

INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS DE BOTUCATU

AMANDA STEAGAL

**CARACTERIZAÇÃO DE BIOEMBALAGENS DO TIPO ESPUMA OBTIDAS COM
FÉCULAS DE MANDIOCA MODIFICADAS**

BOTUCATU – SP

2023

AMANDA STEAGAL

**CARACTERIZAÇÃO DE BIOEMBALAGENS DO TIPO ESPUMA OBTIDAS COM
FÉCULAS DE MANDIOCA MODIFICADAS**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Biociências, Campus de Botucatu, UNESP,
para obtenção do título de Mestre pelo
Programa de Pós-Graduação em
Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Mario de Oliveira Neto

BOTUCATU – SP

2023

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉC. AQUIS. TRATAMENTO DA INFORM.
DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - CÂMPUS DE BOTUCATU - UNESP
BIBLIOTECÁRIA RESPONSÁVEL: MARIA CAROLINA A. CRUZ E SANTOS-CRB 8/10188

Steagal, Amanda.

Caracterização de bioembalagens do tipo espuma obtidas com féculas de mandioca modificadas / Amanda Steagal. - Botucatu, 2023

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências de Botucatu

Orientador: Mario de Oliveira Neto

Capes: 90300009

1. Amido. 2. Biodegradação Ambiental. 3. Biopolímeros. 4. Embalagens. 5. Interações Hidrofóbicas e Hidrofílicas.

Palavras-chave: Amido; Biodegradabilidade; Biopolímeros; Embalagem; Hidrofobicidade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por ser primordial em minha vida e que me abençoa todos os dias.

Sou grata aos meus pais, irmão e especialmente Adilson Vital e Vinicius Franzote que sempre me apoiaram e incentivaram minha trajetória.

Ao meu Orientador Mario de Oliveira Neto por ter aceitado acompanhar-me neste projeto.

Agradeço enormemente a UNESP por me providenciar a melhor educação superior que eu poderia ter, com qualidade e excelência.

As empresas parceiras Rudolf Sizing e Bio-set.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha história.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

Arthur Schopenhauer

RESUMO

O plástico está presente em todos os setores e atividades econômicas, sendo considerado um produto de valor agregado ao ciclo de extração de combustíveis fósseis do petróleo e gás. Atualmente, estima-se a sua produção em mais de 300 milhões de toneladas de produtos por ano, que por vezes, são desordenadamente descartados em locais indevidos, acarretando consequências desastrosas no ecossistema aquático e terrestre. O desenvolvimento de embalagens biodegradáveis feitas com biopolímeros tem se apresentado promissor, com viabilidade técnica e econômica aliado às questões de sustentabilidade e potencial de expansão. O crescente interesse pelos polímeros biodegradáveis, ou provenientes de fontes renováveis, significa a minimização de muitos problemas ambientais, principalmente pela redução de acúmulos de plásticos no ambiente. O presente estudo teve como objetivo caracterizar embalagem biodegradável tipo espuma à base de amido de mandioca modificado por oxidação, acetilação e *Cross-Linking* em diferentes combinações e compará-las com polímeros sintéticos quanto a molhabilidade, testes mecânicos e caracterização das superfícies. As diferentes formulações das embalagens foram obtidas variando as concentrações de amido. Isso resultou na produção de embalagens compostas exclusivamente por amido *in natura* (**IN**), amido oxidado (**OX**), amido acetilado (**AC**) e amido *Cross-Linking* (**CL**). Além disso, foram criadas amostras compostas por 50% de amido oxidado e 50% de amido *in natura* (**OX-IN**), 50% de amido acetilado e 50% de amido *in natura* (**AC-IN**) e 50% de amido *Cross-Linking* e 50% de amido *in natura* (**CL-IN**). O processo de termo-expansão foi realizado a uma temperatura média de 220 °C e um tempo de 50 segundos. As amostras foram testadas quanto a sua coloração e aparência, ângulo de contato com a água, padrão de difração de raios X, caracterização estrutural da superfície com a microscopia de varredura e resistência à tensão e a flexibilidade. As amostras apresentaram variações na coloração e no brilho, dependendo do tipo de amido e das modificações aplicadas. A amostra **OX** resultou em amostras com uma coloração branca e fosca, com algumas rachaduras, enquanto a amostra **IN** manteve uma superfície lisa e brilhante com aspecto semelhante a testemunha **EPS** (Poliestireno Expandido). A amostra **AC** também apresentou coloração branca, com um brilho ligeiramente superior. Amostras com amido *Cross-Linking* (**CL** e **CL-IN**) exibiram uma aparência mais amarelada, com uma superfície lisa e brilhante. Todas as amostras apresentaram ângulos de contato inferiores a 90°, classificando-as como hidrofílicas. O ângulo de contato não diminuiu ao longo do ensaio, sugerindo que as amostras não absorvem facilmente a água. A amostra **CL-IN** teve o maior ângulo de contato inicial, enquanto a amostra **IN** registrou o menor ângulo. As amostras apresentaram estrutura de amido do tipo "B". A amostra **AC-IN** apresentou um ângulo de difração semelhante a testemunha **EPS**. A resistência à tensão variou amplamente, com a testemunha **EPS** sendo o mais resistente. A amostra **AC-IN** demonstrou uma resistência à tensão superior, enquanto a amostra **OX-IN** registrou o melhor desempenho na flexibilidade. Esses resultados têm implicações significativas para a produção de embalagens biodegradáveis como alternativas ao **EPS**. A aparência das amostras pode influenciar sua aceitação no mercado, enquanto a afinidade pela água e a estrutura de amido afetam suas propriedades físicas. As diferentes modificações químicas aplicadas ao amido podem proporcionar características específicas às amostras, como resistência e flexibilidade. Portanto, a escolha cuidadosa da formulação é fundamental para atender às necessidades específicas de aplicações e promover a sustentabilidade ambiental.

Palavras-chaves: Embalagem, biodegradabilidade, biopolímeros, hidrofobicidade, amido.

ABSTRACT

Plastic is ubiquitous across various economic sectors and is considered a value-added product in the cycle of extracting fossil fuels from oil and gas. Currently, its production is estimated at more than 300 million tons of products per year, which are often haphazardly discarded in improper locations, leading to disastrous consequences in both aquatic and terrestrial ecosystems. The development of biodegradable packaging made from biopolymers has shown promise, with technical and economic feasibility, coupled with sustainability considerations and expansion potential. The increasing interest in biodegradable polymers, or those derived from renewable sources, signifies a reduction in many environmental problems, primarily by reducing plastic accumulation in the environment. This study aimed to characterize biodegradable foam-type packaging based on modified cassava starch through oxidation, acetylation, and Cross-Linking processes in different combinations, comparing them to synthetic polymers in terms of wettability, mechanical tests, and surface characterization. Different packaging formulations were obtained by varying starch concentrations. This resulted in the production of packages composed exclusively of native starch (**IN**), oxidized starch (**OX**), acetylated starch (**AC**), and Cross-Linking starch (**CL**). Additionally, samples were created consisting of 50% oxidized starch and 50% native starch (**OX-IN**), 50% acetylated starch and 50% native starch (**AC-IN**), and 50% Cross-Linking starch and 50% native starch (**CL-IN**). The thermo-expansion process was carried out at an average temperature of 220°C for 50 seconds. The samples were tested for their coloration and appearance, water contact angle, X-ray diffraction pattern, surface structural characterization with scanning electron microscopy, and tensile strength and flexibility. The samples exhibited variations in coloration and gloss, depending on the type of starch and modifications applied. The **OX** sample resulted in samples with a white, matte color, with some cracks, while the **IN** sample maintained a smooth and glossy surface similar to the **EPS** (Expanded Polystyrene) control. The **AC** sample also exhibited a white color, with a slightly higher gloss. Samples with Cross-Linking starch (**CL** and **CL-IN**) displayed a more yellowish appearance with a smooth and glossy surface. All samples exhibited contact angles less than 90°, classifying them as hydrophilic. The contact angle did not decrease during the test, suggesting that the samples do not readily absorb water. The **CL-IN** sample had the highest initial contact angle, while the **IN** sample registered the lowest angle. The samples exhibited a "B"-type starch structure. The **AC-IN** sample presented a diffraction angle similar to the **EPS** control. Tensile strength varied widely, with the control **EPS** being the strongest. The **AC-IN** sample demonstrated superior tensile strength, while the **OX-IN** sample recorded the best performance in flexibility. These results have significant implications for the production of biodegradable packaging as alternatives to **EPS**. The appearance of the samples can influence their market acceptance, while water affinity and starch structure affect their physical properties. The different chemical modifications applied to starch can provide specific characteristics to the samples, such as strength and flexibility. Therefore, careful selection of the formulation is crucial to meet the specific needs of applications and promote environmental sustainability.

Keywords: Packaging, biodegradability, biopolymers, hydrophobicity, starch.

LISTA DE ABREVIações

AC - Amido Acetilado;

AC-IN - 50% Acetilado/Amido 50% *In natura*;

BPA - Bisfenol A;

CL - Amido *Cross-Linking*;

CL-IN - 50% *Cross-Linking*/Amido 50% *In natura*;

DRX - Difração de raio-x;

EPS - Poliestireno Expandido;

IN - Amido *In natura*;

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura;

OX - Amido Oxidado;

OX-IN - 50% Oxidado/Amido 50% *In natura*.

PCV – Policaprolactona

PEAD – Polietileno de alta densidade

PEBD – Polietileno de baixa densidade

PET – Polietileno tereftalato

PHA – Polihdroxialcanoatos

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PVC – Policloreto de vinila

TPS - Amido Termoplástico

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Sistema de identificação dos plásticos por código.....	16
FIGURA 2: Potenciais efeitos de plástico de diferentes tamanhos.....	21
FIGURA 3: Representação da estrutura da amilose.....	24
FIGURA 4: Representação da estrutura da amilopectina.....	24
FIGURA 5: Processo de termo-expansão. Abertura do molde (A) e fechamento do molde (B).....	25
FIGURA 6: Modificação do amido por processo de acetilação.....	28
FIGURA 7: Oxidação do amido com hipoclorito de sódio.....	30
FIGURA 8: Modificação do amido por processo de <i>cross-linking</i> do amido.....	31
FIGURA 9: Ilustração do ângulo de contato. γ_{lv} : tensão superficial de um líquido, γ_{sl} tensão interfacial entre sólido e o líquido. γ_{sv} tensão superficial do sólido. Esferas em azul: Líquido. Losango cinza: superfície sólida.....	32
FIGURA 10: Difração de raios X em um cristal.....	33
FIGURA 11: Padrões de difratometria de raios X dos amidos de cereais (A), tubérculos (B), frutos, legumes e sementes (C) e de complexos de lipídios com as cadeias helicoidais da fração de amilose (V).....	35
FIGURA 12: Equipamento do processo de termo-expansão para a produção das embalagens biodegradáveis do tipo espuma.....	41
FIGURA 13: Conjunto microscópio ramé-hart instrument co. MODEL 50-00 / 100-00 CONTACT ANGLE GONIOMETER acoplado ao software.....	42
FIGURA 14: Microscópio eletrônico de varredura FEI, modelo Quanta 200.....	43
FIGURA 15: Metalizador da marca BAL-TEC modeloSCD 050.....	44
FIGURA 16: Bandejas produzidas a partir de fécula de mandioca <i>in natura</i> , modificadas quimicamente e de poliestireno expandido. IN - Amido <i>In natura</i> ; OX - Amido Oxidado; AC - Acetilado; CL - Amido <i>Cross-Linking</i> ; OX-IN - 50% Oxidado/Amido 50% <i>In natura</i> ; AC-IN - 50% Acetilado/Amido 50% <i>In natura</i> ; CL-IN - 50% <i>Cross-Linking</i> /Amido 50% <i>In natura</i> ; EPS - Poliestireno Expandido.....	45
FIGURA 17: Difração de raio X das amostras em comparação com a testemunha (EPS - Poliestireno Expandido). A: IN - Amido <i>In natura</i> ; B: OX - Amido Oxidado; C: AC - Acetilado; D: CL - Amido <i>Cross-Linking</i> ; E: OX-IN - 50% Oxidado/Amido 50% <i>In natura</i> ; F: AC-IN - 50% Acetilado/Amido 50% <i>In natura</i> ; G: CL-IN - 50% <i>Cross-Linking</i> /Amido 50% <i>In natura</i>	51

FIGURA 18: Imagem da superfície das embalagens obtidas com microscopia eletrônica de varredura com aumento de 150x, identificadas com suas respectivas siglas de acordo com a composição. **IN** - Amido *In natura*; **OX** - Amido Oxidado; **AC** - Acetilado; **CL** - Amido *Cross-Linking*; **OX-IN** - 50% Oxidado/Amido 50% *In natura*; **AC-IN** - 50% Acetilado/Amido 50% *In natura*; **CL-IN** - 50% *Cross-Linking*/Amido 50% *In natura*; **EPS** - Poliestireno Expandido.....**55**

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ	35
TABELA 2: Relação de tipos de embalagens utilizadas no estudo.....	40
TABELA 3: Ângulos de contato para as espumas de fécula de mandioca <i>in natura</i> e modificadas. IN - Amido <i>In natura</i> ; OX - Amido Oxidado; AC - Acetilado; CL - Amido <i>Cross-Linking</i> OX-IN - 50% Oxidado/Amido 50% <i>In natura</i> ; AC-IN - 50% Acetilado/Amido 50% <i>In natura</i> ; CL-IN - 50% <i>Cross-Linking</i> /Amido 50% <i>In natura</i>	48
TABELA 4: Resultados dos testes de difração de raio-x da embalagem de poliestireno expandido comparada com às espumas de fécula de mandioca <i>in natura</i> e modificadas.....	51
TABELA 5: Resultados dos testes de resistência à tensão e flexibilidade da embalagem de poliestireno expandido comparada com às espumas de fécula de mandioca <i>in natura</i> e modificada.....	57

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1 Tipos de plástico.....	16
2.2 Poluição por Plásticos e Impactos Ambientais dos Ecossistemas Terrestre e Aquático.....	18
2.3 Embalagem biodegradável com matriz de fécula de mandioca.....	22
2.4 Fécula de mandioca.....	25
2.5 Modificações químicas do amido	26
2.5.1 Modificação Química do Amido por Acetilação	28
2.5.2 Modificação Química do Amido por Oxidação.....	29
2.5.3 Modificação Química do Amido por <i>Cross-Linking</i>.....	30
2.6 Técnicas Físicas de Análises de Bioembalagens	31
2.6.1 Ângulo de Contato.....	31
2.6.2 Difração de Raio X	33
2.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	37
2.6.4 Resistência a Tensão e Flexibilidade.....	38
3. OBJETIVOS.....	39
4. MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1 Materiais	40
4.2 Métodos	40
4.2.1 Obtenção da Embalagem do Tipo Espuma	40
4.2.2 Ângulo de Contato.....	41
4.2.3 Difração de Raio-X.....	43
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	43
4.2.5 Resistência a Tensão e Flexibilidade.....	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 Obtenção Das Embalagens Biodegradáveis	45
5.2 Ângulo de Contato	47
5.4 Microscopia Eletrônica De Varredura	54
5.5 Resistência a Tensão e Flexibilidade	57
5.6 Discussão geral.....	59
6. CONCLUSÃO	61

7. REFERÊNCIAS.....	62
---------------------	----

1. INTRODUÇÃO

O termo sustentabilidade foi criado no ano de 1987 pela Organização das Nações Unidas e foi descrito no *Relatório Brundtland* como um desenvolvimento que satisfaz as necessidades do presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras satisfazerem suas próprias necessidades (TORRESI; PARDINI; FERREIRA, 2010). Sendo assim, uma ação sustentável abriga um conjunto de paradigmas que considera questões ambientais, econômicas e sociopolíticas (TORRESI; PARDINI; FERREIRA, 2010). Dentro da temática meio ambiente, os ecossistemas aquático e terrestre devem receber cuidados especiais para que continuem existindo (MUCELIN; BELINE, 2008).

O desenvolvimento sustentável requer uma nova postura em relação ao consumo, além disso, precisam estar aliados às questões econômicas e a redução de impactos sobre a natureza. As cidades se tornam foco de ação na elaboração de soluções, de modo que, a dimensão social, financeira e ambiental se converge intensamente nos centros urbanos. Quando estas cumprem seu papel, passam a ser chamadas de cidades sustentáveis, de modo que, a sociedade adquire consciência de seu papel, sendo considerado um agente transformador dos espaços com prudência ecológica, eficiência energética e equidade socioespacial (CORTESE; COUTINHO; VASCONCELLOS; BUCKERIDGE, 2019).

Uma das questões discutidas por pesquisadores do mundo todo é criação de embalagens biodegradáveis, um recurso essencial para a redução de problemas ambientais, visto que, o plástico de origem fóssil está diretamente relacionado à poluição, acúmulo dos lixões a céu aberto, além de, afetarem a qualidade do ar, solos, sistemas de fornecimento de água e o ciclo bioquímico da flora marinha (CONCEIÇÃO *et. al.*, 2019).

As embalagens fazem parte do primeiro contato do consumidor com o produto, assim, são consideradas como um veículo de venda, divulgação da marca e da sua identidade (DELLA LUCIA *et. al.*, 2009). Somado a isso, são recipientes que atuam na proteção, conservação e informação do que está sendo ofertado (BARÃO, 2011). Sendo assim, o desenvolvimento dessas embalagens sustentáveis apresenta caráter renovável, sendo economicamente viáveis, além de apresentarem um tempo de degradação muito inferior às embalagens tradicionais (LANDIM *et al.*, 2016).

Um dos polímeros naturais mais estudados para o desenvolvimento das embalagens do tipo espuma é o amido, em virtude de seu baixo custo, baixa densidade, baixa toxicidade e biodegradabilidade (MEDEIROS; LIMA, 2020). Uma das dificuldades encontradas no seu desenvolvimento é a baixa resistência que o amido possui a água em função de suas propriedades hidrofílicas, impedindo que produtos com elevado teor de umidade sejam embalados nesse tipo de material (SHRESTHA; HALLEY, 2014).

Para solucionar este problema pesquisadores estão em constante estudo para torná-la viável as mais diversas aplicações, sendo assim, o presente trabalho promoveu o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis do tipo espuma a base de fécula de mandioca, a fim de, explorar as características do material. Com a modificação da estrutura do amido para a aplicação deste nas embalagens, pretendeu-se trazer um caráter hidrofóbico à espuma, além de conferir resistência a sua estrutura. Aplicar o amido modificado como base da embalagem oferece uma rápida fabricação em larga escala, por se tratar de um processo único, sem precisar passar por uma adição de películas sobre a embalagem.

Para caracterizar as embalagens foram realizadas diferentes técnicas físicas para a análise mecânica, estrutural e de molhabilidade de cada tratamento realizado. Para avaliação da molhabilidade foi realizado o ensaio de ângulo de contato, o qual determina o grau de interação entre um líquido e um sólido que indica um caráter hidrofílico ou então um caráter hidrofóbico a embalagem. Para a avaliação estrutural foi realizada a microscopia eletrônica de varredura a qual obteve imagens de alta resolução da superfície da embalagem. E as análises mecânicas contaram com os ensaios de difração de Raio X e resistência a tensão e flexibilidade. A análise da difração de Raio X forneceu resultados importantes sobre a cristalinidade do material estudado a fim de complementar os resultados de resistência a tensão e flexibilidade que determina a rigidez da embalagem, que é uma propriedade importante para determinar integridade estrutural desse material.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Tipos de plástico

De forma geral e ampla, o plástico é definido como uma substância formada a partir de diferentes modelagens sob a ação de calor e pressão, as quais tomam formas rígidas ou ligeiramente flexíveis ao final de seu processamento (BOSCARO, 2014). Para classificar os diferentes tipos de plásticos existentes a Society of Plastics Industry Inc. do Estados Unidos criou um sistema de identificação por código desses materiais (BOSCARO, 2014). Essa divisão é feita por meio de números, sendo eles de 1 a 7 descritos dentro de um triângulo formado por três setas e uma abreviatura, como demonstrado na Figura 1 (BOSCARO, 2014).



FIGURA 1: Sistema de identificação dos plásticos por código.

Fonte: Society of Plastics Industry Inc.

Essa divisão e classificação dos plásticos existe devido a grande diversidade de propriedades mecânicas, físicas e químicas desses materiais, as quais estão relacionadas com a massa molecular, grau de cristalinidade, estrutura molecular e polaridade das moléculas componentes do polímero (BOSCARO, 2014).

O plástico do tipo 1 (polietileno tereftalato) é caracterizado como um material rígido, transparente, amorfo que possui baixa permeabilidade aos gases e absorve muita umidade (BOSCARO, 2014). O plástico do tipo 2 (Polietileno de alta densidade) possui um alto grau de cristalinidade, além de, ser opaco, rígido, resistente a baixas temperaturas e impermeável (BOSCARO, 2014). O plástico 3 (policloreto de vinila)

apresenta diversas propriedades que permitem sua versatilidade e aplicação em embalagens de alimentos, cosméticos e medicamentos (BOSCARO, 2014).

O plástico 4 (polietileno de baixa densidade) é um material com baixa condutividade elétrica e térmica, além de transparente e flexível (BOSCARO, 2014). O plástico 5 (polipropileno) é caracterizado por sua transparência, flexibilidade e alta resistência térmica (BOSCARO, 2014). O plástico 6 é considerado um material rígido, leve, transparente e brilhante (BOSCARO, 2014).

Outro exemplo, que pode ser citado no código 7 de identificação dos plásticos é o Poliestireno Expandido (EPS), material que pode ser utilizado em embalagens para alimentos, lajes e isolamento acústico/térmico para construção civil por exemplo, é considerada uma espuma com excelentes propriedades acústica e térmica e dependendo da espessura e densidade, boa resistência mecânica, além de possuir baixa absorção de água (BOSCARO, 2014).

Devido ao aumento das problemáticas ambientais relacionadas ao consumo excessivo do material plástico, pesquisadores buscam alternativas para minimizar o tempo de permanência destes materiais na natureza (BOSCARO, 2014; BRITO *et al.*, 2011). Uma das formas de amenizar esses impactos foi através da criação de plásticos mais suscetíveis a degradação natural, conhecidos como polímeros biodegradáveis, os quais podem ser divididos em naturais e sintéticos (BOSCARO, 2014; BRITO *et al.*, 2011).

Os polímeros naturais também são conhecidos como biopolímeros que são gerados a partir de matérias-primas de fontes renováveis, cujo ciclo de vida é mais curto, promovendo a maior sustentabilidade em comparação com as fontes fósseis de petróleo (BRITO *et al.*, 2011). São exemplos desses, os polímeros sintetizados no interior de células de diversas bactérias (polihidroxialcanoatos), bem como, os polímeros de amido e poli(ácido- lático). Segundo Pereira *et al.* (2008) o uso destes polímeros apresenta viabilidade técnica e econômica aliado às questões de sustentabilidade. O crescente interesse pelos polímeros biodegradáveis, ou provenientes de fontes renováveis, significa a minimização de muitos problemas ambientais, principalmente pela redução de acúmulos de plásticos no ambiente (PEREIRA *et al.*, 2008).

Os polímeros polihidroxialcanoatos (PHA) são sintetizados quando os micro-organismos são submetidos a estresse nutricional e a uma fonte abundante de carbono (BOSCARO, 2014). Os polímeros formados são armazenados como

pequenos grânulos dentro das células bacterianas (BOSCARO, 2014). Já os polímeros de amido são encontrados na forma de grânulos nas folhas, caules e raízes tuberosas de organismos fotossintetizantes, desse modo, são abundantes e possuem propriedades que permitem uma gama de aplicações no mercado (BOSCARO, 2014).

Os polímeros biodegradáveis sintéticos são rapidamente decompostos de forma natural ou através de adição de substâncias responsáveis por acelerar esse processo, dentro deste grupo existem os oxi-biodegradáveis e a policaprolactona (PCL) (BOSCARO, 2014).

Os plásticos oxi-biodegradáveis se desintegram facilmente e se tornam frágeis quando são expostos a condições ambientais intensas de radiação UV, isso ocorre devido a incorporação de aditivos pró-oxidantes (BOSCARO, 2014). E os plásticos de policaprolactona são sintetizados a partir da abertura do anel de polimerização da molécula caprolactona, dessa forma, pode ser considerado um plástico biodegradável derivado do petróleo (BOSCARO, 2014).

2.2 Poluição por Plásticos e Impactos Ambientais dos Ecossistemas Terrestre e Aquático

A passagem do capitalismo comercial para o capitalismo industrial ocorrido no século XVIII no período da Revolução Industrial, foi um grande marco do domínio do homem sobre a natureza (CAVALCANTE; TIUJO, 2012). Essa transição passou a ser relevante para grandes descobertas, produção de novas tecnologias e uso de recursos da natureza para o benefício próprio, estabelecendo uma dependência unilateral do homem sob os recursos naturais (DE MATOS, 2020). Contudo, um marco de grande impacto ambiental a partir do uso excessivo desses recursos, sendo principalmente, o uso dos recursos não renováveis (DE MATOS, 2020).

No entanto, o que era para ser uma relação harmônica e proveitosa para o ser humano, acabou gerando consequências negativas ao meio ambiente, levando a um déficit de muitos recursos essenciais para o planeta, assim como, a geração de muitos materiais poluentes aos ecossistemas (CAVALCANTE; TIUJO, 2012). Para contextualizar e explicar essa problemática, De Matos (2020), retratou a distinção entre as ações de contaminação e poluição, sendo a primeira, decorrente a presença de substâncias no ambiente que aparentemente não são prejudiciais, enquanto a segunda, gera efeitos danosos ao meio natural. Em controvérsia, muitos tipos casos

de contaminação, quando analisados de maneira profunda, podem se reclassificar em ações de poluição, conseqüentemente, define-se poluição como qualquer modificação no meio ambiente decorrente a ação antrópica (DE MATOS, 2020).

Quando existe um caso de poluição, torna-se necessário conhecer a fonte do(s) poluente(s), além de suas características físicas, químicas, microbiológicas, meio de dispersão e o receptor (DE MATOS, 2020). Somado a isso, uma fonte poluidora pode ser classificada como pontual, quando existe uma área com grande concentração desse material/substância ou então como não pontual, quando os focos estão mais espaçados e de difícil identificação (DE MATOS, 2020).

Uma das principais fontes poluidoras é o material plástico, que na vida contemporânea tem aumentado em virtude do consumo de produtos industrializados, onde o uso de embalagens plásticas se torna necessário para proteção dos produtos alimentícios contra alterações indesejáveis decorrentes de intempéries físicos, químicos, mecânicos e biológicos (LANDIM et al., 2016).

Atualmente, estima-se a sua produção em mais de 300 milhões de toneladas de produtos por ano, sendo distribuídos em reciclados, incinerados e os descartados de forma incorreta (BEEGREEN, 2022). Segundo dados do Banco Mundial, o Brasil é o quarto maior produtor de lixo plástico no mundo.

A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) aponta que esse material de origem fóssil são polímeros que possuem em sua composição átomos de Carbono (C), Hidrogênio (H), Oxigênio (O), Nitrogênio (N), Enxofre (S) e Cloro (Cl) que possuem elevada resistência à degradação, ficando acumulados anos até sua decomposição total (BRITO et al., 2011; COSTA et al., 2019). Sua resistência a umidade, flexibilidade e durabilidade torna-se atrativo para o aumento do consumo desse material, bem como sua distribuição gratuita em muitos locais (FABRO; LINDEMANN; VIEIRA, 2007).

Conceição et. al (2019) apontam a obsolescência programada e a vida útil dos plásticos são fatores que impulsionam o aumento do seu consumo. Dessa forma, o uso está embutido na cultura da sociedade desde os anos de 1862, reduzindo os custos comerciais (FABRO; LINDEMANN; VIEIRA, 2007).

Os sacos plásticos de supermercado, são chamados de mesoplásticos e possuem de 5 mm a 2 cm de tamanho ou então podem ser considerados macropásticos quando apresentam o tamanho superior a 2cm, são formados a partir da resina de polietileno, considerados grandes exemplos de poluidores de mares e

oceanos que geram um grande risco a diversas espécies marinhas (ZANELLA, 2013; DA COSTA et. al, 2019).

Estudos apontam que o plástico também pode causar sérios danos à fauna, flora e para a saúde pública, de modo que, já foram descobertas a presença de microplásticos e nanoplásticos no intestino de camarões e peixes (CONCEIÇÃO et. al, 2019; CAMPOS et. al, 2019).

Os microplásticos possuem uma dimensão inferior a cinco milímetros de tamanho e podem ser classificados como primários, quando incluem partículas já produzidas dentro dessa medida ou então em secundários quando são provenientes de fragmentos de maiores dimensões e atingem essa proporção devido ao processo lento de (bio)degradação, enquanto os nanoplásticos são aqueles que apresentam dimensões inferiores a 1 mm de tamanho (DA COSTA et. al, 2019). A ingestão de microplástico pelos peixes causam lesões no trato gastrointestinal, obstruções do trato digestório, contaminação por compostos tóxicos que podem acumular em sua musculatura provocando uma preocupação as questões ligadas à segurança alimentar de pescadores e da população em geral (CAMPOS et. al, 2019).

Consequências letais ou subletais já foram observadas em outros organismos, como por exemplo em moluscos, ouriços-do-mar, peixes ósseos, minhocas e ratos que sofreram efeitos químicos ou físicos, como, limitações locomotoras, inibição de crescimento, atrasos no processo de maturação, aumentos na taxa de mortalidade, produção de (pseudo) fezes e alterações comportamentais (DA COSTA et. al, 2019).

O plástico pode causar diferentes efeitos quando ingeridos pelos organismos. A Figura 2 representa uma concepção dos potenciais efeitos de plásticos de diferentes tamanhos.

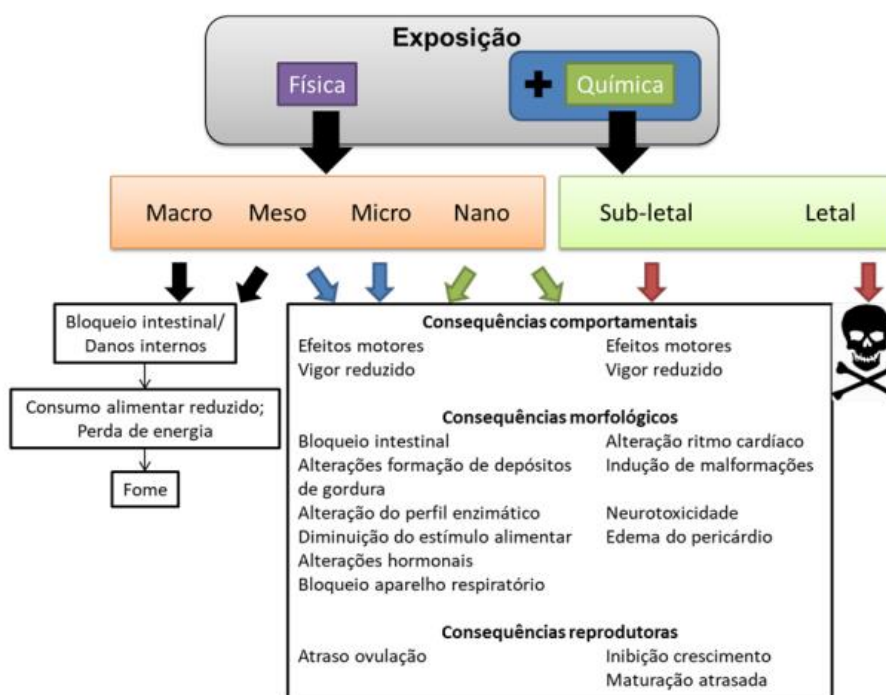


FIGURA 2: Potenciais efeitos de plásticos de diferentes tamanhos

Fonte: DA COSTA, 2019.

Aliados a essa ameaça a fauna marinha, soma-se às consequências drásticas aos recifes de corais quando em contato com essas substâncias poluentes, devido a sua sensibilidade a alterações de habitats (ZANELLA, 2013). Zanella (2013), também cita uma consequência de perda econômica ao ramo da pesca e redução de navegação em locais poluídos, resultantes, da morte de muitos peixes devido ao processo de eutrofização e também falhas mecânicas que podem ser geradas ao enroscar esses materiais nas hélices de embarcações.

O ambiente terrestre, quando sofre alterações físicas e biológicas da paisagem natural geradas pela alta demanda de poluição por plásticos, podem sofrer consequências desastrosas nesse ecossistema, conjuntamente com os processos de assoreamento, poluição visual, mau cheiro e enchentes que atuam como transmissoras de doenças acometidas em cachorros, gatos, ratos, baratas e vermes por exemplo (MUCELIN; BELINE, 2008).

Mucelin; Beline (2008) afirmam que, o aumento da produção de resíduos sólidos causadores da deterioração do meio natural, é ocasionado pelo crescimento urbano que automaticamente promove a expansão da cidade e aumenta a demanda de consumo. A legislação determina que o recolhimento de lixo comercial de cada município seja de até 50 kg ou litros e o lixo domiciliar como responsabilidade de cada

morador, que por vezes, são desordenadamente descartados em locais indevidos (MUCELIN; BELINE, 2008).

2.3 Embalagem biodegradável com matriz de fécula de mandioca

O uso dos biopolímeros na produção de bioembalagens geram resultados promissores ao meio ambiente, já que são menos agressivos e completam o ciclo de carbono e do nitrogênio, aspecto que contribui para a redução da emissão de gases do efeito estufa, visto que o CO₂ capturado e fixado não volta mais para atmosfera, além de, apresentarem um potencial de expansão devido ao baixo custo de produção (MEDEIROS; LIMA, 2020).

As embalagens têm como principal função gerar proteção aos produtos contra danos em sua estrutura, contaminação de agentes externos, além de impedir a volatilização de compostos e perda de umidade (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008). São formadas a partir de materiais biológicos de fontes renováveis, como por exemplo, polissacarídeos, proteínas e lipídeos, somado a sua solubilização em solventes e acréscimo de aditivos (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008). Os solventes podem variar entre água, etanol ou ácidos orgânicos e os aditivos serão plastificantes ou agentes de liga (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008). A solução formada é definida como solução ou dispersão filmogênica, que passará por outros processos de secagem até que chegue à consistência correta (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008).

O processo de degradação desse material ocorre através da ação de microrganismos, como, fungos, bactérias e algumas algas, além disso, ligações hidrolisáveis, estereoconfiguração correta, balanço entre hidrofobicidade e hidrofiliabilidade e flexibilidade conformacional são importantes para o processo da biodegradação (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006). O processo natural é iniciado com a ação dos micro-organismos que secretam enzimas capazes de quebrar os polímeros em pequenos fragmentos, tanto em condições aeróbicas quanto em anaeróbicas, liberando substâncias atóxicas (CARR, 2007).

Biodegradação aeróbia: polímero + O₂ → CO₂ + H₂O

Biodegradação anaeróbia: polímero → CO₂ + CH₄ + H₂O

Um dos grandes empecilhos para sua utilização está na sua aplicação mais limitada quando comparadas aos plásticos de origem fóssil, devido à alta taxa de permeabilidade a água (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006). Porém, o uso de embalagens biodegradáveis apresenta inúmeras vantagens quando relacionadas ao meio ambiente, contribuindo de forma significativa para a diminuição da poluição, mas, ainda se torna necessário uma maior conscientização da população relacionado a essa aplicação como substituto dos polímeros sintéticos (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Diversas pesquisas estão utilizando o amido de mandioca (*Manihot esculenta*) como material biodegradável e aprovando-o por ser promissor (DINIZ, 2021). O amido também possui uma matriz contínua de baixa permeabilidade ao oxigênio e livre de odor, cor e sabor, o que o torna considerável para fazer parte do processo de desenvolvimento de embalagens biodegradáveis (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006). O amido tem como função armazenar energia no vegetal, produzido no cloroplasto ou amiloplasto das células através da fotossíntese (HAQ et. al, 2019).

Apresenta-se como o segundo biopolímero mais abundante no mundo com propriedades funcionais (CARR, 2007; MARQUES. 2018). É um carboidrato formado pela união sucessiva de glicoses, constituída por dois polissacarídeos, sendo eles, moléculas lineares (amilose) unidas por meio de uma ligação α -1,4'-glicosídica (FIGURA 3) com massa molar da ordem de 10^5 a 10^6 g/mol e moléculas de cadeias longas e ramificadas (amilopectina) unidas entre a ligação α -1,6'-glicosídica (FIGURA 4) com massa molar da ordem de 10^6 a 10^9 g/mol (CARR, 2007; MARQUES. 2018).

Esse polímero, compõem a reserva de energia das plantas, totalizando em torno de 60 a 75% de sua massa e apresenta-se na forma de grânulos semicristalinos devido a organização da amilose e da amilopectina em sua estrutura (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; HAQ et. al, 2019). Os pontos de ligação entre amilose e amilopectina caracterizam as regiões amorfas do amido, já nas ligações entre amilopectinas formam-se as áreas cristalinas em uma estrutura duplas hélices estrutura (DINIZ, 2021).

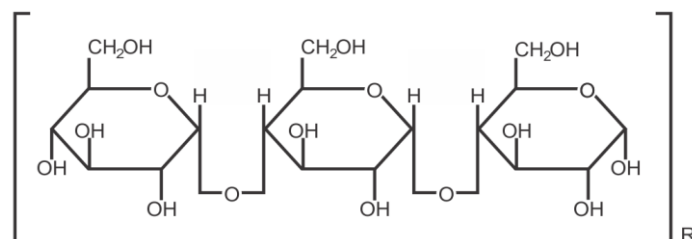


FIGURA 3: Representação da estrutura da amilose.

Fonte: Elaborada pela autora.

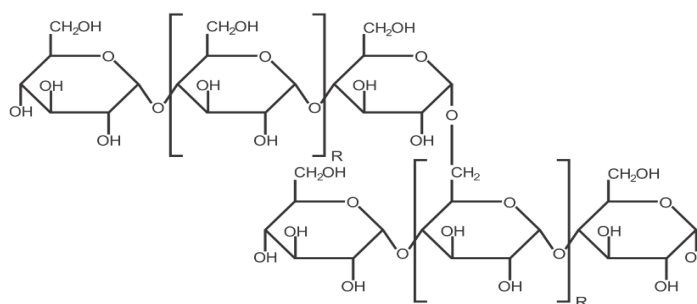


FIGURA 4: Representação da estrutura da amilopectina.

Fonte: Elaborada pela autora.

No amido, o teor de amilose pode variar entre 20 e 30%, já o teor de amilopectina varia entre 70 e 80%, de modo que, essas diferentes concentrações determinam as propriedades funcionais, cristalinidade, tamanho e formato dos grânulos (HAQ et. al, 2019). Para ser usado como um bioplástico, o amido precisa passar pelo processo de gelatinização e estar fundido para ganhar características termoplásticas, resultante da destruição da estrutura semicristalina do grânulo e a intercalação das cadeias de amilose e amilopectina (CARR, 2007; CORRADIN, 2007). Isso ocorre quando é submetido à pressão de cisalhamento sob temperaturas de 90 a 180°C, somado a adição de um plastificante (CARR, 2007; CORRADIN, 2007).

O processo de gelatinização permite que o amido adquira a propriedade de pseudoplástico, um material caracterizado como uma pasta viscosa e transparente, desenvolvido através do seu aquecimento com água, que resulta na quebra das ligações de hidrogênio entre os polissacarídeos, seguida pela destruição das ordens moleculares e a presença de água em toda cadeia molecular (CARR, 2007).

O amido termoplástico (TPS) pode ser obtido por meio das técnicas de extrusão (termo-expansão), injeção, moldagem por compressão ou misturadores internos na câmara interna Haake (CORRADIN, 2007). O glicerol e a água são os

principais plastificantes utilizados para conferir flexibilidade ao TPS e diminuir a temperatura de fusão do amido para seu processamento sem que ocorra sua degradação (MATHEW; DUFRESNE, 2002).

O método de termo-expansão quando submetido a condições específicas permite a formação da espuma, uma estrutura rígida, representado na Figura 5 (CARR, 2007). Esse processo consiste na adição do amido em um sistema fechado de aquecimento que promove sua gelatinização e evaporação da água devido à alta temperatura, que posteriormente resseca e endurece (CARR, 2007).

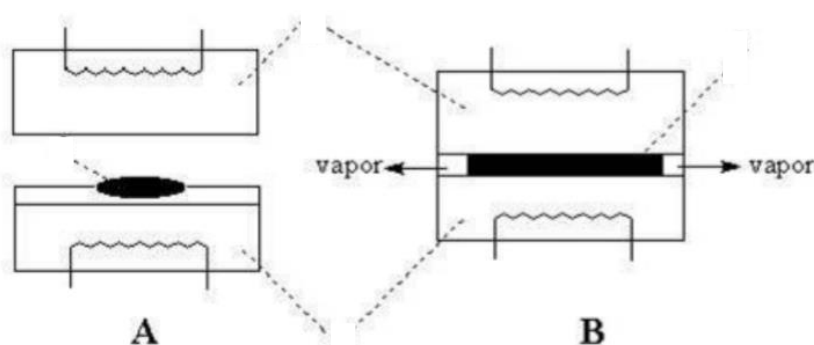


FIGURA 5: Processo de termo-expansão. Abertura do molde (A) e fechamento do molde (B).
Fonte: HOFFMAN et al, (1998).

2.4 Fécula de mandioca

A Mandioca é uma planta rústica que pertence à ordem das *Malpighiales*, família *Euphorbiaceae*, gênero *Manihot* e espécie *Manihot esculenta* Crantz (ALVES et. al., 2022). Possui uma fácil adaptabilidade ao solo, ao clima, além de tolerante a estresses bióticos e abióticos, o que favorece sua produção em quase todas as regiões do país (GUIMARÃES et al., 2022).

O Brasil está entre os quatro maiores produtores de mandioca, totalizando 7,79 milhões de toneladas ao ano, número que representa cerca de 7% da produção mundial (GUIMARÃES et al., 2022). É considerada uma das principais fontes de sustento alimentar no Brasil, com características nutricionais que incluem o cálcio, potássio e vitaminas, que a tornam benéfica quando é incluída regularmente na alimentação (ALVES et. al., 2022).

Essa fonte alimentar rica em amido pode ser consumida cozida ou então podem gerar produtos e subprodutos, como por exemplo, a fécula (GUIMARÃES et al., 2022). A fécula consiste na fração amilácea originária da extração da raiz da mandioca devidamente limpa, descascada, triturada, desintegrada, purificada, peneirada, centrifugada, concentrada, desidratada e seca (GUIMARÃES et al., 2022).

Também conhecida como polvilho doce ou goma, utilizada no preparo de muitos alimentos, dentre eles, massas, biscoitos e fermento (GUIMARÃES et al., 2022.). Além disso, possui uma importância econômica na fabricação de papéis, embalagens, colas, tintas e nos frigoríficos para conservas em geral (GUIMARÃES et al., 2022).

Na culinária a fécula é considerada um alimento sem glúten versátil por ser rica em fibras, como também, contribui para o bom funcionamento do intestino e estimula o funcionamento do cérebro por ser rica em vitamina (GUIMARÃES et al., 2022).

2.5 Modificações químicas do amido

As bioembalagens de fécula de mandioca mostram-se como alternativas sustentáveis e contribuem para a redução dos impactos ambientais, considerado um recurso promissor, se tornou um alvo de estudos inovadores, como por exemplo, de modificações químicas das mesmas e melhora nas propriedades mecânicas para aumentar a resistência a água e altas temperaturas dessas embalagens para que seja cada vez mais eficiente e tão resistente quanto aos polímeros sintéticos (MACHADO, 2020).

O desenvolvimento de um impermeabilizante resistente a água e aos gases para bioembalagens, confere um coeficiente de permeabilidade apropriado para a conservação dos alimentos, proteção contra os micro-organismos e expansão das vendas deste produto no lugar dos polímeros sintéticos (CARR, 2007). Machado (2020) propõem o uso de amido modificado como uma alternativa eficaz na melhora das propriedades funcionais das embalagens, por meio de alterações químicas e físicas, responsáveis por introduzir grupos iônicos ou hidrofóbicos na estrutura do amido, gerando estabilidade aos grânulos, além da hidrofobicidade, resistência ao

calor, propriedades reológicas desejáveis e capacidade de processamento aumentada (SHRESTHA; HALLEY, 2014).

Existem alguns parâmetros essenciais, como por exemplo, gelatinização, retrogradação, solubilidade, poder de inchamento, sinérese e claridade da pasta que permitem entender como o amido se comportam frente a algumas condições, assim, é possível avaliar se as modificações são adequadas para a finalidade de produzir polímeros com características termoplásticas a partir do amido (KAUR, OBEROI, SOGI, GILL, 2010; ÖZDEN, 2019; FALADE, OKAFOR, 2014).

O processo de gelatinização pode ser reversível, define-se, portanto, como, retrogradação quando as moléculas de amido passam a se reagrupar no seu formato original ou próximo a ele, assim, adquirindo uma estrutura cristalina e com textura de gel (ÖZDEN, 2019). A avaliação desses parâmetros permite definir quais tipos de amido são mais ideais para determinada aplicação, como no caso das bioembalagens que precisam apresentar maiores teores de amilose, formação de géis mais rígidos e resistência ao processo de gelatinização (ÖZDEN, 2019).

O poder de inchamento indica a capacidade da pasta formada pelo amido em reter a água, sem que as moléculas da água invadam a estrutura granular do amido e quebrem suas ligações, lançando moléculas que antes estavam contidas na pasta para o sobrenadante (KAUR; OBEROI; SOGI; GILL, 2010). Nas análises em que o poder de inchamento está baixo, o efeito da sinérese pode acontecer, quando há formação de duas fases: uma com textura sólida/pastosa, composta pelos grânulos do amido e uma fase com textura líquida. Já a solubilidade diz respeito às moléculas de amido que sofreram ataques da água, foram separadas de sua estrutura granular e lançadas para o sobrenadante (KAUR; OBEROI; SOGI; GILL, 2010).

A claridade da pasta indica a quantidade de luz que atravessa a pasta em comparação à quantidade total de luz que incide sobre ela, assim, quando possui uma maior claridade, a medida indica que os grânulos de amido sofrem ruptura, tornando a pasta mais translúcida, já quando a pasta está com uma menor claridade, ficando opaca, indicam que os grãos de amidos que permanecem íntegros ou que enrijecem (XIAO; LIN; LIU; YU, 2012).

Algumas das técnicas mais utilizadas de modificações químicas do amido são: oxidação, acetilação e *cross-linking*. No processo de oxidação do amido ocorre a clivagem das moléculas, resultando em um processo de despolimerização e oxidação dos grupos -OH da carbonila e da carboxila (DIAS et al., 2007; MACHADO, 2020).

Enquanto o processo de acetilação é obtido através do processo de esterificação com anidrido acético juntamente com um catalisador analítico e no processo de *cross-linking* ocorre a inserção de ligações intra e inter-moleculares em diferentes partes do amido para a estabilização dos grânulos (ACQUARONE; RAO, 2003; SINGH et al., 2003).

2.5.1 Modificação Química do Amido por Acetilação

A modificação do amido por acetilação é conhecida como processo de esterificação que consiste em introduzir cadeias laterais ou radicais de éster na amilose e na amilopectina (MEIRA, 2012). O número de inserções de radicais na cadeia é chamado de Grau de Substituição (GS) que representa a razão entre o número de ligações e o número de unidades de glicose (MEIRA, 2012). Quanto maior o grau de acetilação, maior a resistência que o éster de amido apresentará à umidade (MEIRA, 2012).

A acetilação das cadeias de amido substitui os grupamentos hidroxila hidrofílicos por grupamentos acetila hidrofóbicos, o que torna o polímero anfipático, como representado na Figura 6 (HONG, 2016). Além disso, Hong (2016) aponta que a adição desses radicais modifica características mecânicas, como rigidez e flexibilidade e a biodegradabilidade do polímero.

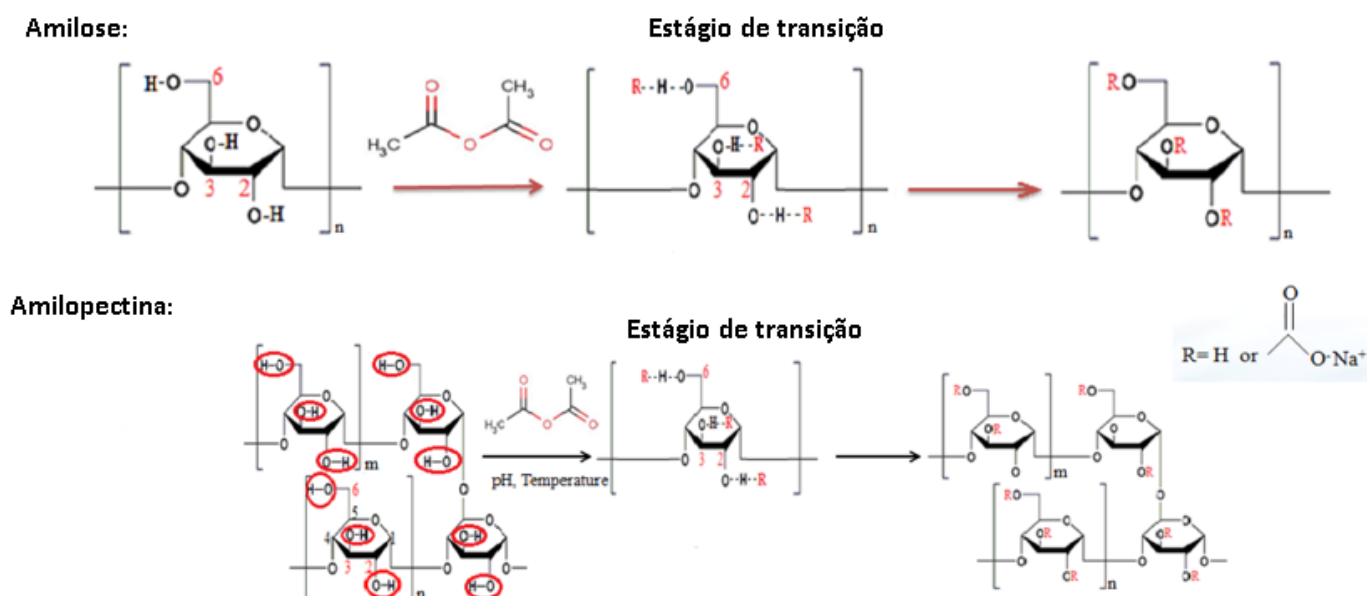


FIGURA 6: Modificação do amido por processo de acetilação.

Fonte: Modificada de HONG; ZENG; BRENNAN; BRENNAN; HAN (2016).

O grau de substituição varia de 0 a 3, sendo neste caso, que todos os 3 grupos hidroxilas, em cada unidade, formam acetilados (MEIRA, 2012). Porém, em alguns casos quando a unidade final tiver quatro grupos acetil, a substituição pode exceder a 3,0 (MEIRA, 2012).

Narayan et al. (1999) comprovou que o grau de substituição ideal varia entre 1,2 a 1,7, de modo que em graus inferiores a 1,2 as características mecânicas não serão ideais para as aplicações industriais e quando superiores a 1,7, o polímero terá a biodegradabilidade seriamente prejudicada. Zięba, Kapelko e Szumny (2013) comprovaram a correlação entre número de grupamentos acetila incorporados na cadeia com uma maior resistência à amilose, e o grau de substituição influência na capacidade dos amidos-éster em recristalizar ou retrogradar sua cadeia.

2.5.2 Modificação Química do Amido por Oxidação

A modificação do amido pelo processo de oxidação ocorre em condições controladas de temperatura e pH, através de um tratamento químico por um reagente oxidante, como por exemplo, hipoclorito de sódio o qual oxida polissacarídeos sem a geração de resíduos ou ainda com o peróxido de hidrogênio (BORBA et al., 2021). Borba et al. (2021) afirma que a técnica preserva a fluidez e adesividade do material, a qual consiste em aquecer a solução de amido na solução oxidante para a geração de uma pasta branca e conversão de alguns grupamentos hidroxila em grupo carbonila e posteriormente em grupo carboxila.

A quantidade de grupos carboxila indicam o grau de oxidação do amido, os quais dependem do pH, da concentração de agente oxidante e do amido, bem como a presença de sais inorgânicos e tempo de reação para a formação do produto final (BORBA et al., 2021). Özden (2019) afirma que a substituição de poucos grupamentos hidroxila aparenta já ser eficaz em evitar a formação de fusões intramoleculares que formam a estrutura granular do amido. Após passar por essa modificação, o amido passa a apresentar uma maior resistência à retrogradação, maior estabilidade, maior transparência e menor viscosidade, além de ser capaz de gerar pastas fluidas (BORBA et al., 2021). O processo de modificação por oxidação está representado na Figura 7.

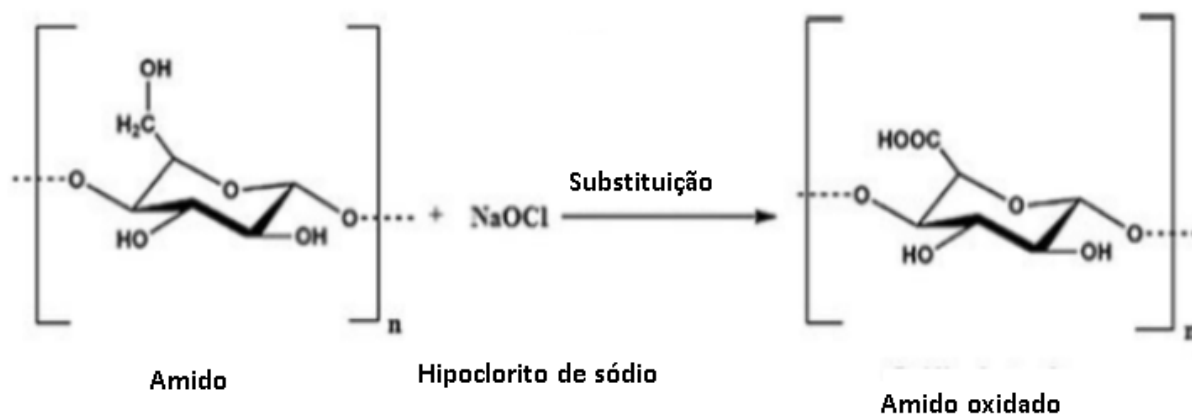


FIGURA 7: Oxidação do amido com hipoclorito de sódio.

Fonte: Modificada de ÖZDEN (2019).

2.5.3 Modificação Química do Amido por *Cross-Linking*

A modificação do amido por *cross-linking* também é conhecida como modificação por ligação cruzada ou reticuladas que ocorrem através da ação de reagentes bi ou poli-funcionais os quais reagem com os grupamentos hidroxilas de cadeias de amido adjacentes que esterificam ou eterificam o grupo funcional do amido, formando uma rede tridimensional com fortes ligações químicas (OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEM, 2020).

Os reagentes utilizados são fosfatos e glicerol, porém, quando constituídos por três grupos carboxila, o ácido cítrico também reage com o amido, fazendo com que as ligações ésteres intra ou intermoleculares formadas atuem como um formador de amido reticulado, demonstrados na Figura 8 (OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEM, 2020). Com o amido reticulado, as ligações simples do amido são reforçadas pelas ligações cruzadas em posições aleatórias e impedem o intumescimento do grânulo, gerando pastas gelatinizadas com maior viscosidade, estabilidade, além de maior resistência ao calor e agitação mecânica (OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEM, 2020).

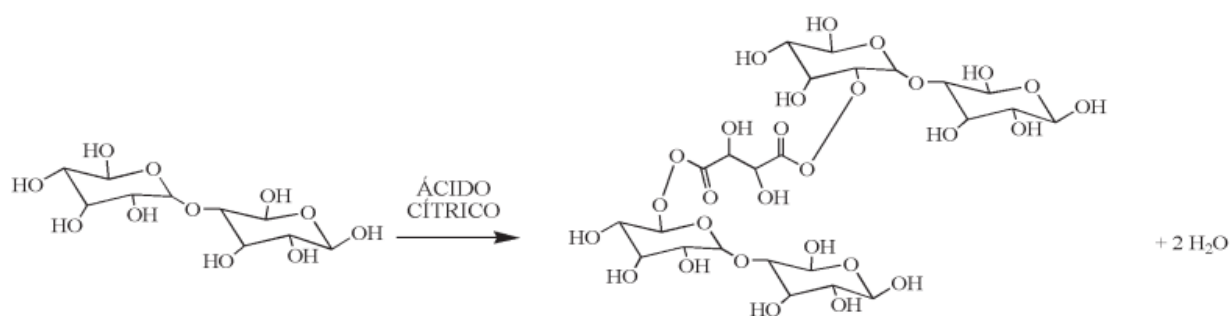


FIGURA 8: Modificação do amido por processo de *cross-linking* do amido.

Fonte: Modificada de OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEN (2020) & MARTINS (2020).

2.6 Técnicas Físicas de Análises de Bioembalagens

2.6.1 Ângulo de Contato

A aplicação de amidos modificados na produção de embalagens biodegradáveis produzidas pelo processo de termo-expansão derivada da substituição do amido nativo por amido modificado por oxidação, acetilação e *cross-linking* são alternativas promissoras para auxiliar na estabilidade e impermeabilização das espumas.

A medida do ângulo de contato permite identificar a molhabilidade da superfície sólida através da interação entre um líquido e um sólido, o qual resulta em um ângulo entre essas duas faces que quantifica o espalhamento dos líquidos nestas superfícies (SINDERSKI, 2020; VEDOVATTO, 2020).

As propriedades físicas do sólido, líquido e gás são geometricamente determinadas como o ângulo formado por um líquido no limite trifásico onde um líquido, gás e sólido se cruzam, formando assim, uma reta tangente ao ponto trifásico de uma gota sobre um plano (VEDOVATTO, 2020) indicado na Figura 9.

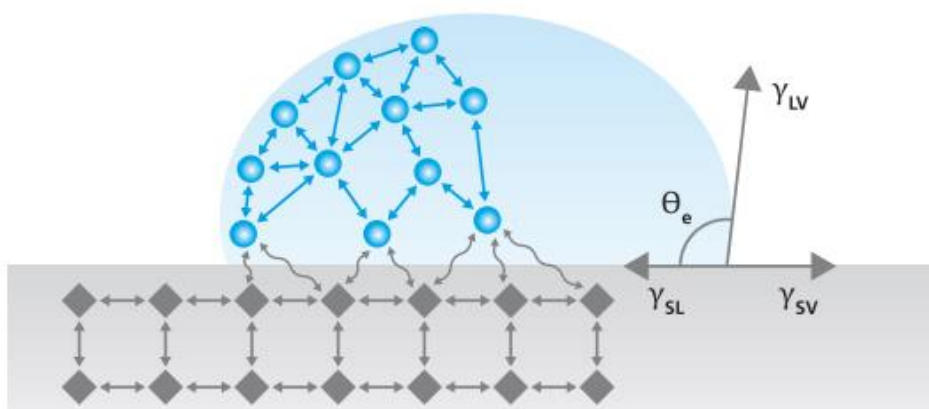


FIGURA 9: Ilustração do ângulo de contato. γ_{LV} : tensão superficial de um líquido, γ_{SL} tensão interfacial entre sólido e o líquido. γ_{SV} tensão superficial do sólido. Esferas em azul: Líquido. Losango cinza: superfície sólida.

Fonte: Imagem coletada no site dpUnion.

A molhabilidade está relacionada com as energias das superfícies envolvidas, de modo que, quando a superfície sólida possui energia maior que a energia do líquido, o líquido sofre espalhamento e molha a superfície, já quando a energia da superfície é menor, o líquido tem menor contato com a superfície sólida e apresenta maior estabilidade termodinâmica (SINDERSKI, 2020).

Quando a medida do ângulo apresenta valores inferiores a 90° essas indicam um umedecimento do material, portanto, o líquido molha a superfície espontaneamente quando mais próximos de 0° referindo-se a um material de caráter hidrofílico, já quando os valores se apresentam superiores a 90° indicam um mau umedecimento, portanto, um material hidrofóbico que repele a água (SINDERSKI, 2020; VEDOVATTO, 2020).

VADOVATTO (2020) determina que graus abaixo de 90 conferem uma maior área de contato entre a superfície e o líquido, resultando em maior capacidade de molhabilidade em sua superfície, enquanto graus acima de 90 a embalagem apresenta uma repelência à água.

Um dos métodos mais utilizados para a medição do ângulo de contato é o da gota séssil, que consiste em aplicar uma gota de líquido através de uma microseringa na superfície do material que deve ser lisa e horizontal, assim é calculado a medida entre a superfície sólida e a tangente do perfil da gota (SINDERSKI, 2020). O equipamento utilizado é o goniômetro que contém uma seringa com ponta fina de aço

inoxidável ou teflon juntamente acoplados com uma câmera e um software para se obter o ângulo de contato com maior precisão (SINDERSKI, 2020).

Nesse tipo de medição Sindorski (2020) aponta que a gota deve preferencialmente apresentar um tamanho pequeno, variando entre 1 a 100 μL , para que assuma um formato esférico de modo que tenha uma intervenção mínima da gravidade.

2.6.2 Difração de Raio X

A técnica da difração de raios X é utilizada para identificar as estruturas cristalinas e o espaçamento atômico em diversos tipos de materiais e é realizada em um Difratorômetro de raios X o qual tem como base a interferência construtiva entre os raios X monocromáticos e a amostra cristalina (SILVA,2020).

Os raios X são gerados por um tubo de raios catódicos, posteriormente são filtrados e colimados, para serem disparados sobre a amostra ocorre o aquecimento de um filamento produtor de elétrons que são direcionados por diferença de potencial a um alvo metálico e bombardeiam a amostra (SILVA,2020) como demonstrado na Figura 10.

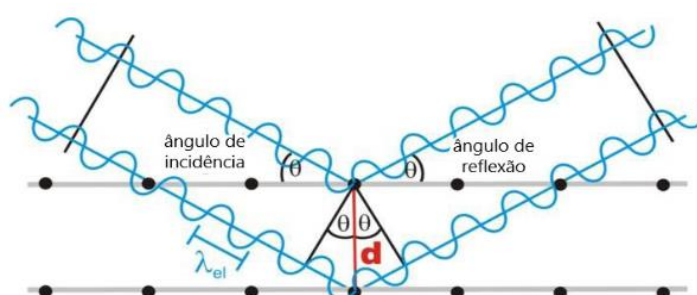


FIGURA 10: Difração de raios X em um cristal.

Fonte: SILVA (2020).

Durante a realização dessa análise, um cristal com distância interplanar (d) irradia feixes de raios X a um determinado comprimento de onda λ , a qual pode ser observada pela difração de raios X ou pela interferência construtiva entre feixes de raios X elasticamente espalhados a ângulos específicos 2θ quando estiver de acordo com a Lei de Bragg que associa o comprimento da onda λ com o ângulo de difração e o espaçamento do retículo cristalino em uma amostra (SILVA,2020).

A varredura realizada em um intervalo de ângulos de 2θ alcança todas as direções de difração dos cristais, gerando diferentes picos cristalinos que quando convertidos para espaçamentos d permitem a identificação do composto, visto que, cada material possui um determinado tipo de espaçamento específico que seguem padrões gerados pelo COD (Crystallographic Opened Database) (SILVA,2020).

Estudos de difratometria de raios-X mostram que os grânulos de amido possuem natureza semicristalina, com índices de cristalinidade, de modo que, internamente o grânulo do amido está organizado em anéis concêntricos, também conhecido como anéis do crescimento (DENARDIN, 2009). O centro desse anel é considerado o ponto original de crescimento do grânulo, essas estruturas são visíveis sob microscópio óptico em grânulos grandes (batata e trigo) (DENARDIN, 2009).

A existência dos anéis de crescimento sugere que o amido seja depositado em um ritmo diário, e que o material recém sintetizado esteja depositado na superfície, fazendo com que os grânulos aumentem seu tamanho (DENARDIN, 2009). Um modelo para esse desenvolvimento sugere que a primeira camada de crescimento esteja no centro do grânulo, a qual contém grande proporção de terminais redutores das moléculas de amido e é menos organizado que o resto do grânulo (DENARDIN, 2009). Os terminais não redutores da amilose e amilopectina irradiam para a superfície, permitindo a adição de mais resíduos de glicose para aumentar as cadeias de amilopectina (DENARDIN, 2009).

Nos grânulos de amido, as moléculas de amilose linear e de amilopectina ramificada coexistem e são formadas a partir de ligações de hidrogênio, resultando na formação de regiões cristalinas e amorfas (DENARDIN, 2009). As regiões cristalinas são constituídas de cadeias laterais da amilopectina, enquanto que os pontos de ramificação e a amilose são os principais componentes das regiões amorfas (DENARDIN, 2009).

As regiões amorfas dos grânulos de amido são menos densas, mais susceptível ao ataque enzimático, além de absorverem mais água em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização (DENARDIN, 2009). Já as regiões cristalinas do amido controlam o seu comportamento na presença de água e os tornam mais ou menos resistentes aos ataques químicos e enzimáticos (DENARDIN, 2009).

Com base na cristalinidade, o amido nativo apresenta três padrões de difração de raio-X, que permitem a classificação do amido em tipo A, B e C (Figura 11). São amido tipo A (encontrado em cereais), B (presente em milhos, batata, mandioca) e C

(comum em leguminosas), onde essas tipologias são definidas a partir da amilopectina (DENARDIN, 2009).

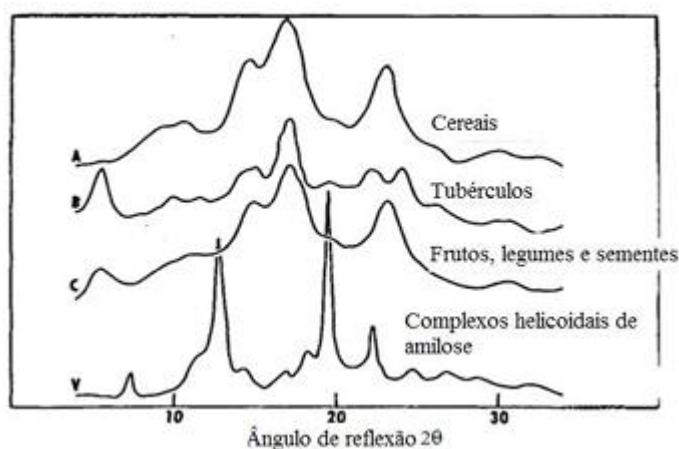


FIGURA 11: Padrões de difratometria de raios X dos amidos de cereais (A), tubérculos (B), frutos, legumes e sementes (C) e de complexos de lipídios com as cadeias helicoidais da fração de amilose (V).

Fonte: LEMOS (2017).

Segundo Zobel (1964) os grânulos de amido apresentam características de cristalinidade quanto ao tipo. Esses picos no ângulo de difração 2θ estão representados na Tabela 1:

TABELA 1 - Picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ .

AMIDO	2 θ					REFERÊNCIAS
Tipo A	15,3°	17,1°	18,2°	23,5°		(LIMA, 2021)
	15,3°	17,1°	18,2°	23,5°		(LIMA et al., 2021)
	15,3°	17,1°	18,2°	23,5°		(POLESI, 2009)
Tipo B	5,6°	14,4°	17,2°	22,2°	24°	(LIMA, 2021)
	5,6°	14,4°	17,2°	22,2°	24°	(LIMA et al., 2021)
	5,6°	14,4°	17,2°	22,2°	24°	(POLESI, 2009)
Tipo C	5,6°	15,3°	17,3°	23,5°		(LIMA, 2021)
	5,6°	15,3°	17,3°	23,5°		(LIMA et al., 2021)

Fonte: Elaborada pela autora

O amido tipo A tem fortes picos de difração em cerca de 15 e 23 e picos menos intensos em torno de 17 e 18. Enquanto o amido tipo B possuem o pico de difração mais forte em torno de 17, alguns pequenos picos em torno de 14, 22 e 24, e um pico

característico em cerca de 5,6 (Guo, Liu, Lian, Li, & Wu, 2014). O amido tipo C é uma mistura de amido tipo A e B.

Os amidos também podem ser classificados de acordo com o espaçamento médio de d [Å] obtido por meio da difração de raio X e calculado pela Lei de Bragg, expressa na Equação 1. As amostras do tipo A apresentam pico de espaçamento médio de d [Å] de 3.8; 5.2; 5.8, enquanto as amostras do tipo B tem o espaçamento médio de d [Å] 15.8-16.0, 5.9; 5.2; 4,0 e 3.7 e o amido do tipo C com pico de espaçamento médio de d [Å] 5.2 e 16.0 (ZOBEL, 1964).

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad 1$$

Onde: θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal, “d” é a distância entre os planos de átomos e “n” a ordem de difração.

O índice de cristalinidade obtida através do ensaio de Difração de Raio-x também é um parâmetro utilizado para classificar o amido em tipo A, B ou C (TIAN; RICKARD; BLANSHARD, 1991). O método comparativo determina a porcentagem da cristalinidade a partir da razão das intensidades de picos presentes no difratograma de uma amostra dividido pela intensidade dos picos correspondente do difratograma de um padrão da amostra pura, considerando que o padrão é 100% cristalino (TIAN; RICKARD; BLANSHARD, 1991). O cálculo do percentual de cristalinidade (%C) é expresso pela Equação 2:

$$\%C = \frac{A_c}{A_c + A_a} \cdot 100 \quad 2$$

Onde, A_a representa a área referente a parte amorfa do polímero e $A_a + A_c$ representam a soma das áreas referentes a parte cristalina do polímero.

Os amidos do tipo A tendem a ter níveis mais elevados de cristalinidade (33-45%), além de temperaturas de gelatinização mais altas e os amidos tipo B tendem a ter níveis de cristalinidade mais baixos (15-28%), com menores temperaturas de gelatinização (TIAN; RICKARD; BLANSHARD, 1991).

2.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura possibilita a análise de amostras espessas, com profundidade de foco e imagens com aparência tridimensional devido ao seu alto poder de resolução (SEGANTINI; DANTAS, 1996). Esse microscópio é acoplado a um detector de dispersão de energia de raios X, uma câmara de amostra, sistema de vácuo, controlador eletrônico, sistema de imagens e detector de sinal, o qual constrói uma imagem através da varredura da amostra de ponto a ponto (SEGANTINI; DANTAS, 1996).

Em um ponto da amostra um feixe de elétrons de alta energia é focado, onde ocorre a emissão de elétrons com grande espalhamento de energia e amplificação, o qual fornece um sinal elétrico que modula a intensidade do feixe de elétrons no tubo de raios catódicos (TCR), desse modo, a construção da imagem é realizada através do feixe de elétrons varridos na superfície da amostra, juntamente com o feixe no TCR que varre sincronicamente sobre um rastro geometricamente singular (SEGANTINI; DANTAS, 1996)

De acordo com Segantinis e Dantas (1996) a microscopia eletrônica de varredura é uma análise complementar à difração de raios X, de modo que, permite uma aplicação eficaz nas pesquisas, desenvolvimentos e assistência tecnológica no ramo das embalagens. Além disso, o método da MEV possibilita realizar avaliações preliminares das superfícies dos materiais com um método não destrutivo (SEGANTINI; DANTAS, 1996).

Segantinis e Dantas (1996) apontam os seguintes itens como as principais aplicações da microscopia eletrônica de varredura em polímeros e fibras:

- Avaliação de fraturas e danificações de fibras devido ao desgaste, por meio de técnicas de avaliação de superfície e de seções transversais;
- Detecção de fabricação, como por exemplo a presença de inclusões por meio da avaliação da superfície interna ou da seção transversal do material;
- Estudo de problemas de adesão de laminados;
- Avaliação de tratamentos superficiais;
- Estudo da estrutura morfológica dos materiais;
- Avaliação da superfície interna, em diagnósticos de causas de interação com produtos;
- Desenvolvimento de experimentos dinâmicos objetivando a avaliação do desempenho de diferentes materiais quando submetidos a esforço de

tração, especialmente úteis nos estudos de processos de deformação de materiais têxteis;

- Caracterização de materiais multicamadas.

2.6.4 Resistência a Tensão e Flexibilidade

A integridade estrutural de uma embalagem é considerada um aspecto crítico para a sua aplicação no ramo alimentício, de modo que, suas propriedades mecânicas, físicas e químicas atuam diretamente sobre a proteção dos produtos em seu interior (SAITO, 2021).

Uma das análises mecânicas essenciais para a análise de filmes e embalagens é a sua rigidez, que está relacionada a seu módulo de Young, o qual determina que quanto maior o valor do módulo, maior será a rigidez do polímero, essa medida é determinada através da razão entre a tensão e deformação, dentro do limite elástico, onde a deformação é completamente reversível e proporcional a tensão (SAITO, 2021).

Os autores Canevarolo (2022); Callister (2016) e Mano (1991) apontam que a rigidez está relacionada com a cristalinidade do polímero, assim, nas regiões cristalinas as cadeias se compactam em segmentos ordenados, formando uma grande quantidade de ligações secundárias entre os segmentos de cadeias adjacentes, enquanto nas regiões amorfas, não ocorre o alinhamento das cadeias, portanto, as ligações secundárias não interferem.

A tensão máxima na ruptura (σ) é a resistência oferecida pelo material no ponto de ruptura, portanto, pode ser definida genericamente como a resistência interna de uma força externa aplicada sobre um corpo, por unidade de área (SAITO, 2021). A alongação na ruptura (ϵ) trata-se da forma como o material pode deformar-se até a ruptura (SAITO, 2021). O módulo de elasticidade, também conhecido como módulo de Young (E) é um indicador da rigidez do material (SAITO, 2021). Quanto maior for o módulo, menor será a deformação elástica resultante da aplicação de uma tensão (SAITO, 2021).

Diante do exposto, os objetivos geral e específicos foram determinados e estão apresentados a seguir.

3. OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivo avaliar embalagens biodegradáveis tipo espuma, obtidas por fécula de mandioca *in natura* e féculas de mandioca modificadas por oxidação, acetilação e *cross-linking* e compará-las com polímero sintético quanto a testes mecânicos, análises estruturais e molhabilidade.

Testar diferentes concentrações de fécula, em proporções que variaram de 100% de fécula modificada, bem como 100% de fécula *in natura* e uma mistura de 50% de fécula modificada com 50% de fécula *in natura*.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Relacionar a rigidez das espumas com a cristalinidade da espuma, diante da aplicação de polímeros modificados na formulação da embalagem;
- Determinar a molhabilidade das embalagens de acordo com as diferentes formulações das espumas;
- Analisar as características da estrutura internas das embalagens.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

A fécula de mandioca *in natura* e as féculas de mandioca modificadas pelos processos de acetilação, oxidação e *Cross-Linking* foram gentilmente cedidas pela empresa Rudolf Sizing Amidos Do Brasil. A empresa fica localizada na cidade de Ibirarema, São Paulo.

4.2 Métodos

4.2.1 Obtenção da Embalagem do Tipo Espuma

As embalagens biodegradáveis tipo espuma foram desenvolvidas pelo processo de termo-expansão, derivadas da mistura de fécula de mandioca e plastificante biodegradável, juntamente com a empresa Bioset que fica localizada na cidade de Botucatu, São Paulo. O plastificante utilizado para a produção da embalagem está sob confidencialidade da empresa Bioset, contudo, as formulações da massa feita pela empresa respeitaram a mesma estequiometria,

As formulações das embalagens foram realizadas em diferentes concentrações de amido, além disso, também foram adquiridas embalagens de poliestireno expandido (EPS) em supermercado. A relação de embalagens utilizadas está representada na Tabela 2:

TABELA 2 - Relação de tipos de embalagens utilizadas no estudo.

Embalagem	Composição
IN	In natura
OX	Oxidado
AC	Acetilado
CL	<i>Cross-linked</i>
OX-IN	50% Oxidado/50% In natura
AC-IN	50% Acetilado/50% In natura
CL-IN	50% <i>Cross-linked</i> /50% In natura
EPS	Poliestireno Expandido

Fonte: Elaborada pela autora

No processo de termo-expansão a fécula de mandioca foi inserida em um sistema fechado até que completasse a gelatinização do amido e evaporação da água. O equipamento utilizado para realizar o processo está representado na Figura 12. A gelatinização é gerada pelo processo de agitação intensa das moléculas que permite a entrada de água, resultando em um aumento da viscosidade, além de, intumescer os grânulos e causar seu rompimento formando uma pasta homogênea (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2015). Sucessivamente a espuma foi retirada manualmente e empilhada para que ocorresse a passagem de ar entre elas e aumento do teor de umidade. Posteriormente, as embalagens foram avaliadas quanto à coloração e ao brilho em comparação com ao poliestireno expandido.



FIGURA 12: Equipamento do processo de termo-expansão para a produção das embalagens biodegradáveis do tipo espuma.

Fonte: Elaborada pela autora.

4.2.2 Ângulo de Contato

A medição do ângulo foi realizada em triplicata pelo método sésil da gota estática em um equipamento de sistema óptico acoplado a uma fonte de luz e uma câmera com lente de baixo aumento responsável por detectar o perfil da gota do lado direito e esquerdo, além de estar integrado a um software que calcula o ângulo de

contato. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec), localizados na UNESP-Sorocaba.

As medições foram realizadas em temperatura ambiente e a deposição da gota usou uma microseringa para aplicação de 7 μ L de água sob a superfície da amostra em um intervalo de 10 segundos.

O conjunto do microscópio utilizado foi o modelo **ramé-hart instrument co. MODEL 50-00 / 100-00 CONTACT ANGLE GONIOMETER**, equipado com uma lente objetiva de 2,3X e uma ocular do tipo Ramsden de 10X. Esta combinação óptica produziu uma ampliação geral do sistema de 23X, como demonstrado na Figura 13. Nesta ampliação, a distância de trabalho aproximada da extremidade do compartimento da lente objetiva até a amostra foi de 57 mm.

O nível de iluminação foi mantido relativamente baixo no início e aumentado gradualmente quando necessário, o qual resultou em uma queda nitidamente definida da silhueta escura contra um fundo branco suave.

Em um primeiro momento a agulha da microseringa modelo 100-10 foi posicionada na área de visualização, seguido pela deposição de um pequeno volume de líquido no substrato para formar a gota séssil. A gota foi fotografada usando uma câmera equipada com uma ocular fotográfica de campo plano.

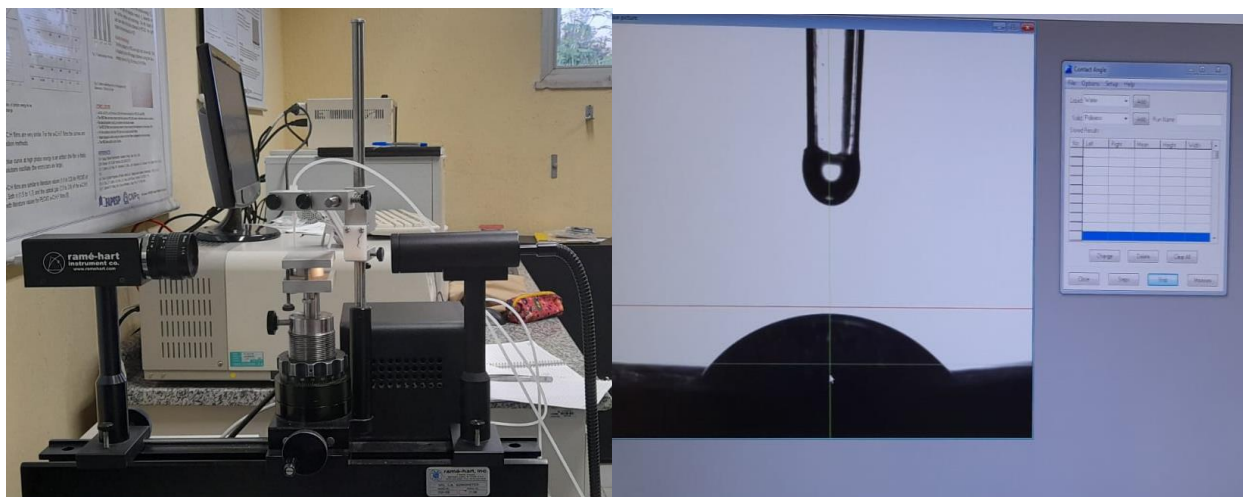


FIGURA 13: Conjunto microscópio ramé-hart instrument co. MODEL 50-00 / 100-00 CONTACT ANGLE GONIOMETER acoplado ao software.

Fonte: Elaborada pela autora.

4.2.3 Difração de Raio-X

Os padrões de difração de raios X das amostras foram obtidas em um difratômetro Panalytical X'pert Pro, utilizou-se a radiação de Cu Ka ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) a 40 kV e 30 mA, sob a velocidade de 1 segundo com um passo de $0,02^\circ$. Os ensaios foram realizados em temperaturas ambiente e no intervalo de ângulo 2θ de 10 a 80° .

O ensaio foi realizado no Laboratório de Multi Usuário – Difratômetro de Raios X e Análises Térmicas, localizados na UNESP-Bauru. Os gráficos foram plotados no software do Origin.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização estrutural da superfície das bioembalagens foram realizadas através de microscopia eletrônica de varredura em diferentes aumentos, dentre eles 40, 150, 1200, 5000 e 10000 vezes, utilizando um microscópio eletrônico de varredura da **marca FEI, modelo Quanta 200**, como demonstrado na Figura 14. Para preparação das amostras foi realizada a metalização através do metalizador da **marca BAL-TEC modelo SCD 050**, como demonstrado na Figura 15. Os ensaios foram conduzidos no Centro de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biociências da UNESP de Botucatu.

A visualização foi essencial para comparar a disposição das superfícies de acordo com os diferentes tipos de amido utilizados.



FIGURA 14: Microscópio eletrônico de varredura FEI, modelo Quanta 200.

Fonte: Elaborada pela autora.

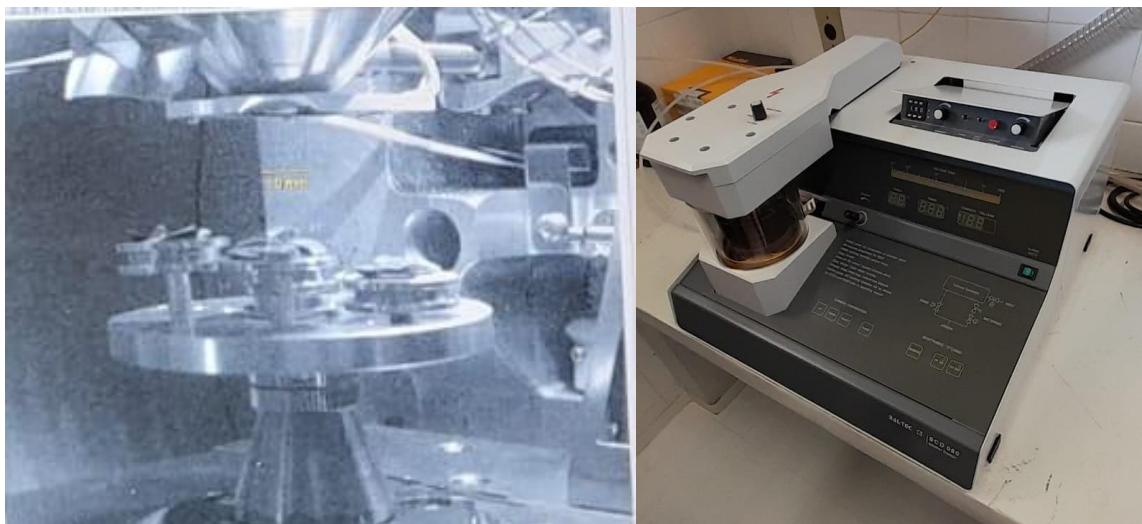


FIGURA 15: Metalizador da marca BAL-TEC modeloSCD 050.

Fonte: Elaborada pela autora.

4.2.5 Resistência a Tensão e Flexibilidade

Para a avaliação da resistência à tensão e flexibilidade, as amostras das espumas obtidas no processo citado no tópico 4.2.1 foram cortadas em pequenos retângulos (medidas: 4x10 cm) e inseridas em um texturômetro. O processo consistiu na aplicação de uma carga uniaxial crescente no tempo a um corpo de prova, desse modo, os retângulos foram colocados um por vez na base do equipamento, seguido pelo seu deslocamento em velocidade constante e medição da carga aplicada.

O teste foi realizado sob as seguintes condições:

- Velocidade do Pré-Teste: 2,0 mm/s
- Velocidade do Teste: 0,3 mm/s;
- Distância: 75 mm;

Após o ensaio, foram gerados gráficos correspondentes a resistência à tensão demonstrada pela força máxima (N) e flexibilidade demonstrada na distância (mm).

Os ensaios foram realizados em triplicata no Laboratório Central, localizados na UNESP-Botucatu.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Obtenção Das Embalagens Biodegradáveis

Visualmente, as amostras formuladas com amido *in natura* e amidos modificados exibiram variações na coloração e no brilho, conforme ilustrado na Figura 16. As amostras produzidas com amido *in natura* apresentaram uma aparência suave, brilhante e de coloração branca, semelhante às amostras de **EPS**. Por outro lado, as amostras tratadas com o processo de oxidação (**OX**) exibiram uma coloração branca, porém fosca, com algumas rachaduras, um fenômeno que também foi observado nas amostras **OX-IN**.

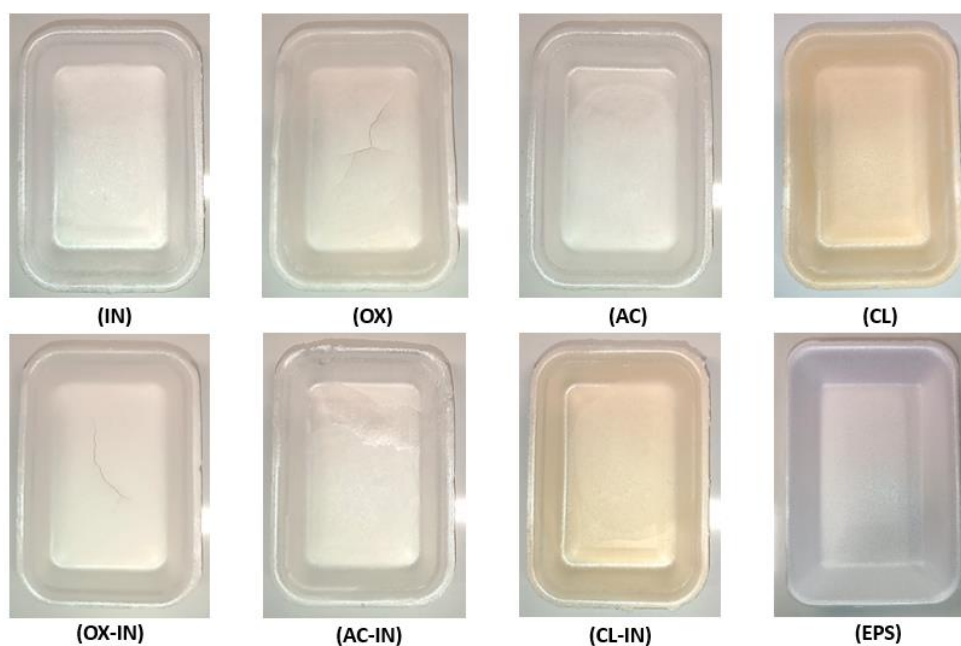


FIGURA 16: Bandejas produzidas a partir de fécula de mandioca *in natura*, modificadas quimicamente e de poliestireno expandido. **IN** - Amido *In natura*; **OX** - Amido Oxidado; **AC** - Acetilado; **CL** - Amido *Cross-Linking*; **OX-IN** - 50% Oxidado/Amido 50% *In natura*; **AC-IN** - 50% Acetilado/Amido 50% *In natura*; **CL-IN** - 50% *Cross-Linking*/Amido 50% *In natura*; **EPS** - Poliestireno Expandido.

Fonte: Elaborada pela autora.

As amostras submetidas ao tratamento de acetilação (**AC**) visualmente compartilharam características semelhantes com as amostras de amido *in natura*, incluindo uma coloração branca e uma superfície lisa. No entanto, essas amostras apresentaram um brilho ligeiramente superior, o que também foi observado nas amostras **AC-IN**. O tratamento que se destacou visualmente em relação às demais foi

o das amostras produzidas com amido *Cross-Linking* (**CL**) e **CL-IN**. Essas amostras se caracterizaram por uma aparência mais amarelada, superfície lisa e brilhante.

Essas observações visuais indicam que as diferentes modificações aplicadas aos amidos resultaram em variações na aparência das amostras, incluindo coloração, brilho e textura, o que pode influenciar suas propriedades e aplicações em diferentes contextos.

A variação na aparência visual das amostras de amido *in natura* e amidos modificados é um aspecto importante a ser considerado na avaliação das propriedades desses materiais para possíveis aplicações em embalagens biodegradáveis. As variações significativas na coloração, brilho e textura das amostras indicam que as modificações químicas aplicadas aos amidos tiveram um impacto visível em sua aparência. A amostra de amido *in natura* (**IN**) se assemelha a uma embalagem de **EPS** padrão, com uma superfície branca, brilhante e suave. Isso pode ser uma característica desejável para produtos que buscam uma aparência de alta qualidade e que se beneficiam de embalagens visualmente atrativas.

A coloração branca fosca, juntamente com algumas rachaduras observadas nas amostras **OX** podem indicar que essas amostras podem ser menos resistentes física e estruturalmente em comparação com o amido *in natura*, o que pode ser uma consideração importante para produtos que requerem embalagens robustas.

Por outro lado, as amostras **AC** compartilharam características visuais semelhantes às amostras **IN**, mas com um brilho ligeiramente superior. Isso sugere que a acetilação pode ter um efeito positivo na estética das embalagens, mantendo a suavidade e a coloração branca desejável, mas com um toque de brilho adicional.

As amostras de amido *Cross-Linking* (**CL** e **CL-IN**) se destacaram visualmente devido à sua coloração amarelada, superfície lisa e brilhante. Essa aparência distinta pode ser uma característica vantajosa para produtos que desejam transmitir uma imagem de naturalidade e sustentabilidade, já que a coloração amarelada pode evocar associações com materiais naturais.

Desta forma, a variação na aparência das amostras de amido modificado tem implicações importantes para a sua comercialização em diferentes contextos de embalagem. Cada modificação química conferiu características visuais únicas às amostras, o que pode atender a diferentes necessidades do mercado. A seleção da amostra mais adequada dependerá das prioridades do produto e das preferências do consumidor.

A esse respeito Carr (2007), ao analisar a preferência dos consumidores por embalagens biodegradáveis, constatou que um aspecto que não agradou os avaliadores foi a coloração da espuma, que apresentava uma tonalidade ligeiramente amarelada devido ao processo de termoexpansão. Notavelmente, a preferência dos consumidores estava inclinada para embalagens de cor branca, especialmente quando se tratava do armazenamento de alimentos. Este comentário sobre a coloração da embalagem impactou diretamente na intenção de compra do produto, influenciando os avaliadores que expressaram suas probabilidades de compra, que variavam desde "provavelmente comprariam" até "talvez comprassem ou não", de acordo com suas observações.

5.2 Ângulo de Contato

A análise dos resultados demonstrou que as amostras de espumas formuladas com fécula de mandioca, independentemente do tipo de amido ou modificações aplicadas, apresentaram ângulos de contato inferiores a 90°. Os resultados estão demonstrados na Tabela 3, onde a coluna representada como 1 segundo indica o momento inicial do ensaio e a coluna representada como 10 segundo aponta o resultado ao final do experimento, ambas acompanhadas pelo desvio padrão. Isso sugere que todas as embalagens mantêm uma afinidade pela água, o que pode ser uma característica vantajosa para produtos que requerem resistência à umidade.

TABELA 3: Ângulos de contato para as espumas de fécula de mandioca *in natura* e modificadas. **IN** - Amido *In natura*; **OX** - Amido Oxidado; **AC** - Acetilado; **CL** - Amido *Cross-Linking* **OX-IN** - 50% Oxidado/Amido 50% *In natura*; **AC-IN** - 50% Acetilado/Amido 50% *In natura*; **CL-IN** - 50% *Cross-Linking*/Amido 50% *In natura*.

Amostras	1 segundo (°) $\bar{x} \pm s$	10 segundos (°) $\bar{x} \pm s$
IN - Amido <i>In natura</i>	52,8° ± 5,2	52,6° ± 5,2
OX - Amido Oxidado	57,4° ± 4,9	57,4° ± 4,9
AC – Acetilado	67,1° ± 1,9	67,1° ± 1,9
CL - Amido <i>Cross-Linking</i>	53,8° ± 4,7	53,7° ± 4,6
OX-IN - Amido 50% OX/50% IN	57,9° ± 5,1	57,8° ± 5,2
AC-IN - Amido 50% AC/50% IN	61,1° ± 2,5	60,8° ± 2,5
CL-IN - Amido 50% CL/50% IN	69,7° ± 5,7	69,6° ± 5,8

Fonte: Elaborada pela autora

No entanto, é interessante observar que ao longo do ensaio, o ângulo de contato não diminuiu, indicando que a superfície das espumas não absorve facilmente a gota de líquido ao longo do tempo. Isso pode ser relevante para a durabilidade e a integridade das embalagens em ambientes úmidos ou durante o armazenamento de produtos.

Ao comparar os ângulos de contato das amostras no momento inicial do ensaio (1 segundo), notou-se que a amostra de espuma utilizando amido *Cross-Linking* e amido *in natura* (**CL-IN**) obteve o maior ângulo de contato, registrando 69,7°, enquanto a espuma com amido *in natura* apresentou o menor ângulo de contato, com 52,8° (**IN**).

Quando a análise dos ângulos de contato foi estendida para 10 segundos de ensaio, a amostra de espuma com amido *Cross-Linking* e amido *in natura* (**CL-IN**) novamente apresentou o maior ângulo de contato, com 69,6°, enquanto a amostra com amido *in natura* registrou 52,6° (**IN**). Todas as amostras, independentemente do tipo de amido ou modificações, mantiveram ângulos de contato abaixo de 90°, classificando-as como hidrofílicas de acordo com as normas aplicáveis (ASTM D 7334, 2013).

Os ângulos de contato têm um significado importante na caracterização de como um sólido interage com um líquido. Em termos simples, ângulos de contato

menores que 90° indicam que o líquido se espalhou bem sobre a superfície sólida, caracterizando-a como hidrofílica. Por outro lado, ângulos de contato maiores que 90° indicam uma superfície que não favorece o espalhamento do líquido, sendo considerada hidrofóbica (DINIZ, 2021).

A análise dos ângulos de contato das amostras de espumas formuladas com fécula de mandioca revelou resultados que têm implicações importantes para a comercialização de embalagens, especialmente aquelas voltadas para produtos que requerem resistência à umidade, devido a manutenção da hidrofiliabilidade das amostras.

Todas as amostras, independentemente do tipo de amido ou modificações aplicadas, apresentaram ângulos de contato inferiores a 90°, indicando uma afinidade pela água. Dessa maneira, essas bioembalagens podem ser utilizadas para o armazenamento de produtos secos que e não envolvem umidade.

Meira (2012) descreve que embalagens formuladas com amido modificado por acetilação apresentam uma alta probabilidade de serem resistentes a água, devido a substituição do grupamento hidroxila hidrofílico por um grupamento hidrofóbico. Entretanto, no presente estudo a amostra com amido acetilado (**AC**) apresentou um grau de molhabilidade inferior a 90° graus, indicando que a embalagem ainda possui uma afinidade pela água, o que pode ser justificada pelo grau de substituição.

De acordo com Friedrichsen et al. (2022) o amido de mandioca possui alta capacidade de absorção de água e é considerado superior aos amidos de batata e milho. Além disso, devido ao seu alto teor de amilose (aproximadamente 20 a 35%), apresentam alto poder de inchamento e solubilidade.

Um aspecto interessante é que, ao longo do ensaio, os ângulos de contato não diminuíram, demonstrando que as superfícies das embalagens não absorvem facilmente a água com o tempo. Isso é fundamental para garantir a durabilidade e a integridade das embalagens, especialmente em ambientes úmidos ou durante o armazenamento prolongado de produtos. Essa característica pode conferir uma vantagem competitiva em mercados onde a resistência à umidade é essencial.

Os resultados também destacaram que o tipo de modificação do amido influencia na interação das embalagens com a água. Amostras com amido *Cross-Linking* e amido *in natura* (**CL-IN**) apresentaram os maiores ângulos de contato, indicando uma menor afinidade com a água em comparação com outras amostras.

Por outro lado, a amostra com amido *in natura* (**IN**) exibiu o menor ângulo de contato, indicando uma maior hidrofiliçidade. Essa variaçãõ ressalta a importância das escolhas de modificaçãõ do amido na adequaçãõ das embalagens para aplicações específicas, permitindo a personalizaçãõ de acordo com as necessidades do produto e do mercado.

As amostras obtida a partir da mistura entre a fécula *in natura* e a fécula quimicamente modificada em *Cross-Linking* apresentaram um maior ângulo de contato em relaçãõ as outras formulações, resultado que reforça a teoria de que a molhabilidade da superfície depende diretamente dos seguintes fatores: propriedades físicas do sólido e líquido e gasoso, homogeneidade do substrato sólido e líquido e a rugosidade da superfície sólida apontada por Vedovatto (2020).

Segundo Das et al. (2022) a modificaçãõ de biopolímeros através do enriquecimento de nanomateriais pode melhorar as propriedades estruturais e mecânicas das embalagens biodegradáveis, criando novas ligações de hidrogênio entre nanomateriais e polímeros, melhorando assim as suas propriedades estruturais, físicas, mecânicas e de barreira. Estas tecnologias podem melhorar o desempenho da embalagem, reduzindo o tamanho das partículas, melhorando a repulsãõ eletrostática intermolecular e aumentando a reticulaçãõ de biopolímeros. Várias tecnologias não térmicas, como ultrassom, plasma frio, processamento de alta pressãõ e tratamento UV (ultravioleta), podem modificar efetivamente as propriedades funcionais das embalagens biodegradáveis.

Desta forma, os resultados indicam que as embalagens formuladas com fécula de mandioca têm propriedades hidrofílicas, estabilidade ao longo do tempo e podem ser adaptadas por meio de modificações de amido para atender a diferentes requisitos de mercado, oferecendo potenciais benefícios para produtos sensíveis à umidade e contribuindo para práticas comerciais mais sustentáveis. Esses resultados também foram observados por outros autores ao avaliarem o uso do amido na confecçãõ de embalagens e filmes. Tang e Alavi (2011) ao avaliarem os desenvolvimentos recentes em amido termoplástico, misturas à base de álcool polivinílico (PVOH) e nanocompósitos, verificaram que as misturas de amido e PVOH são sensíveis à umidade, porém, a adiçãõ de plastificantes, como glicerol e uréia, tem sido explorada para melhorar as propriedades reológicas das misturas de amido e PVOH, tornando-as mais resistentes à retençãõ de água. Os autores verificaram também que a reticulaçãõ de misturas de amido e PVOH com epicloridrina diminui a

intensidade da banda -OH, o que pode reduzir potencialmente a retenção de água nas misturas.

5.3 Difração de Raio-X

De acordo com a avaliação do espaçamento médio de d [Å] obtido por meio da difração de raio X, pode-se caracterizar a maioria das amostras em tipo “B” que é típica de amido de mandioca (VEDOVE; MANIGLIA; TADINI, 2021). De acordo com Zobel (1988b) amido do tipo “B” apresenta pico de espaçamento médio de d [Å] de 15,8-16,0, 5,9; 5,2; 4,0 e 3,7. Os valores médios de d [Å] das amostras avaliadas foram de 4,94 Å (**IN**), 4,53 Å (**OX**), 4,60 Å (**AC**), 4,72 Å (**CL**), 4,69 Å (**AC-IN**), 4,46 Å (**OX-IN**) e 4,43 Å (**CL-IN**). A categorização das amostras como tipo “B” é reforçada pelo ângulo de difração que apresentou picos intensos de 2θ variando de 17,92° a 19,88° (Figura 17 e Tabela 4).

TABELA 4: Resultados dos testes de difração de raio-x da embalagem de poliestireno expandido comparada com às espumas de fécula de mandioca *in natura* e modificadas. **IN** - Amido *In natura*; **OX** - Amido Oxidado; **AC** - Acetilado; **CL** - Amido *Cross-Linked*; **OX-IN** - 50% Oxidado/Amido 50% *In natura*; **AC-IN** - 50% Acetilado/Amido 50% *In natura*; **CL-IN** - 50% *Cross-Linked*/Amido 50% *In natura*; **EPS** - Poliestireno Expandido.

Embalagens	Ângulo da Difração de Raio-X
Poliestireno expandido	18,78°
Espuma de fécula IN	17,92°
Espuma de fécula OX	19,54°
Espuma de fécula AC	19,24°
Espuma de fécula CL	18,76°
Espuma de fécula OX-IN	19,88°
Espuma de fécula AC-IN	18,90°
Espuma de fécula CL-IN	17,98°

Fonte: Elaborada pela autora

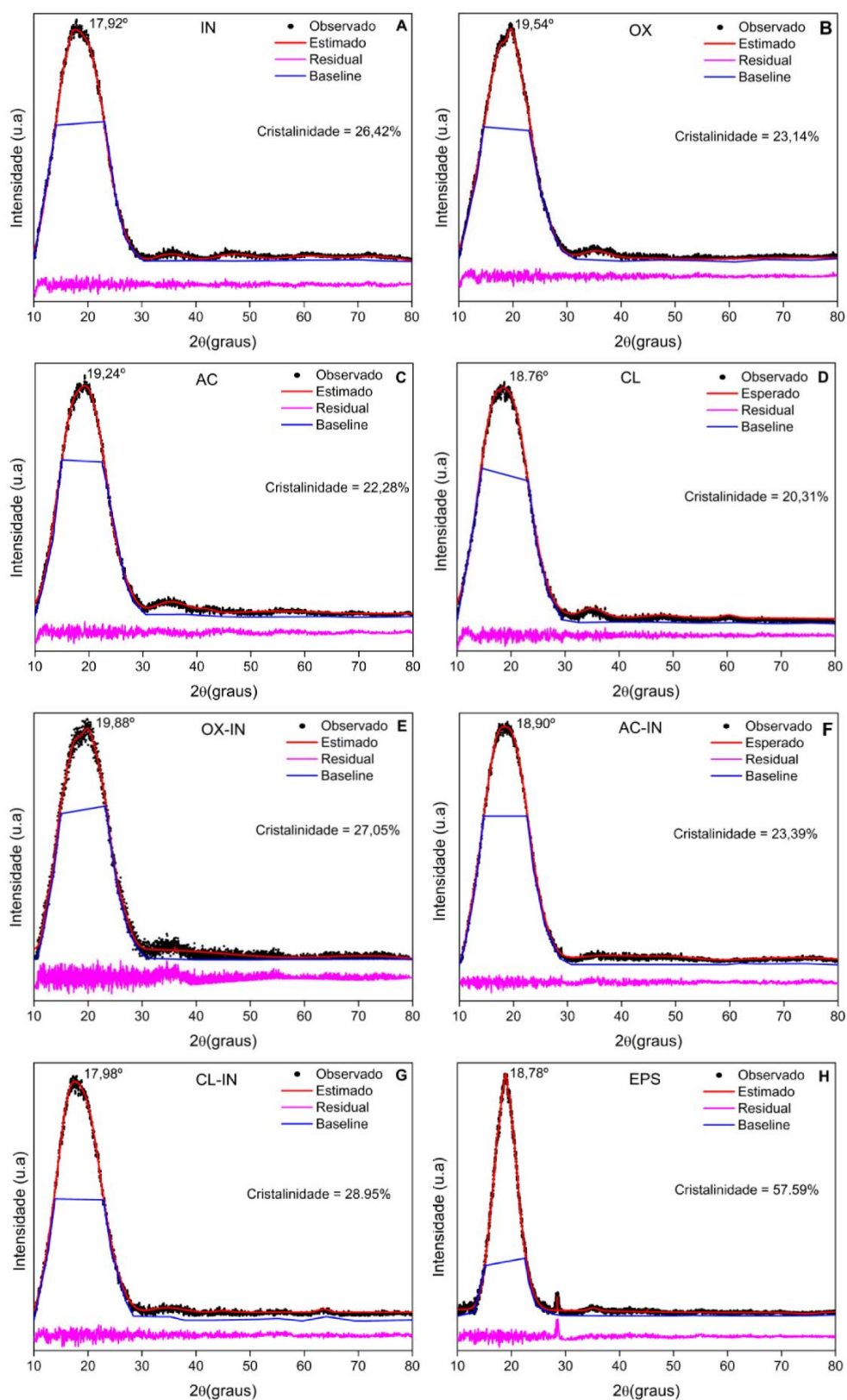


FIGURA 17: Difração de raio X das amostras e da testemunha. **A:** IN - Amido *In natura*; **B:** OX - Amido Oxidado; **C:** AC - Acetilado; **D:** CL - Amido *Cross-Linked*; **E:** OX-IN - 50% Oxidado/Amido 50% *In natura*; **F:** AC-IN - 50% Acetilado/Amido 50% *In natura*; **G:** CL-IN - 50% *Cross-Linked*/Amido 50% *In natura*; **H:** EPS - Poliestireno Expandido.

Fonte: Elaborada pela autora

Em relação a cristalinidade relativa observou-se que está nas amostras, variou de 20,31% a 28,95%, confirmando a caracterização das embalagens testadas como amido do tipo “B”.

A amostra **AC-IN** registrou um ângulo de difração de $18,90^\circ$, muito próximo ao da testemunha **EPS**, que foi de $18,78^\circ$, indicando uma notável semelhança estrutural entre essa amostra e o poliestireno expandido (Figura 16). A semelhança estrutural da amostra **AC-IN** com o **EPS** abre possibilidades interessantes de aplicação do amido como substituto ou complemento ao poliestireno expandido em aplicações de embalagem e isolamento, com a vantagem adicional de ser um material biodegradável e renovável, contribuindo para a sustentabilidade ambiental.

Segundo Han (2005) embalagens e filmes a base de compostos comestíveis (biodegradáveis) como proteínas, carboidratos, gomas e lipídios, são uma alternativa ecologicamente viável para substituir embalagens a base de poliestireno expandido, pois atuam como barreiras contra óleos, gases, vapores entre outras, além de reter substâncias ativas como antioxidantes, antimicrobianos, cores e sabores, protegendo os produtos alimentícios da deterioração física, química e biológica, como oxidação, absorção/dessorção de umidade e crescimento microbiano. Eles também melhoram a qualidade dos produtos alimentícios, ajudando a reduzir o agrupamento de partículas e aprimoram as características visuais e táteis das superfícies dos produtos alimentícios.

Os resultados da difração de raios X forneceram informações importantes sobre as estruturas de amido presentes nas amostras avaliadas, pois a caracterização do amido em tipo "A", "B" ou "C" em termos de temperaturas de gelatinização é fundamental para aplicações práticas. O amido do tipo A é adequado para situações que requerem resistência ao calor, como produtos de panificação, devido à sua gelatinização a temperaturas mais altas. Segundo Singh et al. (2006) o amido do Tipo "A" é caracterizado por sua estrutura cristalina compacta, que resulta em um espaçamento menor entre os planos cristalinos. Isso confere a ele uma notável rigidez e resistência, tornando-o adequado para aplicações de embalagem necessitam dessas características (SRIKAE0, 2015).

Já o tipo B preferível para formulações que necessitam de textura suave e cremosa, como molhos, devido à gelatinização em temperaturas mais baixas, como é o caso da maioria das amostras deste estudo. Conforme Singh et al. (2006) o amido do Tipo B, apresenta uma estrutura cristalina intermediária, com um espaçamento de

d igualmente intermediário. Essa versatilidade faz dele uma escolha popular para diversas aplicações de embalagem, pois equilibra de maneira eficaz resistência e flexibilidade (SRIKAE0, 2015).

Vedove, Maniglia e Tadini (2021) avaliando diferentes embalagens a base de fécula de mandioca, também caracterizou suas amostras em amido do tipo "B". Os autores classificaram suas amostras com base nos picos dos ângulos de difração de raio X que apresentaram picos intensos de $2\theta = (17,2^\circ, 19,9^\circ \text{ e } 21,6^\circ)$, sendo que valores semelhantes também foram observados na presente pesquisa.

Durante a análise da cristalinidade das amostras, constatou-se que todas elas exibiram características típicas de amido do tipo "B". De acordo com a classificação de Tian, Rickard e Blanshard (1991), os amidos do tipo "A" são associados a níveis mais elevados de cristalinidade (33%-45%) e temperaturas de gelatinização mais altas, enquanto os amidos do tipo "B" tendem a apresentar níveis mais baixos de cristalinidade (15%-28%) e temperaturas de gelatinização mais baixas.

Segundo Diniz (2021) e Oliveira (2015) a adição de diferentes compostos, permite diversas reações com os grupos hidroxila dos componentes do amido, e isso pode promover alterações em diversas propriedades do amido. No caso da esterificação, a reticulação entre esses grupos altera a estrutura das cadeias ou, através de interações de hidrogênio, empilha-as, aumentando a viscosidade, a hidrofobicidade e a resistência ao cisalhamento. Na presente pesquisa a combinação do acetilado ao amido *in natura* (**AC-IN**) conferiu a amostra uma difração de raio X semelhante a embalagem convencional (**ESP**), o que sugere que a embalagem é apropriada como produto biodegradável substituto do poliestireno expandido.

5.4 Microscopia Eletrônica De Varredura

A amostra **IN**, fabricada com amido *in natura*, apresentou superfície uniforme, plana e coesa que são consistentes com a natureza lisa e homogênea de embalagens convencionais, semelhante à observada na amostra testemunha de **EPS** (Poliestireno Expandido) amplamente empregados nas indústrias de embalagens.

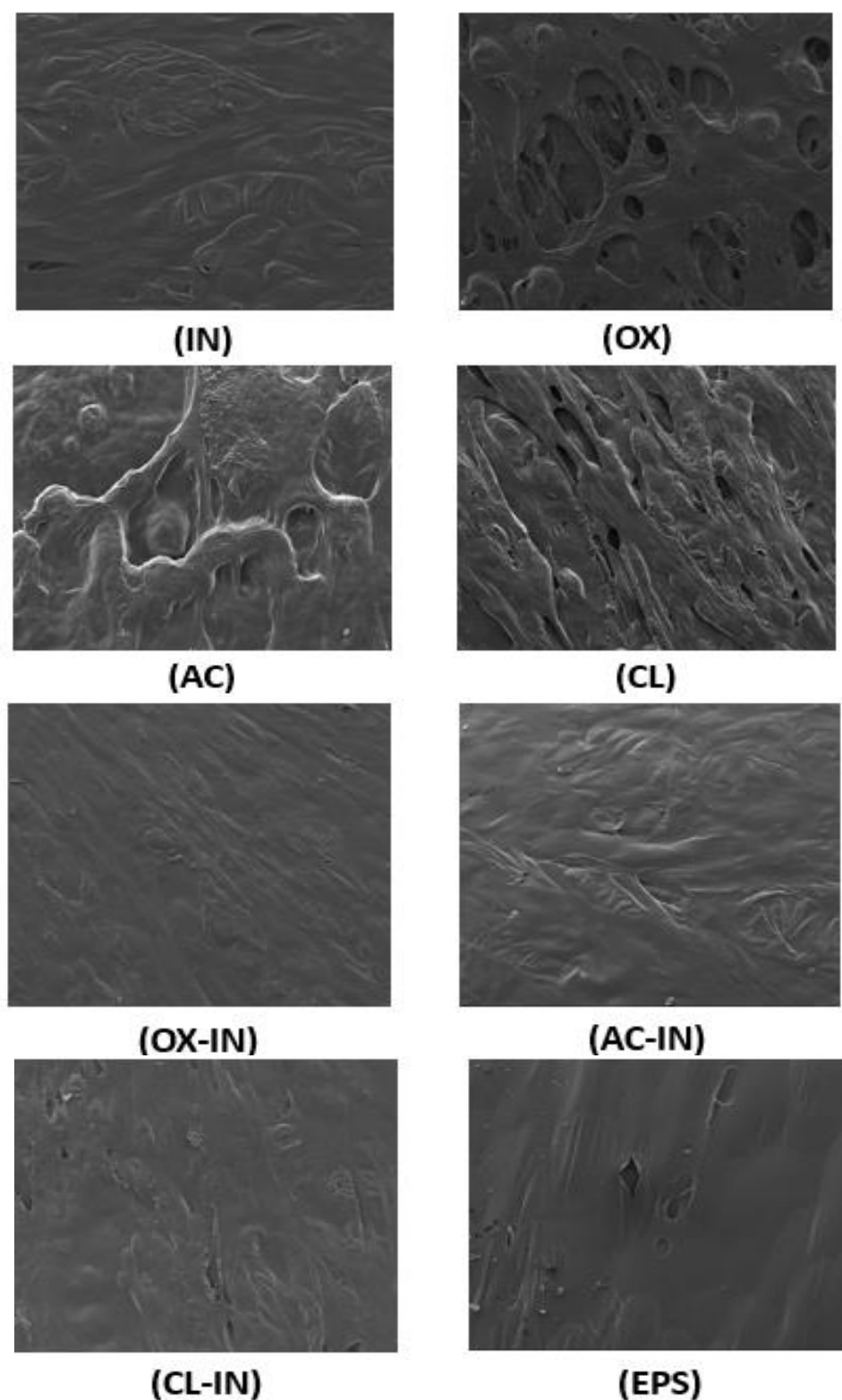


FIGURA 18: Imagem da superfície das embalagens obtidas com microscopia eletrônica de varredura com aumento de 150x, identificadas com suas respectivas siglas de acordo com a composição. **IN** - Amido *In natura*; **OX** - Amido Oxidado; **AC** - Acetilado; **CL** - Amido *Cross-Linking*; **OX-IN** - 50% Oxidado/Amido 50% *In natura*; **AC-IN** - 50% Acetilado/Amido 50% *In natura*; **CL-IN** - 50% *Cross-Linking*/Amido 50% *In natura*; **EPS** - Poliestireno Expandido.

Fonte: Elaborada pela autora.

No entanto, ao comparar as amostras formuladas com amidos modificados quimicamente, verificou-se diferenças substanciais em suas morfologias superficiais. A amostra produzida a partir de amido acetilado (**AC**) revelou uma superfície com presença de irregularidades, sugerindo uma estrutura mais complexa e rugosa. Da mesma forma, as amostras **OX** e **CL** exibiram características peculiares, com a presença de porosidades em suas superfícies, indicando uma morfologia menos uniforme e mais intrincada.

As amostras compostas por amido quimicamente modificado combinado com amido *in natura* (**OX-IN**, **AC-IN** e **CL-IN**) apresentaram maior grau de uniformidade e homogeneidade, em comparação às embalagens produzidas utilizando apenas um único tipo de amido (Figura 18). Essa uniformidade pode ser atribuída à sinergia entre as propriedades dos diferentes tipos de amido, resultando em uma morfologia mais consistente.

A semelhança na morfologia entre as amostras **IN** e **EPS** sugere que o amido *in natura* pode ser uma alternativa viável ao **EPS** em termos de morfologia superficial, o que é promissor para o desenvolvimento de embalagens mais sustentáveis.

A estrutura mais complexa e rugosa da amostra produzida a partir de amido acetilado (**AC**) pode ter implicações negativas tanto na estética quanto na funcionalidade das embalagens. Já a presença de porosidades nas amostras **OX** e **CL** podem influenciar negativamente a permeabilidade e a capacidade de barreira das embalagens, o que é essencial para a preservação dos produtos embalados. Vale ressaltar que a amostra formulada com 100% de amido oxidado (**OX**) apresentou a presença de poros em sua superfície demonstrado na microscopia eletrônica de varredura, o que explica o ângulo de contato muito abaixo das demais amostras.

Por outro lado, a uniformidade e homogeneidade das amostras compostas por uma combinação de amidos modificados quimicamente e amido *in natura* (**OX-IN**, **AC-IN** e **CL-IN**) pode ser benéfico para o desempenho das embalagens em termos de resistência, barreira e outras propriedades.

Resultados diferentes foram obtidos Diniz (2021) avaliando a modificação química de amido termoplástico por extrusão reativa. A autora verificou que as amostras testadas não tiveram uniformidade e homogeneidade, apresentando grânulos. Além disso as amostras de amido contendo ácido cítrico apresentaram perfil típico de fratura frágil e ruptura do material em camadas.

5.5 Resistência a Tensão e Flexibilidade

Os resultados obtidos para na resistência à tensão variaram de 2,49 N a 24,90 N. A amostra convencional de poliestireno expandido (**EPS**) demonstrou um desempenho superior nesse ensaio, destacando-se como a mais resistente. Já na análise de flexibilidade, os deslocamentos variaram de 3,50 mm a 11,73 mm (Tabela 5).

TABELA 5: Resultados dos testes de resistência à tensão e flexibilidade da embalagem de poliestireno expandido comparada com às espumas de fécula de mandioca *in natura* e modificada.

Embalagens	Resistência à tensão (N) $\bar{x} \pm s$	Flexibilidade (mm) $\bar{x} \pm s$
Poliestireno expandido	24,90 \pm 1,06	4,86 \pm 0,77
Espuma de fécula IN	10,93 \pm 3,07	4,31 \pm 1,13
Espuma de fécula OX	7,59 \pm 1,63	7,78 \pm 0,46
Espuma de fécula AC	15,15 \pm 2,35	5,73 \pm 1,27
Espuma de fécula CL	2,49 \pm 0,13	5,45 \pm 0,31
Espuma de fécula OX-IN	10,42 \pm 0,85	11,73 \pm 0,33
Espuma de fécula AC-IN	19,50 \pm 4,32	3,50 \pm 0,38
Espuma de fécula CL-IN	5,71 \pm 0,72	6,33 \pm 0,52

Fonte: Elaborada pela autora

As espumas de fécula de mandioca que incorporavam amido *in natura* e amido acetilado (**AC-IN**) demonstrou uma resistência à tensão superior, atingindo 19,50 N dentro das embalagens produzidas com amido, embora tenha resultado em uma menor flexibilidade de 3,50 mm. Já a amostra composta exclusivamente por amido acetilado (**AC**) manteve um valor de resistência elevado, alcançando 15,15 N.

As amostras com amido modificado por *Cross-Linking* (**CL**) apresentaram resistência à compressão substancialmente mais baixa, com 2,49 N, e mantiveram esse padrão de baixa resistência quando formuladas em conjunto com amido *in natura* (**CL-IN**), atingindo um valor de 5,71 N. Vale ressaltar que a amostra composta por amido *in natura* e amido oxidado (**OX-IN**) registrou o melhor desempenho na flexibilidade, alcançando 11,73 mm, um resultado superior ao apresentado pela amostra convencional, que atingiu 4,86 mm.

A amostra de **EPS**, apresentou a maior resistência à tensão entre todas as amostras testadas. Isso sugere que o **EPS** ainda mantém uma vantagem significativa em termos de resistência mecânica em comparação com as amostras de amido.

No entanto, a amostra composta por amido acetilado (**AC**) demonstrou uma resistência considerável, chegando a 15,15 N. Isso indica que o amido modificado quimicamente, como o amido acetilado, pode ser uma opção promissora para aumentar a resistência das embalagens biodegradáveis.

A flexibilidade é uma característica essencial para embalagens que precisam se ajustar a diferentes formas e tamanhos de produtos. Nesse aspecto, a amostra composta por amido *in natura* e amido oxidado (**OX-IN**) teve um desempenho superior, alcançando 11,73 mm, superando a amostra convencional de **EPS**, que registrou 4,86 mm. No entanto, a amostra que incorporava amido *in natura* e amido acetilado (**AC-IN**) apresentou uma menor flexibilidade (3,50 mm), o que pode limitar sua aplicação em certos contextos. Vale ressaltar que segundo Carr (2007), a flexibilidade e a resistência à compressão apresentam uma relação inversamente proporcional.

As amostras com amido modificado por *Cross-Linking* (**CL**) mostraram resistência à compressão substancialmente mais baixa. Isso sugere que o amido *Cross-Linking*, por si só, pode não ser adequado para aplicações que exigem alta resistência mecânica, como embalagens que suportam cargas pesadas. No entanto, quando combinado com amido *in natura* (**CL-IN**), houve uma melhora na resistência, embora ainda inferior ao **EPS**. Isso indica que a combinação de diferentes tipos de amido pode ser uma estratégia para melhorar as propriedades mecânicas.

Conforme Carr (2007), a resistência representa uma propriedade mecânica de extrema relevância, assegurando a eficácia da espuma de amido enquanto embalagem. Essa característica desempenha um papel fundamental na preservação da integridade da embalagem ao longo das fases de armazenamento e distribuição.

Esses resultados destacam a importância da resistência como uma propriedade mecânica essencial para garantir a funcionalidade das espumas de amido como amostras, mantendo sua integridade durante as fases de armazenamento e distribuição de alimentos (CARR, 2007).

Resultados diferentes para embalagens biodegradáveis foram obtidos por Ezeoha e Ezenwanne (2013) ao avaliarem a misturas de amido de mandioca com um polímero sintético biodegradável (PVA) comparando-o ao polietileno e ao papel. Os

autores verificaram que a embalagem biodegradável apresentou resistência à tração (24,87N/mm²) maior que à do polietileno (10,86N/mm²) e do papel (8,29N/mm²).

Rodrigues et al. (2018) em suas pesquisas apontam que baseado no estudo da cristalinidade e das propriedades mecânicas dos filmes aplicados a embalagens, um dos fatores que mais afeta o comportamento mecânico de um plástico aplicado em embalagens é o grau de cristalinidade. No geral, quanto maior o índice de cristalinidade maior serão os valores do módulo de elasticidade, de dureza e de resistência. Desse modo, as espumas de fécula de mandioca que incorporava amido modificado por *Cross-Linking* (**CL**) apresentaram o menor percentual de cristalinidade, sendo de 20,31% o que conseqüentemente resultou em um decréscimo no módulo de flexibilidade e resistência à tensão. Já na amostra composta por amido *in natura* e amido oxidado (**OX-IN**) registrou um índice de cristalinidade superior a embalagem composta por amido modificado por *Cross-Linking* (**CL**), sendo de 27,05% acarretando em um bom desempenho na resistência a tensão e o melhor desempenho na flexibilidade dentre todas as embalagens.

Rodrigues et al. (2018) afirmam que a incorporação de amido e a mudança na tecnologia de preparação de embalagens podem interferir diretamente na cristalinidade e conseqüentemente, nas propriedades mecânicas das embalagens constituídas a partir de polímeros.

5.6 Discussão geral

Os resultados desta pesquisa fornecem uma visão abrangente sobre a obtenção de embalagens biodegradáveis a partir de fécula de mandioca e suas propriedades físicas, morfológicas e mecânicas.

Para embalagens que buscam uma aparência branca e brilhante semelhante às convencionais (**EPS**), o amido *in natura* (**IN**) ou amido acetilado (**AC**) podem ser adequados. Porém, se a preferência é por uma aparência mais natural e sustentável, amostras com amido *Cross-Linked* (**CL** e **CL-IN**) podem ser consideradas.

Todas as amostras mantiveram ângulos de contato abaixo de 90°, indicando uma afinidade pela água, porém os ângulos de contato não diminuíram ao longo do tempo, o que indica que as embalagens mantêm sua resistência à umidade. Desta forma, todas as amostras são apropriadas para produtos secos.

Pela avaliação da difração de raio-X as amostras foram classificadas como tipo “B”, o que confere características de resistência e flexibilidade as embalagens, sendo apropriado para embalar produtos alimentícios frios e produtos farmacêuticos. A amostra **AC-IN** se assemelhou estruturalmente a embalagem **EPS**, tendo potencial como substituto biodegradável da embalagem convencional de poliestireno expandido.

Em relação a morfologia superficial, a amostra *in natura* (**IN**) apresentou morfologia semelhante com a testemunha **EPS**. Porém, as amostras compostas por uma combinação de amidos modificados quimicamente e amido *in natura* (**OX-IN**, **AC-IN** e **CL-IN**) também mostraram uniformidade e homogeneidade em sua morfologia superficial, sugerindo que assim como a amostra **IN**, podem ser utilizadas como substituta das embalagens convencionais a base de poliestireno expandido.

Na avaliação da resistência à tensão e flexibilidade a embalagem convencional (**EPS**) apresentou alta resistência. Entretanto, a amostra acetilada (**AC**) apresentou valores de resistência consideráveis. E em relação a flexibilidade a amostra com amido *in natura* e amido oxidado (**OX-IN**) superou a embalagem convencional **EPS**.

6. CONCLUSÃO

As embalagens biodegradáveis formuladas a partir de fécula de mandioca mostraram uma variedade de características físicas, morfológicas e mecânicas, dependendo do tipo de amido e das modificações químicas aplicadas. Essa diversidade de propriedades pode ser uma vantagem, permitindo que essas embalagens atendam a diferentes requisitos de mercado e aplicações específicas. A escolha da amostra mais adequada dependerá das prioridades do produto e das preferências do consumidor, bem como das necessidades de resistência, flexibilidade e resistência à umidade.

No geral, amostras compostas por uma combinação de amidos modificados quimicamente e amido *in natura* (**OX-IN**, **AC-IN** e **CL-IN**) parecem ser promissoras, pois oferecem uma boa combinação de características, incluindo resistência à umidade, textura suave, aparência atraente, uniformidade superficial e flexibilidade.

Em um contexto mais amplo, as embalagens biodegradáveis à base de fécula de mandioca apresentam um grande potencial para substituir materiais convencionais não biodegradáveis, como o **EPS**, contribuindo para a redução do impacto ambiental. Portanto, essa pesquisa abre caminho para o desenvolvimento de embalagens mais sustentáveis e ecológicas, alinhadas com as crescentes demandas por produtos ambientalmente responsáveis e práticas comerciais sustentáveis.

7. REFERÊNCIAS

- ACQUARONE, V. M.; RAO, M. A. Influence of sucrose on the rheology and granule size of cross-linked waxy maize starch dispersions heated at two temperatures. **Carbohydrate Polymers**, v. 51, n. 4, p. 451–458, mar., 2003.
- BARÃO, M. Z. Embalagens para produtos alimentícios. **Instituto de Tecnologia do Paraná–TECPAR**, 2011.
- BEENGREEN. **Poluição plástica: como consumo continua poluindo o planeta**. 2019. Disponível em: < <https://beegreen.eco.br/poluicao-plastica-e-consumo> >. Acesso em: 10 Abril de 2022).
- BEENGREEN. **Poluição plástica: como consumo continua poluindo o planeta**. 2022. Disponível em: < <https://beegreen.eco.br/poluicao-plastica-e-consumo> >. Acesso em: 10 Abril de 2022).
- BORBA, V. S. D. ; SILVEIRA, C. O. ; ALVES, J. B. ; GROPRLLI, V. M. ; BRASIALE-FURLONG, E. MODIFICAÇÕES DO AMIDO E SUAS IMPLICAÇÕES TECNOLÓGICAS E NUTRICIONAIS. Em: **Ciência e Tecnologia de Alimentos: pesquisa e práticas contemporâneas**. 1. ed. [s.l.] Editora Científica Digital, p. 428–457, 2021.
- BOSCARO, M. E. **Determinação de elementos químicos em plásticos biodegradáveis naturais e sintéticos**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2014.
- BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista eletrônica de materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127–139, 2011.
- CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, rev. **Rio de Janeiro: LTC–Livros técnicos e científicos**, 2016.
- CAMPOS, J. M.; WINTRUFF, L. T. T.; SOUZA, U. P.; SADAUSKAS-HENRIQUE, H. Avaliação da Presença de Microplástico no Trato Gastrointestinal da Pescada Amarela (*Cynoscion acoupa*). **Anais do Encontro Nacional de Pós-graduação**, v. 3, n. 1, p. 282–286, 2019.
- CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros**. São Paulo: Artiliber Editora, 2002. v. 24
- CARR, L. G. **Desenvolvimento de embalagem biodegradável tipo espuma a partir de fécula de mandioca**. Thesis (Doctorate in Chemical Engineering—São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007.
- CAVALCANTE, Z. V.; TIUJO, E. M. POLUIÇÃO–ORIGEM HISTÓRICA E A RECICLAGEM. **VIII EPCC–Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar**, p. 4, 2013.

- CONCEIÇÃO, M. M.; CONCEIÇÃO, J. T. P.; DALMAS, F. B.; ROSINI, A.M. O PLÁSTICO COMO VILÃO DO MEIO AMBIENTE. **Revista Geociências - UNG-Ser**, v. 18, n. 1, p. 50, 4 dez. 2019.
- CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E. M.; AGNELLI, J. A. M.; MATTOSO, L. H. C. **Amido termoplástico**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007.
- CORTESE, T. T. P.; COUTINHO, S. V.; VASCONCELLOS, M. P.; BUCKERIDGE, M. S. Tecnologias e sustentabilidade nas cidades. **Estudos Avançados**, v. 33, p. 137-150, 2019.
- DELLA LUCIA, S. M.; MINIM, V. P. R.; MINIM, L. A.; SILVA, C. H. O. Características visuais da embalagem de café no processo de decisão de compra pelo consumidor. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 33, p. 1758-1764, 2009.
- DE MATOS, A. T. **Poluição ambiental: impactos no meio físico**. Editora UFV, 2020.
- DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. da. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, p. 945-954, 2009.
- DA COSTA, J. P. D.; DUARTE, A. C.; ROCHA-SANTOS, T. Plásticos no ambiente. **Revista Recursos Hídricos**, v. 40, n. 1, p. 11–18, mar. 2019.
- DAS, D.; PANESAR, P. S.; SAINI, C. S.; KENNEDY, J. F. Improvement in properties of edible film through non-thermal treatments and nanocomposite materials: A review. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 32, p. 100843, jun. 2022.
- DIAS, H. J. R.; JACINTO, L. R.; de PAULA, D. P.; de CASTRO GOMES, F. A.; MACHADO, L. S. G. Logística reversa de embalagens: um estudo de viabilidade econômica em uma cervejaria. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 4, p. 18905–18922, 2020.
- DINIZ, C. S. **Modificação química de amido termoplástico por extrusão reativa**. Dissertação (Mestrado em Química)—Belo Horizonte: Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais CEFET – MG, 2021.
- DPUNION **Ângulo de contato – o que é e como medir ?**, 2017. Disponível em : < <https://dpunion.com.br/angulo-de-contato-o-que-e-e-como-medir> > . Acesso em : 15 de Maio de 2023.
- EZEOHA, S. L.; EZENWANNE, J. N. Production of biodegradable plastic packaging film from cassava starch. **IOSR Journal of Engineering**, v. 3, n. 10, p. 14–20, 2013.
- FABRO, A. T.; LINDEMANN, C.; VIEIRA, S. C. Utilização de sacolas plásticas em supermercados. **Revista Ciências do Ambiente On-Line**, v. 3, n. 1, p. 15–23, 2007.
- FALADE, K. O.; OKAFOR, C. A. Physical, functional, and pasting properties of flours from corms of two Cocoyam (*Colocasia esculenta* and *Xanthosoma sagittifolium*) cultivars. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 6, p. 3440–3448, 1 jun. 2015.

FOOD INGREDIENTS BRASIL. Dossiê acidulantes. **Editora Insumos**, São Paulo, n. 19, p. 24-30, nov., 2011a. Disponível em: <<http://bit.ly/1A3JxJf>>. Acesso em: 25 de Junho de 2023.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis-uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, p. 811-816, 2006.

FRIEDRICHSEN, J. S. A. ; FERREIRA, C. S. R. ; FRIGO, G. ; da SILVA FOMES, E. ; SILVA, J. F. ; SILVA, P. G. O uso de amido como proposta para embalagens biodegradáveis – Uma revisão. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 14, p. e282111436449, 27 out. 2022.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7, p. e1700782, 7 jul. 2017.

GUO, Z. et al. C-type starches and their derivatives: structure and function. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 1398, n. 1, p. 47–61, jun. 2017.

GUIMARÃES, D. L. F.; SILVA, R. N. da .; ANDRADE, H. M. L. da S. .; ANDRADE, L. P. de . Cadeia produtiva da mandioca no território brasileiro inovações e tecnologias uma revisão sistemática da literatura: uma revisão sistemática da literatura. **Diversitas Journal**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 0017–0025, 2022.

HAN, J. H. New technologies in food packaging: Overview. Em: **Innovations in Food Packaging**. [s.l.] Elsevier, p. 3–11, 2005.

HAQ, F.; YU, H.; WANG, L. I.; TENG, L.; HAROON, M.; KHAN, R.U. Advances in chemical modifications of starches and their applications. **Carbohydrate research**, v. 476, p. 12-35, 2019.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 231–240, mar. 2008.

HONG, J.; ZENG, X. A.; BRANNAN, C. S.; BRENNAN, M.; HAN, Z. Recent Advances in Techniques for Starch Esters and the Applications: A Review. **Foods**, v. 5, n. 4, p. 50, 9 jul. 2016.

HUANG, J.; SCHOLS, H. A.; VAN SOEST, J. J. G.; JIN, Z.; SULMANN, E. Physicochemical properties and amylopectin chain profiles of cowpea, chickpea and yellow pea starches. **Food Chemistry**, v. 101, n. 4, p. 1338–1345, 2007.

IPT, - INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Avaliação de biodegradabilidade**. Disponível em: <https://www.ipt.br:443/noticias_interna.php?id_noticia=809>. Acesso em: 30 abr. 2023.

KAUR, M.; OBEROI, D. P. S.; SOGI, D. S.; GILL, B. S. Physicochemical, morphological and pasting properties of acid treated starches from different botanical sources. **Journal of Food Science and Technology**, v. 48, n. 4, p. 460–465, 1 ago. 2011.

LANDIM, A. P. M. et al. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros**, v. 26, n. spe, p. 82–92, 19 jan. 2016.

LEMOS, P. V. F. **Importância da cristalinidade e do teor de amilose na estabilidade térmica de amidos de diferentes fontes botânicas**. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia. Salvador, p. 42, 2017.

MACHADO, C. M. **Alternativas para a redução da hidrofiliabilidade de espumas à base de amido: adição de película de amendoim, modificação química e aplicação de revestimento**. 2020.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. [s.l.] Editora Blucher, 1991.

MARENGO, V. A.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria. **Química Nova**, v. 36, n. 5, p. 680–685, 2013.

MARTINS, P. C. **Aplicação de modificação química em amidos: estratégias para melhoria de embalagens para alimentos**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos)—Rio Grande: Universidade Federal do Rio Grande, 2020.

MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Morphological Investigation of Nanocomposites from Sorbitol Plasticized Starch and Tunicin Whiskers. **Biomacromolecules**, v. 3, n. 3, p. 609–617, 1 maio 2002.

MATOS, A. T. **Poluição ambiental: impactos no meio físico**. Editora UFV, 2020.

MEDEIROS, K. M.; LIMA, C. A. P. Novas tendências sustentáveis: os biopolímeros e os polímeros biodegradáveis. In: **CONGRESSO NACIONAL DE PESQUISA E ENSINO EM CIÊNCIAS**, v. 5º, 2020.

MEIRA, V. C. R. S. Preparação e caracterização de filmes de amido modificado por reticulação, acetilação e com adição de lipídio e celulose bacteriana. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos)—Florianópolis - SC: Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

MUCELIN, C. A.; BELLINI, M. Lixo e impactos ambientais perceptíveis no ecossistema urbano. **Sociedade & Natureza**, v. 20, n. 1, p. 111–124, jun. 2008.

NARAYAN, R.; BLOEMBERGEN, S.; LATHIA, A. **Method of preparing biodegradable modified-starch moldable products and films**. Google Patents, 9 fev. 1999. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US5869647A/en>>. Acesso em: 25 set. 2023

OJOGBO, E.; OGUNSONA, E. O.; MEKONNEN, T. H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. **Materials Today Sustainability**, v. 7–8, p. 100028, mar. 2020.

OLIVEIRA, C. F. DE P. **Obtenção e caracterização de amido termoplástico e de suas misturas com polipropileno**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais)—São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2015.

ÖZDEN, Ö.; SÖNMEZ, S. Starch usage in paper industry. **Research and Reviews in Engineering**, v. 2019, p. 207, 2019.

PEREIRA, C. G.; COLLA, J. N.; CARMINATTI, L. P.; ZILLID, M. B.; KOENIGE, F. Estudo de Novos Polímeros Biodegradáveis para a Aplicação no Segmento de Utilidades Domésticas. **I Congresso de Pesquisa e Extensão da Faculdade da Serra Gaúcha, Rio Grande do Sul**, v.1, n.1, p. 2-10, 2008.

PIATTI, T. M.; RODRIGUES, R. A. F. **Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais**. Maceió: Edufal, p. 51, 2005.

POLESI, L. F. Amido resistente obtido a partir de amido de leguminosas e de seus hidrolisados. **Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba**, 2009.

RODRIGUES, S. C. S.; CASTRO, L. L. R. L.; ALVES, T. S.; BARBOSA, R. A **crystalinity and mechanical properties of plastic packaging**.

Associação brasileira de polímeros regional Nordeste, Aracaju, v. 4, p. 1-3, 2018.

SAITO, A. Y. **Ensaio e análise comparativa das propriedades mecânicas de materiais poliméricos voltados à indústria de embalagens flexíveis**. B.S. thesis—Londrina: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2021.

SEGANTINI, E.; DANTAS, S. T. APLICAÇÃO DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA A AVALIAÇÃO DE EMBALAGENS. **CETEA**, v. 8, n. 2, 1996.

SHRESTHA, A. K.; HALLEY, P. J. Starch Modification to Develop Novel Starch-Biopolymer Blends. Em: **Starch Polymers**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 105–143.

SILVA, R. F. D. A Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da Estrutura Cristalina de Materiais. **Revista Processos Químicos**, v. 14, n. 27, p. 73–82, 22 set. 2020.

SILVA, R. F. D. A Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da Estrutura Cristalina de Materiais. **Revista Processos Químicos**, v. 14, n. 27, p. 73–82, 22 set. 2020.

SINDERSKI, L. G. Z. Ângulo de Contato e Rugosidade de Madeiras, uma breve revisão. **Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, v. 11, n. 1, 2020.

SINGH, R. P.; PANDEY, J. K.; RUTOT, D.; DEGÉE, P. H.; DUBOIS P. H. Biodegradation of poly (ϵ -caprolactone)/starch blends and composites in composting and culture environments: the effect of compatibilization on the inherent biodegradability of the host polymer. **Carbohydrate Research**, v. 338, n. 17, p. 1759-1769, 2003.

SINGH, V. et al. Nature of Crystallinity in Native and Acid Modified Starches. **International Journal of Food Properties**, v. 9, n. 4, p. 845–854, dez. 2006.

SOUZA, L. R. DE. **Panorama mundial dos ensaios de biodegradabilidade para materiais poliméricos**. Trabalho de conclusão do curso de Engenharia de Bioprocessos—Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

SRIKAEAO, K. Starch: Introduction and Structure–Property Relationships. Em: P M, V.; YU, L. (Eds.). **Starch-based Blends, Composites and Nanocomposites**. [s.l.] The Royal Society of Chemistry, 2015. p. 17–59.

TANG, X.; ALAVI, S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 1, p. 7–16, 22 abr. 2011.

TIAN, S. J.; RICKARD, J. E.; BLANSHARD, J. M. V. Physicochemical properties of sweet potato starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 57, n. 4, p. 459–491, 1991.

TORRESI, S. I.; PARDINI, Vera L.; FERREIRA, Vítor F. O que é sustentabilidade?. **Química nova**, v. 33, p. 1-1, 2010.

VEDOVATTO, B. H. **Desenvolvimento de um equipamento medidor de ângulo de contato com software integrado**. Dissertação e Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos—Araraquara: Universidade Estadual Paulista, 2020.

VEDOVE, T. M. A. R. D.; MANIGLIA, B. C.; TADINI, C. C. Production of sustainable smart packaging based on cassava starch and anthocyanin by an extrusion process. **Journal of Food Engineering**, v. 289, p. 110274, jan. 2021.

XIAO, H.-X. ; LIN, Q. L. ; LIU, G. Q. ; YU, F. X. A Comparative Study of the Characteristics of Cross-Linked, Oxidized and Dual-Modified Rice Starches. **Molecules**, v. 17, n. 9, p. 10946–10957, 12 set. 2012.

ZANELLA, Tiago Vinicius. Poluição Marinha Por Plásticos e o Direito Internacional do Ambiente. **Revista do Instituto do Direito Brasileiro**, v. 2, n. 12, p. 14473-14500, 2013.

ZIĘBA, T.; KAPELKO, M.; SZUMNY, A. Effect of preparation method on the properties of potato starch acetates with an equal degree of substitution. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 1, p. 193–198, abr. 2013.

ZOBEL, H. F. Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review. **Starch - Stärke**, v. 40, n. 2, p. 44–50, 1988a.

ZOBEL, H. F. Starch Crystal Transformations and Their Industrial Importance. **Starch - Stärke**, v. 40, n. 1, p. 1–7, jan. 1988b.

ZOBEL, H. F. X-ray analysis of starch granules. **Methods in carbohydrates chemistry**, v. 4, n. 9, p. 109–143, jan. 1964.