



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ANANINDEUA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

MICHELE BARBOSA DOS SANTOS

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE AMIDO DE MILHO E
CARBOXIMETILCELULOSE RETICULADO EM DIFERENTES
CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO CÍTRICO**

Ananindeua – PA
2025

MICHELE BARBOSA DOS SANTOS

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE AMIDO DE MILHO E
CARBOXIMETILCELULOSE RETICULADO EM DIFERENTES
CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO CÍTRICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pará, Campus Universitário de Ananindeua, como requisito para obtenção do grau de Bacharela em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Vinicius da Silva Paula

Ananindeua – PA
2025

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

S237o Santos, Michele Barbosa dos.
Obtenção e caracterização de filmes de amido de milho e carboximetilcelulose reticulados em diferentes concentrações de ácido cítrico / Michele Barbosa dos Santos. — 2025.
67 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr Marcos Vinicius da Silva Paula
Trabalho de Conclusão (Graduação) - Universidade Federal do Pará, Campus Universitário de Ananindeua, Curso de Engenharia de Materiais, Ananindeua, 2025.

1. Biodegradável 2. Amido de milho 3. Reticulação. I.
Título.

CDD 620.192

MICHELE BARBOSA DOS SANTOS


**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE AMIDO DE MILHO E
CARBOXIMETILCELULOSE RETICULADO EM DIFERENTES
CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO CÍTRICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pará, Campus Universitário de Ananindeua, como requisito para obtenção do grau de Bacharela em Engenharia de Materiais.


Data da aprovação: 22/09/2025

Conceito: EXECELENTE


BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **MARCOS VINICIUS DA SILVA PAULA**
Data: 29/10/2025 13:09:23-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marcos Vinicius da Silva Paula
(FEMat/CANAN/UFPA – Orientador)

Documento assinado digitalmente
 **EDINALDO JOSE DE SOUSA CUNHA**
Data: 29/10/2025 11:23:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Edinaldo José de Sousa Cunha
(FEMat/CANAN/UFPA – Examinador Interno)

Documento assinado digitalmente
 **DEIBSON SILVA DA COSTA**
Data: 16/10/2025 13:37:55-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Deibson Silva da Costa
(FEMat/CANAN/UFPA – Examinador Interno)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por cada oportunidade, coragem e perseverança concedidas ao longo dessa jornada, sem sua presença, não seria possível chegar até aqui.

À minha querida família, em especial à minha mãe, Zelande Gonçalves, que, mesmo à distância, sempre esteve presente com palavras de incentivo, apoio e carinho ao longo desta caminhada. Aos meus irmãos, Márleo Santos e Muller Santos, por todo suporte.

Registro também minha gratidão ao meu esposo, Diego Carvalho, que sempre esteve ao meu lado, compartilhando momentos de felicidades e também de desafios. Sua presença constante, apoio incondicional e confiança em minha capacidade foram fundamentais para que eu acreditasse ser possível chegar até aqui.

Aos meus amigos que conquistei desde o início da graduação, e que tornaram meus dias mais coloridos, obrigada pela troca, as risadas e cada momento compartilhado. Jenniffer Santos, Andreza Dias, Maria Eduarda, Andrio Pinheiro, Luiz Guilherme e João Gabriel.

À Valéria Vaz, Deborah Julia e Roseane Cordeiro por todo suporte, apoio e conversas fortalecedoras.

Aos meus companheiros da Associação dos Discentes Quilombolas da UFPA (ADQ-UFPA), pelo apoio e parceria. A ADQ se tornou meu lar, um espaço de acolhimento e fortalecimento coletivo, no qual compartilhei experiências de luta pela permanência estudantil, assim como vivências marcadas por desafios e conquistas.

Agradeço ao Laboratório de Polímeros (LABPOL), espaço fundamental para o desenvolvimento desta pesquisa e aos companheiros de laboratório que contribuíram de diferentes maneiras para concretização deste trabalho. Bianca Correia, Natan Nunes, Daniela Nobre, Rochelle Matos, Gilberto Ramos e Diogo Porfírio.

Em especial agradeço o Prof. Dr. Marcos Vinicius, pela orientação, apoio, ensinamentos e pelo suporte fundamental na realização deste e outros trabalhos e por ter me concedido uma bolsa de Iniciação Científica. Meu muito obrigado!

Ao Campus Universitário de Ananindeua e à Universidade Federal do Pará, instituições que proporcionaram todo suporte necessário e pelo ensino público de qualidade, e ao corpo docente da Faculdade de Engenharia de Materiais (FEMat) por todo ensinamento compartilhado.

Agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram e estiveram ao meu lado durante esta etapa, oferecendo apoio, incentivo, vocês foram fundamentais para tornar possível a realização deste sonho.

Dedico este trabalho à minha mãe, exemplo de humildade e força, cujo o amor e orientação me ensinaram a valorizar cada aprendizado com gratidão e respeito.

RESUMO

Os plásticos convencionais, amplamente utilizados em diversos setores devido seu baixo custo e à versatilidade, apresentam sérios impactos ambientais, em razão de sua origem petroquímica e lenta degradação natural. Nesse contexto, a busca por materiais alternativos que visam minimizar tais impactos tem se intensificado, entre as alternativas mais promissora, destacam-se os filmes à base de amido, por serem ambientalmente sustentáveis. Nesse contexto, este estudo abordou a produção e caracterização de filmes de amido de milho/carboximetilcelulose (CMC) reticulados com diferentes concentrações de ácido cítrico. Os filmes foram obtidos por evaporação do solvente (*casting solution*), com quantidades 5%, 10%, 15% e 20% de ácido cítrico em relação à massa de CMC. Foram avaliados qualitativamente quanto aos aspectos visuais, intumescimento, teor de umidade e solubilidade, além de caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espessura e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar o efeito de reticulação promovido pelo ácido cítrico. Visualmente, todos os filmes apresentaram excelente transparência óptica. A espectroscopia FTIR demonstrou a formação de grupos éster, indicativos da reticulação dos filmes promovido pelo AC. A adição de ácido cítrico reduziu o intumescimento e a absorção de umidade. Esses resultados se devem à reticulação promovida pelo ácido cítrico, que proporciona um material mais coeso e, conseqüentemente, resultados satisfatórios nos testes de solubilidade. As micrografias de MEV revelaram uma morfologia superficial homogênea, sem porosidade, nos filmes com ácido cítrico. De modo geral, a incorporação de ácido cítrico na matriz polimérica promoveu uma redução significativa na suscetibilidade à água e aumento na espessura dos filmes contribuindo para obtenção de filmes mais estáveis, coesos e com desempenho aprimorado.

Palavras-chave: Biodegradável; Amido de milho; Carboximetilcelulose; Reticulação.

ABSTRACT

Conventional plastics, widely used in various sectors due to their low cost and versatility, present serious environmental impacts resulting from their petrochemical origin and slow natural degradation. In this context, the search for alternative materials aimed at minimizing such impacts has intensified. Among the most promising alternatives are starch-based films, which are environmentally sustainable. Therefore, this study focused on the production and characterization of corn starch/carboxymethylcellulose (CMC) films crosslinked with different concentrations of citric acid. The films were obtained by solvent casting, using 5%, 10%, 15%, and 20% citric acid relative to the CMC mass. They were qualitatively evaluated for visual aspects, swelling, moisture content, and solubility, and characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), thickness measurement, and Scanning Electron Microscopy (SEM) to assess the crosslinking effect promoted by citric acid. Visually, all films exhibited excellent optical transparency. FTIR spectroscopy demonstrated the formation of ester groups, indicating the crosslinking of the films promoted by citric acid. The addition of citric acid reduced swelling and moisture absorption. These results are attributed to the crosslinking promoted by citric acid, which provided a more cohesive material and consequently satisfactory solubility results. SEM micrographs revealed a homogeneous and non-porous surface morphology in the films containing citric acid. Overall, the incorporation of citric acid into the polymeric matrix significantly reduced water susceptibility and increased film thickness, contributing to the development of more stable, cohesive films with improved performance.

Keywords: Biodegradable; Corn starch; Carboxymethylcellulose; Crosslinking.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais polímeros biodegradáveis e suas origens.....	16
Figura 2 - Processo de gelatinização do amido: a) grânulo de amido, b) desorganização molecular e redução da cristalinidade, c) aumenta o inchamento e ocorre a difusão da amilose para o grânulo e d) colapso dos grânulos e formação de uma estrutura tipo gel.....	18
Figura 3 - Estrutura química da (a) amilose e (b) amilopectina.	20
Figura 4 - Estrutura química do glicerol.....	24
Figura 5 - Características do amido de milho.....	26
Figura 6 - Desenho hipotético da estrutura intermolecular do novo polímero após mistura de dois polímeros.	29
Figura 7 - Representação da estrutural química da carboximetilcelulose (CMC).....	31
Figura 8 - Estrutura química do ácido cítrico.	33
Figura 9 - Representação esquemática da metodologia utilizada para obtenção dos filmes.	37
Figura 10 - Micrômetro digital 0-25mm x 0,001mm.	39
Figura 11 - Aspecto visual dos filmes. a) TPA-CM/AC 0, TPA-CMC/AC 5, TPA-CMC/AC 10, TPA-CMC/AC 15 e TPA-CMC/AC 20.	41
Figura 12 - Percentual de umidade para os filmes TPA-CMC/AC 0; TPA-CMC/AC 5; TPA-CMC/AC 10; TPA-CMC/AC 15; TPA-CMC/AC 20. Médias com letras iguais não diferem estatisticamente entre si ($p < 0,05$), pelo teste de Duncan.....	43
Figura 13 - Percentual de solubilidade obtido para os filmes TPA-CMC/AC 5, TPA-CMC/AC 10, TPA-CMC/AC 15, TPA-CMC/AC 20. Médias com letras iguais não diferem estatisticamente entre si ($p < 0,05$), pelo teste de Duncan.....	45
Figura 14 - Percentual de intumescimento dos filmes TPA-CMC/AC 5; TPA-CMC/AC 10; TPA-CMC/AC 15; TPA-CMC/AC 20. Médias com letras iguais não diferem estatisticamente entre si ($p < 0,05$), pelo teste de Duncan.	47
Figura 15 - FTIR dos filmes: a) TPA-CMC/AC 0; b) TPA-CMC/AC 5; c) TPA-CMC/AC 10; d) TPA-CMC/AC 15; e) TPA-CMC/AC 20.....	49
Figura 16 - Imagem do MEV para (a) grânulos de amido de milho, (b) TPA-CMC/AC 0, (c) TPA-CMC/AC 5, (d) TPA-CMC/AC 10, (e) TPA-CMC/AC 15 (f) TPA-CMC/AC 20.....	51
Figura 17 - Espessura dos filmes TPA-CMC 0, TPA-CMC/AC 5, TPA-CMC/AC 10, TPA-CMC/AC 15 e TPA-CMC/AC 20. Médias com letras iguais não diferem estatisticamente entre si ($p < 0,05$), pelo teste de Duncan.	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química de amilose e amilopectina para diferentes tipos de amido. ..	19
Tabela 2 - Resultados obtidos dos parâmetros visuais dos filmes produzidos.	41
Tabela 3 - Teste de Duncan para o ensaio de intumescimento para os filmes obtidos.	48
Tabela 4 - Atribuições vibracionais dos filmes TPA-CMC/AC 0; TPA-CM/AC 5; TPA-CM/AC 10; TPA-CMC/AC 15; TPA-CMC/AC 20.	49

LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

AC	Ácido Cítrico
AM	Amido de Milho
ANOVA	Análise de variância
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CMC	Carboximetilcelulose
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
LABCAT	Laboratório de Catálise e Biocatálise
LABPOL	Laboratório de Polímeros
LEVAP	Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PBAT	Poli (butileno adipato co-tereftalato)
PBS	Poli (succinato-co-adipato de butileno)
PCL	Policaprolactona
PE	Polietileno
PET	Politereftalato de etileno
PHA	Polihidroxialcanoato
PHB	Polihidroxialcanoato
PHBY	Polihidroxibutirato
PLA	Ácido polilático
PNUMA	Programa das Nações Unidas para Meio Ambiente
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Policloreto de vinila
TPA	Amido Termoplástico
TPA-CMC/AC 0	Filme sem ácido cítrico
TPA-CMC/AC 5	Filme 5% de ácido cítrico
TPA-CMC/AC 10	Filme 10% de ácido cítrico
TPA-CMC/AC 15	Filme 15% de ácido cítrico
TPA-CMC/AC 20	Filme 20% de ácido cítrico
TPS	Termoplásticos
UFPA	Universidade Federal do Pará

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo geral	14
2.2 Objetivos específicos	14
3 REVISÃO BIBIOGRÁFICA	15
3.1 Polímeros biodegradáveis	15
3.2 Amido	17
3.2.1 Amilose e Amilopectina	19
3.3 Amido termoplástico	21
3.3.1 Plastificantes	22
3.3.2 Glicerol.....	24
3.4 Amido de milho	26
3.5 Blendas Poliméricas	28
3.6 Carboximetilcelulose	30
3.7 Reticulante	31
3.7.1 Ácido cítrico.....	33
4 Materiais e Métodos	36
4.1 Materiais utilizados	36
4.2 Obtenção dos filmes	36
4.3 Caracterização dos filmes	37
4.3.1 Aspecto visual dos filmes.....	37
4.3.2 Determinação da Umidade	37
4.3.3 Percentual de Intumescimento	38
4.3.4 Percentual de Solubilidade	39
4.3.5 Espessura dos Filmes	39
4.3.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	40
4.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
4.3.8 Análise Estatística	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 Aspecto visual dos filmes	41
5.2 Teor de umidade	42
5.3 Percentual de solubilidade	44
5.4 Determinação de intumescimento	46
5.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	48
5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura	50
5.7 Espessura dos filmes	52
6 CONCLUSÃO	55
6.1 Sugestão de trabalho futuros	56
REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

O plástico, embora essencial na economia e no cotidiano pela sua versatilidade, durabilidade e baixo custo, tornou-se um dos maiores problemas ambientais do século XXI. Os plásticos convencionais, como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), tereftalato de polietileno (PET) e cloreto de polivinila (PVC), são polímeros sintéticos de difícil degradação em condições ambientais comuns, acumulando-se no ambiente e contribuindo para uma crise ecológica de escala global (Cao *et al.*, 2024).

De acordo com o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA, 2023), caso não haja mudanças significativas, o consumo global de plástico pode ultrapassar 1,2 bilhão de toneladas por ano até 2060. Estima-se que, desse total, cerca de 11 milhões de toneladas acabem nos oceanos anualmente, enquanto outras 13 milhões se acumulem no solo. Dessa forma, os plásticos convencionais, antes vistos como símbolo de progresso tecnológico, hoje representam um dos maiores passivos ambientais globais (Pompêo *et al.*, 2022).

Há uma crescente busca por práticas mais sustentáveis, o que tem impulsionado o desenvolvimento de alternativas que minimizem os impactos ambientais. Nesse contexto, destacam-se as embalagens produzidas a partir de polímeros naturais biodegradáveis, que vêm ganhando relevância por oferecerem maior compatibilidade ambiental em comparação aos plásticos convencionais. No entanto, o setor de embalagens alimentícias é considerado um dos maiores consumidores de materiais descartáveis por isso o interesse por tais soluções tem se mostrado mais expressivo (De Almeida Nascimento *et al.*, 2021; Hadimani *et al.*, 2023; GAO *et al.*, 2024; ABIPLAST, 2022).

Os polímeros naturais biodegradáveis, surgiram na década de 1980, se degradam pela ação de microrganismos. Podem ser obtidos a partir de fontes naturais, como celulose, amido, quitosana e colágeno, ou sintéticas, como polilactídeo (PLA) e succinato de polibutileno (PBS). Além da biodegradabilidade, apresentam biocompatibilidade, baixa toxicidade e custo reduzido, sendo aplicáveis em embalagens, agricultura, cosméticos, medicina e engenharia de tecidos (Jena, Pradhan, Purohit, 2023).

O amido é um polissacarídeo abundante em vegetais como arroz, milho e batata, sendo o segundo biopolímero natural mais comum depois da celulose. Sua ampla disponibilidade e baixo custo o tornam uma matéria-prima promissora para o desenvolvimento de biopolímeros e filmes biodegradáveis aplicados em embalagens de alimentos. Além disso, apresenta vantagens como facilidade de processamento e biodegradabilidade (Kotekewis, 2025).

No entanto, para que o amido possa ser aplicado de forma eficiente em substituição aos plásticos convencionais, ele é geralmente processado na forma de amido termoplástico (TPS). Apesar de ser considerado promissor, apresenta limitações significativas que comprometem seu desempenho em aplicações de embalagens. A presença de numerosos grupos hidroxila confere ao material caráter hidrofílico, resultando em alta afinidade com a água e consequente sensibilidade à umidade, são frequentemente empregados aditivos ou realizadas misturas com polímeros sintéticos ou naturais mais estáveis, estratégias que auxiliam na redução da hidrofiliabilidade e na melhora das propriedades de barreira e mecânicas, permitindo maior adequação às exigências do setor de embalagens alimentícias (Singh *et al.*, 2022; Nascimento *et al.*, 2019; Helmiyait *et al.*, 201).

Dessa forma, o desenvolvimento deste estudo se concentra na produção e caracterização de filmes à base de amido de milho e carboximetilcelulose, incorporados em diferentes concentrações de ácido cítrico. Foram analisados quanto suas propriedades físicas, químicas e funcionais, visando avaliar os efeitos das concentrações de ácido cítrico nos filmes produzidos para possível aplicações em embalagens de alimentos, como alternativa sustentável às embalagens convencionais derivadas do petróleo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Produzir e caracterizar filmes poliméricos à base de amido de milho e carboximetilcelulose, incorporados com diferentes concentrações de ácido cítrico, para aplicação no setor de embalagens de alimentos.

2.2 Objetivos específicos

- Produzir filmes por meio da técnica de evaporação por solvente (*casting solution*);
- Avaliar o efeito das diferentes quantidades de ácido cítrico nas propriedades químicas e funcionais dos filmes obtidos;
- Analisar a interação dos grupos funcionais presentes nos filmes poliméricos.
- Caracterizar a morfologia dos filmes;
- Determinar o comportamento de umidade, solubilidade, intumescimento e espessura dos filmes;
- Avaliar os aspectos visuais e macroscópicos dos filmes em diferentes concentrações de ácido cítrico;
- Determinar o comportamento de umidade, solubilidade, intumescimento e espessura dos filmes;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros biodegradáveis

No contexto da crescente preocupação com a sustentabilidade e a gestão de resíduos sólidos, os polímeros biodegradáveis emergem como uma área de intensa investigação científica e tecnológica (De Azevêdo *et al.*, 2018). Conforme definido pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM), estes materiais são caracterizados pela sua capacidade de sofrer degradação resultante da ação de microrganismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas (Araújo *et al.*, 2021).

Esse processo biológico os diferencia fundamentalmente dos polímeros convencionais, majoritariamente derivados de fontes fósseis e não biodegradáveis, como o polietileno (PE) e o polipropileno (PP), cujo acúmulo no meio ambiente representa um dos mais urgentes desafios ambientais contemporâneos (Hernández *et al.*, 2022).

A relevância ambiental dos polímeros biodegradáveis reside na sua capacidade de se reintegrarem aos ciclos biogeoquímicos em um horizonte temporal significativamente mais curto do que os plásticos tradicionais, que podem persistir no ambiente por centenas de anos (Martins *et al.*, 2022).

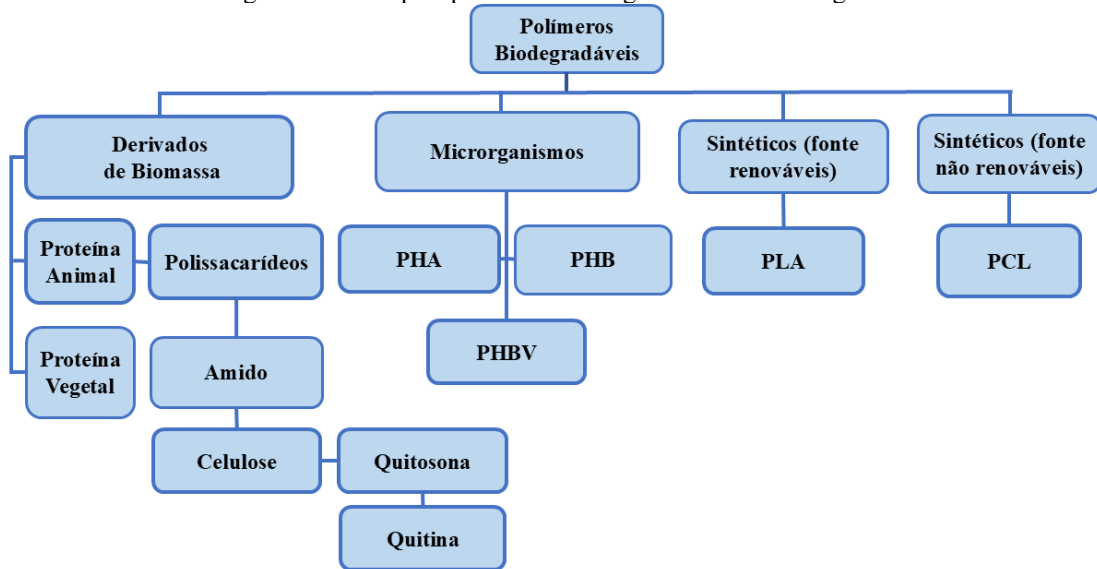
A biodegradação completa desses materiais, sob condições adequadas, pode ocorrer em questão de semanas ou meses, transformando-os em compostos simples como dióxido de carbono, água e biomassa (Souza *et al.*, 2021). Dessa forma, eles se apresentam como uma alternativa viável para mitigar a poluição e o volume crescente de resíduos plásticos em aterros sanitários, que já representam uma fração volumétrica considerável do lixo municipal (Hoque *et al.*, 2021).

Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados com base em sua origem, dividindo-se em naturais e sintéticos. Os polímeros naturais, também conhecidos como biopolímeros, são produzidos por organismos vivos e extraídos de fontes renováveis, como o amido (proveniente de milho, batata), a celulose e a quitina (Sancakli *et al.*, 2021).

Por sua vez, os polímeros biodegradáveis sintéticos, embora possam ter origem petroquímica, são projetados em nível molecular para serem suscetíveis à degradação microbiana. Estes últimos são frequentemente empregados em aplicações de alto valor agregado, como na área biomédica, devido a propriedades como excelente resistência mecânica e biocompatibilidade (Khedri *et al.*, 2021).

A Figura 1 ilustra um fluxograma classificando alguns polímeros biodegradáveis de acordo com a sua origem de obtenção.

Figura 1 – Principais polímeros biodegradáveis e suas origens.



Fonte: Adaptado de Shaikh *et al.*, 2021.

No processo de obtenção de biopolímeros, destaca-se a importância de utilizar amidos com altos teores de amilose, pois estes contribuem significativamente para a resistência do filme e melhoram suas propriedades de barreira ao oxigênio (Sancakli *et al.*, 2021). Além disso, a presença de altos teores de amilose reduz a solubilidade em água e a temperatura de retrogradação, conferindo propriedades mecânicas mais estáveis, especialmente em ambientes de alta umidade relativa, em comparação com o amido nativo (Wang *et al.*, 2022).

O amido em sua forma nativa não possui características termoplásticas, sendo necessário submetê-lo a um processo de desestruturação granular para formar uma fase contínua essencialmente amorfa e homogênea. Isso é alcançado por meio de uma combinação de energia mecânica, térmica e adição de plastificantes, transformando o amido em um material conhecido como amido termoplástico. Este material tem despertado interesse devido às suas propriedades termoplásticas, tornando-o adequado para uma ampla gama de aplicações industriais (Campos *et al.*, 2011).

É importante, nesse contexto destacar a eficácia dos polímeros biodegradáveis como solução para a poluição plástica, o amido, como biopolímero amplamente disponível, tem sido extensivamente estudado principalmente na indústria de alimentos devido às suas propriedades versáteis e às inúmeras possibilidades de modificação. Para a produção de filmes de amido, a escolha do tipo de amido é crucial devido à sua contribuição para a resistência do filme e melhorias nas propriedades de barreira, entre outras características desejáveis (Maqsood; Seide, 2020).

3.2 Amido

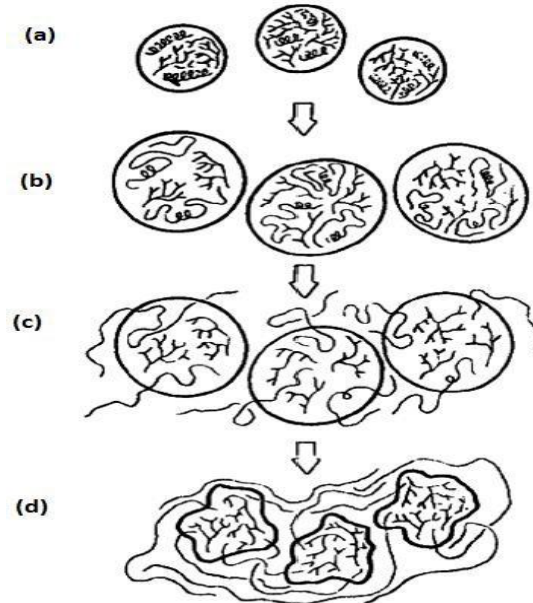
O amido, um polissacarídeo de reserva energética encontrado em abundância em plantas como milho, batata, arroz e mandioca, nos vegetais como, tubérculos, raízes e cereais destaca-se como uma das matérias-primas mais promissoras para a produção de polímeros biodegradáveis (Mali; Grossmann; Yamashita, 2010).

O amido, devido a essa abundância, tem sido objeto de inúmeros estudos que visam caracterizar suas propriedades funcionais, especialmente no contexto da produção de filmes de amido. Esta matéria-prima é altamente versátil e apresenta diversas possibilidades de modificação, seja por meio de processos químicos, físicos ou genéticos (Liyanapathirana *et al.*, 2023).

Sua atratividade decorre de uma combinação de fatores estratégicos: é um recurso renovável, possui baixo custo de aquisição, é totalmente biodegradável e está amplamente disponível em escala global, especialmente em países com forte vocação agrícola como o Brasil. Quimicamente, o amido é um polímero natural de elevado peso molecular, de natureza semicristalina, cujas unidades repetitivas são monômeros de glicose unidos por ligações glicosídicas (Costa *et al.*, 2019).

A funcionalidade do amido, tanto em suas aplicações tradicionais na indústria alimentícia e farmacêutica quanto em seu uso emergente em bioplásticos, é ditada por sua estrutura granular e composição molecular (Costa *et al.*, 2019). Uma de suas propriedades mais importantes é a capacidade de geleificação, que consiste na transformação irreversível dos grânulos de amido em uma pasta viscoelástica quando submetidos a aquecimento em meio aquoso (Nor; Ding, 2020). Durante esse processo, a estrutura cristalina do grânulo é desfeita, permitindo que as macromoléculas de amido se hidratem e formem uma matriz contínua, uma característica fundamental para a formação de filmes (Luchese, 2018). Conforme apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Processo de gelatinização do amido: a) grânulo de amido, b) desorganização molecular e redução da cristalinidade, c) aumenta o inchamento e ocorre a difusão da amilose para o grânulo e d) colapso dos grânulos e formação de uma estrutura tipo gel.



Fonte: Luchese, 2018.

No entanto, o amido em seu estado nativo apresenta limitações intrínsecas que dificultam sua utilização direta como material para a fabricação de plásticos (Rocha *et al.*, 2014). A principal desvantagem reside em suas propriedades mecânicas, uma vez que filmes produzidos a partir de amido puro tendem a ser frágeis e quebradiços, com baixa resistência à tração e ao rasgo (De Azevêdo *et al.*, 2018).

Ressalta-se que os filmes e revestimentos são caracterizados por serem incolores, inodoros e insípidos, além de conferirem uma boa barreira a gases. No entanto, são solúveis em água e apresentam uma baixa barreira ao vapor de água (Hassan *et al.*, 2018). É importante destacar que amidos com alta cristalinidade ou elevado teor de amilopectina tendem a conferir melhores propriedades de barreira aos filmes de amido (Wu; Wu; Hu, 2024).

Ademais, sua natureza altamente hidrofílica o torna extremamente sensível à umidade, o que compromete sua estabilidade dimensional e suas propriedades de barreira em ambientes úmidos, limitando severamente sua aplicação em embalagens (Klein; Poverenov, 2020).

Para superar essas deficiências, o amido deve passar por modificações físicas ou químicas que melhorem sua processabilidade e o desempenho do produto final (De Azevêdo *et al.*, 2018). Essas modificações são o cerne da pesquisa em biopolímeros à base de amido e incluem a adição de plastificantes para conferir flexibilidade, a mistura com outros polímeros para formar blendas com propriedades sinérgicas e a introdução de agentes de reticulação para aumentar a estabilidade e a resistência à água (Oliveira *et al.*, 2019).

A busca por essas modificações tem impulsionado uma vasta gama de estudos científicos, que exploram desde a influência da fonte botânica do amido até o desenvolvimento de novos aditivos e processos de transformação (Munaro, 2021). O objetivo final é obter um material que não apenas retenha as vantagens de biodegradabilidade e origem renovável do amido, mas que também apresente um desempenho técnico e um custo competitivo em relação aos polímeros sintéticos que visa substituir, contribuindo assim para uma economia mais circular e sustentável (Silva, 2023).

3.2.1 Amilose e Amilopectina

A estrutura e as propriedades do amido são determinadas pela presença e pela proporção de duas macromoléculas distintas: a amilose e a amilopectina. Ambos são polímeros de glicose (homopolissacarídeos), mas diferem fundamentalmente em sua arquitetura molecular, o que lhes confere funcionalidades radicalmente distintas (Denardin; Silva, 2009). A proporção entre amilose e amilopectina varia significativamente dependendo da fonte botânica do amido (Oliveira *et al.*, 2019). A Tabela 1 ilustra proporções de amilose e amilopectina em relação a fonte vegetais de alguns amidos.

Tabela 1 – Composição química de amilose e amilopectina para diferentes tipos de amido.

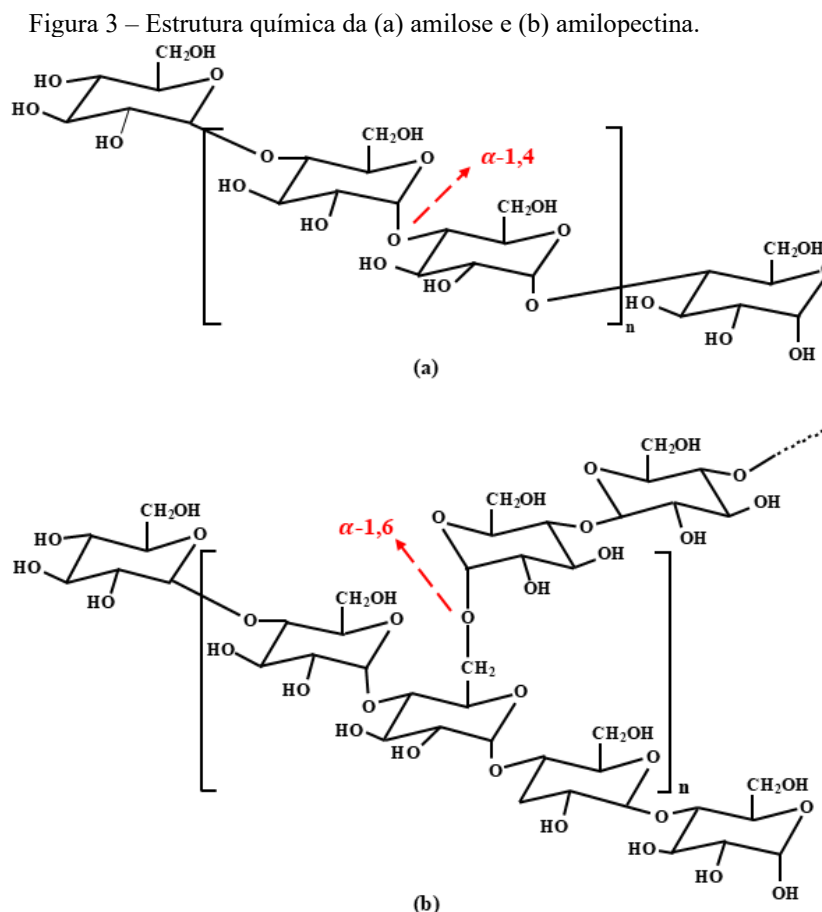
Fonte vegetal	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho	25-28	72-75
Batata	18-27	74-82
Mandioca	14-20	75-86
Trigo	18-20	72-80
Arroz	15-30	70
Inhame	30	70
Aveia	16-33	67-84

Fonte: Adaptado de Cruz, 2022.

A amilose é uma molécula predominantemente linear (Figura 3a), composta por unidades de D-glicose unidas predominantemente por ligações glicosídicas do tipo α -1,4. Sua massa molar varia tipicamente entre 10^5 e 10^6 g/mol (Garcia, 2017).

Por outro lado, a amilopectina é uma molécula muito maior e altamente ramificada (Figura 3b). Sua estrutura consiste em uma cadeia principal de unidades de glicose ligadas em

α -1,4, da qual partem cadeias laterais através de ligações glicosídicas do tipo α -1,6 nos pontos de ramificação (De Azevêdo *et al.*, 2018). Essa arquitetura ramificada resulta em uma macromolécula de massa molar muito elevada, podendo variar de 10^7 a 10^9 g/mol, uma das maiores encontradas na natureza.



Fonte: Adaptado de Koteckewis, 2021; Shoukat *et al* 2025.

Segundo De Azevêdo *et al* (2018), a relação amilose/amilopectina é o fator mais crítico na determinação das propriedades funcionais do amido e, conseqüentemente, dos bioplásticos dele derivados. A estrutura linear da amilose permite que as cadeias se alinhem de forma paralela e interajam fortemente através de ligações de hidrogênio. Essa organização favorece a formação de filmes com maior resistência mecânica, melhores propriedades de barreira a gases como o oxigênio e menor solubilidade em água, características altamente desejáveis para aplicações em embalagens.

Em contrapartida, a estrutura altamente ramificada da amilopectina impede um empacotamento intermolecular eficiente, resultando em filmes com propriedades mecânicas inferiores e maior afinidade pela água (De Azevêdo *et al.*, 2018). De forma paradoxal, é a

organização das cadeias curtas da amilopectina que confere a estrutura semicristalina ao grânulo de amido nativo. Essa cristalinidade inicial deve ser destruída durante o processamento (gelatinização) para que o amido se torne um material termoplástico e moldável (Preethi *et al.*, 2020).

Após o processamento e o resfriamento, as cadeias poliméricas, especialmente as lineares da amilose, tendem a se reorganizar e recristalizar. Esse fenômeno, conhecido como retrogradação, é um dos maiores desafios no uso do amido para bioplásticos, pois causa o envelhecimento do material, tornando-o progressivamente mais rígido, opaco e quebradiço ao longo do tempo (Da Rocha *et al.*, 2020).

Essa complexa relação entre estrutura e propriedade demonstra que a seleção da fonte de amido é uma decisão estratégica no desenvolvimento de bioplásticos. Amidos com maior teor de amilose são geralmente preferidos para a obtenção de filmes com melhor desempenho, enquanto a compreensão e o controle da retrogradação são essenciais para garantir a estabilidade e a vida útil do material final (Maqsood; Seide, 2020).

3.3 Amido termoplástico

O amido termoplástico, conhecido pela sigla TPS (do inglês, *Thermoplastic Starch*), representa a transformação do amido nativo, um material granular e não processável por fusão, em um polímero com comportamento termoplástico (Montilla-Buitrago *et al.*, 2021).

Essa conversão é uma etapa crucial que viabiliza o uso do amido em equipamentos convencionais da indústria de transformação de plásticos, como extrusoras, injetoras e prensas de moldagem. O amido puro, quando aquecido, degrada-se termicamente antes de atingir uma temperatura de fusão, o que impede seu processamento como um termoplástico comum (Costa, 2024).

O processo de obtenção do TPS envolve a aplicação de energia termomecânica, ou seja, calor (tipicamente em temperaturas entre 90 °C e 180 °C) e cisalhamento, na presença de um ou mais plastificantes, como água e glicerol (Ruhul Amin *et al.*, 2020). O plastificante atua rompendo as fortes ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias de amilose e amilopectina rigidamente organizadas na estrutura semicristalina do grânulo. Essa ação desestrutura completamente o grânulo, resultando em uma massa polimérica amorfa e fundida, que pode fluir e ser moldada (Sirohi *et al.*, 2021).

A principal vantagem do TPS é sua capacidade de tornar o amido, uma matéria-prima de baixo custo, renovável e totalmente biodegradável, compatível com os processos industriais

de alto volume utilizados para polímeros sintéticos (Garcia, 2017). Isso abre caminho para a produção em massa de produtos descartáveis, como sacolas, filmes para embalagens e utensílios de uso único, com um perfil ambiental mais favorável e a um custo potencialmente competitivo (Chen *et al.*, 2024).

Contudo, o TPS, em sua forma mais simples, não deve ser considerado um produto final, mas sim um intermediário de processo ou uma plataforma de material. A resolução do problema da processabilidade do amido dá origem a um novo conjunto de desafios técnicos (Bulatović *et al.*, 2019). O TPS puro apresenta propriedades que são, em muitos casos, insuficientes para aplicações práticas, sendo suas principais desvantagens a elevada sensibilidade à umidade (caráter higroscópico) e propriedades mecânicas inferiores, como baixa resistência e alta fragilidade (Abas; Attia, 2023).

O desafio mais significativo associado ao TPS é sua instabilidade dimensional e temporal, causada pelo fenômeno da retrogradação (Oliveira, 2015). Com o passar do tempo, especialmente em condições de umidade variável, as cadeias poliméricas de amido, agora móveis na matriz amorfa, tendem a se reorganizar, buscando um estado de menor energia através da formação de novas estruturas cristalinas. Esse processo leva à expulsão do plastificante (exsudação) e ao envelhecimento do material, que se torna rígido e quebradiço, perdendo suas propriedades funcionais (Costa, 2024).

Essa instabilidade intrínseca posiciona o TPS como um sucesso parcial na cadeia de desenvolvimento de materiais. Ele supera a barreira da processabilidade do amido, mas o material resultante é funcionalmente deficiente e metaestável (Bulatović *et al.*, 2019). Essa perspectiva justifica de forma inequívoca a necessidade de etapas subsequentes de modificação, como a formulação de blendas poliméricas para melhorar as propriedades de barreira e mecânicas, e a introdução de reticulação para "travar" a estrutura amorfa e inibir cineticamente o processo de retrogradação (Sirohi *et al.*, 2021).

Portanto, a pesquisa e o desenvolvimento em torno do TPS concentram-se em estratégias para estabilizar sua estrutura e aprimorar seu desempenho (Montilla-Buitrago *et al.*, 2021). A modificação química das cadeias poliméricas, a seleção de plastificantes mais eficientes e a combinação com outros polímeros são abordagens exploradas para mitigar suas desvantagens e expandir seu potencial de aplicação, transformando este intermediário instável em um biomaterial robusto e confiável (Chen *et al.*, 2024).

3.3.1 Plastificantes

Os plastificantes são aditivos fundamentais na indústria de polímeros, definidos como substâncias, geralmente líquidos de baixa volatilidade ou sólidos de baixo ponto de fusão, que são incorporados a um material polimérico para aumentar sua flexibilidade, ductilidade e processabilidade (Madaleno *et al.*, 2009).

A adição de um plastificante transforma um polímero rígido e quebradiço em um material mais macio e maleável, ampliando significativamente seu espectro de aplicações. Sua função é essencial no processamento de polímeros como o poli(cloreto de vinila) (PVC) e, de forma análoga, no desenvolvimento de amido termoplástico (TPS) (Brasil, 2019).

O mecanismo de ação de um plastificante ocorre em nível molecular. As moléculas do plastificante, por serem pequenas em comparação com as macromoléculas do polímero, se intercalam entre as cadeias poliméricas (Marques, 2020). Ao se posicionarem nesse espaço intersticial, elas aumentam o "volume livre" do sistema e atuam como um "lubrificante molecular", reduzindo a magnitude das forças intermoleculares secundárias (como ligações de hidrogênio e forças de van der Waals) que mantêm as cadeias poliméricas coesas e rígidas (Simette, 2022).

Segundo Amaral *et al.* (2016), a consequência direta dessa redução nas interações intercadeias, a energia necessária para que as cadeias poliméricas se movimentem umas em relação às outras diminui. Isso se reflete macroscopicamente em uma redução da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero. Abaixo da T_g , o material é vítreo e rígido; acima dela, torna-se borrachoso e flexível. Ao diminuir a T_g , o plastificante efetivamente aumenta a flexibilidade do material à temperatura ambiente e facilita seu processamento por fusão a temperaturas mais baixas.

A eficácia de um plastificante, no entanto, depende de um delicado equilíbrio termodinâmico (Mattana, 2017). A compatibilidade entre o plastificante e a matriz polimérica, frequentemente descrita em termos de "poder de solvatação", é crucial para o sucesso da formulação. Um plastificante compatível deve possuir afinidade química com o polímero para se solubilizar de forma homogênea na matriz, sem separação de fases. Essa compatibilidade garante que o plastificante permaneça integrado ao material ao longo de sua vida útil (Marques, 2020).

A escolha inadequada ou a incompatibilidade do plastificante pode levar a problemas graves, como a exsudação. Este fenômeno ocorre quando o plastificante migra da massa do polímero para a sua superfície, formando uma camada oleosa ou pegajosa (Bulatović *et al.*, 2019). A exsudação não apenas compromete a aparência e o toque do produto final, mas também indica a perda da função plastificante, resultando no enrijecimento e na fragilização do

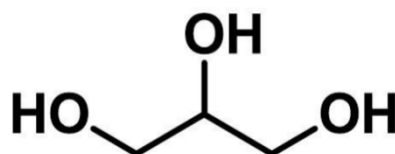
material ao longo do tempo. Fatores como a massa molar e a estrutura química do plastificante influenciam sua tendência à migração (Simette, 2022).

No contexto dos biopolímeros como o amido, a plastificação é ainda mais crítica, pois é o processo que permite a desestruturação dos grânulos e a obtenção do TPS. A seleção do plastificante deve considerar não apenas a eficiência e a compatibilidade, mas também fatores como biodegradabilidade, atoxicidade e origem de fontes renováveis, para manter o perfil sustentável do material final (Ruhul Amin *et al.*, 2020). A quantidade de plastificante adicionada também é um parâmetro de formulação vital, pois teores muito altos ou muito baixos podem comprometer o desempenho do produto (Costa, 2024).

3.3.2 Glicerol

O glicerol, também conhecido como propano-1,2,3-triol, é um dos plastificantes mais amplamente utilizados e estudados para a produção de amido termoplástico (TPS). Trata-se de um poliol, um álcool com três grupos hidroxila (-OH), de baixa massa molar, que se apresenta como um líquido viscoso, incolor, inodoro e de sabor adocicado (Garcia, 2017). Sua proeminência no campo dos bioplásticos deriva de sua alta eficiência como plastificante para polissacarídeos, seu baixo custo, sua atoxicidade e sua crescente disponibilidade como subproduto da indústria de biodiesel (Abas; Attia, 2023). A Figura 4 demonstra a estrutura química do glicerol.

Figura 4 – Estrutura química do glicerol.



Fonte: Adaptado de Mekazni *et al.*, 2025.

O mecanismo pelo qual o glicerol plastifica o amido está intimamente ligado à sua estrutura química. Os três grupos hidroxila do glicerol permitem que ele forme múltiplas e fortes ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila presentes nas cadeias de amilose e amilopectina do amido (Gómez-López *et al.*, 2023).

Durante o processamento termomecânico, as moléculas de glicerol penetram na estrutura do amido e substituem as potentes ligações de hidrogênio amido-amido por novas interações amido-glicerol. Essa interrupção das interações intercadeias do polímero aumenta a

distância entre elas e confere maior mobilidade segmentar, resultando na plastificação do material (Castro *et al.*, 2023).

Ainda conforme Castro *et al.* (2023), a concentração de glicerol na formulação é um parâmetro de processo de extrema importância, pois seu efeito não é linear. Estudos demonstram que, em baixas concentrações, o glicerol pode exercer um efeito paradoxal conhecido como antiplastificação.

Nesse regime, em vez de aumentar a flexibilidade, ele pode tornar o material ainda mais rígido e quebradiço do que o amido sem plastificante. Acredita-se que, em baixas concentrações, as moléculas de glicerol preenchem o volume livre sem proporcionar mobilidade suficiente, restringindo o movimento das cadeias poliméricas. Apenas em concentrações mais elevadas ele atua como um plastificante eficiente (De Vilhena *et al.*, 2023).

Apesar de sua eficácia como plastificante, o uso do glicerol introduz um dos maiores desafios para os materiais à base de TPS: a alta sensibilidade à umidade. A mesma propriedade que o torna um excelente plastificante para o amido, sua natureza intensamente hidrofílica devido aos múltiplos grupos hidroxila, também faz com que o material final seja extremamente higroscópico (Stelescu *et al.*, 2024).

Os filmes de TPS plastificados com glicerol tendem a absorver grandes quantidades de água do ambiente, o que leva a uma drástica alteração em suas propriedades mecânicas e estabilidade dimensional, limitando sua aplicação em ambientes de alta umidade relativa (Ma *et al.*, 2022). Dessa forma, o glicerol pode ser visto como uma "faca de dois gumes" no desenvolvimento de bioplásticos de amido. Ele é o agente que habilita a transformação do amido em um material termoplástico processável, resolvendo um problema fundamental (Paluch *et al.*, 2022).

No entanto, simultaneamente, ele agrava a fraqueza inerente do amido em relação à água, criando um novo desafio de engenharia. Essa limitação impulsiona a busca por estratégias complementares, como a formulação de blendas com polímeros mais hidrofóbicos ou a reticulação da matriz polimérica, para mitigar a sensibilidade à umidade introduzida pelo próprio plastificante (Castro *et al.*, 2023).

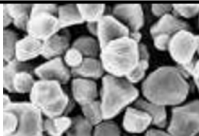
A interação do glicerol com a retrogradação do amido também é complexa. Embora o glicerol ajude a manter a estrutura amorfa, sua alta mobilidade e afinidade com a água podem, sob certas condições, facilitar a reorganização das cadeias de amido ao longo do tempo (Bulatović *et al.*, 2019). A busca por plastificantes alternativos ou sistemas de co-plastificantes que ofereçam um melhor balanço entre eficiência de plastificação e estabilidade higrotérmica continua sendo uma área ativa de pesquisa (Paluch *et al.*, 2022).

3.4 Amido de milho

O amido de milho (*Zea mays*) representa uma das principais fontes de polissacarídeos utilizadas na produção de materiais biodegradáveis, destacando-se por sua abundância e características estruturais favoráveis à transformação industrial (Preethi *et al.*, 2020). Este biopolímero apresenta composição típica de 25-28% de amilose e aproximadamente 72-75% de amilopectina, conferindo-lhe propriedades físico-químicas específicas que favorecem sua aplicação em processos de plastificação (Hazrol *et al.*, 2021).

A estrutura granular do amido de milho, com forma poligonal característica e tamanho médio entre 5-26 μm , proporciona excelente capacidade de processamento térmico e mecânico. Sua origem vegetal renovável e biodegradabilidade intrínseca posicionam este material como alternativa sustentável aos polímeros sintéticos convencionais (Diyana *et al.*, 2021). A Figura 5 ilustra algumas características referentes ao amido de milho.

Figura 5 – Características do amido de milho.

Fonte	Forma do Grânulo	Diâmetro (μm)	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho		5-26	25	75

Fonte: Adaptado de Silva, 2015.

A transformação do amido de milho nativo em amido termoplástico ocorre mediante processos controlados de desestruturação granular, utilizando plastificantes como glicerol, sorbitol ou ureia em concentrações adequadas. O TPS é obtido através da adição de plastificante, garantindo as propriedades mecânicas necessárias ao filme após o processamento (Gamage *et al.*, 2022).

Segundo Moreira *et al.* (2022), durante o aquecimento sob cisalhamento, os grânulos de amido sofrem gelatinização e posterior formação de uma matriz polimérica contínua e moldável. Este processo permite a obtenção de materiais com propriedades ajustáveis, dependendo da proporção de plastificante, temperatura de processamento e condições de resfriamento aplicadas. A versatilidade do processo possibilita a produção de filmes e componentes moldados com características específicas.

A funcionalidade do amido de milho como bioplástico é intrinsecamente governada pela proporção entre suas duas macromoléculas constituintes. A amilose, com sua estrutura predominantemente linear, é responsável por conferir rigidez e resistência mecânica aos materiais finais (Mohammed *et al.*, 2022).

Em contrapartida, a amilopectina, uma molécula extensivamente ramificada, está associada à flexibilidade e a propriedades mecânicas inferiores, mas contribui para a processabilidade do material. A variação natural nesta proporção, ou a seleção de variedades específicas como o milho ceroso, permite uma modulação primária das propriedades do polímero (Rech; Daugaard, 2024).

O amido de milho com alto teor de amilose apresentou teor igual a 71%, comparado ao amido normal com 27,8%. A presença de cadeias lineares de amilose favorece a formação de estruturas cristalinas organizadas, resultando em materiais com maior resistência mecânica (Valdés *et al.*, 2014). Contudo, a hidrofiliabilidade natural do amido constitui limitação tecnológica significativa, demandando estratégias de modificação para aplicações específicas (Mohammed *et al.*, 2022).

Devido ao baixo custo de produção e excelente biodegradabilidade, o amido constitui-se em matéria-prima promissora para a produção de plásticos biodegradáveis. Entretanto, sua elevada afinidade pela água representa desafio tecnológico que limita aplicações em ambientes úmidos ou com exposição prolongada à umidade atmosférica (Abas; Attia, 2023).

Ademais, a absorção de água provoca alterações dimensionais, redução das propriedades mecânicas e potencial degradação prematura do material. Modificações químicas e físicas, como tratamentos superficiais, reticulação ou incorporação de aditivos hidrofóbicos, têm sido desenvolvidas para mitigar essas limitações. Tais estratégias permitem expandir o espectro de aplicações do amido de milho termoplástico (Oliveira, 2023).

Diferentes abordagens têm sido implementadas para aprimorar as propriedades funcionais do TPS de milho, incluindo a incorporação de nanocargas, agentes de reticulação e modificadores superficiais. A adição de nanopartículas de argila, celulose ou óxidos metálicos resulta em materiais compósitos com propriedades mecânicas superiores e menor permeabilidade (Syafiq *et al.*, 2024).

A integração com tecnologias de biotecnologia pode resultar em variedades de milho geneticamente otimizadas para produção de amido com características específicas. Avanços em processos de modificação química verde prometem expandir ainda mais as possibilidades de aplicação deste biopolímero promissor (Oliveira, 2023). O amido é um polissacarídeo que pode se transformar em um biopolímero promissor para o desenvolvimento na indústria de

embalagens biodegradáveis, filmes de TPS de milho são utilizados como alternativa biodegradável para sacolas, wraps e containers descartáveis (Menezes Filho *et al.*, 2022).

A consolidação do amido de milho como material alternativo aos polímeros convencionais depende de avanços contínuos em pesquisa e desenvolvimento, bem como de políticas públicas que incentivem a adoção de materiais sustentáveis (Taherimehr *et al.*, 2021). O estabelecimento de cadeias produtivas integradas, desde o cultivo até a transformação industrial, é fundamental para viabilizar economicamente sua utilização em larga escala (Rhowell Jr; Bonto; Sreenivasulu, 2021).

Dessa forma, os investimentos em infraestrutura de processamento e desenvolvimento de mercados consumidores específicos contribuirão para acelerar a transição para uma economia mais sustentável. Assim, o amido de milho apresenta potencial significativo para contribuir com soluções ambientalmente responsáveis no setor de materiais poliméricos (Silva *et al.*, 2022).

3.5 Blendas Poliméricas

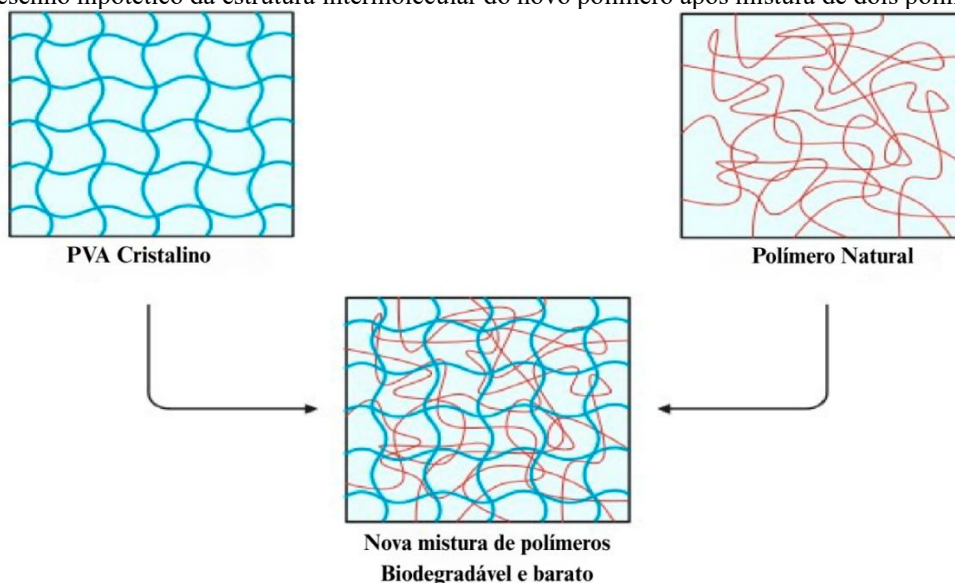
As blendas poliméricas são definidas como misturas físicas de dois ou mais polímeros diferentes, desenvolvidas com o objetivo de criar um novo material que exiba uma combinação de propriedades superior ou mais desejável do que a apresentada por cada um dos componentes individualmente (Mendanha, 2023).

Essa abordagem é uma das estratégias mais versáteis e economicamente viáveis na engenharia de materiais, pois permite ajustar o desempenho de um produto final sem a necessidade de sintetizar um polímero completamente novo. Os objetivos podem variar desde a melhoria de propriedades mecânicas e térmicas até a redução de custos e o aprimoramento da processabilidade (Coelho, 2019).

Um conceito fundamental no estudo de blendas poliméricas é a distinção entre miscibilidade e compatibilidade. Uma blenda é considerada miscível quando os polímeros constituintes se misturam em um nível molecular, formando uma única fase termodinamicamente estável (Filho *et al.*, 2022).

Na Figura 6 há um exemplo da formação de uma blenda polimérica a partir da combinação de dois componentes distintos.

Figura 6 – Desenho hipotético da estrutura intermolecular do novo polímero após mistura de dois polímeros.



Fonte: Adaptado de Elgharbawy *et al.*, 2024.

Macroscopicamente, uma blenda miscível apresenta uma única temperatura de T_g intermediária às dos componentes puros. No entanto, a miscibilidade total é um fenômeno raro na prática, e a grande maioria das blendas poliméricas é imiscível, resultando em uma morfologia multifásica, onde domínios de um polímero estão dispersos na matriz do outro (Valio, 2020).

Para blendas imiscíveis, o sucesso tecnológico depende do grau de compatibilidade entre as fases. A compatibilidade refere-se à capacidade das diferentes fases poliméricas de aderirem fortemente umas às outras na interface (Nyo *et al.*, 2019). Uma boa compatibilidade garante a transferência de tensão mecânica entre a matriz e a fase dispersa, resultando em um material com boas propriedades mecânicas e coesão. Em blendas incompatíveis, a adesão interfacial é fraca, o que leva à delaminação e a propriedades mecânicas pobres (Ruhul Amin *et al.*, 2020).

No contexto do amido termoplástico (TPS), a formulação de blendas é uma estratégia central para superar suas limitações inerentes. Conforme estabelecido, o TPS puro é quebradiço, altamente sensível à umidade e instável devido à retrogradação. A mistura do TPS com outros polímeros, sejam eles biodegradáveis ou convencionais, visa "resgatar" o material, conferindo-lhe a robustez e a estabilidade necessárias para aplicações práticas (Molin, 2022).

A seleção do segundo componente da blenda é uma decisão estratégica de engenharia de materiais. A escolha deve visar um polímero cujas propriedades complementem as deficiências do TPS (Abas; Attia, 2023). Visto que blendas de TPS com polímeros biodegradáveis como a policaprolactona (PCL) ou o poli(butileno adipato co-tereftalato)

(PBAT) são amplamente estudadas para criar materiais totalmente biodegradáveis com flexibilidade e resistência à água aprimoradas. A compatibilidade entre o TPS hidrofílico e esses poliésteres hidrofóbicos, no entanto, continua a ser um desafio (Oliveira, 2015; Stelescu *et al.*, 2024).

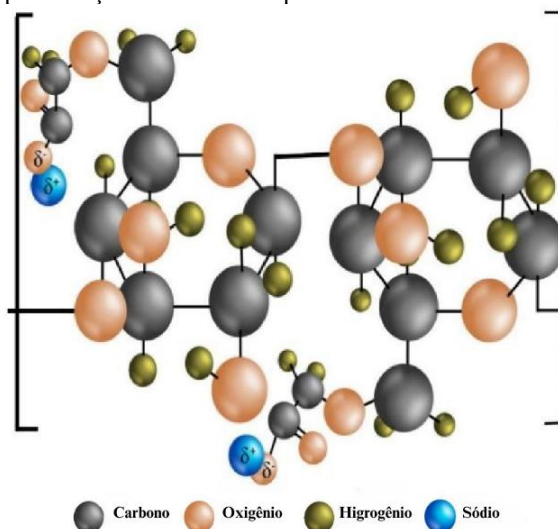
A utilização de polímeros naturais e hidrofílicos, como derivados de celulose, na formulação de blendas com TPS apresenta uma vantagem intrínseca de compatibilidade (Abas; Attia, 2023). A semelhança química entre polissacarídeos como o amido e a celulose favorece a formação de interações intermoleculares, como ligações de hidrogênio, que podem levar a uma blenda mais homogênea e com melhor desempenho do que as misturas com polímeros de natureza química muito distinta. Esta abordagem é explorada em detalhe com a introdução da carboximetilcelulose como componente da blenda (Cobo; Guttuzzo; De Carvalho, 2021).

3.6 Carboximetilcelulose

A carboximetilcelulose, comumente designada pela sigla CMC, é um polissacarídeo semissintético de grande importância industrial, derivado da celulose, o biopolímero mais abundante na crosta terrestre (Landeira, 2022). Quimicamente, a CMC é um éter de celulose, produzido pela reação da celulose com ácido cloroacético em meio alcalino. Esse processo introduz grupos carboxila (-CH₂-COOH) em algumas das unidades de glicose da cadeia celulósica, conferindo ao polímero um caráter aniônico e, crucialmente, solubilidade em água, uma propriedade que a celulose nativa não possui (Santos *et al.*, 2021).

A estrutura da CMC, portanto, consiste em uma espinha dorsal de unidades de β -D-glicose ligadas por pontes β -1,4, característica da celulose, mas com a presença de grupos carboxila ionizáveis. Essa natureza aniônica, juntamente com sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e atoxicidade, torna a CMC um aditivo extremamente versátil, amplamente utilizado como espessante, estabilizante e formador de filme nas indústrias alimentícia, farmacêutica e de cosméticos (Sousa, 2023). A Figura 7 ilustra a estrutura química da carboximetilcelulose.

Figura 7 – Representação da estrutural química da carboximetilcelulose (CMC).



Fonte: Adaptado de Rahman *et al.*, 2021.

No desenvolvimento de bioplásticos, a CMC surge como um componente ideal para a formulação de blendas com o amido termoplástico (TPS). Sua eficácia reside em uma combinação única de semelhança e diferença estrutural em relação ao amido. A espinha dorsal polissacarídica compartilhada por ambos os polímeros promove uma alta compatibilidade intrínseca, facilitando a formação de uma mistura mais homogênea em comparação com blendas de amido e poliésteres sintéticos (Abas; Attia, 2023).

A diferença fundamental, na presença dos grupos carboxila na CMC, é a chave para sua funcionalidade como agente de reforço. Esses grupos carboxila são capazes de formar ligações de hidrogênio fortes e específicas com os grupos hidroxila do amido (Paula, 2020). Essas novas interações são mais potentes do que as ligações amido-amido e atuam como "pontos de ancoragem" moleculares, criando uma rede polimérica interpenetrada, mais densa e coesa. Macroscopicamente, isso se traduz em uma melhoria significativa das propriedades do material (Santos, 2020).

Os grupos carboxila presentes em sua estrutura podem servir como sítios reativos para modificações posteriores, mais notavelmente a reticulação. Essa reatividade abre a porta para a criação de ligações covalentes entre as cadeias de amido e CMC, uma estratégia poderosa para estabilizar permanentemente a estrutura da blenda e inibir a retrogradação do amido, como será discutido adiante. Portanto, a CMC não é apenas um aditivo, mas um componente estratégico que compatibiliza, reforça e ativa a matriz de amido para futuras modificações (Coelho, 2019).

3.7 Reticulante

A reticulação, também conhecida tecnicamente como "crosslinking" ou entrecruzamento, é um processo químico que consiste na formação de ligações, tipicamente covalentes, entre cadeias poliméricas individuais, unindo-as para formar uma única macromolécula em rede tridimensional (Munyiri *et al.*, 2025).

Esse processo é realizado através da ação de um agente reticulante, uma molécula que possui dois ou mais grupos funcionais capazes de reagir com sítios reativos presentes nas cadeias do polímero. O resultado é a transformação de um conjunto de cadeias poliméricas lineares ou ramificadas, que podem fluir ou se dissolver, em uma rede insolúvel e infusível (Vasconcelos; Barbosa Junior, 2024).

O impacto da reticulação nas propriedades de um material polimérico é profundo e transformador. Ao criar pontes covalentes entre as cadeias, a mobilidade segmentar do polímero é severamente restringida (Da Cunha *et al.*, 2021). Consequentemente, a reticulação geralmente leva a um aumento significativo da rigidez (módulo de elasticidade), da resistência à tração, da estabilidade dimensional e térmica, e da resistência a solventes químicos. Em contrapartida, propriedades como flexibilidade, alongamento na ruptura, solubilidade e capacidade de intumescimento (absorção de solvente) são drasticamente reduzidas (Vasconcelos; Barbosa Junior, 2024).

No contexto dos bioplásticos à base de amido termoplástico (TPS), a reticulação surge como a intervenção de engenharia mais poderosa para resolver sua principal deficiência: a instabilidade estrutural que leva à retrogradação (Joseph; George, 2022). A retrogradação, sendo um processo de recristalização, depende fundamentalmente da capacidade das cadeias de amido de se moverem e se alinharem em uma configuração ordenada. Ao criar uma rede tridimensional rígida, a reticulação "congela" as cadeias poliméricas em sua disposição amorfa, impedindo fisicamente seu movimento e, portanto, inibindo o processo de retrogradação (Munyiri *et al.*, 2025).

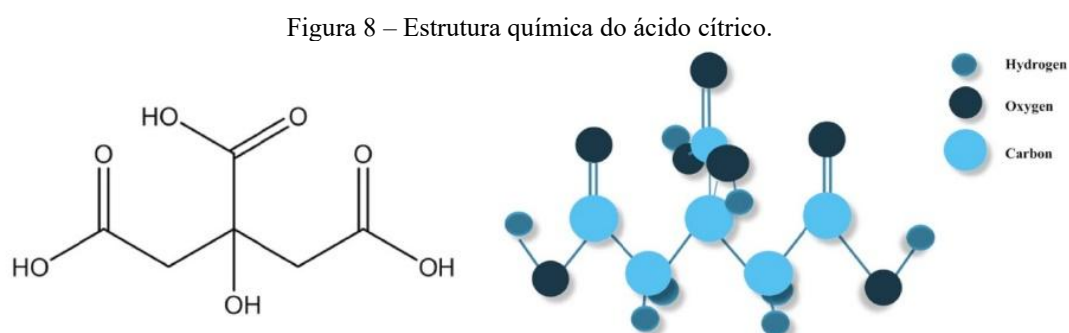
A reticulação pode ser de natureza química, formando ligações covalentes permanentes, ou física, baseada em interações mais fracas e reversíveis, como ligações iônicas ou de hidrogênio. Para garantir a estabilidade a longo prazo do material, a reticulação covalente é a mais eficaz e estudada (Gupta *et al.*, 2025).

O desafio, no entanto, reside na escolha do agente reticulante. Muitos dos reticulantes convencionais utilizados na indústria de polímeros, como o glutaraldeído, a epícloridrina e os isocianatos, são tóxicos e derivados de fontes não renováveis, o que os torna inadequados para aplicações em contato com alimentos, produtos farmacêuticos ou para o corpo humano (Joseph; George, 2022).

Conforme Gupta *et al.* (2025), a limitação impulsionou a busca por agentes reticulantes "verdes", que sejam eficazes, de baixo custo, atóxicos e, preferencialmente, derivados de fontes renováveis. Compostos naturais ou de ocorrência natural que possuem múltiplos grupos funcionais, como ácidos policarboxílicos (por exemplo, ácido cítrico), aldeídos naturais (por exemplo, genipina) ou mesmo reações enzimáticas, têm sido explorados como alternativas seguras e sustentáveis para a reticulação de biopolímeros como o amido, a celulose e a quitosana.

3.7.1 Ácido cítrico

O ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), possui três grupos carboxílicos ($COOH$) em sua composição química, representa um dos agentes reticulantes mais promissores para modificação química de biopolímeros, destacando-se por sua natureza atóxica, biodegradável, renovável e de baixo custo. Este ácido orgânico tricarboxílico, naturalmente presente em frutas cítricas, possui capacidade única de formar ligações cruzadas com polissacarídeos através de reações de esterificação entre seus grupos carboxílicos e os grupos hidroxila dos biopolímeros (Kunarbekova *et al.*, 2023). A Figura 8 apresenta a estrutura química do ácido cítrico.



Fonte: Adaptado de Dudeja *et al.*, (2023)

A versatilidade química do ácido cítrico permite sua aplicação em temperaturas moderadas ($75-120^{\circ}C$), proporcionando processamento energeticamente eficiente. Sua compatibilidade com regulamentações alimentares e ambientais posiciona este composto como alternativa sustentável aos reticulantes sintéticos convencionais (Kalu *et al.*, 2025).

O mecanismo de reticulação do ácido cítrico com polissacarídeos fundamenta-se na formação de ligações éster entre dois grupos carboxílicos do ácido e os grupos hidroxila disponíveis nas cadeias poliméricas. Durante o aquecimento, ocorre condensação com

eliminação de água, resultando em pontes covalentes estáveis que interconectam as macromoléculas adjacentes (Chakraborty *et al.*, 2022).

Este processo de esterificação térmica promove a formação de redes tridimensionais densas, alterando significativamente as propriedades físico-químicas do material resultante (Sharmin *et al.*, 2022). A cinética de reticulação é influenciada pela temperatura, tempo de reação, concentração do agente reticulante e presença de catalisadores como hipofosfito de sódio. A reversibilidade parcial da reação em condições ácidas permite ajustes nas propriedades finais do material (Chakraborty *et al.*, 2022).

A aplicação do ácido cítrico como reticulante em matrizes de amido de milho resulta em modificações estruturais profundas que aprimoram significativamente as propriedades mecânicas dos materiais obtidos. A reticulação com ácido cítrico aumenta a resistência à tração em até 25%, conferindo maior rigidez e estabilidade dimensional aos filmes biodegradáveis (Gerezgiher; Szabó, 2022). A formação de ligações cruzadas reduz a mobilidade das cadeias poliméricas, resultando em diminuição da cristalinidade e aumento da fase amorfa estável (Oliveira; Cidade; Oliveira, 2022). Essa modificação estrutural promove maior homogeneidade na distribuição de tensões mecânicas, reduzindo a propensão à formação de fissuras e aumentando a durabilidade dos materiais. A concentração ótima de ácido cítrico situa-se tipicamente entre 5-15% em peso, dependendo da aplicação específica desejada (Kunarbekova *et al.*, 2023).

Um dos benefícios mais significativos da reticulação com ácido cítrico reside no substancial melhoria das propriedades de barreira do amido de milho termoplástico. A permeabilidade ao vapor de água pode ser reduzida em mais de 35% quando comparada aos filmes não reticulados, representando avanço crucial para aplicações em embalagens (Gebresas; Szabó; Marossy, 2023).

Conforme descrito por Gerezgiher e Szabó (2022), a formação de redes tridimensionais densas restringe a difusão de moléculas de água através da matriz polimérica, aumentando a vida útil dos produtos embalados. Adicionalmente, a reticulação confere maior resistência à umidade ambiente, reduzindo o inchamento e a solubilidade em água dos materiais. Esta característica é particularmente relevante para aplicações em ambientes com alta umidade relativa, onde filmes não modificados apresentam degradação acelerada.

A estabilidade térmica dos biopolímeros baseados em amido de milho é consideravelmente aprimorada pela incorporação de ácido cítrico como agente reticulante. A formação de ligações cruzadas covalentes aumenta a temperatura de decomposição e reduz a volatilidade de componentes de baixo peso molecular durante o processamento (Santos; Souza,

2023). A reticulação também minimiza fenômenos de retrogradação do amido durante o armazenamento, mantendo o material amorfo por pelo menos 45 dias. Esta estabilidade estrutural prolongada é fundamental para manter as propriedades funcionais dos produtos durante sua vida útil comercial (Kalu *et al.*, 2025).

Embora as propriedades antimicrobianas inerentes do ácido cítrico conferem funcionalidade adicional aos materiais reticulados, ampliando suas possibilidades de aplicação em embalagens ativas (Amelia *et al.*, 2024). A presença de ácido cítrico em formulações com outros biopolímeros proporciona ação antimicrobiana natural, contribuindo para a preservação de alimentos embalados e redução do crescimento microbiano (Mejía Holguín; Martínez García, 2024).

4 Materiais e Métodos

4.1 Materiais utilizados

No presente estudo, foram utilizados os seguintes materiais: amido de milho comercial (Maizena[®]), carboximetilcelulose sal sódico P.A, fornecida pela ACS Científica, glicerina P.A ACS adquirida na Êxodo Científica, ácido cítrico anidro P.A proveniente da NEON Comercial, e água destilada, disponibilizada pelo Laboratório de Catálise e Biocatálise (LABCAT).

4.2 Obtenção dos filmes

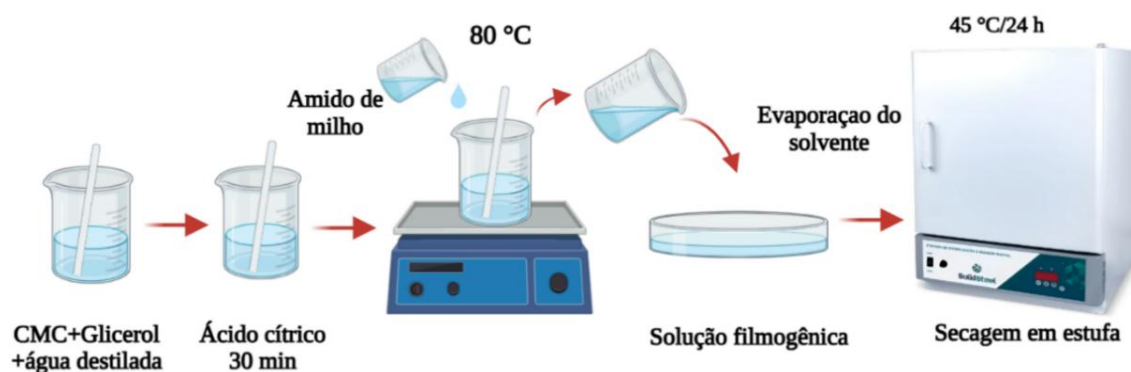
Os filmes de amido termoplástico (TPA) contendo carboximetilcelulose (CMC) e diferentes concentrações de ácido cítrico (5%, 10%, 15% e 20%), com base na fração mássica de CMC, foram denominados TPA-CMC/AC 0 (controle) e TPA-CMC/AC 5, 10, 15 e 20. A produção dos filmes foi realizada por meio da técnica de evaporação de solvente (*casting solution*), no Laboratório de Polímeros (LABPOL), localizado no *Campus* Belém da Universidade Federal do Pará (UFPA).

As soluções filmogênicas foram preparadas com adição de carboximetilcelulose (CMC) e glicerol (utilizado como plastificante) em água destilada, na proporção de 1:20 (m/v). A mistura foi submetida sob agitação mecânica até completa solubilização da CMC aproximadamente 20 minutos. Em seguida, adicionou-se o amido de milho, e a solução foi aquecida a 80 °C, visando à gelatinização do amido.

Para a preparação dos filmes com diferentes concentrações de ácido cítrico, o composto foi incorporado às soluções seguido de agitação mecânica por 30 minutos e subsequente aquecido a 80° C, assegurando a homogeneização completa das formulações.

As soluções obtidas foram vertidas em placas de Petri (140 × 15 mm) e levadas à estufa com circulação de ar, permanecendo por 24 horas a 45 °C para promover a evaporação completa do solvente e a formação dos filmes. Após o processo de secagem, os filmes foram facilmente removidos das placas e armazenados em dessecador até a realização das análises. A Figura 9 apresenta o fluxograma representativo das etapas envolvidas na obtenção dos filmes.

Figura 9 – Representação esquemática da metodologia utilizada para obtenção dos filmes.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

As denominações de código atribuídas às amostras, bem como suas respectivas composições, encontram-se apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Proporção dos componentes na obtenção dos filmes

Amostras	Amido (g)	CMC (g)	Glicerol (g)	AC (g)	Água (mL)
TPA-CMC/AC 0	1	1	0,6	-	100
TPA-CMC/AC 5	1	1	0,6	0,05	100
TPA-CMC/AC 10	1	1	0,6	0,10	100
TPA-CMC/AC 15	1	1	0,6	0,15	100
TPA-CMC/AC 20	1	1	0,6	0,20	100

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

4.3 Caracterização dos filmes

4.3.1 Aspecto visual dos filmes

A análise visual foi realizada com base em observações táteis e visuais dos filmes, a fim de avaliar aspectos relacionados à cor, uniformidade, homogeneidade, transparência, presença ou ausência de bolhas e rachaduras, aspecto quebradiço, flexibilidade e facilidade de desprendimento da placa de Petri.

4.3.2 Determinação da Umidade

O percentual de umidade foi determinado a partir de amostras de filmes cortadas com dimensões de 2 cm × 2 cm. Inicialmente, cada amostra foi pesada em balança de precisão (modelo Chyo JS-110). Em seguida, os filmes foram submetidos à secagem em estufa a 105 °C por 24 horas, sendo a massa final registrada após esse período. Os ensaios foram realizados com cinco réplicas para cada concentração, e o teor de umidade foi calculado com base na diferença entre as massas inicial e final, utilizando a Equação 1:

$$U\% = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

U% = Percentual de umidade;

mi = massa inicial da amostra;

mf = massa final da amostra.

4.3.3 Percentual de Intumescimento

Para a realização do teste de intumescimento, os filmes foram previamente cortados em amostras com dimensões de 2 cm × 2 cm. Em seguida, cada amostra foi pesada em balança analítica para a obtenção da massa inicial seca. Após a pesagem, as amostras foram imersas em 100 mL de água destilada e mantidas por períodos de 1, 2 e 3 horas, respectivamente. Ao final de cada intervalo de tempo, as amostras foram cuidadosamente retiradas da água, secas com papel toalha para remoção do excesso de água superficial e, então, novamente pesadas para obtenção da massa final. Os ensaios foram realizados com cinco réplicas para cada concentração, e o grau de intumescimento foi calculado utilizando a Equação 2:

$$I\% = \left(\frac{m_f - m_i}{m_i} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

Onde:

I% = Percentual de intumescimento;

mi = massa inicial da amostra;

mf = massa final da amostra.

4.3.4 Percentual de Solubilidade

Os filmes, com dimensões de 1,5 cm × 4 cm, foram inicialmente secos em estufa (SolidSteel) com circulação de ar a 100 °C por 24 horas, a fim de garantir a remoção completa da umidade. Em seguida, as amostras foram pesadas em balança analítica de precisão (modelo Chyo JS-110), registrando-se a massa seca inicial.

Após essa etapa, as amostras foram imersas em 50 mL de água destilada e mantidas à temperatura ambiente por 24 horas. Decorrido esse período, a água foi cuidadosamente removida, e os resíduos insolúveis foram novamente secos em estufa a 105 °C por mais 24 horas, para obtenção da massa final seca, correspondente à porção não dissolvida do material. O ensaio foi conduzido com cinco corpos de prova para cada composição. A solubilidade em água foi então calculada com base na Equação 3:

$$S\% = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 3}$$

Onde:

S% = Percentual de solubilidade;

m_i = massa inicial da amostra;

m_f = massa final da amostra.

4.3.5 Espessura dos Filmes

A espessura dos filmes foi determinada utilizando um micrômetro digital (Figura 10) da marca SYNTER, modelo 24601, com escala de 0 a 0,25 mm com precisão de 0,001 mm. As medições foram realizadas em cinco pontos aleatórios ao longo do corpo de prova, como mostra na Figura 10 e o valor médio foi utilizado como representativo da espessura da amostra.

Figura 10 – Micrômetro digital 0-25mm x 0,001mm.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

4.3.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho por refletância total atenuada (ATR) foram obtidos com a finalidade de avaliar os grupos funcionais presentes nos filmes. Os espectros foram realizados no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões da UFPA (LEVAP/UFPA), no Programa de Pós-Graduação em Física (PPGF/UFPA), *Campus* Belém, à temperatura ambiente utilizando um espectrofotômetro marca BRUKER modelo VERTEX 70v. A realização dos espectros foi realizada com resolução de 8 cm^{-1} , 100 varreduras e seleção de ondas situadas entre 4000 cm^{-1} a 300 cm^{-1} .

4.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da superfície dos filmes e grânulo de amido, foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Museu Emilio Goeldi, inicialmente as amostras foram posicionadas em stub e posteriormente metalizadas com uma fina camada de 10-20 nm de ouro. As amostras foram fixadas em suportes de alumínio usando fita de carbono e inseridas no equipamento SEM. As análises foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico TESCAN, modelo Mira3, operando com feixes de 5 kV.

4.3.8 Análise Estatística

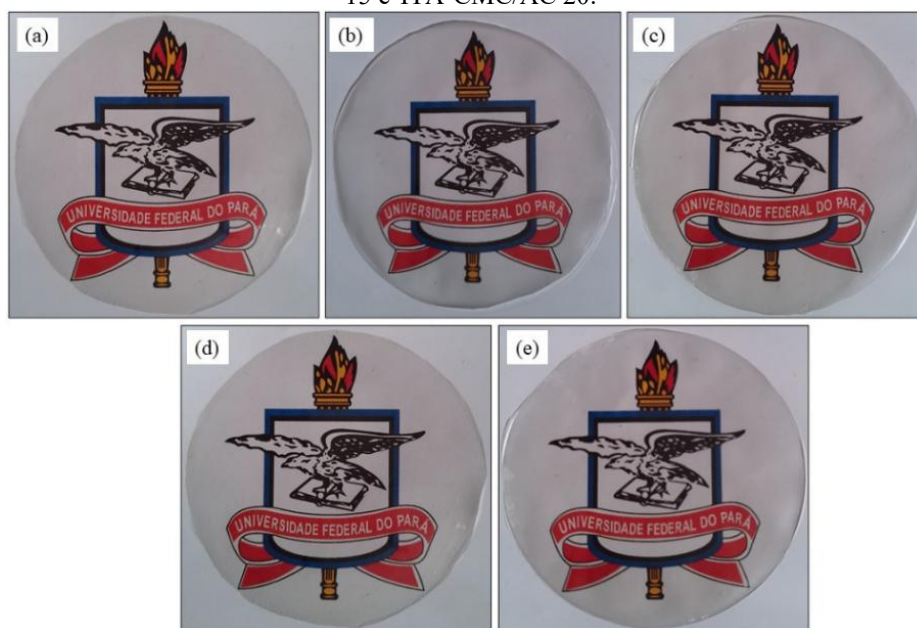
A análise estatística foi realizada pela análise de variância (ANOVA) pelo software TIBCO STATISTICA versão 14.0.0.15. O teste de Duncan foi usado para analisar diferenças entre as médias em um nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Aspecto visual dos filmes

Na Figura 11, apresenta-se o aspecto visuais dos filmes de TPA-CMC produzidos com diferentes concentrações de ácido cítrico.

Figura 11 – Aspecto visual dos filmes. a) TPA-CM/AC 0, TPA-CMC/AC 5, TPA-CMC/AC, 10, TPA-CMC/AC 15 e TPA-CMC/AC 20.



Fonte: Elaborado pela autora (2025)

A Tabela 2 apresenta os aspectos visuais dos filmes exibidos na Figura 1, avaliando cor, uniformidade, transparência, presença de bolhas ou rachaduras, flexibilidade, aparência quebradiça e facilidade de desprendimento do suporte.

Tabela 1 – Resultados obtidos dos parâmetros visuais dos filmes produzidos.

Amostras	Aspecto dos filmes
TPA-CMC/AC 0	Translucido, homogêneo, ausência bolhas ou trincas na superfície, flexível e fácil remoção da placa de Petri.
TPA-CMC/AC 5	Translucido, homogêneo, ausência bolhas ou trincas na superfície, flexível e fácil remoção da placa de Petri.
TPA-CMC/AC 10	Translucido, homogêneo, ausência bolhas ou trincas na superfície, flexível e fácil remoção da placa de Petri.
TPA-CMC/AC 15	Translucido, homogêneo, ausência bolhas ou trincas na superfície, flexível e fácil remoção da placa de Petri.
TPA-CMC/AC 20	Translucido, homogêneo, ausência bolhas ou trincas na superfície, flexível e fácil remoção da placa de Petri.

Fonte: Elaborada pela autora (2025).

Apesar da variação na concentração de ácido cítrico, não foram identificadas diferenças visuais marcantes entre as formulações, o que sugere que o reticulante, nas proporções utilizadas, não comprometeu a aparência dos filmes.

O aspecto visual dos filmes de amido termoplástico (TPA) e carboximetilcelulose (CMC), revelou uma elevada homogeneidade macroscópica e flexibilidade em todas as concentrações de ácido cítrico (AC). A ausência de aglomerados ou separação de fases visíveis, mesmo na amostra TPA-CMC/AC 20 (Figura 11e), sugere uma excelente compatibilidade entre os componentes da blenda.

Este resultado é consistente com estudos como o de Gerezgiher e Szabó (2022), que reportaram que o ácido cítrico atua como um compatibilizante eficaz, promovendo uma morfologia mais coesa e uniforme em filmes de amido, essencial para propriedades mecânicas e de barreira previsíveis.

Analisando a coloração e a translucidez, nota-se que o aumento da concentração de ácido cítrico não alterou drasticamente a opacidade dos filmes, mantendo um bom nível de transparência. Uma sutil tendência ao amarelamento pode ser inferida, o que está de acordo com a literatura científica.

Conforme Kunarbekova *et al.* (2023), demonstra-se que a esterificação do amido com ácido cítrico sob processamento térmico pode induzir reações de escurecimento não enzimático. Portanto, a manutenção da transparência com a adição de AC é um resultado positivo, indicando que a reticulação ocorreu sem causar cristalização excessiva do aditivo.

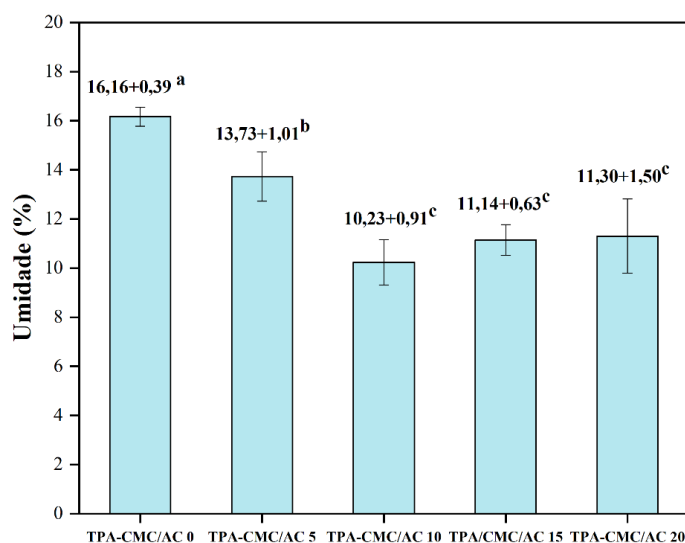
A qualidade visual observada é um indicador crucial para a aplicação destes biopolímero em embalagens, onde a transparência é frequentemente desejada. A formulação TPA-CMC/AC mostra-se promissora, pois a incorporação de CMC como agente de reforço e de AC como reticulante foi alcançada sem comprometer a integridade visual, um desafio comum em blends poliméricas (Reddy; Yang, 2010).

Assim, quando comparados a sistemas que utilizam outros reticulantes, como o glutaraldeído, o ácido cítrico oferece a vantagem de ser um reagente de base biológica e seguro para alimentos, tornando os filmes visualmente aceitáveis e funcionalmente aprimorados para aplicações sustentáveis (Kalu *et al.*, 2025; Menzel *et al.*, 2013).

5.2 Teor de umidade

Na Figura 12, apresenta os resultados do percentual de umidade, para os filmes TPA-CMC/AC 0, TPA-CM/AC 5, TPA-CMC/AC 10, TPA-CMC/AC 15 e TPA-CMC/AC 20.

Figura 12 – Percentual de umidade para os filmes TPA-CMC/AC 0; TPA-CMC/AC 5; TPA-CMC/AC TPA-CMC/AC 15; TPA-CMC/AC 20. Médias com letras iguais não diferem estatisticamente entre si ($p < 0,05$), pelo teste de Duncan.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Observa-se na composição TPA-CMC/AC 0 um aumento no percentual de umidade com valor médio de 16,16%. Segundo Helmiyati *et al.* (2021), isso pode estar relacionado com o caráter hidrofílico referente a presença de grupos hidroxilas que facilitam a absorção de umidade nos filmes.

E notável uma clara tendência de redução da umidade com a adição de ácido cítrico. Houve uma queda estatisticamente significativa no teor de umidade para 13,73% na amostra TPA-CM/AC 5, atingindo o valor mínimo de 10,23% na concentração de TPA-CM/AC 10. Esta redução é a principal evidência da ocorrência da reação de reticulação (Olsson *et al.*, 2013). O ácido cítrico, através de seus grupos carboxílicos, reage com os grupos hidroxila do amido e da CMC, formando ligações de éster. Este processo consome os sítios hidrofílicos (-OH) que antes estavam disponíveis para absorver umidade, tornando o filme mais hidrofóbico e, conseqüentemente, menos úmido (Tavares *et al.*, 2020).

Observa-se que em concentrações mais altas, TPA-CMC/AC 15 e TPA-CMC/AC 20, o teor de umidade apresentou uma leve elevação para 11,14% e 11,30%, respectivamente, embora esses valores ainda sejam estatisticamente semelhantes ao da amostra TPA-CMC/AC 10 e muito inferiores ao filme controle.

Conforme Wilpiszewska *et al.* (2020), este comportamento pode ser explicado por dois fenômenos: o excesso de ácido cítrico que pode levar a uma saturação dos sítios de reação, e o

ácido cítrico que não reagiu (excesso) é uma molécula polar que pode reter umidade, contribuindo para um ligeiro aumento no teor de água do filme.

Além disso a hidrólise ácida que são altas concentrações de ácido, combinadas com o calor do processamento, podem ter causado a quebra parcial (hidrólise) das cadeias de amido. Isso gera cadeias poliméricas menores com mais extremidades contendo grupos hidroxila, o que poderia aumentar ligeiramente a afinidade do material pela água em comparação com a estrutura otimamente reticulada a 10% de AC (Wilpiszewska; Antosik; Zdanowicz, 2019).

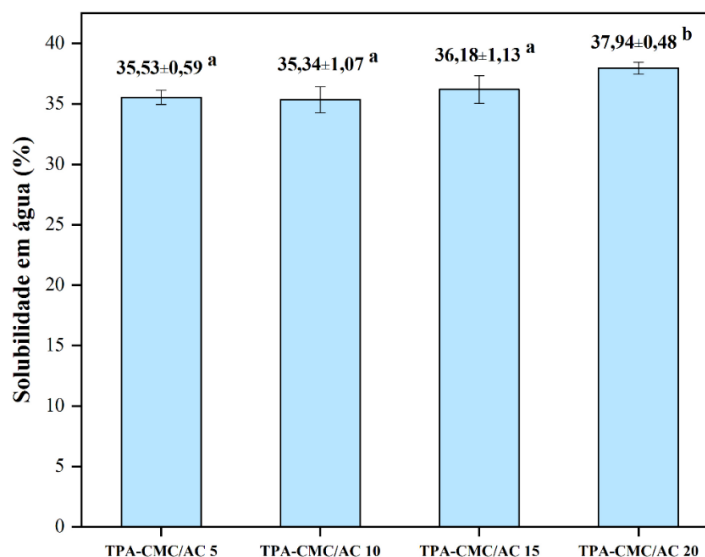
Em síntese, os dados demonstram que o ácido cítrico é um aditivo eficaz para reduzir a sensibilidade à água dos filmes de TPA-CMC, com uma concentração ótima em torno de 10% neste estudo. A redução da umidade é um aprimoramento fundamental, pois melhora a estabilidade dimensional e as propriedades de barreira do material, tornando-o mais viável para aplicações como embalagens de alimentos (Combrzyński *et al.*, 2021).

O teste de Duncan foi aplicado para avaliar a diferença estatística significativa entre as médias para o percentual de umidade dos filmes para identificar o nível de significância, observa-se que há uma diferença significativa para o filme TPA-CMC/AC 0 e TPA-CMC/AC 5 ao ser comparado com os filmes. No entanto, é possível observar que não há diferença significativa entre os filmes TPA-CMC/AC 10, TPA-CMC/AC 15 e TPA-CMC/AC 20.

5.3 Percentual de solubilidade

A Figura 13, apresenta-se os valores referentes ao percentual de solubilidade para os filmes TPA-CMC/AC 5, TPA-CMC/AC 10, TPA-CMC/AC 15 e TPA-CMC/AC 20, a fim de analisar a interação do filme com a água.

Figura 13 – Percentual de solubilidade obtido para os filmes TPA-CMC/AC 5, TPA-CMC/AC 10, TPA-CMC/AC 15, TPA-CMC/AC 20. Médias com letras iguais não diferem estatisticamente entre si ($p < 0,05$), pelo teste de Duncan.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Um resultado preliminar e de extrema importância, conforme observado, foi a completa desintegração do filme controle TPA-CMC/AC 0 em menos de cinco minutos de imersão. Este comportamento é esperado e amplamente documentado na literatura. O amido e a carboximetilcelulose (CMC) são polímeros altamente hidrofílicos, com abundância de grupos hidroxila que formam fortes ligações de hidrogênio com a água (Menzel *et al.*, 2013).

Na ausência de um agente reticulante, as moléculas de água penetram rapidamente na matriz, soltam as cadeias poliméricas e causam a desagregação estrutural completa do filme. Portanto, inferiu-se que a solubilidade do filme controle pode ser considerada a necessidade do ácido cítrico para conferir estabilidade ao material (Reddy; Yang, 2010).

Com a adição de ácido cítrico, a resistência à água dos filmes aumentou drasticamente. Os filmes TPA-CMC/AC 5, TPA-CMC/AC 10 e TPA-CMC/AC 15 apresentaram valores de solubilidade estatisticamente iguais, com médias de 35,53%, 35,34% e 36,18%, respectivamente. Esta drástica redução na solubilidade, comparada à desintegração do filme controle, confirma a eficácia do ácido cítrico como agente de reticulação.

Ele promove a formação de ligações de éster covalentes entre as cadeias de amido e CMC, criando uma rede tridimensional que impede a dissolução completa do polímero. A massa perdida (~35%) corresponde aos componentes não reticulados ou de baixa massa molecular, como plastificantes e oligômeros solúveis (Gerezgisher; Szabó, 2022; Shi *et al.*, 2007).

O filme com a maior concentração de ácido cítrico TPA-CMC/AC 20 apresentou um leve aumento na solubilidade, atingindo 37,94%. Este fenômeno, embora pareça

contraintuitivo, pode ser atribuído a dois fatores principais que ocorrem com a mais alta concentrações de ácido. Primeiramente, o excesso de ácido cítrico que não reage com o polímero é, ele mesmo, altamente solúvel em água e lixivia do filme durante o teste, contribuindo para uma maior perda de massa (Ponnusamy; Sundaram; Mani, 2022).

Ademais, destacamos que uma concentração elevada de ácido pode induzir a hidrólise ácida das cadeias de amido durante o processamento térmico, quebrando-as em dextrinas de menor massa molecular, que são mais solúveis em água. Esse efeito degradativo começa a competir com o efeito de reticulação, resultando em uma menor integridade estrutural e maior solubilidade (Wilpiszewska; Antosik; Zdanowicz, 2019).

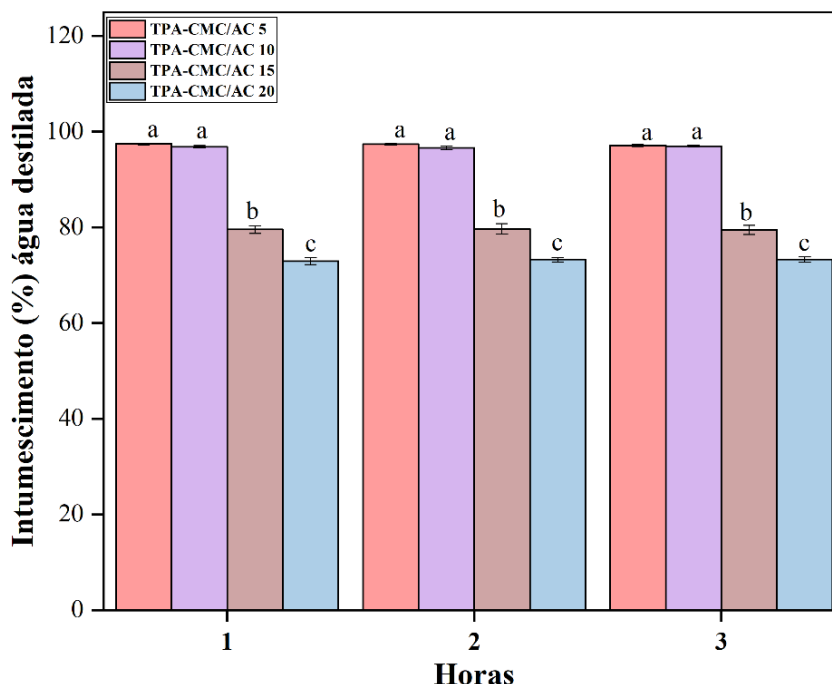
Em suma, o ácido cítrico é indispensável para garantir a estabilidade dos filmes de TPA-CMC em água. Uma concentração de 5% já se mostrou suficiente para criar uma rede polimérica estável, com a solubilidade permanecendo constante até 15%. No entanto, a concentração de 20% mostrou um leve aumento da solubilidade, provavelmente devido à hidrólise ácida, o que demonstra a existência de uma faixa de concentração ótima para a aplicação deste reticulante (Menzel *et al.*, 2013).

Considerando o nível de significância de 5%, observa-se que não há uma diferença significativa para os filmes TPA-CMC/AC 5, 10 e 15, enquanto revela-se uma diferença significativa para o filme TPA-CMC/AC 20. Assim, os resultados indicam que o ácido cítrico promoveu a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, dificultando, consequentemente, a desintegração dos filmes quando expostos à água.

5.4 Determinação de intumescimento

Na Figura 14 é apresentado o gráfico de determinação de intumescimento dos filmes em relação ao tempo, no intervalo de 1, 2 e 3 horas, respectivamente.

Figura 14 – Percentual de intumescimento dos filmes TPA-CMC/AC 5; TPA-CMC/AC 10; TPA-CMC/AC 15; TPA-CMC/AC 20. Médias com letras iguais não diferem estatisticamente entre si ($p < 0,05$), pelo teste de Duncan.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

O intumescimento, ou a capacidade de absorção de água, é uma propriedade que define a estabilidade dimensional e a funcionalidade dos filmes em ambientes úmidos (Kunarbekova *et al.*, 2023). A análise revela uma relação complexa e não linear entre a concentração do agente reticulante e a capacidade de absorção de água destilada na matriz polimérica.

Inicialmente, observou-se que os filmes controles TPA-CMC/AC 0 se desintegraram em contato com a água destilada, impossibilitando a medição do intumescimento. A ausência de uma rede covalente de reticulação permite que as moléculas de água não apenas penetrem na matriz, mas também separem completamente as cadeias de amido e CMC, levando à dissolução em vez de um intumescimento controlado. Este comportamento é consistente com estudos como o de Skov *et al.* (2025), que demonstram que filmes de amido não reticulados possuem baixa integridade em meio aquoso.

A partir do teste de intumescimento, foi importante observar que os filmes TPA-CMC/AC 5 ($97,45 \pm 0,15$; $97,37 \pm 0,37$; $97,12 \pm 0,23$) e TPA-CMC/AC 10 ($96,87 \pm 0,21$; $96,61 \pm 0,33$; $97,01 \pm 0,15$), apresentaram grau de intumescimento alto após três horas de teste, levando a hipótese de que aumento da absorção de água em concentrações baixas de AC é atribuído principalmente ao fenômeno de hidrólise ácida. Uma baixa concentração de ácido cítrico, sob as condições de calor do processamento, pode ter provocado a quebra das cadeias de amido e CMC (Shi *et al.*, 2007). Essa redução resulta em uma rede polimérica

estruturalmente mais fraca e com menor integridade, que é menos capaz de resistir à pressão osmótica da água, permitindo uma maior absorção e expansão (More; Sen; Das, 2019).

Os filmes TPA-CMC/AC 15 ($79,55 \pm 0,82$; $79,69 \pm 1,10$; $79,50 \pm 0,96$) e TPA-CMC/AC 20 ($72,97 \pm 0,74$; $73,27 \pm 0,44$; $73,36 \pm 0,56$) com maiores quantidades de ácido cítrico, apresentaram uma redução significativa no grau de intumescimento durante as três horas de teste, esses dois resultados apresentaram os menores índices de intumescimento absorvendo menor quantidade de água.

Este comportamento evidencia o sucesso da reticulação: o aumento da densidade de ligações de éster entre as cadeias poliméricas cria uma rede mais rígida e coesa, que restringe fisicamente a entrada e o alojamento de moléculas de água, diminuindo a capacidade de expansão do filme (Reddy; Yang, 2010).

Do ponto de vista cinético, nota-se que todos os filmes atingem um grau de intumescimento próximo ao de equilíbrio já na primeira hora, com poucas alterações significativas nos tempos subsequentes. Isso indica uma rápida difusão da água para o interior da matriz hidrofílica (Wilpiszewska *et al.*, 2020).

Dessa forma os resultados demonstram que a concentração de ácido cítrico deve ser cuidadosamente otimizada. Enquanto a reticulação é essencial para controlar o intumescimento.

Através do teste de Duncan, foi observado que não houve diferença significativa para os filmes TPA-CM/AC 5 e TPA-CMC/AC 10. Os filmes TPA-CMC/AC 15 e TPA-CMC/AC 20, obtiveram valores estatisticamente diferentes para o ensaio de intumescimento em água destilada, conforme apresentado na Tabela 3 da análise de variância.

Tabela 2 – Teste de Duncan para o ensaio de intumescimento para os filmes obtidos.

Amostras	1 hora	2 horas	3 horas
TPA-CMC/AC 5	$97,45 \pm 0,15^a$	$97,37 \pm 0,37^a$	$97,12 \pm 0,23^a$
TPA-CMC/AC 10	$96,87 \pm 0,21^a$	$96,61 \pm 0,33^a$	$97,01 \pm 0,15^a$
TPA-CMC/AC 15	$79,55 \pm 0,82^b$	$79,69 \pm 1,10^b$	$79,50 \pm 0,96^b$
TPA-CMC/AC 20	$72,97 \pm 0,74^c$	$73,27 \pm 0,44^c$	$73,36 \pm 0,56^c$

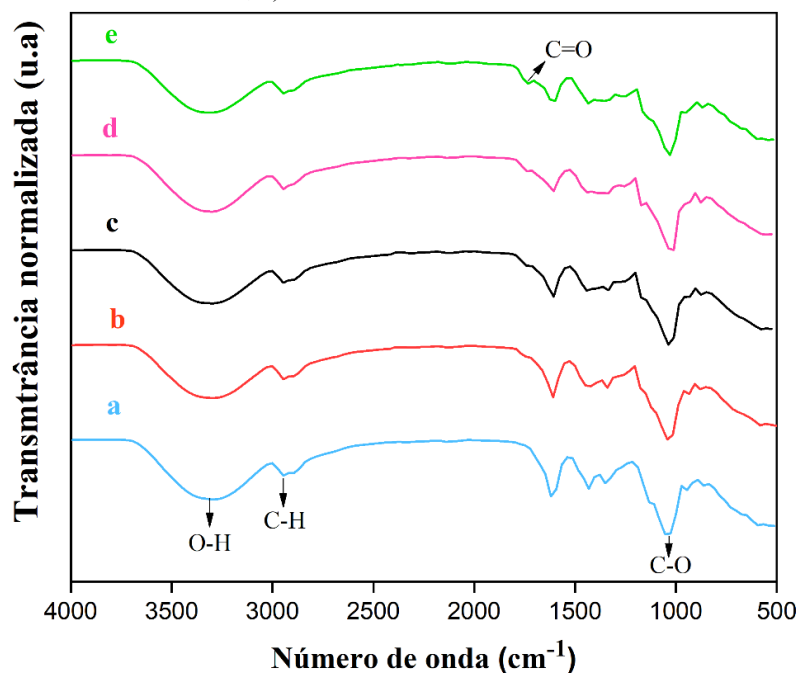
*Médias com letras iguais não diferem estatisticamente entre si ($p < 0,05$), pelo teste Duncan.

Fonte: Elaborado pela autora (2025)

5.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 15 representa a espectroscopia dos filmes obtidos por FTIR utilizada com objetivo de identificar os modos vibracionais característicos dos grupos funcionais nos filmes reticulado com diferentes concentrações de ácido cítrico.

Figura 15 – FTIR dos filmes: a) TPA-CMC/AC 0; b) TPA-CMC/AC 5; c) TPA-CMC/AC 10; d) TPA-CMC/AC 15; e) TPA-CMC/AC 20.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

A Tabela 4 exibe a relação entre as bandas e grupos funcionais para os filmes TPA-CMC/AC 0, TPA-CMC/AC 5, TPA-CMC/AC 10, TPA-CMC/AC 15 e TPA/CMC/AC 20.

Tabela 3 – Atribuições vibracionais dos filmes TPA-CMC/AC 0; TPA-CM/AC 5; TPA-CM/AC 10; TPA-CMC/AC 15; TPA-CMC/AC 20.

Bandas cm^{-1}	Atribuições
3298	Vibração de estiramento dos grupos OH do amido, glicerol e CMC
2947	Estiramento C-H
1597-1631	Estiramento C=O de éster (reticulação ácido cítrico)
1030 a 930	Associada a vibrações de estiramento C-O-C e C-O advindas da estrutura de polissacarídeo do amido e CMC

Fonte: Elaborada pela autora (2025).

Nos espectros FTIR dos filmes TPA-CMC reticulado com ácido cítrico observam-se as bandas típicas do amido/plastificante, com ampla faixa de estiramento O–H em 3390 cm^{-1} e

picos de estiramento C–H em 2947 cm^{-1} . Com o acréscimo de ácido cítrico surgem (ou intensificam-se) bandas na região de carbonila ($1740\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$) e absorções de C–O características de ésteres (Chi; Maitland; Pascall, 2024).

Segundo Arita *et al* (2019), observou-se em amidos dextrinados com ácido cítrico uma nova banda em $1738\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ atribuída ao estiramento C=O de grupos éster (evidência de esterificação). Anteriormente, Miranda e Carvalho (2011) também relataram deslocamentos nas bandas do amido em blendas termoplásticas compatibilizadas com ácido cítrico, confirmando alterações estruturais causadas pela reticulação.

Garcia (2010) identificou, em filmes de amido/glicerol/PBAT com ácido cítrico, um pico de C=O a 1718 cm^{-1} e de C–O a 1272 cm^{-1} , sugerindo ligações éster entre o ácido e os polímeros da matriz. Deve-se observar, porém, que apenas a presença de bandas de carbonila não confirma isoladamente a reticulação que podem refletir monoésteres ou outros componentes. De qualquer forma, a concomitante ocorrência das bandas de éster e das alterações nas bandas de O–H corrobora que o ácido cítrico promoveu reações de esterificação nos filmes termoplásticos analisados.

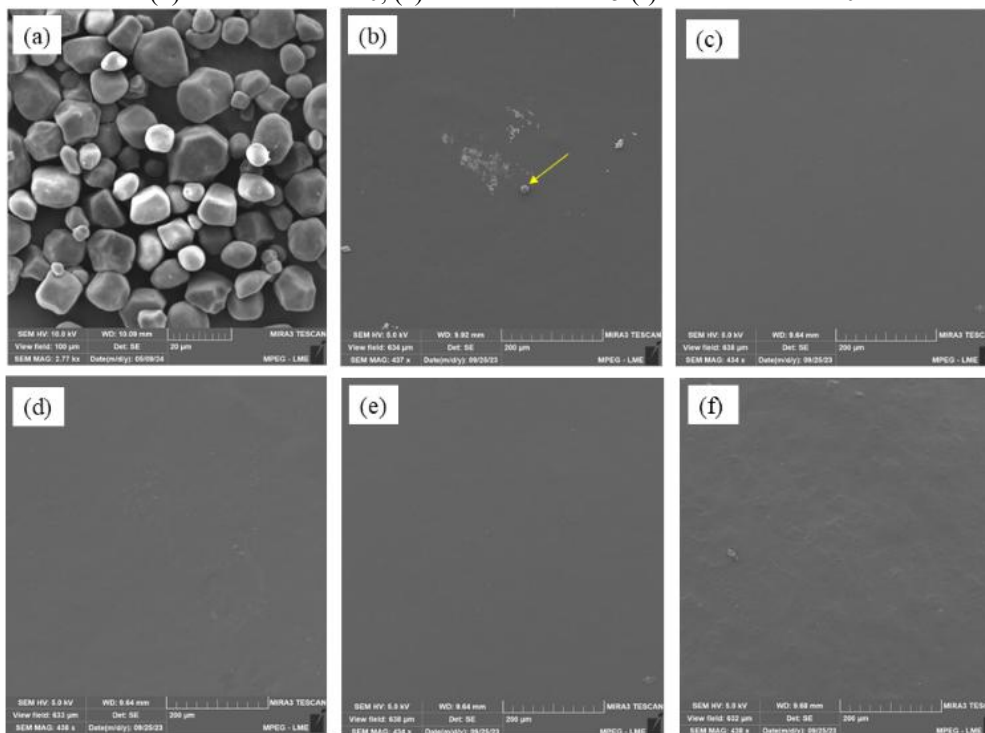
Além disso, as bandas nas regiões de $1620\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ e $1450\text{--}1430\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas, respectivamente, ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo COO^{-9} . Ainda, as bandas na região de $1620\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ podem se sobrepor às vibrações de flexão dos grupos OH decorrentes de umidade residual (Tarique; Sapuan e Khslins, 2021). Bandas observadas em 1030 cm^{-1} e 930 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento da ligação C–O. Os resultados estão em boas concordâncias com aqueles obtidos para filmes de amido de milho e de mandioca com CMC, conforme estudo de Tavares *et al.*, (2019).

A análise de FTIR fornece uma prova robusta da reticulação. A formação da ligação éster, evidenciada pela banda em 1725 cm^{-1} , juntamente com os deslocamentos sistemáticos das bandas do carboxilato e do esqueleto polimérico, demonstra que o ácido cítrico modifica covalentemente a blenda de TPA-CMC de uma maneira dependente da concentração.

5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 16 apresenta a microfotografia por microscopia eletrônica de varredura do amido nativo e superfície dos filmes obtidos a partir das concentrações de ácido cítrico.

Figura 16 – Imagem do MEV para (a) grânulos de amido de milho, (b) TPA-CMC/AC 0, (c) TPA-CMC/AC 5, (d) TPA-CMC/AC 10, (e) TPA-CMC/AC 15 (f) TPA-CMC/AC 20.



Fonte: Elaborada pela autora (2025).

A análise da microestrutura dos filmes fornece uma evidência visual direta da transição do amido em seu estado granular nativo e análise da superfície para os filmes TPA-CMC com diferentes quantidades de ácido cítrico para uma matriz polimérica contínua e homogênea, além de elucidar o papel fundamental do ácido cítrico nesse processo.

A Figura 16a exibe a morfologia do amido de milho *in natura*, antes do processamento termomecânico. Conforme observado, os grânulos apresentam uma forma predominantemente poliédrica e irregular, com tamanhos variados, o que é característico do amido de milho (Gebresas; Szabó; Marossy, 2023).

Do ponto de vista composicional, cada grânulo é uma estrutura semicristalina altamente organizada, composta por dois polímeros de glicose: a amilose, uma cadeia majoritariamente linear, e a amilopectina, uma cadeia altamente ramificada (Kunarbekova *et al.*, 2023). Essas macromoléculas estão densamente compactadas em camadas alternadas, cristalinas e amorfas, e mantidas coesas por uma forte rede de ligações de hidrogênio. Essa estrutura organizada confere ao grânulo insolubilidade em água fria e resistência ao processamento, exigindo energia térmica e mecânica para sua desestruturação (Kalu *et al.*, 2025).

O filme controle TPA-CM/AC 0 produzido sem ácido cítrico, é mostrado na Figura 16b. Embora a maior parte do amido tenha sido gelatinizada e plastificada para formar uma matriz

contínua, a imagem revela a presença de um aglomerado remanescente, indicado pela seta amarela. Este aglomerado é um grânulo de amido não completamente desestruturado (Amelia *et al.*, 2024). Sua presença indica que as condições de processamento não foram suficientes para romper completamente a estrutura semicristalina de todos os grânulos durante o processo de obtenção dos filmes. (Menzel *et al.*, 2013; Reddy; Yang, 2010).

Em contraste marcante com o filme controle, as micrografias dos filmes contendo ácido cítrico (TPA-CMC/AC 5, 10, 15 e 20) revelam superfícies notavelmente lisas, contínuas e homogêneas. A ausência de grânulos remanescentes ou de quaisquer outros defeitos visíveis nesta magnificação demonstra o papel crucial do ácido cítrico na obtenção de uma morfologia superior (Jiugao; Ning; Xiaofei, 2005; Yuan *et al.*, 2025).

O ácido cítrico atua como um catalisador ácido que, sob o calor do processamento, promove a hidrólise das cadeias de amilose e amilopectina. Essa quebra parcial das cadeias facilita o colapso da estrutura granular, garantindo uma fusão e gelatinização muito mais completas e eficientes (Combrzyński *et al.*, 2021).

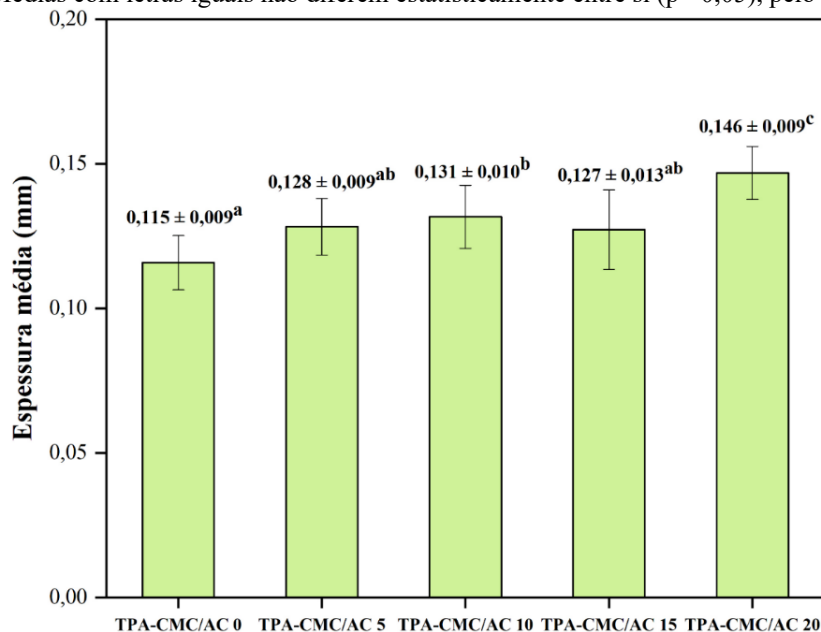
Além disso, como um agente compatibilizante, o ácido cítrico melhora a interação e a miscibilidade entre as fases de TPA e CMC. Além disso, ao formar ligações covalentes de éster (reticulação) entre as diferentes cadeias poliméricas (amido-CMC, amido-amido), ele cria uma rede tridimensional coesa e integrada. Essa rede unificada impede a separação de fases e garante que, após o resfriamento, o material se solidifique como uma matriz única e uniforme.

Portanto, a análise de MEV confirma que, enquanto a formulação base (TPA-CMC) é suscetível a uma desestruturação incompleta, a adição de ácido cítrico é altamente eficaz para promover uma morfologia lisa e sem defeitos, o que é um pré-requisito para as boas propriedades funcionais observadas nos testes anteriores (Chi; Maitland; Pascall, 2024).

5.7 Espessura dos filmes

A Figura 17 apresenta os resultados da espessura média para os filmes TPA-CMC 0, TPA-CMC/AC 5, TPA-CMC/AC 10, TPA-CMC/AC 15 e TPA-CMC/AC 20.

Figura 17 – Espessura dos filmes TPA-CMC 0, TPA-CMC/AC 5, TPA-CMC/AC 10, TPA-CMC/AC 15 e TPA-CMC/AC 20. Médias com letras iguais não diferem estatisticamente entre si ($p < 0,05$), pelo teste de Duncan.



Fonte: Elaborada pela autora (2025).

Os resultados revelam que o filme controle (TPA-CMC/AC 0), sem adição de ácido cítrico, apresentou a menor espessura média, com 0,115 mm (115 μ m). À medida que a concentração de AC foi elevada, a espessura aumentou progressivamente, atingindo o valor máximo de 0,146 mm (146 μ m) para o filme TPA-CMC/AC 20. A análise estatística confirma esta tendência. O filme com TPA-CM/AC 20 é significativamente mais espesso que todas as outras concentrações. Da mesma forma, o filme controle TPA-CMC/AC 0 apresentou espessura menor em comparação às amostras TPA-CMC/AC 10 e TPA-CMC/AC 20. Para os filmes TPA-CMC/AC 15 a hipótese de igualdade entre as composições, considerando um nível de significância de 5%.

A interpretação para este aumento na espessura está diretamente relacionada ao efeito da reticulação na estrutura molecular do filme e a influência do plastificante (Garcia, 2010). No filme controle TPA-CM/AC 0, as cadeias de amido e CMC, após a evaporação do solvente, podem se organizar e se compactar de forma relativamente densa, mantidas por ligações de hidrogênio. Com a adição de ácido cítrico, ocorre a formação de uma rede tridimensional covalente devido às ligações de éster.

Essas ligações de reticulação atuam como “espaçadores” moleculares, criando pontos de ancoragem que impedem que as cadeias poliméricas se aproximem e se compactem com a mesma eficiência durante o processo de secagem. Essa estrutura de rede é inerentemente menos

compacta e possui um maior volume livre em comparação com a matriz não reticulada (Pooja *et al.*, 2025).

Considerando que a mesma massa de solução foi utilizada para produzir cada filme em um molde de área constante, uma menor densidade da matriz resulta diretamente em uma maior espessura final (Abas; Attia, 2023). O aumento progressivo da espessura com a concentração de AC sugere uma maior densidade de reticulação, que por sua vez leva a uma estrutura ainda menos compacta e, conseqüentemente, mais espessa (Combrzyński *et al.*, 2021; Skov *et al.*, 2025).

Logo, os resultados de espessura fornecem uma evidência física e eficácia da reticulação. O aumento observado na espessura dos filmes é consistente com a formação de uma rede polimérica tridimensional, cuja presença aumenta a densidade do material (Ponnusamy; Sundaram; Mani, 2022).

6 CONCLUSÃO

Os resultados das análises mostraram que os filmes TPA-CMC produzidos em diferentes porcentagens de ácido cítrico (5%, 10%, 15% e 20%) em relação à massa de CMC, foram obtidos com sucesso pelo método casting de solvente. Todos os filmes apresentaram boa homogeneidade, maleabilidade atribuída à forte compatibilidade química entre os polímeros.

Os espectros de FTIR dos filmes TPA-CMC demonstraram a presença dos principais grupos funcionais característicos do amido e da CMC. Entretanto, nos espectros dos filmes com ácido cítrico, observou-se a presença de grupos éster, indicativos da reticulação resultante da reação entre os grupos carboxila do ácido cítrico e os grupos hidroxila da matriz polimérica.

As imagens de MEV revelaram uma morfologia superficial homogênea e sem porosidade nos filmes com ácido cítrico, o que decorre da boa compatibilidade química entre o amido de milho e a CMC.

A adição de ácido cítrico aos filmes TPA-CMC resultou na redução da absorção de umidade e no percentual de intumescimento em água, demonstrando bons resultados. Em relação à solubilidade em água, os filmes contendo ácido cítrico apresentaram resultados satisfatórios e não houve alterações significativas ao adicionar o ácido cítrico. Esse comportamento pode ser atribuído à formação de ligações éster entre os grupos carboxila do ácido cítrico e os grupos hidroxila presentes matriz polimérica, essas ligações criam uma estrutura mais densa e organizada na matriz do biopolímero, reduzindo, assim, a suscetibilidade dos filmes à água.

Em relação à espessura dos filmes, observou-se influência significativa das diferentes concentrações de ácido cítrico de acordo com a análise estatística, sendo que o filme TPA-CMC/AC 20 apresentou o maior aumento na espessura. Esse resultado é atribuído à maior densidade de reticulação promovida pelo ácido cítrico na matriz polimérica, a qual impacta diretamente na espessura dos filmes.

Assim, os resultados demonstram que a reticulação promovida pelo ácido cítrico em filmes TPA-CMC exerce profunda influência sobre a estrutura dos filmes, reduzindo sua suscetibilidade à água. Considerando todos os resultados avaliados, o filme TPA-CMC/AC 10 apresentou desempenho satisfatório em comparação aos demais, revelando seu potencial promissor para aplicação no setor de embalagens.

6.1 Sugestão de trabalho futuros

- Avaliar a permeabilidade ao vapor de água e ângulo de contato para os filmes obtidos.
- Determinar o comportamento térmico dos filmes por meio da análise termogravimétrica (TGA).
- Analisar as propriedades mecânicas para os filmes desenvolvidos.

REFERÊNCIAS

- ABAS, Khadiga Mohamed; ATTIA, Amina Abdel Meguid. Thermoplastic starch (TPS)-based composite films for wastewater treatment: synthesis and fundamental characterization. **BMC chemistry**, v. 17, n. 1, p. 84, 2023.
- ABIPLAST - Associação Brasileira da Indústria do Plástico. **A Indústria de Transformação e Reciclagem de Plástico no Brasil**, 2022. Disponível em: <https://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2023/09/perfil2022pt.pdf>. Acesso em: 18 ago. 2025.
- AMARAL, Laricy Janaína Dias do *et al.* Obtenção de amidos termoplásticos para a extrusão de pós cerâmicos. **Polímeros**, v. 26, n. spe, p. 60–67, 19 jan. 2016.
- AMELIA, Sekar Tri Wulan *et al.* Exploring citric acid cross-linking: achieving optimal properties in cellulose–gelatin films for antimicrobial biopolymer applications. **Journal of Materials Science**, v. 59, n. 48, p. 22327–22343, 2024.
- ARAÚJO, Bruna Aline *et al.* A aplicação de polímeros biodegradáveis como uma alternativa sustentável. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 9, p. e49010918248, 31 jul. 2021.
- ARITA, Daniela Hirata. **Amidos oxidados e modificados com ácido cítrico: obtenção e aplicação como agentes clarificadores do mosto cervejeiro**. 2019. 98 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão 2019.
- BRASIL, Edneide Morais. **Atividade antimicrobiana de filmes de policloreto de vinila (PVC) reforçado com nanopartículas de prata imobilizadas em sílica**. 2019. 81 p. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) - Universidade Estadual Paulista "Júlio Mesquita Filho", Araraquara, 2019.
- BULATOVIĆ, Vesna Ocelić *et al.* Biodegradability of blends based on aliphatic polyester and thermoplastic starch. **Chemical Papers**, v. 73, p. 1121–1134, 2019.
- CAMPOS, Adriana de *et al.* Efeito do tratamento das fibras nas propriedades do biocompósito de amido termoplástico/policaprolactona/sisal. **Polímeros**, v. 21, p. 217–222, 2011.
- CAO, Zhihan; KIM, Changhae; LI, Zhihua; JUNG, Jinho. Comparing environmental fate and ecotoxicity of conventional and biodegradable plastics: a critical review. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 951, n. 1, p. 175-735, nov. 2024. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.175735>.
- CASTRO, Jennifer M. *et al.* Thermoplastic starch/polyvinyl alcohol blends modification by citric acid–glycerol polyesters. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 244, p. 125478, 2023.
- CHAKRABORTY, Ishita *et al.* Preparation and characterization of citric acid crosslinked starch based bioplastic. **Materials Today: Proceedings**, v. 55, p. 26–30, 2022.
- CHEN, Yanxue *et al.* Effect of functional groups of plasticizers on starch plasticization. **Colloid and Polymer Science**, v. 302, n. 9, p. 1323–1335, 2024.

CHI, Yuan; MAITLAND, Evita; PASCALL, Melvin A. The effect of citric acid concentrations on the mechanical, thermal, and structural properties of starch edible films. *International Journal of Food Science & Technology*, v. 59, n. 3, p. 1801–1813, 2024. Disponível em: <https://academic.oup.com/ijfst/article/59/3/1801/7807834>.

COBO, Fernanda Nardo; GUTTUZZO, Lolita; DE CARVALHO, Gizilene Maria. Estudo sobre a formação de microporos em filmes de PLA e em blendas PLA/PBAT pelo método breath figure/Study on formation of microporous in PLA films and PLA/PBAT blends by breath figure method. *Brazilian Journal of Development*, v. 7, n. 2, p. 16948–16962, 2021.

COELHO, Heloá Catarina. **Blendas poliméricas de alto desempenho mecânico**. 2019. 45 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) - Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2019.

COMBRZYŃSKI, Maciej *et al.* Physical properties, spectroscopic, microscopic, x-ray, and chemometric analysis of starch films enriched with selected functional additives. *Materials*, v. 14, n. 10, p. 2673, 2021.

COSTA, Daryne Lu Maldonado Gomes da. Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico com poli (butileno adipato co-tereftalato)(PBAT). 2024. 103 p. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) - Departamento de Ciências e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2024.

COSTA, Maria Clara Caldas *et al.* Embalagens de alimentos à base de biofilmes comestíveis: uma revisão de literatura. *Revista Ceuma Perspectivas*, v. 30, n. 3, p. 88–100, 2019.

CRUZ, Marina Landim Da. **Revisão bibliográfica: blendas poliméricas de polietileno com termoplástico de amido**. 2022. 66 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Instituto de Ciências Ambientais, Química e Farmacêutica, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, 2022.

DA CUNHA, Rafael Braga *et al.* Obtenção, caracterização e uso de genipina como agente reticulante de hidrogeis de quitosana. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 10, p. e183101018711–e183101018711, 2021.

DA ROCHA, Amanda Martins *et al.* Aplicação do biopolímero de amido de cassava e amido de milho na conservação pós-colheita de guava. *Brazilian Journal of Development*, v. 6, n. 2, p. 6658–6680, 2020.

DE ALMEIDA NASCIMENTO, J. A. *et al.* Physico-Chemical, Mechanical and Morphological Properties of Biodegradable Films Based on Arrowroot Starch and Poly(vinylalcohol). *Journal of Macromolecular Science, Part B*, v. 60, N. 12, p. 1045-1062, 2 dez. 2021

DE AZEVÊDO, Luciana Cavalcanti *et al.* Propriedades do amido e suas aplicações em biopolímeros. *Cadernos de prospecção*, v. 11, p. 351–358, 2018.

DE FARIA ARQUELAU, Priscila Borges *et al.* Characterization of edible coatings based on ripe “Prata” banana peel flour. *Food Hydrocolloids*, v. 89, p. 570–578, 2019.

DE VILHENA, Mailson Batista *et al.* Influence of glycerol and SISAL microfiber contents on the thermal and tensile properties of thermoplastic starch composites. **Polymers**, v. 15, n. 20, p. 4141, 2023.

DENARDIN, Cristiane Casagrande; SILVA, Leila Picolli da. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945–954, 9 jan. 2009.

DUDEJA, Isha *et al.* Citric acid: An ecofriendly cross-linker for the production of functional biopolymeric materials. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 36, p. 101307, dez. 2023.

DIYANA, Z. N. *et al.* Physical properties of thermoplastic starch derived from natural resources and its blends: A review. **Polymers**, v. 13, n. 9, p. 1396, 2021.

ELGHARBAWY, Abdallah S. *et al.* Enhancing the Biodegradability, Water Solubility, and Thermal Properties of Polyvinyl Alcohol through Natural Polymer Blending: An Approach toward Sustainable Polymer Applications. **Polymers**, v. 16, n. 15, p. 2141, 27 jul. 2024.

MENEZES FILHO, Antonio Carlos Pereira *et al.* Biodegradable films of arrowroot starch (*Maranta arundinacea*) incorporated with floral extract of *Tabebuia impetiginosa* and copper sulfate: physical and physicochemical properties, and biodegradability and antibacterial activities. **Brazilian Journal of Science**, v. 1, n. 2, p. 46–58, 2022.

GAMAGE, Ashoka *et al.* Applications of starch biopolymers for a sustainable modern agriculture. **Sustainability**, v. 14, n. 10, p. 6085, 2022.

GAO, Shan; LIU, Ruiping; SONG, Haiming; HUANG, Dehua; DAI, Yangyong; HOU, Hanxue; WANG, Wentao. Regulation of fine structure of different types of natural waxes by octenyl succinate starch in starch bioplastics. **Food Bioscience**, [S.L.], v. 59, n. 1, p. 92-103, jun. 2024. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.175735>.

GARCIA, Caroline Suzy do Nascimento. **Laurato de amido obtido a partir de amido extraído do caroço da manga *Tommy Atkins***: síntese, caracterização e aplicação em fluidos de perfuração não aquosos. 2017. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte, 2017.

GARCIA, Patrícia Salomão. **Ácido cítrico como compatibilizante entre amido e poliéster em filmes tubulares produzidos por extrusão**. Londrina. 2010. 76 p. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) - Departamento de Ciências e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina, Londrina 2010.

GEBRESAS, Gerezgiher Alula; SZABÓ, Tamás; MAROSSY, Kálmán. A comparative study of carboxylic acids on the cross-linking potential of corn starch films. **Journal of Molecular Structure**, v. 1277, p. 134886, 2023.

GEREZGIHER, A G; SZABÓ, T. Crosslinking of starch using citric acid. *In: Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2022. p. 12036.

GÓMEZ-LÓPEZ, Rudy A. *et al.* Co-plasticization of starch with glycerol and isosorbide: effect on retrogradation in thermo-plastic cassava starch films. **Polymers**, v. 15, n. 9, p. 2104, 2023.

GUPTA, Rakesh Kumar *et al.* Ferulic Acid as a Sustainable and Green Crosslinker for Biopolymer-Based Food Packaging Film. **Macromolecular Chemistry and Physics**, p. 2400441, 2025.

HADIMANI, S. *et al.* Biodegradable hybrid biopolymer film based on carboxy methyl cellulose and selenium nanoparticles with antifungal properties to enhance grapes shelf life. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 146, p. 237, p. 124076, maio 2023.

HASSAN, Bilal *et al.* Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: A review. **International journal of biological macromolecules**, v. 109, p. 1095–1107, 2018.

HAZROL, M. D. *et al.* Corn starch (*Zea mays*) biopolymer plastic reaction in combination with sorbitol and glycerol. **Polymers**, v. 13, n. 2, p. 242, 2021.

HELMİYATI, H. *et al.* Antimicrobial packaging of ZnO-Nps infused into CMC–PVA nanocomposite films effectively enhances the physicochemical properties. **Polymer Testing**, v. 104, 1 dez. 2021.

HERNÁNDEZ, Valentina *et al.* Agar biopolymer films for biodegradable packaging: A reference dataset for exploring the limits of mechanical performance. **Materials**, v. 15, n. 11, p. 3954, 2022.

HOQUE, Monjurul *et al.* Biopolymer-based edible films and coatings for food applications. *In: Food, medical, and environmental applications of polysaccharides*. [S.l.]: Elsevier, 2021. p. 81–107.

JENA, Hemalata; PRADHAN, Priyabrata; PUROHIT, Abhilash. Dielectric properties, thermal analysis, and conductivity studies of biodegradable and biocompatible polymer nanocomposites. **Biodegradable And Biocompatible Polymer Nanocomposites**, [S.L.], p. 113-140, 2023. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-323-91696-7.00011-8>.

JIUGAO, Yu; NING, Wang; XIAOFEI, Ma. The Effects of Citric Acid on the Properties of Thermoplastic Starch Plasticized by Glycerol. **Starch - Stärke**, v. 57, n. 10, p. 494–504, 2005. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/star.200500423>.

JOSEPH, Anu Mary; GEORGE, Benny. Cross-linking biopolymers for biomedical applications. *In: Handbook of biopolymers*. [S.l.]: Springer, 2022. p. 1–38.

KALU, Alfred Oji *et al.* Crosslinking Modification for Starch and Starch-Based Films (A Review). **Starch-Stärke**, p. e70071, 2025.

KHEDRI, Sara *et al.* Bioactive edible films: Development and characterization of gelatin edible films incorporated with casein phosphopeptides. **Lwt**, v. 138, p. 110649, 2021.

KLEIN, Miri; POVERENOV, Elena. Natural biopolymer-based hydrogels for use in food and agriculture. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 100, n. 6, p. 2337–2347, 2020.

KOTEKEWIS, Helen. **Filmes biodegradáveis de amido com aditivos para redução da hidrofobicidade**. 2021. 71 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021.

KOTEKEWIS, Helen. **Blendas biodegradáveis de amido/pva aditivadas com lignina e ácido málico para aplicação em embalagens sustentáveis**. 2025. 142 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2025. Cap. 1.

KUNARBEKOVA, M. *et al.* Biopolymers synthesis and application. **Materials Today: Proceedings**, 2023.

LANDEIRA, Mariana Ahrends Cavalcanti. **Obtenção de biofilmes de pcl/amido de mandioca e estudo comparativo de diferentes proporções para embalagens alimentícias**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2022.

LUCHESE, L. C. **Desenvolvimento de embalagens biodegradáveis a partir de amido contendo subprodutos provenientes do processamento de alimentos**. 2018. 226 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) -Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

LIYANAPATHIRANAGE, Anuradhi *et al.* Recent developments in edible films and coatings for fruits and vegetables. **Coatings**, v. 13, n. 7, p. 1177, 2023.

MA, Hongpeng *et al.* Effect of plant tannin and glycerol on thermoplastic starch: Mechanical, structural, antimicrobial and biodegradable properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 295, p. 119869, 2022.

MADALENO, Emerson *et al.* Estudo do uso de plastificantes de fontes renovável em composições de PVC. **Polímeros**, v. 19, n. 4, p. 263–270, 2009.

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

MAQSOOD, Muhammad; SEIDE, Gunnar. Biodegradable flame retardants for biodegradable polymer. **Biomolecules**, v. 10, n. 7, p. 1038, 2020.

MARQUES, Diego Valdevino. **Reciclagem de policloreto de vinila em compósitos com resistência a chama para isolamento térmico**. 2020. 42 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Universidade do Sul de Santa Catarina, Palhoça, 2020.

MARTINS, Caio Cesar Nemer *et al.* Uso de biopolímeros no recobrimento de papéis para embalagens alimentícias: uma breve revisão. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 7, p. e26511729844, 23 maio 2022.

MATTANA, Mônica. **Influência dos plastificantes alternativos ao dioctil ftalato nas propriedades de compostos de poli (cloreto de vinila)**. 2017. 150 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas e Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

MEJÍA HOLGUÍN, Jeferson Stiven; MARTÍNEZ GARCÍA, Laura Gabriela. **Obtención de biopolímeros degradables a partir de glicerol y ácido cítrico extraído de la cáscara de naranja**. 2024. 113 f. (Título de ingeniero químico) - Fundación Universidad de América, Bogotá, 2024.

MEKAZNI, Dalila S. et al. Searching bioalcohols for more sustainable fuel cells: On the electrochemical oxidation of a glycerol platform molecule on gold. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 995, p. 119324, out. 2025.

MENDANHA, Priscyla Rodrigues. **Desenvolvimento de filme à base de amido amazônico e blendas poliméricas para liberação transdérmica de naringenina**. 2023. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus (AM), 2023.

MENZEL, Carolin et al. Molecular structure of citric acid cross-linked starch films. **Carbohydrate polymers**, v. 96, n. 1, p. 270–276, 2013.

MIRANDA, Vinícius R.; CARVALHO, Antonio J. F. **Blendas compatíveis de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade compatibilizadas com ácido cítrico**. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 353–360, 2011.

MOHAMMED, Abdulrahman A. B. A. et al. Corn: its structure, polymer, fiber, composite, properties, and applications. **Polymers**, v. 14, n. 20, p. 4396, 2022.

MOLIN, Brenda Dall. **Obtenção e caracterização de filmes de amido termoplástico (TPS) adicionado de nanocelulose pela técnica casting film utilizando natural deep eutectic solvents (NADES)**. 2022. 38 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, 2022. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/29573>.

MONTILLA-BUITRAGO, Camilo E. *et al.* Effect of plasticizers on properties, retrogradation, and processing of extrusion-obtained thermoplastic starch: A review. **Starch-Stärke**, v. 73, n. 9–10, p. 2100060, 2021.

MORE, Aniket; SEN, Chandani; DAS, Madhusweta. A comparative study of glutaraldehyde and citric acid as a crosslinking agent in starch-polyvinyl alcohol based biodegradable film. In: 2019. Int. Conf. Emerg. **Technol. Agric. Eng.** IIT Kharagpur. [S. l.: s. n.], 2019. p. 1–6.

MOREIRA, Caroline *et al.* Desenvolvimento e caracterização de compósitos bioplásticos à base de amido de milho com diferentes materiais de reforço. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 13, p. e451111335676, 16 out. 2022.

MUNARO, Marilda. Avaliação de metodologias para a produção de plástico biodegradável a partir do amido de mandioca. **Revista Técnico-Científica**, 2021.

MUNYIRI, C. N. *et al.* Biopolymer based hydrogels: crosslinking strategies and their applications. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 74, n. 7, p. 625–640, 2025.

NASCIMENTO, Valdivânia. SANTANA, Moisés. FREITAS, Walber. SILVA, Hitalo. SILVA, Humberto. SILVA, Denys. DOURADO, João. OLIVEIRA, Bruna. Monitoramento tecnológico e científico da utilização de biopolímeros em embalagens alimentícias. **Revista Científica Semana Acadêmica**, v. 164, p.1-17, 2019. Disponível em: <https://semanaacademica.org.br/system/files/artigos/99humberto3artigorevistasemanaacademiacamoisesii.pdf>.

NOR, Shahidah Md; DING, Phebe. Trends and advances in edible biopolymer coating for tropical fruit: A review. **Food Research International**, v. 134, p. 109208, 2020.

NYO, Aye Mon Thida *et al.* Study on Characterization of Various Biofilms Prepared by Starch Isolated from *Maranta Arundinacea* L. **Int J Trend Sci Res Dev**, v. 3, p. 990–995, 2019.

OLIVEIRA, Camila Fernanda de Paula. **Obtenção e caracterização de amido termoplástico e de suas misturas com polipropileno**. 2015. 197 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

OLIVEIRA, Carlos Ivan Ribeiro de *et al.* Avaliação do efeito do agente compatibilizante (PP-g-MA) em misturas PP/Amido termoplástico. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, n. 3, p. e12436, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620190003.0751>

OLIVEIRA, Eduarda Alves de; CIDADE, Eric Brandet; OLIVEIRA, Kathellen da Silva. **Estudos dos aditivos aplicados aos biopolímeros a partir do amido**. 2022. 41 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Técnico em Química) - Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, Limeira, São Paulo, 2022. Disponível em: <https://ric.cps.gov.br/handle/123456789/10869>.

OLIVEIRA, Vitória Cardoso Ferreira de. **Desenvolvimento de Filme Biodegradável a partir de Amido de Milho Zea Mays L**. 2023. 34 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Instituto Federal de Educação Ciências e Tecnologia de Goiás, Goiânia, Goiás, 2023. Disponível em: <http://repositorio.ifg.edu.br:8080/handle/prefix/1667>

OLSSON, Erik *et al.* Influence of citric acid and curing on moisture sorption, diffusion and permeability of starch films. **Carbohydrate polymers**, v. 94, n. 2, p. 765–772, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.006>.

PALUCH, Magdalena *et al.* Structural and thermal properties of starch plasticized with glycerol/urea mixture. **Journal of Polymers and the Environment**, p. 1–13, 2022.

PAULA, Gabriella Eugênio de. **Preparação, caracterização físico-química e mucoadesividade in vitro de géis contendo goma guar, carboximetilcelulose sódica e hidroxietilcelulose**. 2020. 28 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Farmácia) - Universidade Estadual de Goiás, Itumbiara, Goiás, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ueg.br/jspui/handle/riueg/4872>

POMPÊO, Marcelo; RANI-BORGES, Bárbara; BRAZIL DE PAIVA, Teresa Cristina (Orgs.). **Microplásticos nos ecossistemas: impactos e soluções**. São Paulo: Instituto de Biociências, 216 p. Universidade de São Paulo, 2022. Disponível em: https://ecologia.ib.usp.br/portal/microplastico/livro_todo.pdf.

PONNUSAMY, Prabakaran Graceraj; SUNDARAM, Jaya; MANI, Sudhagar. Preparation and characterization of citric acid crosslinked chitosan-cellulose nanofibrils composite films for packaging applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 139, n. 17, p. 52017, 2022.

POOJA, N *et al.* Assessment of biocompatibility for citric acid crosslinked starch elastomeric films in cell culture applications. **Scientific Reports**, v. 15, n. 1, p. 6427, 2025.

PREETHI, R. *et al.* Biopolymer nanocomposites and its application in food processing. **Green Nanomaterials: Processing, Properties, and Applications**, p. 283–317, 2020.

PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O MEIO AMBIENTE (PNUMA). **Guia prático: Dia Mundial do Meio Ambiente 2023**. Disponível em: <https://www.worldenvironmentday.global/pt-br/get-involved/practical-guide>. Acesso em: 18 ago. 2025.

RAHMAN, Md. Saifur *et al.* Recent Developments of Carboxymethyl Cellulose. **Polymers**, v. 13, n. 8, p. 1345, 20 abr. 2021.

RECH, Arianna; DAUGAARD, Anders E. Thermoprocessing Biopolymers and Bio-Waste-Based Materials. **ACS Sustainable Resource Management**, v. 2, n. 1, p. 4–28, 2024.

REDDY, Narendra; YANG, Yiqi. Citric acid cross-linking of starch films. **Food chemistry**, v. 118, n. 3, p. 702–711, 2010.

RHOWELL JR, N. Tiozon; BONTO, Aldrin P.; SREENIVASULU, Nese. Enhancing the functional properties of rice starch through biopolymer blending for industrial applications: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 192, p. 100–117, 2021.

ROCHA, Geisa Oliveira *et al.* Filmes compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e proteína de soja. **Polímeros**, v. 24, p. 587–595, 2014.

RUHUL AMIN, Md *et al.* Esterification of starch in search of a biodegradable thermoplastic material. **Journal of Polymer Research**, v. 27, n. 1, p. 3, 2020.

SANCAKLI, A. *et al.* Effects of bovine gelatin viscosity on gelatin-based edible film mechanical, physical and morphological properties. **SN Applied Sciences**, v. 3, n. 1, p. 8, 2021.

SANTOS, Bruna dos. **Biodegradabilidade de filmes baseados em biopolímero e óleo essencial de erva-doce**. 2020. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira, São Paulo. 2020.

SANTOS, Gustavo Elídio dos; SOUZA, Monick Aparecida Rocha. **Síntese de biopolímero de pectina cítrica como alternativa ao filme de policloreto de vinila (PVC)**. 2023. 65 f. (Trabalho de Conclusão de Curso) - Curso técnico em Química, Centro Estadual de Educação

Tecnológica Paula Souza, Limeira, São Paulo, 2023. Disponível em: <https://ric.cps.sp.gov.br/handle/123456789/16810>.

SANTOS, Vanessa Souza *et al.* Avaliação e caracterização de biofilme comestível de carboximetilcelulose contendo nanopartículas de quitosana e Cúrcuma longa. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 26, p. e12926, 2021.

SHAIKH, Salman; YAQOOB, Mudasir; AGGARWAL, Poonam. An overview of biodegradable packaging in food industry. **Current Research in Food Science**, v. 4, p. 503–520, 2021.

SHARMIN, Nusrat *et al.* Effect of citric acid cross linking on the mechanical, rheological and barrier properties of chitosan. **Molecules**, v. 27, n. 16, p. 5118, 2022.

SHI, Rui *et al.* Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. **Carbohydrate polymers**, v. 69, n. 4, p. 748–755, 2007.

SHOUKAT, Rizwan *et al.* Rice Starch Chemistry, Functional Properties, and Industrial Applications: A Review. **Polymers**, v. 17, n. 1, p. 110, 3 jan. 2025.

SILVA, J. F. **Modificação de amido de milho para formação de filmes plásticos**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2015.

SILVA, Maria Jaqueline Bailão *et al.* Amido–Uma revisão sobre os produtos biopoliméricos e suas derivações. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 12, p. e280111234470–e280111234470, 2022.

SILVA, Ueslei Bias. **Preparação e caracterização de blendas de amido termoplástico**. 2023. 75 f. Dissertação (Mestrado Multicêntrico em Química de Minas Gerais) - Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, Minas Gerais, 2023. Disponível em: <http://bdtd.uftm.edu.br/handle/123456789/1575>.

SIMETTE, Marinês. **Análise comparativa de formulações do poli (cloreto de vinila)(PVC) para tubos para irrigação com diferentes proporções de carbonato de cálcio**. 2022. 67 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) - Universidade de Santa Catarina, Blumenau, 2022.

SINGH, G., BANGAR, S., YANG, T., TRIF, M., KUMAR, V., & KUMAR, D. (2022). Effect on the Properties of Edible Starch-Based Films by the Incorporation of Additives: A Review. **Polymers**, 14(10), 1987. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym14101987>.

SIROHI, Ranjna *et al.* Thermoplastic starch. *In: Biomass, Biofuels, Biochemicals*. [S.l.]: Elsevier, 2021. p. 31–49.

SKOV, Kasper B. *et al.* Impact of citric acid-mediated starch crosslinking on the properties of films derived from stale bread particles: A comparative study of solvent casting and melt-mixing/hot pressing processing. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 310, p. 143263, 2025.

SOUSA, Joyce Aparecida Oliveira de. **Desenvolvimento de filme polimérico a base de ágar-ágar, amido e carboximetilcelulose**. 2023. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação de Engenharia Mecânica, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, Rio de Janeiro, 2013.

SOUZA, Felipe Ravelly Alves de *et al.* BIOPOLIMEROS NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS: DO APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS A PRODUÇÃO DE BIOPOLIMEROS. *In: Avanços em Ciência e Tecnologia de Alimentos - Volume 4. [S.l.]*: Editora Científica Digital, 2021. p. 370–388.

STELESCU, Maria Daniela *et al.* Structural and Thermal Characterization of Some Thermoplastic Starch Mixtures. **Polysaccharides**, v. 5, n. 4, p. 504–522, 2024.

SYAFIQ, R. M. O. *et al.* Corn starch nanocomposite films reinforced with nanocellulose. **Physical Sciences Reviews**, v. 9, n. 8, p. 2653–2681, 2024.

TAHERIMEHR, Masoumeh *et al.* Trends and challenges of biopolymer-based nanocomposites in food packaging. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 20, n. 6, p. 5321–5344, 2021.

TARIQUE, J.; Sapuan, S. M.; Khalina, A. Effect of Glycerol Plasticizer Loading on the Physical, Mechanical, Thermal, and Barrier Properties of Arrowroot (*Maranta Arundinacea*). **Starch Biopolymers**. *Sci. Rep.* 2021, 11 (1), 13900. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-93094-y>

TAVARES, Katiany Mansur *et al.* Effect of carboxymethyl cellulose concentration on mechanical and water vapor barrier properties of corn starch films. **Carbohydrate polymers**, v. 246, p. 116521, 2020.

Tavares, K. M.; Campos, A. de; Mitsuyuki, M. C.; Luchesi, B. R.; Marconcini, J. M. Corn and Cassava Starch with Carboxymethyl Cellulose Films and Its Mechanical and Hydrophobic Properties. **Carbohydr. Polym.** 2019, 223, 115055. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115055>.

VALDÉS, Arantzazu *et al.* Natural additives and agricultural wastes in biopolymer formulations for food packaging. **Frontiers in Chemistry**, v. 2, 2014.

VALIO, Gustavo Trindade. **Estudo termodinâmico, microrreológico e de propriedades mecânicas de blendas poliméricas ternárias com matriz de PCL**. 2020. 166 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2020.

VASCONCELOS, Rafael Barbosa; JUNIOR, Toshiyuki Nagashima. Development of chitosan microparticles via interfacial polymeric crosslinking method utilizing sodium trimetaphosphate. **Cuadernos de Educación y Desarrollo**, v. 16, n. 3, p. e3568–e3568, 2024.

WANG, Bin *et al.* Effect of Different Ratios of Glycerol and Erythritol on Properties of Corn Starch-Based Films. **Frontiers in Nutrition**, v. 9, 25 abr. 2022.

WILPISZEWSKA, Katarzyna *et al.* Hydrophilic films based on carboxymethylated derivatives of starch and cellulose. **Polymers**, v. 12, n. 11, p. 2447, 2020.

WILPISZEWSKA, Katarzyna; ANTOSIK, Adrian Krzysztof; ZDANOWICZ, Magdalena. The Effect of Citric Acid on Physicochemical Properties of Hydrophilic Carboxymethyl Starch-Based Films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 6, p. 1379–1387, 2019.

WU, Yumeng; WU, Haonan; HU, Liandong. Recent advances of proteins, polysaccharides and lipids-based edible films/coatings for food packaging applications: A review. **Food Biophysics**, v. 19, n. 1, p. 29–45, 2024.

YUAN, Xu *et al.* Transparent, mechanically robust and antibacterial food packaging film based on starch/PVA/citric acid/carboxycellulose nanofibers by one-pot green process. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 302, p. 140573, 2025.