemical, morphological, thermal and pasting properties of a novel native starch obtained from annatto seeds. **Food Hydrocolloids**, v. 89, n. 1, p. 321–329, 2019.

ZANONI, B.; SCHIRALDI, A.; SIMONETTA, R. A naive model of starch gelatinization kinetics. **Journal of Food Engineering**, v. 24, n. 1, p. 25–33, 1995.

ZHAI, X. et al. Effects of high starch content on the physicochemical properties of starch/PBAT nanocomposite films prepared by extrusion blowing. **Carbohydrate Polymers**, v. 239, p. 116231, 1 jul. 2020.

ZHANG, N. et al. Preparação e propriedades da mistura biodegradável de poli (ácido láctico) / poli (butileno adipato- co- tereftalato) com glicidil metacrilato como agente de processamento reativo. **Journal of Materials Science**, v. 44, p. 250–256, 2009.

ZHANG, S. et al. **Elevated ductility, optical, and air barrier properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate) bio-based films via novel thermoplastic starch feature** **Polymers for Advanced Technologies**, 2019a.

ZHANG, X. et al. The effects of internal endosperm lipids on starch properties: Evidence from rice mutant starches. **Journal of Cereal Science**, v. 89, n. April, 2019b.

ZHANG, Z. P.; RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q. Polymer engineering based on reversible covalent chemistry: A promising innovative pathway towards new materials and new functionalities. **Progress in Polymer Science**, v. 80, p. 39–93, 2018.

ZHAO, X.; CORNISH, K.; VODOVOTZ, Y. Narrowing the Gap for Bioplastic Use in Food Packaging: An Update. **Environmental science & technology**, v. 54, n. 8, p. 4712–4732, 2020.

ZHOU, Y. et al. Preparation and characterization of polylactic acid (PLA) carbon nanotube nanocomposites. **Polymer Testing**, v. 68, p. 34–38, 2018.

ZHOU, Z. et al. Effect of the addition of fatty acids on rice starch properties. **Food Research International**, v. 40, n. 2, p. 209–214, 2007.

ZHU, B. et al. Amylose crystal seeds: Preparation and their effect on starch retrogradation. **Food Hydrocolloids**, v. 105, n. January, 2020.

ZHU, F.; LIU, P. Starch gelatinization, retrogradation, and enzyme susceptibility of retrograded starch: Effect of amylopectin internal molecular structure. **Food Chemistry**, v. 316, n. June 2019, 2020.

ZHU, J. et al. Structural features and thermal property of propionylated starches with different amylose/amylopectin ratio. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 97, p. 123–130, 2017.

ZORTÉA-GUIDOLIN, M. E. B. et al. Structural and functional characterization of starches from Brazilian pine seeds (*Araucaria angustifolia*). **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 19–26, 2017.

## 8. APÊNDICE A

### **Apresentações de trabalhos e resumos expandidos publicados em anais de eventos nacionais**

- RODRIGUES, Samara Clotildes Saraiva; BARBOSA, Renata. *Análise comparativa de biocompósitos PHB/bentonita organofílica e PHB/microesferas ocas de vidro: degradação hidrolítica*. In: 23º Congresso brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018, Foz do Iguaçu-PR.
- RODRIGUES, Samara Clotildes Saraiva; CASTRO, Layara Lorrana Ribeiro Leite de; ALVES, Tatianny Soares; BARBOSA, Renata. *A cristalinidade e as propriedades mecânicas de embalagens plásticas*. In: 4º. Encontro Nordeste de Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2018, Aracajú- SE.
- RODRIGUES, Samara Clotildes Saraiva; CASTRO, Layara Lorrana Ribeiro Leite de; SOUSA, Alissandra Suime da Silva; ALVES, Tatianny Soares; BARBOSA, Renata. *Caracterização do amido oriundo do mesocarpo de babaçu e do amido de milho comercial para aplicação em filmes biodegradáveis*. In: o III Workshop do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da UFPI / II Ciclo de Minicursos em Materiais, realizado nos dias 07 a 11/10/2019, no Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Piauí -UFPI, Teresina - PI.

### **Artigos completos publicados em periódicos**

- RODRIGUES, Samara Clotildes Saraiva; SILVA, Alissandra Suime da; CARVALHO, Laura Hecker de; ALVES, Tatianny Soares; BARBOSA, Renata. *Morphological, structural, thermal properties of a native starch obtained from babassu mesocarp for food packaging application*. Journal of Materials Research and Technology-JMR&T, v. 9, p. 15670-15678, 2020.
- RODRIGUES, Samara Clotildes Saraiva; MESQUITA, Fabrício Almeida Silva de; CARVALHO, Laura H de; ALVES, Tatianny Soares; FOLKERSMA, Rudy; ARAÚJO, Regilda S dos R M; OLIVEIRA, Amanda D; BARBOSA, Renata. *Preparation and characterization of polymeric films based on PLA, PBAT and corn starch and babassu mesocarp starch by flat extrusion*. Materials Research Express, v. 8, p. 035305, 2021.