



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

GILBERTO SÉRGIO DA SILVA RAMOS JUNIOR

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE AMIDO TERMOPLÁSTICO: um estudo da sua termodegradação e fotodegradação após exposição à radiação Ultra Violeta.

ANANINDEUA- PA

2023

GILBERTO SÉRGIO DA SILVA RAMOS JUNIOR

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE AMIDO TERMOPLÁSTICO: um estudo da sua termodegradação e fotodegradação por exposição à radiação ultra violeta.

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado como requisito parcial para obtenção de grau de Bacharel em Engenharia de Materiais, pela Universidade Federal do Pará.

Orientador: Prof. Dr. Edinaldo José de Sousa Cunha.

Coorientador: Me. Mailson Batista de Vilhena.

ANANINDEUA- PA

2023

GILBERTO SÉRGIO DA SILVA RAMOS JUNIOR

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE AMIDO TERMOPLÁSTICO: UM ESTUDO DA SUA TERMODEGRADAÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO POR EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO ULTRA VIOLETA.

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito parcial para obtenção de grau de Bacharel em Engenharia de materiais, pela Universidade Federal do Pará.


Orientador: Prof. Dr. Edinaldo José de Sousa Cunha.

Coorientador: Me. Mailson Batista de Vilhena.

DATA DE APROVAÇÃO: 12/01/2023

CONCEITO: E

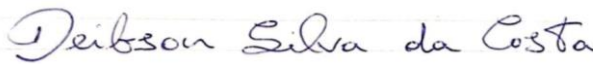
BANCA EXAMINADORA:



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



Prof. Dr. Marcos Vinícius da Silva Paula
(FEMat/ CANAN/UFPA – Examinador interno)



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

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos:

Gostaria de agradecer a Deus por me dar forças nos momentos difíceis colocando pessoas que abraçaram essa causa e me proporcionaram algum tipo de ajuda durante esse período de graduação.

Apenas palavras não tem como ser suficiente para agradecer os ensinamentos que recebi ao longo de minha vida, ao suporte e motivação que a minha mãe e meu pai me forneceram nesse período de dedicação nos estudos. Meu muito obrigado semelhantemente a toda a família Ramos.

Minha namorada Bianca Silva, pelo apoio nos estudos, suporte na realização de atividades e pesquisas desde o primeiro dia em que pisei na UFPA, além dos conselhos ao longo da minha graduação.

Ao meu coorientador, Me. Mailson Batista de Vilhena por todas as instruções, ensinamentos e suporte que me transmitiu ao longo do desenvolvimento de minhas pesquisas.

Ao meu orientador, professor Dr. Edinaldo José de Sousa Cunha pela oportunidade de conhecer e fazer parte de uma pesquisa acadêmica, desde meu terceiro semestre de graduação, agradeço também aos ensinamentos que me transmitiu durante as aulas e na prática durante a vivência de laboratório ao decorrer da pesquisa.

A minha amiga Taiana de Sousa Matos, por toda a ajuda e auxílio que me forneceu em pesquisas, conselhos e ao exemplo de persistência, dedicação e paciência que mostrou a todos.

A minha amiga kamila Leal, pelo suporte e paciência para me ensinar e auxiliar sobre as técnicas de análise de termogravimetria, além dos conselhos acadêmicos.

RESUMO

Diante do intenso descarte de materiais plásticos ao meio ambiente, pesquisadores passaram a dar mais importância ao uso de polímeros a partir de recursos renováveis. Materiais à base de amido por exemplo, podem trazer bons resultados por se tratarem de um material abundante, barato e biodegradável. O objetivo desse trabalho foi desenvolver, caracterizar e observar o comportamento de envelhecimento em contato com radiação ultravioleta de polímeros no formato de filmes, com amido de milho em sua composição base. Os filmes foram produzidos pela técnica de casting utilizando amido de milho comercial e glicerol como agente plastificante. Foram produzidos 6 tipos de corpos de provas, com diferentes percentuais de glicerina em sua composição, os quais foram submetidos a ensaio de tração de acordo com a norma ASTM D882-02. Buscando compreender dentre eles qual possui melhor propriedade de resistência a tração e deformação. Os filmes de amido de milho foram caracterizados morfologicamente (MEV e DRX) e passaram por análise térmica (TGA, DTG e DSC), antes e após as amostras sofrerem exposição à radiação ultravioleta, buscando comparar ao que a literatura propõe sobre os efeitos de tal forma de degradação nessa classe de polímeros. Os resultados de DRX revelaram ao ser foto degradado com luz Ultravioleta, ocorre a cristalização parcial do amido, tornando o material visivelmente mais escuro e com aspecto mais ressecado, de acordo com resultados da literatura. Os resultados (MEV, TGA, DTG e DSC) obtidos para o polímero também mostraram-se estar de acordo com os apontados pela literatura. Os filmes com 18% de glicerol em sua composição base apresentaram os melhores resultados de tensão, contudo os filmes com 25% de glicerol apresentaram os melhores resultados de tração versus deformação.

Palavras chave: Polímero de origem natural; Amido de milho; Degradação; Luz Ultravioleta.

ABSTRACT

Faced with the intense disposal of plastic materials into the environment, researchers began to give more importance to the use of polymers from renewable resources. Starch-based materials, for example, can bring good results because they are an abundant, cheap and biodegradable material. The objective of this work was to develop, characterize and observe the aging behavior in contact with ultraviolet radiation of polymers in film format, with corn starch in its base composition. The films were produced by casting technique using commercial corn starch and glycerol as plasticizer. Six types of specimens were produced, with different percentages of glycerin in their composition, which were subjected to a tensile test in accordance with ASTM D882-02. Seeking to understand among them which has better property of resistance to traction and deformation. The corn starch films were morphologically characterized (SEM and XRD) and underwent thermal analysis (TGA, DTG and DSC), before and after the samples were exposed to ultraviolet radiation, seeking to compare what the literature proposes about the effects of such form of degradation in this class of polymers. The XRD results revealed that, when photodegraded with Ultraviolet light, there is partial crystallization of the starch, making the material visibly darker and with a drier appearance, according to results in the literature. The results (SEM, TGA, DTG and DSC) obtained for the polymer also proved to be in agreement with those indicated in the literature. Films with 18% glycerol in their base composition showed the best tension results, however films with 25% glycerol showed the best tensile versus deformation results.

Keywords: Polymer of natural origin; Corn starch; Degradation; UV light.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Fluxograma ilustrativo do ciclo de vida de um polímero de origem natural.....	13
Figura 2: Representação simplificada dos principais polímeros biodegradáveis.....	15
Figura 3: Representação da Estrutura Química (a) da Amilose e (b) da Amilopectina	18
Figura 4: A: Classificação das cadeias da amilopectina em tipo A, B e C; B: Estrutura da amilopectina formando as regiões amorfas e cristalinas no grânulo de amido; C: Modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro (Hilum)	19
Figura 5: Representação esquemática do processo de degradação de um polímero	24
Figura 6: Diferença entre degradação (a) e biodegradação (b)	26
Figura 7: Curvas típicas dos principais métodos termogravimétricos: (a) dinâmico; (b) isotérmico e (c) quase-isotérmico	29
Figura 8: Corpos de prova de amido termoplástico para ensaios tração: (a) 18% de glicerol, (b) 23% de glicerol, (c) 28% de glicerol, (d) 36% de glicerol	33
Figura 9: Equipamento de testes universais realizando teste de tração	33
Figura 10: Amostras no interior da caixa de exposição ultravioleta	34
Figura 11: Filmes de amido termoplástico (TPS) após o período de secagem, antes de serem desmoldados, (a) 23% de glicerol, (b) 36% de glicerol	35
Figura 12: Difractograma das amostras, antes e após receber irradiação ultravioleta.....	38
Figura 13: Gráfico de tensão e deformação média dos filmes com percentual de 18, 23, 25, 28, 31 e 36 % de glicerol	39
Figura 14: Tensão e deformação máxima dos filmes com 18, 23, 25, 28, 31 e 36 % de glicerol	39

Figura 15: Filmes termoplásticos com (a) 18 %, (b) 23 %, (c) 28%, (d) 31% e (e) 36 % de glicerol com aumento de 500X e uma escala de 200 µm	41
Figura 16: Micrografia das amostras de amido de milho com 25 % de glicerol, antes da irradiação (imagens: A, C e E), sendo as micrografias depois da irradiação ultravioleta (imagens: B, D e F)	42
Figura 17: Termogravimetria e derivada do biofilme de amido de milho comum com 25 % de glicerol em sua composição.....	44
Figura 18: Termogravimetria e derivada do biofilme de amido de milho com 25 % de glicerol, após ser irradiado com radiação ultravioleta.....	44
Figura 19: Calorimetria diferencial exploratória do biofilme de amido de milho comum, com 25% de glicerol em sua composição.....	46
Figura 20: Calorimetria diferencial exploratória do biofilme de amido de milho com 25% de glicerol em sua composição, após ser irradiado com radiação ultravioleta.....	46
Figura 21: Amostras de TPS com 25 % de glicerol (A) após ser irradiada com radiação ultravioleta e (B) amostras de TPS sem sofrer nenhum evento	47

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
2 OBJETIVOS.....	12
2.1 Objetivo geral	12
2.2 Objetivos específicos	12
3 Revisão bibliográfica	13
3.1 Polímeros biodegradáveis	13
3.2 Amido.....	15
3.2.1 Amilose e amilopectina	17
3.2.2 Amido de milho	19
3.3 Amido termoplástico	20
3.4 Plastificante.....	21
3.4.1 Glicerol.....	22
3.5 Degradação	23
3.5.1 Retrogradação	27
3.5.2 Termodegradação	27
3.5.3 Fotodegradação.....	30
4 Materiais e metodos.....	31
4.1 Materiais	31
4.2 Metodologia.....	31
4.2.1 Obtenção do amido termoplástico	31
4.2.2 Determinação da espessura dos filmes	32
4.2.3 Difração de raio X (DRX)	32
4.2.4 Teste mecânico de tração.....	32
4.2.5 Irradiação de luz Ultravioleta	33
4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	34
4.2.7 Testes de análise termogravimétrica (TGA)	34

5 resultados	35
5.1 Filmes de amido termoplástico:	35
5.2 Espessura dos filmes de amido de milho	35
5.3 Difração de raio x (DRX)	36
5.4 Propriedades mecânicas dos filmes	38
5.4.1 Tensão versus deformação	38
5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	40
5.6 Análise termogravimétrica (TGA)	43
5.6.1 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	45
6 CONCLUSÃO	48
7 Sugestões	49

1 INTRODUÇÃO

Perante o intenso descarte de materiais plásticos ao meio ambiente, a academia passou a valorizar o uso de polímeros a partir de recursos renováveis, especificamente para a proteção do meio ambiente contra o crescente desperdício desses materiais (MORRO et al., 2016; RICO et al., 2016; WANG; RHIM; HONG, 2016).

Segundo a ABRELPE (Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais), o volume de plásticos pós-consumo gerado em 2013 foi de 3.262 toneladas, sendo que apenas 21% desse resíduo foi destinado à reciclagem mecânica. Estes dados apontam que, aproximadamente 80% de todo material plástico produzido e/ou consumido, é utilizado apenas uma vez e depois descartado em aterros sanitários ou indevidamente em: lixões, ruas e cursos d'água (ABRELPE, 2012; FECHINE, G. J. M, 2010).

Dentre as soluções propostas para o gerenciamento dos problemas causados pelos materiais poliméricos, encontra-se o desenvolvimento sustentável. Este visa, entre outras coisas, aliar desenvolvimento econômico e tecnológico com políticas ambientais e sociais. As formas encontradas para utilizar de forma sustentável os polímeros são: a reciclagem, a incineração e o uso de polímeros biodegradáveis (ABNT NBR 15448-1, 2008).

Atualmente, o uso de polímeros biodegradáveis vem se tornando uma alternativa muito interessante para a sociedade, uma vez que viabiliza o desenvolvimento sustentável. O tema, polímeros biodegradáveis, atrai tanto o interesse da comunidade científica, o que pode ser verificado pelos inúmeros artigos publicados sobre o tema, quanto da indústria, demonstrado pelo crescimento do mercado, que é de aproximadamente 20 a 30% por ano (J.R. Jambeck. et al., 2015).

Os polímeros de origem natural são em suma referidos aos polímeros derivados da biomassa, formados principalmente por celulose, amido, quitosana e lignina. Além de sua ampla disponibilidade, demonstraram vantagens como

biodegradabilidade, vantagens econômicas e nítidas vantagens ambientais (ZHANG et al., 2016).

Deste modo, filmes à base de amido tem apresentado bons resultados e preenchido lacunas importantes no quesito da substituição dos polímeros convencionais em certa escala, por se tratar de um material abundante, biodegradável e de valor relativamente barato (BERGEL et al., 2018; ZHANG et al., 2019).

Dentre os polímeros biodegradáveis pode-se destacar o amido termoplástico (TPS) o qual é obtido a partir de um processo de fundição em temperatura controlada, com adição de água e glicerol, ao amido nativo, o qual foi utilizado amido de milho (*Zea mays*) nessa pesquisa e com aplicação de energia em um processo de extrusão apropriado que envolve a quebra do amido com a consequente destruição da sua estrutura granular, dando origem a um material amorfo que pode recristalizar (A. LUC; B. NICOLAS., 2004), resultando na perda do granulado original da estrutura do amido (C. ELISÂNGELA et al., 2007).

A resistência ao envelhecimento, especialmente à luz UV, é um fator importante para as variadas possíveis aplicações de materiais poliméricos, pois sua degradação encurta a vida útil do polímero (GARDETTE et al., 2011). Alterações nas propriedades mecânicas após a irradiação UV podem se apresentar de várias formas, como a oxidação da superfície composta, alteração da cristalinidade da matriz e degradação interfacial (STARK et al., 2004).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Realizar a produção e caracterização do amido termoplástico, utilizando amido de milho (*Zea mays*).

2.2 Objetivos específicos

Fabricar filmes biodegradáveis de amido de milho (*Zea mays*) por meio da técnica de *casting*, utilizando diferentes porcentagens de Glicerol em sua composição;

Avaliar as propriedades mecânicas dos filmes produzidos através de testes físicos (testes de tração);

Analisar a termodegradação do material, por meio de análises termogravimétricas;

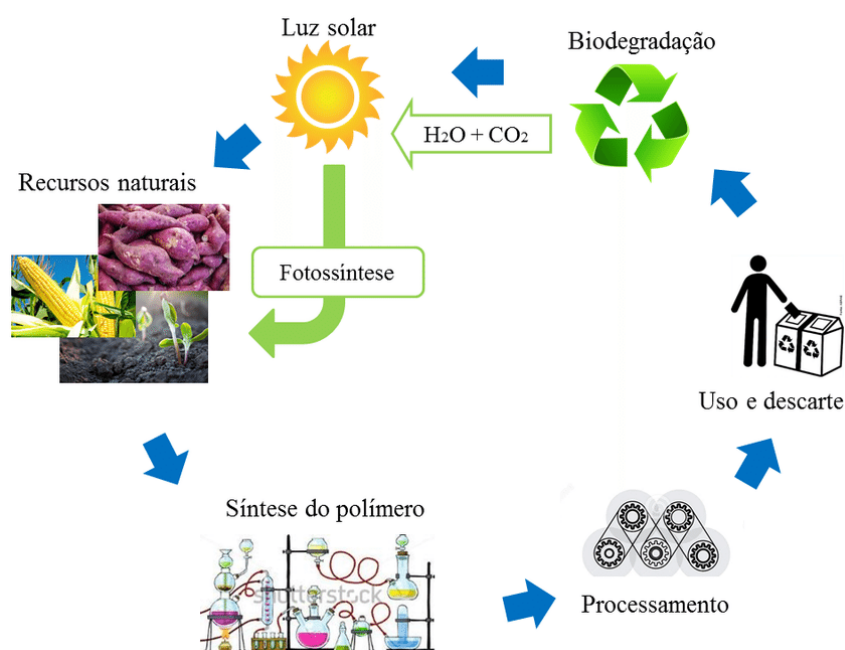
Avaliar as alterações físico químicas estruturais do TPS após sofrer sua fotodegradação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis são aqueles que se decompõem devido a ação de micro-organismo (bactérias, fungos e algas), que convertem os materiais em dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e biomassa (SAWADA, 1998).

Figura 1: Fluxograma ilustrativo do ciclo de vida de um polímero de origem natural.



Fonte: Brito *et al.* 2011.

Os polímeros naturais são aqueles produzidos por plantas, animais e micro-organismos (fontes renováveis), são considerados biodegradáveis, devido em sua maioria, apresentarem uma estrutura química formada por átomos de oxigênio e nitrogênio. Os polissacarídeos (amido, colóides, poliosídeos e outros) e as proteínas (colágeno, glúten, miofibrilares de peixe, de soja, de milho e outros) vêm despertando interesses acadêmico e industrial (OLIVEIRA, 2015). Dentre suas aplicações podemos destacar o encapsulamento de sementes, liberação controlada de fármacos e defensivos agrícolas, recobrimento de

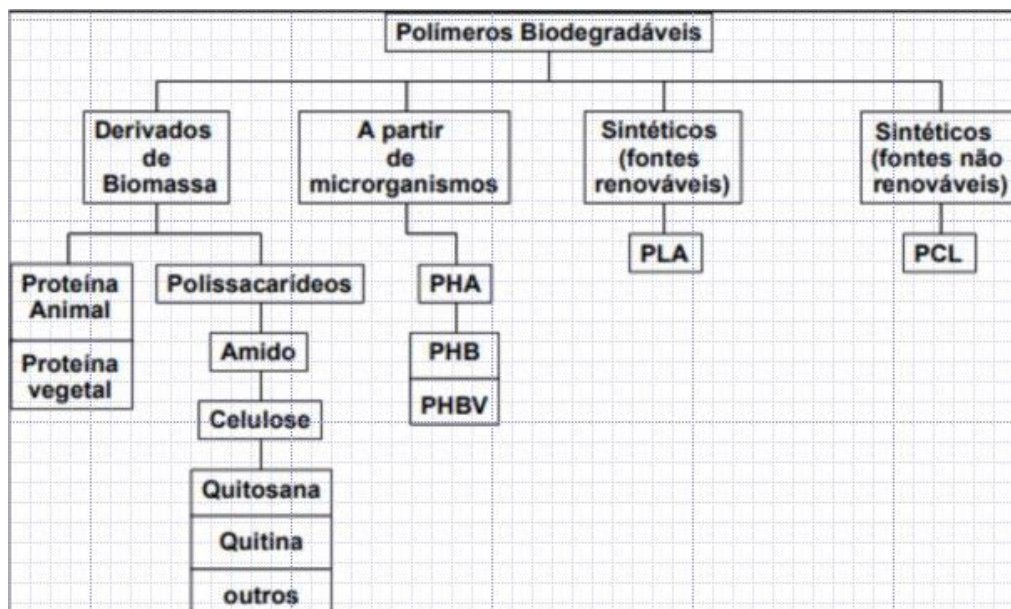
plantações, contenção de encostas para evitar erosão e embalagens descartáveis (CARMONA, 2011).

Oliveira (2015) afirma, que a biodegradação ocorre de duas maneiras, sendo: biótico, o qual ocorre por ação enzimática, onde as reações de biodegradação são catalisadas por enzimas produzidas pelos micro-organismos. E abióticos cuja ocorre por ataques físico-químicos que ocorrem no processo de digestão, no qual normalmente são produzidos ácidos.

Segundo AVEROUS e BOQUILLON (2004), os polímeros biodegradáveis podem ser classificados em quatro subtipos, sendo:

- Polímeros obtidos a partir de fontes não renováveis (co-poliéster alifático aromático (ECOFLEX));
- Polímeros sintéticos oriundos de monômeros naturais nos processos biotecnológicos (ácido polilático (PLA));
- Polímeros resultantes do metabolismo de micro-organismos
(polihidroaxialcanoato (PHA) e polihidroxibutirato (PHB));
- Polímeros naturais provenientes de plantas (agropolímeros) pertencentes a família dos polissacarídeos (amido e celulose), lignina e proteínas. Sendo alguns dos principais representantes dos polímeros biodegradáveis ilustrados na figura 2.

Figura 2: Representação simplificada dos principais polímeros biodegradáveis.



Fonte: Filho *et al*, 2018.

Entre os polímeros de origem natural, os amidos e derivados são os mais estudados para a finalidade de uso como bens de consumo primário, como exemplo, embalagens de alimentos e sacolas para transportar compras e outros objetos secos. Amido e seus derivados são comumente comestíveis, considerados seguros como materiais de embalagens e completamente degradáveis. No entanto, o amido tem baixas propriedades mecânicas que podem ser melhoradas com aditivos como plastificantes, inserção de fibras e formação de blendas com outros polímeros. Outros polímeros também estudados incluem a celulose, quitosana, gelatina, glúten e polímeros sintéticos como PLA (ácido polilático), PHA (polihidroxialcanoatos) e PCL (policaprolactona), (OTHMAN, 2014).

3.2 Amido

O amido é um polissacarídeo presente em diversas fontes vegetais, tais como cereais, raízes e tubérculos, encontrados também em frutas e legumes. No entanto, a nível comercial sua extração se restringe aos cereais, raízes e tubérculos. Estando armazenado sob forma de grânulos, o amido apresenta um certo grau de organização molecular, dando a ele um caráter parcialmente cristalino, ou semicristalino (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). A

crystalinidade do amido é atribuída a amilopectina, enquanto que a amilose forma a estrutura amorfa do material (FERREIRA, 2012).

Sendo formado nos plastídeos das plantas, o amido é sintetizado nas folhas servindo como carboidrato de reserva temporário, acumulando-se nos cloroplastos durante o dia e servindo como fonte principal na síntese de sacarose citosólica durante a noite. A estrutura do amido nas plantas é granular. Em cereais como o trigo, milho, cevada centeio e sorgo, os grânulos são classificados em simples quando cada plastídio contém um grânulo e composto (arroz e aveia), quando vários grânulos estão dentro de cada amiloplasto (DENARDIN; SILVA, 2009).

O tamanho das partículas (2 a 100 μm), sua distribuição de tamanho (unimodal, bimodal, trimodal) sua forma (redondo, oval, poliédrico), são características da origem botânica. Na maioria dos cereais a distribuição é bimodal, composta por grânulos grandes (10 a 35 μm) e lenticulares denominados grânulos A e grânulos pequenos (entre 1 e 10 μm) e esféricos chamados grânulos B (DENARDIN; SILVA, 2009).

A fonte do amido influencia em suas propriedades mecânicas, térmicas e de processamento. A proporção de amilose e amilopectina varia juntamente com a distribuição do comprimento da cadeia, tamanho granular e conteúdo de lipídios (MENDES, 2017).

O amido em sua forma nativa é insolúvel em água fria (CYRAS et al., 2008) devido às fortes ligações que mantêm as suas cadeias unidas. No entanto com aquecimento e a presença de água e/ou outros plastificantes, os grânulos incham até causar uma transição irreversível, rompendo as ligações de hidrogênio entre as moléculas de amilose e amilopectina. Com o rompimento da estrutura cristalina e perda da integridade granular, a água se liga ao grupo hidroxila das moléculas, provocando perda de birrefringência, aumento da viscosidade, lixiviação da amilose, ocorrendo a fusão dos cristais e solubilização do amido (RAMIREZ, 2011).

Após o processo de gelatinização pode ocorrer um fenômeno denominado retrogradação. Ele ocorre quando as moléculas de amido se associam novamente, formando uma estrutura mais organizada (cristalina). Após esse processo o amido volta à sua condição de insolubilidade em água fria (CEREDA et al., 2002).

3.2.1 Amilose e amilopectina

O amido é formado por dois tipos de polímeros de glicose, a amilose e a amilopectina, com estruturas e funcionalidades distintas (FERRI et al., 2016; MENDES et al., 2016).

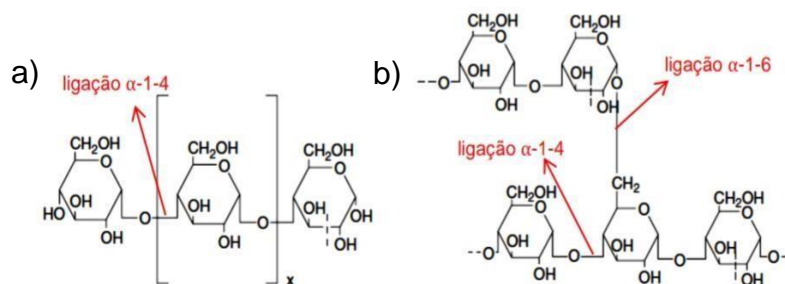
A amilose é um polímero quase que totalmente linear composto por unidades de D-glicose ligadas por ligações α -(1→4) e pouquíssimas ramificações em α -(1→6). Já a amilopectina é um polímero altamente ramificado, formados por unidades de glicose ligadas através de ligações α -(1→4) e ramificações em α -(1→6) (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; SAMPER-MADRIGAL et al., 2015).

A amilopectina é geralmente o maior componente (30 a 99%) dos grânulos de amido, os quais ainda contém pequenas quantidades de proteínas e fosfolipídios (MOREIRA, 2010).

Suas propriedades moleculares dependem da composição do amido e sua origem botânica. Dentre as propriedades, pode haver diferença de peso molecular, grau de polimerização, cristalinidade, tendência a retrogradação e em propriedades como temperatura de gelatinização, solubilidade, viscosidade, degradação e outros (MEUSER et al., 1993).

Figura 3: Representação da Estrutura Química (a) da Amilose e (b) da

Amilopectina.



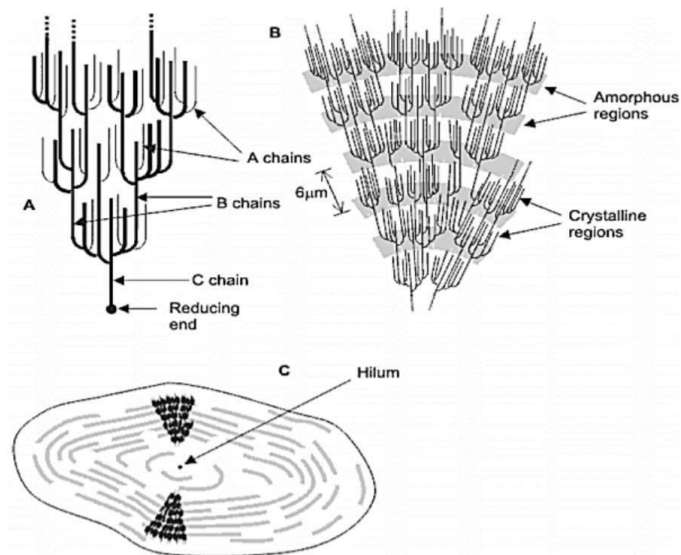
Fonte: Adaptado (BEMILLER, J. W. R. et al., 2009).

As cadeias de amilose em razão de sua linearidade, mobilidade e grupos hidroxilas tendem a se orientar (paralelamente) aproximando-se de forma sinérgica, o suficiente para que se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacente, diminuindo sua afinidade por água e favorecendo a obtenção de pastas opacas e filmes resistentes. Por outro lado, as cadeias de amilopectina devido seu tamanho volumoso, causado pelas suas ramificações, reduz a mobilidade das cadeias e previne os polímeros de amilopectina de se aproximarem o suficiente para a formação de ligação de hidrogênio. Como resultados, as soluções aquosas de amilopectina são transparentes e mais resistentes a formação de géis (MENDES, 2017).

A estrutura cristalina (amilopectina) ou polimorfos do amido nativo pode ser classificada em três tipos a partir de difratogramas de raio X: amidos de cereais como tipo A, amidos de tubérculos como tipo B e amido de vagens como tipo C, que corresponde a uma mistura de A e B (CORRADINI et al., 2005; MOREIRA, 2010).

A Figura 4 apresenta as diferentes classificações das cadeias de amilopectina, que podem ser classificadas em A, B e C. O tipo A representa uma cadeia não redutora de glicoses unidas por α -(1,4) sem a presença de ramificações unidas a uma cadeia tipo B por ligações α -(1,6). As do tipo B são formadas por glicoses ligadas em α -(1,4) e α -(1,6), contendo uma ou várias cadeias tipo A podendo conter também cadeias tipo B unidas por grupos hidroxila primário. A tipo C é composta por ligações α -(1,4) e α -(1,6), com grupamento terminal redutor (DERNADIN; SILVA, 2009).

Figura 4: A: Classificação das cadeias da amilopectina em tipo A, B e C; B: Estrutura da amilopectina formando as regiões amorfas e cristalinas no grânulo de amido; C: Modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro (Hilum).



Fonte: Adaptado (DENARDIN & SILVA, 2009).

Segundo Denardin e Silva (2009) a amilopectina é considerada mais importante tanto estrutural quanto funcionalmente em relação a amilose, pois sozinha é suficiente para formar o grânulo. Por outro lado, a amilose apresenta sua localização ainda não bem estabelecida dentro do grânulo. Acredita-se que ela esteja localizada entre as cadeias da amilopectina e aleatoriamente entremeadada entre as regiões amorfas e cristalinas. As moléculas de amilose maiores estão concentradas no centro do grânulo e, provavelmente, participam das duplas hélices com a amilopectina. Já suas moléculas menores presentes na periferia podem ser lixiviadas para fora do grânulo. Alguns estudos sugerem que parte da amilose pode cristalizar-se com a amilopectina formando lamelas cristalinas. Entretanto, a formação exata desses componentes dentro do grânulo não está ainda totalmente esclarecida.

3.2.2 Amido de milho

É um polissacarídeo que apresenta inúmeras aplicações e propriedades favoráveis decorrentes da segurança fisiológica, biodegradabilidade, possuindo um papel comercial importante. A característica do amido de milho (*Zea mays*), não modificado, é de formar géis consistentes sendo bastante utilizados em sopas desidratadas e molhos que requerem viscosidade a quente (WEBER et al., 2009).

Apesar de o amido de milho ser usado amplamente para o consumo humano, boa parte dele é frequentemente modificado e convertido a uma grande diversidade de produtos como: ração animal, xarope, maltose, frutose e outros (RAMÍRES, 2011).

3.3 Amido termoplástico

Para se obter um material termoplástico a base de amido, sua estrutura granular (semicristalina) precisa ser destruída para dar origem a uma matriz polimérica homogênea e amorfa. Os fenômenos que possibilitam a destruição da organização dos grânulos de amido são a gelatinização e a fusão (MALI, et al., 2010; MINA H; JOJE H, 2012). Ao entrar em contato com água fria, os grânulos de amido incham ligeiramente (10 a 20 %) devido a difusão e absorção de água nas regiões amorfas, porém trata-se de um processo reversível após sua secagem. No entanto ao serem aquecidos, os grânulos incham irreversivelmente, fenômeno conhecido como gelatinização, ocorrendo a perda da organização estrutural (perda da birrefringência), com a fusão dos cristais (CYRAS et al., 2008; DENARDIN; SILVA, 2009).

Existem diversos fatores que afetam a temperatura de gelatinização do amido, sendo a água a principal deles. Isso ocorre devido a água atuar como agente plastificante nos cristais de amido, diminuindo a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão (desorganização) dos cristais. Algumas propriedades como a de inchamento e gelatinização são controladas, em parte, pela estrutura molecular da amilopectina (comprimento de cadeia, extensão de ramificação, peso molecular), composição do amido (proporção de amilose/amilopectina e teor de fosforo) e arquitetura granular (proporção de regiões cristalinas e amorfas) (DENARDIN; SILVA, 2009).

Quando o amido começa a resfriar após seu processamento ocorre a recristalização da amilopectina e cristalização da amilose, mesmo esta última não apresentando cristalinidade em seu estado nativo. As interações moleculares principalmente as ligações de hidrogênio entre as cadeias do amido que ocorrem depois de seu resfriamento são chamadas de retrogradação (MINA H; JOJE H, 2012). Essa tendência de cristalização após o processamento do amido termoplástico afeta diretamente suas propriedades, diante disso, várias pesquisas estão sendo feitas para entender melhor estas características visando ampliar sua utilização (CORRADINI, et al., 2005).

3.4 Plastificante

Os plastificantes são substâncias de baixo peso molecular amplamente utilizados como aditivos em polímeros. Seu papel principal é melhorar a flexibilidade, reduzindo a tensão de deformação, dureza, densidade, viscosidade e carga eletrostática, ao mesmo tempo aumentando a resistência a fratura. Outras propriedades também são afetadas como o grau de cristalinidade, claridade óptica, condutividade elétrica, resistência à degradação biológica e outras propriedades físicas (VIEIRA et al., 2010).

Os mecanismos de plastificação têm sido amplamente estudados e os principais fenômenos estão relacionados ao efeito lubrificante e ao volume livre que o plastificante pode proporcionar. Moléculas plastificantes colocadas entre duas cadeias diferentes de polímeros base atuam como um lubrificante com um efeito positivo na mobilidade da cadeia. Plastificantes compatíveis podem se mover pelo volume livre ao redor das cadeias poliméricas (FERRI et al., 2016).

Os plastificantes são capazes de penetrar nas moléculas de amido e formar ligações de hidrogênio com o grupo hidroxila do amido (RICO et al., 2016), deve ser estáveis (não voláteis) tanto durante quanto ao término de seu processamento, ser ineficaz na degradação macromolecular do amido, serem seguros para o meio ambiente e principalmente para os seres humanos e fornecer bons desempenhos mecânicos aos materiais à base de amido, entretanto o uso dos plastificantes não apresenta todos os atributos desejados (ZHANG et al., 2016). Os agentes plastificantes comumente usados para a

produção de amido termoplástico são a água, poliois e amidas (SOUZA et al., 2012; ZDANOWICZ et al., 2016).

O glicerol é o plastificante mais utilizado em polissacarídeos solúveis em água devido o enorme número de hidroxilas presentes em sua composição, sendo usado para superar a fragilidade em filmes reduzindo as forças intermoleculares existentes entre as longas cadeias poliméricas, levando um aumento na mobilidade das cadeias e na obtenção de filmes com maior flexibilidade (SINGH; GUPTA, 2016). O processo de plastificação dos grãos de amido ocorre geralmente por aquecimento em meio aquoso, o que resulta em sua gelatinização. Esta não ocorre sem a presença de um plastificante, devido a temperatura de transição vítrea (T_g) e a de fusão (T_m) do amido puro e seco serem superiores que sua temperatura de decomposição (BRITO et al., 2011). O plastificante atua amolecendo e baixando o ponto de fusão durante o processamento (CORRADINI et al., 2007).

3.4.1 Glicerol

O glicerol também conhecido como glicerina é resultante do processo de fabricação de biodiesel, pode ser também produzido a partir do álcool alílico (via fermentação) e também através de hidrogenação de carboidratos (BEATRIZ et al., 2011). Trata-se de um composto sem cor, sem odor, higroscópico que não apresenta toxicidade tanto para os seres humanos quanto ao meio ambiente (RODRIGUEZ et al., 2018).

A glicerina possui uma gama de aplicações, na indústria farmacêutica é utilizada na composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes, antibióticos e antissépticos. É também aplicado em hidratantes para a pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens. Amacia e aumenta a flexibilidade das fibras têxteis, sendo empregada também no processamento do tabaco, filtro de cigarro, lubrificantes de máquinas processadoras de alimento, fabricação de tintas e resinas, fabricação de dinamites e etc. (MENDES; SERRA, 2012).

Quimicamente o glicerol é um tri-álcool com três carbonos, tendo como nome sistemático (IUPAC) 1,2,3-propanotriol. É um líquido incolor que apresenta gosto adocicado, sem cheiro e muito viscoso. A presença de três grupos hidroxila na estrutura do glicerol é responsável por sua natureza higroscópica e solubilidade em água. É altamente flexível formando ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (BEATRIZ et al., 2011).

Analisando amidos de diferentes fontes, verificou-se que o glicerol tende a diminuir a Tg e estreitar a região de transição dos amidos extrudados. Com até 25% em massa de glicerol a Tg não baixou de 20 °C, pois o teor de plastificante é baixo, pensando apenas na existência de glicerol como plastificante. Sabe-se que quanto menor a Tg, maior o aumento na resistência ao impacto, entretanto com 15 a 25% em massa de glicerol este aumento da resistência é pequeno. Ao analisar algumas propriedades mecânicas, foi visto que ao aumentar o teor de glicerol, o módulo e a resistência à tração diminuem, enquanto o alongamento aumenta (WILLETT, J. L. et al., 1995)

3.5 Degradação

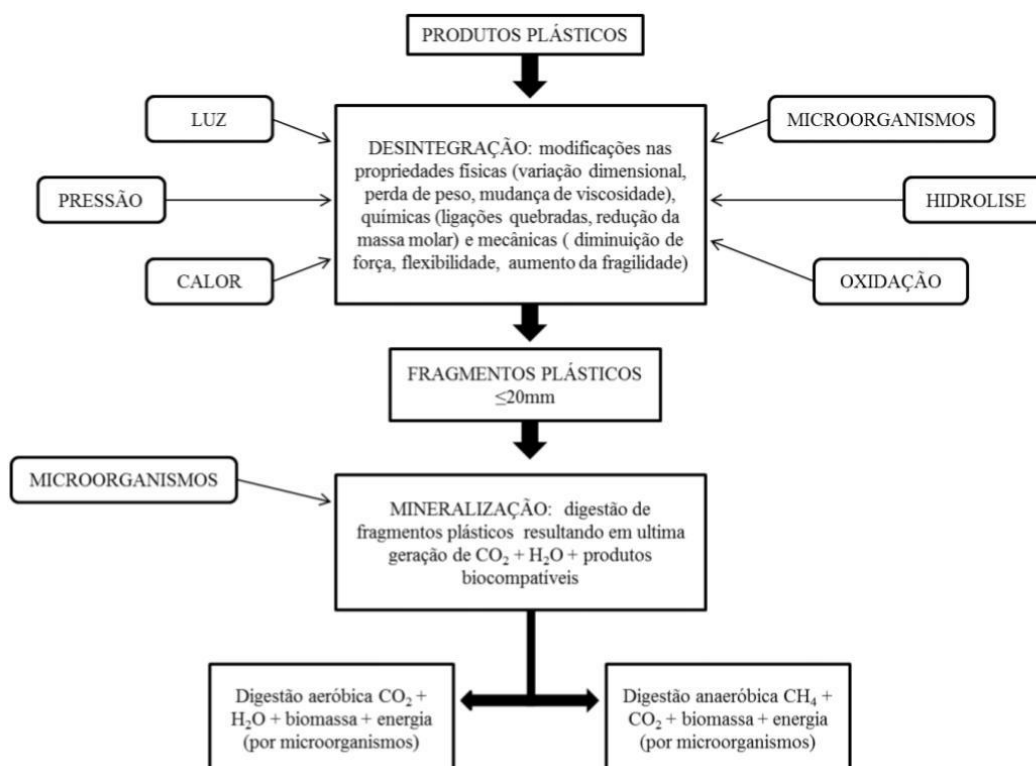
Segundo DE PAOLI (2008), denomina-se degradação qualquer reação química que altere a qualidade de interesse de um material polimérico. Essas reações podem ter natureza intra ou intermolecular e podem ocorrer por conta de diferentes tipos de processos, tais como despolimerização, oxidação, reticulação ou cisão de ligações químicas.

A degradação dos polímeros ambientalmente degradáveis ocorre por meio de vários mecanismos com deterioração final exclusivamente biológica, conhecido por mineralização. Este processo deve ser completo e sem acúmulo de resíduos de risco ou com desconhecido destino ambiental.

O processo de degradação é dividido em duas etapas: a desintegração e a mineralização. A desintegração está relacionada com a deterioração das propriedades físicas. E a mineralização ocorre quando os microrganismos digerem os produtos de

degradação sob condições aeróbias ou anaeróbias, transformando-os em produtos inertes, como dióxido de carbono (CO_2), água e biomassa celular, no caso de condições aeróbias, e Metano (CH_4), CO_2 e biomassa celular, em condições anaeróbias. Conforme mostrado na Figura 5 (Krzan, 2006).

Figura 5: Representação esquemática do processo de degradação de um polímero.



Fonte: KRZAN et al., 2006.

Existem diversos mecanismos de degradação de polímeros, sendo os principais:

Fotodegradação: geralmente induzida pela adição de aditivos foto-sensíveis.

Esses aditivos formam radicais livres, a partir da exposição à radiação ultravioleta, que quebram a cadeia polimérica;

Degradação térmica: o calor fornece energia para quebrar as ligações da cadeia polimérica principal;

Biodegradação: a biodegradação não depende apenas do material, pois este conceito está relacionado com as condições em que o teste para avaliação é realizado, como microrganismos disponíveis e parâmetros ambientais como, temperatura, umidade, pH, relação carbono/nitrogênio e quantidade de oxigênio disponível (Krzan, 2006).

Degradação mecânica: diminui o tamanho de massa molecular devido à ruptura pelas forças de cisalhamento;

Degradação oxidativa: envolve reação do oxigênio com o polímero;

Degradação hidrolítica: exclusivamente para compostos com grupos hidrolisáveis como, éster, éter, amida ou anidrido, eles absorvem umidade que gera a clivagem hidrolítica da cadeia do polímero;

Independentemente da forma de degradação, a primeira etapa, denominada iniciação, está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, gerando espécies reativas, responsáveis pela propagação do processo de degradação. Para que isto ocorra, é necessário que o material seja submetido a uma fonte de energia que favoreça a quebra das ligações químicas, tais como calor, luz, radiação, tensão mecânica, ataque químico ou biológico, dentre outras. Fatores como taticidade, tipos de monômeros, presença de ramificações, mistura com outros polímeros (blendas), morfologia da cadeia e da fase, grau de cristalinidade do material, difusividade de gases e aditivos no meio, presença de tensões mecânicas, presença de contaminantes, dentre outros, podem ser responsáveis pela redução da energia necessária para promover a quebra da cadeia polimérica, facilitando a quebra das ligações químicas (DE PAOLI, 2008).

Os mecanismos de degradação dos polímeros podem ocorrer por diversos tipos de reações químicas, são elas: cisão (ou ruptura) de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e depolimerização (DE PAOLI, 2008).

Quando os polímeros biodegradáveis entraram no mercado, houve muitas confusões quando se referiam aos termos degradável e biodegradável. Portanto, a fim de evitar equívocos, vários padrões na área de materiais plásticos biodegradáveis foram desenvolvidos por organizações nacionais de normalização, incluindo ASTM, Comitê Europeu de Normalização (CEN), Instituto Alemão para normatização (DIN), Padrão Industrial Japonês (JIS) e a Organização Internacional para Padronização (ISO).

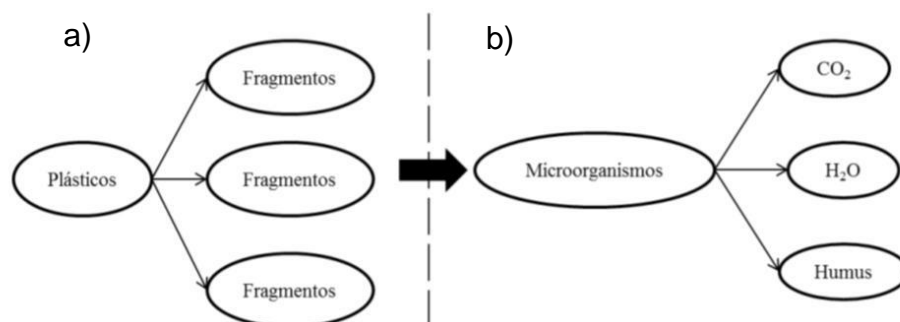
Atualmente, o principal esforço nesta área é cobrir todo espectro de casos, levando em conta a natureza variada desses polímeros e diferentes aplicações (MOHEE, 2008).

De acordo com a ASTM D-883 e ISO-472, plástico biodegradável é definido como um plástico que sofre mudança em sua estrutura química pela ação de microrganismos tais como bactérias, fungos e algas.

E plásticos degradáveis segundo a ISO-472 são materiais que sofrem mudança significativa na estrutura sob condições ambientais específicas e resulta na perda de alguma propriedade.

A Figura 6 mostra a diferença da degradação para a biodegradação. A degradação dos polímeros para na fragmentação, que como citado anteriormente ocorre pela ação do calor, umidade, luz ou enzimas, já a biodegradação é quando esses fragmentos formados pela degradação são consumidos por microrganismos (MOHEE, 2008).

Figura 6: Diferença entre degradação (a) e biodegradação (b).



Fonte: Autor, 2022.

3.5.1 Retrogradação

Quando o amido gelatinizado é armazenado e mantido a temperatura ambiente, ele pode sofrer um fenômeno denominado retrogradação. Com o passar do tempo, as moléculas do amido vão perdendo energia e as de hidrogênio tornam-se mais fortes, assim, as cadeias começam a reassociar-se num estado mais ordenado. Esta reassociação culmina na formação de simples e duplas hélices, resultando na formação de zonas de junção entre as moléculas, formando áreas cristalinas. Como a área cristalizada, o índice de refração altera, o material vai se tornando mais opaco à medida que a retrogradação acontece (LELIEVRE, J., 1994).

A amilose que foi exsudada dos grânulos inchados forma uma rede, por associação, com as cadeias que rodeiam os grânulos gelatinizados. Como consequência, a viscosidade aumenta, convertendo-se num sistema viscoelástico, com aspecto turvo, ou para concentrações de amido suficientemente altas (>6% em massa), num gel elástico, com aspecto opaco. Em determinadas ocasiões pode ocorrer a precipitação de cristais insolúveis de amido, levando a separação de fases.

A forte interação das cadeias de amido força a saída da água do sistema. A retrogradação é um fenômeno complexo e depende de muitos fatores como: temperatura de armazenamento, tempo, pH, fonte de amido, presença de outros componentes e condições de processamento (LELIEVRE, J., 1994).

3.5.2 Termodegradação

A Termogravimetria é uma técnica na qual a variação de massa que ocorre na amostra, perda ou ganho, é acompanhada em função do tempo (a uma temperatura constante) ou em função da temperatura (CONCEIÇÃO, 2004).

A termogravimetria é essencialmente aplicável quando se deseja acompanhar variações de massa envolvidas em um experimento e este tipo de medida é realizada utilizando-se um equipamento denominado termo balança (CONCEIÇÃO, 2004).

A termo balança consiste na combinação de uma micro balança eletrônica adequada com um forno e um programador linear de temperatura, permitindo a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, à medida em que a amostra é aquecida ou resfriada (CONCEIÇÃO, 2004).

A maioria das balanças baseiam-se no princípio da balança de nulo, operando continuamente em equilíbrio, pois os eventuais deslocamentos do travessão são detectados por um arranjo de feixe luminoso e o restabelecimento ocorre através da força de um motor de torque magnético (WENDLANT, 1986).

Os fornos, de um modo geral, são capazes de operar até 1000-1200°C, existindo também fornos que podem operar até 1600-2400°C. A temperatura do forno e da amostra é determinada através de um par termoeletrico e o sensor deve estar localizado próximo da amostra (WENDLANT, 1986).

O porta amostra deve ser escolhido de acordo com a amostra a ser analisada e com a temperatura máxima de aquecimento aplicada a amostra. Os porta-amostras são geralmente constituídos de alumínio (temperatura máxima de 600°C), alumina (temperatura máxima de 1200°C), platina, níquel, quartzo, tungstênio, grafite e cobre (CONCEIÇÃO, 2004).

A atmosfera que circunda a amostra pode ser controlada, possibilitando trabalhar com atmosfera estática ou dinâmica à pressão ambiente, sob pressão ou a vácuo. Os gases utilizados podem ser inertes (nitrogênio, argônio), oxidantes (oxigênio) ou corrosivos (RIBEIRO. M., 2009).

Os resultados de experimentos termogravimétricos são curvas, nas quais se observam variações de massa, de modo que se originem produtos voláteis.

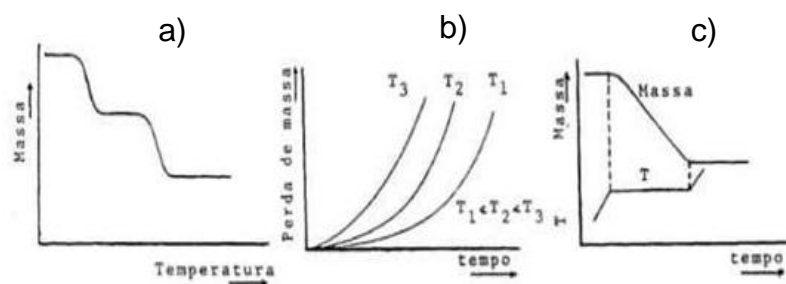
A aplicação da termogravimetria para um problema particular é possível se uma mudança de massa for observada, se a mudança de massa não for observada, podem ser utilizadas outras técnicas térmicas tais como: DSC, DTA e TMA. Se a mudança de massa for muito pequena (<1%), pode-se empregar a análise de gás desprendido (EGA) (RIBEIRO. M., 2009).

Sendo as principais aplicações da termogravimetria:

- Estudo da decomposição e da estabilidade térmica de substâncias orgânicas e inorgânicas e dos mais variados materiais: minerais, carvão, madeira, petróleo, polímeros, alimentos, fármacos, entre outros.
- Estudos sobre corrosão de metais em atmosferas constituídas por diferentes gases e em faixas muito amplas de temperatura;
- Estudos sobre a velocidade de destilação e evaporação de líquidos e de sublimação de sólidos;
- Estudos sobre desidratação, higroscopicidade, absorção, adsorção, desadsorção, determinação do teor de umidade, fração volátil e do teor de cinzas de vários materiais;
- Estudo cinético de reações químicas;
- Determinação da pureza e da estabilidade térmica de reagentes analíticos, inclusive padrões primários e secundários.

Os métodos termogravimétricos são classificados em: dinâmico, isotérmico e quase-isotérmico (WENDLANDT, 1986).

Figura 7: Curvas típicas dos principais métodos termogravimétricos: (a) dinâmico; (b) isotérmico e (c) quase-isotérmico.



Fonte: WENDLANT, 1986.

No método dinâmico a perda de massa é registrada continuamente à medida que a temperatura aumenta. Este método é o mais geral, quando se utiliza o termo termogravimetria normalmente refere-se à termogravimetria dinâmica (WENDLANT, 1986).

No método isotérmico a variação de massa da amostra é registrada em função do tempo, mantendo-se a temperatura constante, sendo geralmente utilizado em trabalhos cinéticos (WENDLANT, 1986).

No método quase-isotérmico a partir do momento em que começa a perda de massa da amostra, a temperatura é mantida constante até que a massa se estabilize novamente, neste momento recomeça-se o aquecimento e este procedimento pode ser repetido em cada etapa da decomposição (WENDLANT, 1986).

3.5.3 Fotodegradação

A degradação de polímeros utilizando radiação geralmente resulta em dois tipos de reações: quebra de cadeia e cruzamento intercadeias. A quebra de cadeia produz espécies de baixa massa molar, enquanto o cruzamento intercadeias forma espécies insolúveis, devido à sua maior massa molar (Moura, J.C.V.P. et al., 1997).

A energia da luz, da mesma forma que o calor pode promover a ativação necessária para que uma reação ocorra. Para que as reações ocorram é necessária uma radiação de frequência apropriada e uma entidade de luz suficiente. A unidade de energia de radiação é conhecida como fóton, equivalente a um quantum de energia. As reações fotoquímicas não dependem da temperatura para ativação das moléculas e, por conseguinte, a velocidade de ativação nestas reações são independentes da temperatura. Contudo, após a molécula absorver um quantum de energia radiante, esta pode colidir com outras moléculas, elevando a energia cinética, o que ocasionará aumento da temperatura do sistema (TØNNESEN, 2004; PIECHOCK & THOMA, 2007).

A maioria dos polímeros orgânicos comerciais sofre modificações químicas frente à irradiação UV, pois os polímeros ou suas impurezas, ou seus aditivos possuem grupos cromóforos que absorvem a luz. Compostos saturados com ligações saturadas como C–C, C–H, O–H e C–Cl só absorvem luz com $\lambda < 200$ nm. Grupos carbonila e ligações duplas conjugadas absorvem entre 200 e 300 nm. Somente uma pequena quantidade de polímeros é capaz de absorver

radiação solar na região visível. No entanto é comum que plásticos comerciais contenham impurezas ou aditivos que absorvem a luz nesses comprimentos de onda. Isso justifica a instabilidade de polímeros, que, de acordo com sua microestrutura, deveriam ser resistentes à radiação solar (RABEK, J.F, 1996)

A luz UV absorvida causa a dissociação de ligações (na maioria C–C e C–H) dos polímeros por um processo homolítico, produzindo radicais livres como primeiros fotoprodutos. Esse evento, com ou sem a participação de oxigênio, pode levar a uma sequência de modificações químicas: quebra de cadeia, ligações intermoleculares, formação de ligações duplas na cadeia principal, despolimerização e fotólise (MOURA, J.C.V.P. et al., 1997).

O estudo das reações fotoquímicas exige um controle do comprimento de onda, da intensidade da luz e do número de fótons irradiados. Normalmente, as reações que ocorrem por ativação fotoquímica são complexas e seguem uma série de etapas, que compreendem a iniciação, propagação e término (TØNNESEN, 2004; PIECHOCK & THOMA, 2007).

4 MATERIAIS E METODOS

4.1 Materiais

Os materiais utilizados para este trabalho foram o amido de milho comercial conhecido comercialmente como Maisena, e como plastificante foram utilizados água destilada e glicerol 95% (produzido em farmácia de manipulação de fármacos) da marca Pharmapele.

4.2 Metodologia

4.2.1 Obtenção do amido termoplástico

O amido termoplástico foi processado segundo a técnica de casting, na qual preparou-se uma solução filmogênica, adicionando o amido de milho (*Zea mays*) do tipo comercial, em água destilada em uma proporção de 1:20 m/v, ou seja, para cada 5 g de amido acrescentou-se 100 ml de água destilada. Como agente plastificante utilizou-se além da água, o glicerol (95%) nas frações mássicas de 18, 23, 25, 28, 31 e 36% (0,9; 1,15; 1,25; 1,4; 1,55 e 1,8 g) em

relação a massa do amido selecionada, que posteriormente foi homogeneizado e aquecido a cerca de 85 °C e agitado manualmente até atingir o ponto de gel. A solução foi envasada em moldes de silicone (18x19cm) e desidratada em estufa com circulação de ar (35 °C) durante cerca de 24 horas.

4.2.2 Determinação da espessura dos filmes

As espessuras dos filmes foram analisadas com auxílio de um micrômetro digital (modelo não especificado no equipamento) com resolução de 0,001 mm. As medidas feitas foram baseadas em Nunes et al., (2018), na qual mediu-se cinco pontos aleatórios ao redor dos corpos de prova (100x25 mm). Foram medidos cinco corpos de prova de cada amostra.

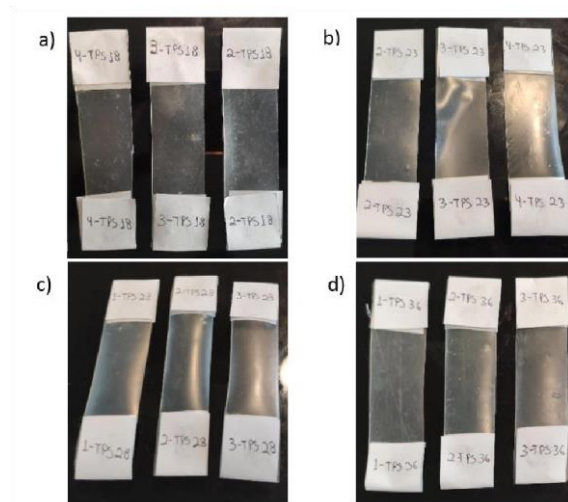
4.2.3 Difração de raio X (DRX)

As análises por DRX foram realizadas no Difratorômetro de Raios-X (DXR) modelo Empyrean da PANalytical, com tubos de raios-X cerâmico de anodo de Co ($K\alpha_1 = 1,789010 \text{ \AA}$), sendo o foco fino longo, com filtro $K\beta$ de Fe, detector PIXCEL3D Medpix3 1x1, estando no modo scanning, com voltagem de 40 kV, sua corrente foi de 35mA, utilizando uma fenda divergente: $1/4^\circ$, possuindo antiespalhamento de $1/2^\circ$ e máscara: 10 mm.

4.2.4 Teste mecânico de tração

Foram avaliadas as propriedades mecânicas dos corpos de prova do TPS, segundo a norma ASTM D882-02 em uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL500. Os corpos de provas foram cortados com as dimensões de 100x25 mm e ensaiados com velocidade de tração de 10 mm/min em uma distância inicial entre garras de 50 mm, com o objetivo de se determinar a resistência à tração (σ_{max}) e deformação na ruptura (ϵ) destes materiais. Os ensaios foram realizados no laboratório de Eco compostos da faculdade de engenharia mecânica na Universidade Federal do Pará. A Figura 8 mostra alguns dos corpos de provas que foram submetidos ao ensaio de tração.

Figura 8: Corpos de prova de amido termoplástico para ensaios tração: (a) 18 % de glicerol, (b) 23 % de glicerol, (c) 28 % de glicerol, (d) 36 % de glicerol.



Fonte: Autor, 2022.

Figura 9: equipamento de testes universais realizando teste de tração.



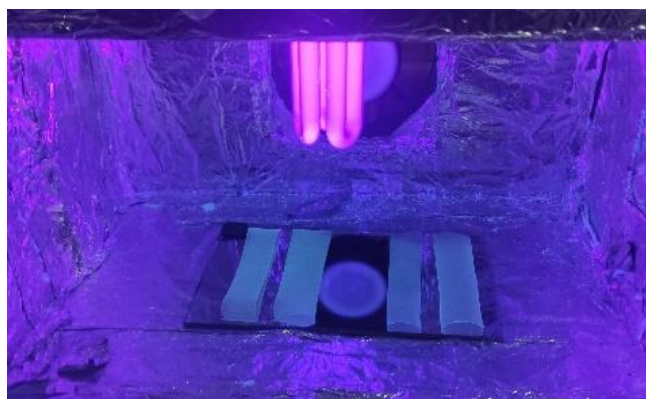
Fonte: Autor, 2022.

4.2.5 Irradiação de luz Ultravioleta

As amostras foram expostas à luz Ultravioleta (UV), sendo a irradiação e temperatura constante (aproximadamente 28°C) e relativa constante umidade (69%) por 6 dias, ou seja, 144 horas. No topo da câmara, havia 2 lâmpadas de tubo paralelo (9 W cada). A câmara de exposição foi de 40 cm largura x 30 cm

de comprimento e 30cm de altura, a superfície do filme estava a 10 cm da lâmpada. Para irradiar de ambos os lados, espelhos foram colocados dentro da câmara. Após o final do período de exposição, os filmes foram retirados da câmara e avaliados por meio de análises de Microscopia eletrônica de varredura (MEV), testes de análise termogravimétrica (TGA) e análises de difração de raio X (DRX).

Figura 10: Amostras no interior da caixa de exposição ultravioleta.



Fonte: Autor, 2022.

4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os filmes termoplásticos e o amido granular foram analisados utilizando microscópio eletrônico de varredura modelo Hitachi TM3000 operando a 5 kV, possibilitando a visualização da estrutura do amido nativo e da superfície dos filmes termoplásticos. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (MATCAM) da UFPA.

4.2.7 Testes de análise termogravimétrica (TGA)

A degradação térmica foi avaliada usando o equipamento de análises termogravimétricas da marca Hitachi, modelo NEXTA STA300 nas seguintes condições: variação de temperatura ambiente até 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 C/min, peso de 4,259 mg, em atmosfera de nitrogênio.

5 RESULTADOS

5.1 Filmes de amido termoplástico:

Após a solução de amido, água e glicerina ser homogeneizada, aquecida, sofrer seu respectivo processo de gelatinização, ser envazada no molde de silicone e secar em estufa com circulação de ar. O filme apresentara aspecto semelhante aos das figuras abaixo, as quais ilustram os filmes de amido termoplástico antes de serem removidos dos moldes de silicone, obtidos a partir do amido de milho em duas concentrações distintas de glicerol, sendo 23 e 36%. Nota-se que os filmes apresentaram uma coloração homogênea opaca em tonalidade transparente, com rupturas ou falhas apenas nas regiões laterais dos filmes, sendo elas regiões quebradiças e de superfície oleosa. Notou-se que não ocorreram diferenças no aspecto visual dos filmes com o aumento da concentração de glicerol.

Figura 11: Filmes de amido termoplástico (TPS) após o período de secagem, antes de serem desmoldados, (a) 23% de glicerol, (b) 36% de glicerol.



Fonte: Autor, 2022.

5.2 Espessura dos filmes de amido de milho

A Tabela 1 mostra as espessuras dos filmes com seus respectivos desvios padrões. Nota-se que há uma pequena variação da espessura dos

filmes. Fato este que pode ser justificado devido a maneira que o amido termoplástico ainda em sua forma de gel, se dissipou e se moldou no molde de silicone após ser despejado no mesmo. Pois ao iniciar o resfriamento do material ainda em seu estado de gel, as camadas do filme irão iniciar sua formação rapidamente, devido a reaglomeração das moléculas de amido e glicerol, após ter passado pelo processo de gelatinização.

Tabela 1: Espessura dos filmes de amido de milho.

AMIDO TERMOPLÁSTICO	ESPESSURA MÉDIA (MM)/(±DESVIO PADRÃO)
18% Glic.	0,441±0,02
23% Glic.	0,416±0,05
25% Glic.	0,438±0,03
28% Glic.	0,479±0,008
31% Glic.	0,560±0,008
36% Glic.	0,488±0,02

Fonte: Autor, 2022.

5.3 Difração de raio x (DRX)

A análise por técnica de difração de raios X permite distinguir os três tipos de cristalinidade para os grânulos que, dependendo de sua forma e estrutura cristalina, denominam-se A, B e C. Estes padrões de cristalinidade dependem, em parte, do comprimento das cadeias de amilopectina, da densidade de empacotamento dentro dos grânulos, bem como da presença de água. Amidos com cristalinidade do tipo A apresentam picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ em aproximadamente $15,3^\circ$; $17,1^\circ$; $18,2^\circ$ e $23,5^\circ$; tipo B em aproximadamente $5,6^\circ$, $14,4^\circ$; $17,2^\circ$; $22,2^\circ$ e 24° ; tipo C em aproximadamente $5,6^\circ$, $15,3^\circ$; $17,3^\circ$ e $23,5^\circ$. Há ainda, um quarto tipo de cristalinidade, o tipo V,

formado pela cristalização da amilose com lipídios, que apresenta picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ em aproximadamente $12,6^\circ$, $13,2^\circ$, $19,4^\circ$ e $20,6^\circ$ (LIMA et al., 2012).

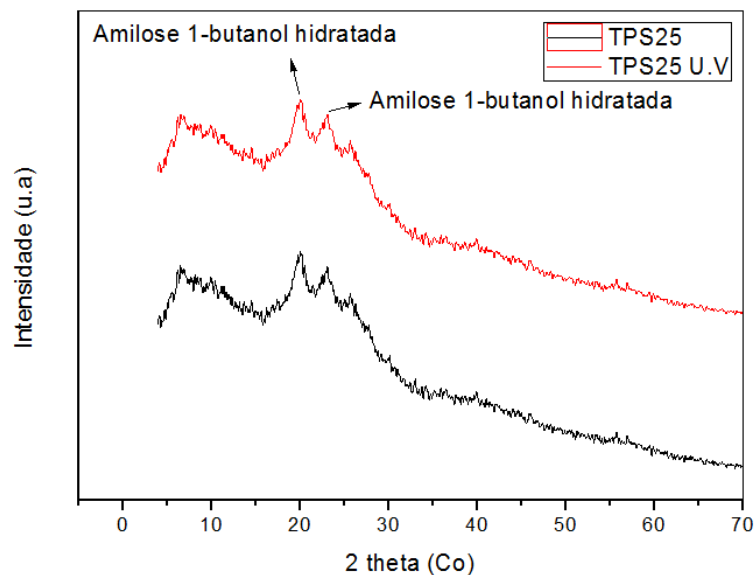
Na figura 12, apresentam-se o difractogramas, utilizados para analisar a estrutura cristalina dos filmes de amido termoplástico antes e depois de sofrer exposição à radiação ultravioleta. Os difractogramas apresentam um pico largo para ângulos variando de 2θ de 4° a 70° , confirmando que o filme está principalmente na fase amorfa. Entretanto alguns picos cristalinos de amilose podem ser observados em 2θ de $20,6^\circ$ e $23,8^\circ$. Os quais apresentaram valores de score máximo de 9 pontos, todavia após a irradiação ultravioleta os valores de “score” da amilose alcançaram máxima de apenas 3 pontos, fato este que se justifica devido a recristalização e degradação parcial da amilose.

Conforme os estudos de Sholichah, Purwono e Nugroho (2017), que afirmaram que o amido de milho é um amido nativo com uma forma cristalina do tipo A com cristalinidade em torno de 20% a 40%, mesmo padrão observado por Lima (2012) para farinhas comerciais de trigo e milho.

O padrão de cristalinidade do tipo A é particular para as cadeias de ramificação curta da amilopectina, e o mesmo padrão também foi observado em amidos de araruta, mandioca e inhame (FRANKLIN et al., 2017; MOORTHY, 2002; VILLAS- BOAS; FRANCO, 2016).

Porém, o aquecimento da solução de amido de milho na preparação do filme formou o amido gelatinizado onde os grânulos de amido incharam e adsorveram as moléculas de água, destruindo assim a estrutura cristalina de amido para formar uma estrutura amorfa, conforme observado nos resultados encontrados na Figura 12.

Figura 12: Difractograma das amostras, antes e após receber irradiação ultravioleta.



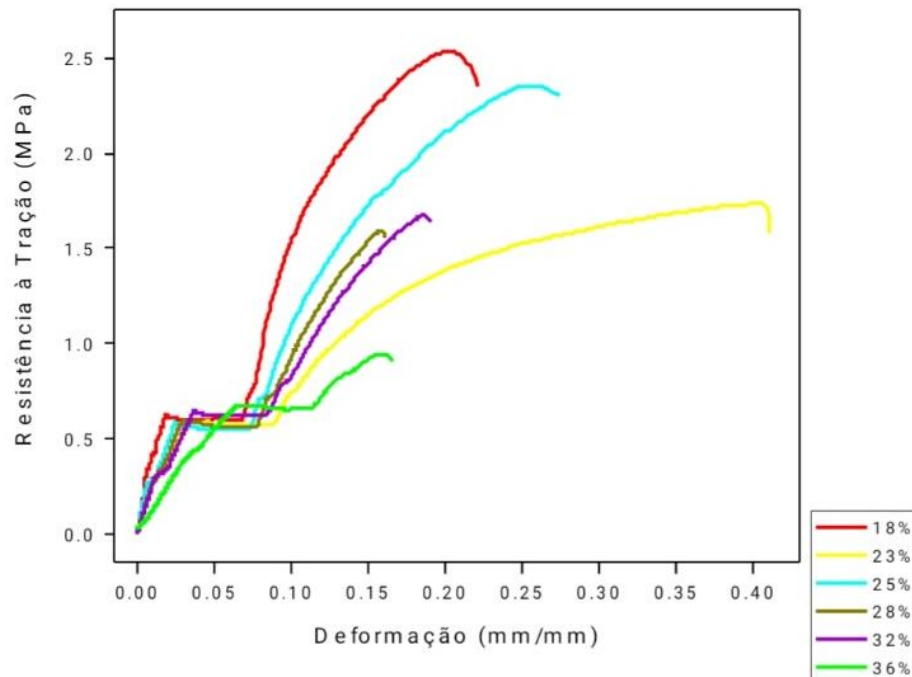
Fonte: Autor, 2022.

5.4 Propriedades mecânicas dos filmes

5.4.1 Tensão versus deformação

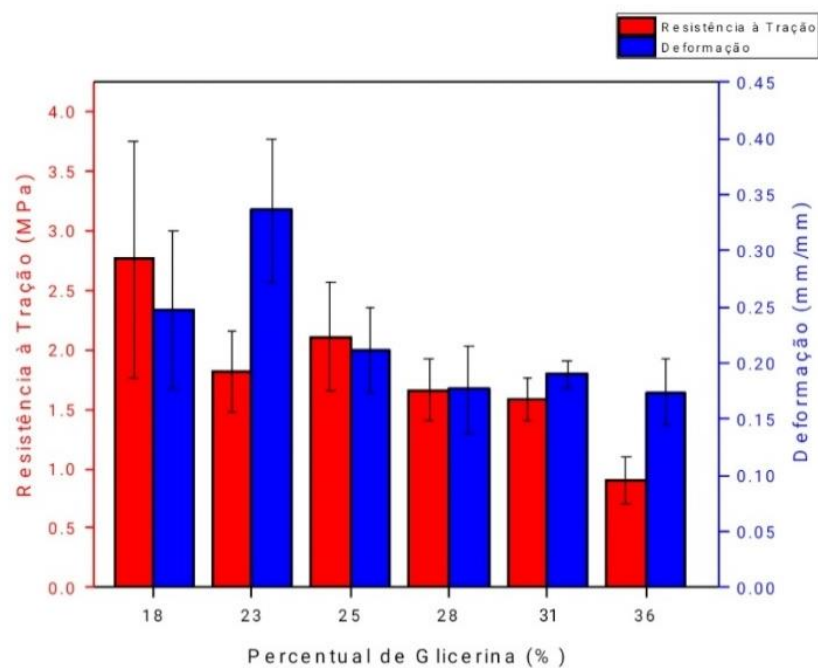
As figuras 13 e 14 ilustram por meio dos gráficos de tensão e deformação os resultados de tração e deformação dos filmes de amido de milho com as concentrações de 18, 23, 25, 28, 31 e 36 % de glicerol em relação a massa seca de amido, além de que a tabela 2 apresenta os dados obtidos dos testes de tração dos filmes. Observa-se que a influência de plastificante é evidenciada, destacando-se que o filme com menor fração mássica de glicerol, apresenta maior resistência a tração (aproximadamente 3,846MPa). Com o aumento da fração mássica de glicerol houve uma redução na tensão, constatando que a influência do teor de glicerol é progressiva na redução da resistência mecânica. Por outro lado, analisando a deformação, pode-se constatar que existe um incremento considerável da mesma, quando se aumenta a fração mássica de glicerol até uma certa quantia, uma vez que o maior módulo de elasticidade foi obtido com o TPS com 23% de glicerol. Sendo um fato, haja vista que o plastificante diminui o nível de rigidez do material e por consequência, aumenta seu nível de deformação até certa quantia, haja vista que o filme com 36 % de glicerol obteve a menor deformação dos testes.

Figura 13: Gráfico de tensão e deformação média dos filmes com percentual de 18, 23, 25, 28, 31 e 36 % de glicerol.



Fonte: Autor, 2022.

Figura 14: Resistencia e deformação dos filmes com 18, 23, 25, 28, 31 e 36 %. de glicerol.



Fonte: Autor, 2022.

Tabela 2: Tensão e deformação média dos filmes com 18, 23, 25, 28, 31 e 36 % de glicerol

Amido termoplástico	Tensão média (MPa)	Deformação (mm/mm)
18 % Glic.	2,758	0,248
23 % Glic.	1,818	0,335
25 % Glic.	2,384	0,211
28 % Glic.	1,660	0,176
31 % Glic.	1,674	0,190
36 % Glic.	1,076	0,174

Fonte: Autor, 2022.

5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

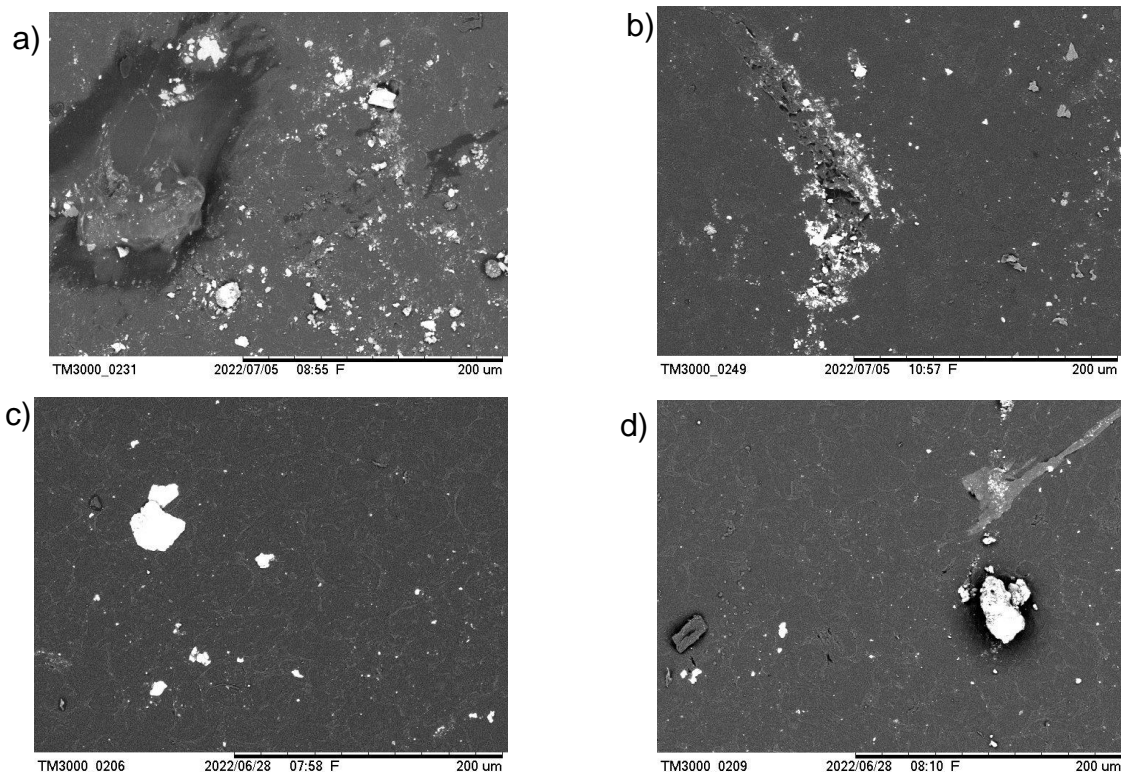
As propriedades dos materiais podem ser estudadas também pelas características de suas microestruturas. A partir do conhecimento dessas características é possível entender as correlações microestrutura, defeitos, propriedades, e prever as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma ferramenta largamente utilizada para essa finalidade, já que é possível obter informações de detalhes com aumento (zoom) superior a 20.000 vezes (RAMIREZ, 2011).

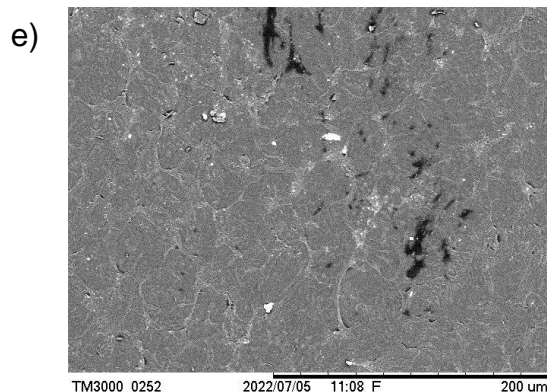
Os filmes obtidos se mostraram semelhantes microscopicamente, com superfícies regulares, alguns grânulos não dissolvidos e algumas fendas na superfície, principalmente, nas suas extremidades, o que se justificou pelo manuseio durante o descolamento das placas além do manuseio para

preparação das amostras e armazenamento até o momento das análises subsequentes.

A Figura 15 evidencia as imagens obtidas por MEV das amostras com concentrações de 18, 23, 28, 31 e 36 % de glicerol em relação a massa de amido. Por meio delas é possível notar que o filme com menor teor de glicerol apresenta diversas partículas de amido (sendo elas os pontos brancos com realce no material em tom de cinza) que não plastificaram durante o processo de gelatinização das amostras. No entanto com o aumento da concentração de glicerol, percebe-se uma considerável diminuição na quantidade de tais partículas.

Figura 15: Filmes termoplásticos com (a) 18 %, (b) 23 %, (c) 28%, (d) 31% e (e) 36 % de glicerol com aumento de 500X e uma escala de 200 μm .



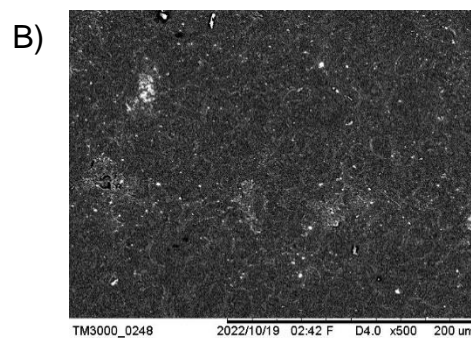
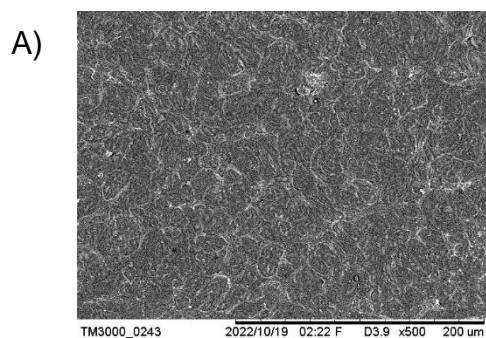


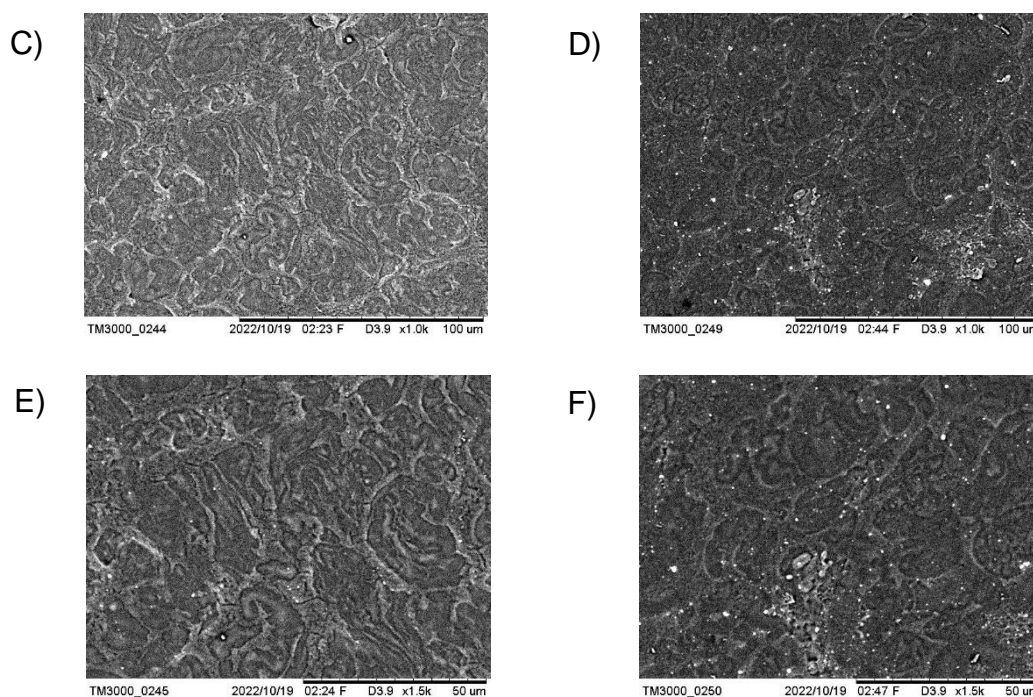
Fonte: Autor, 2022.

Verifica-se na figura 15 a presença de grânulos não gelatinizados e parcialmente gelatinizados (não completamente quebrado), além da presença de minúsculos poros no material. Esses poros podem ter se originado da expulsão de ar durante o processamento, conforme relatado por Rosa, Franco e Calil (2001) em bioplásticos à base de milho e mandioca, e por Neto (2016) em bioplásticos à base de pupunha.

Contudo não se notaram extraordinárias diferenças na microestrutura superficial do material ao realizar-se a micrografia antes e depois do mesmo ser irradiado com radiação ultravioleta, conforme é possível visualizar na figura 16.

Figura 16: Micrografia das amostras de amido de milho com 25 % de glicerol, antes da irradiação (imagens: A, C e E), sendo as micrografias depois da irradiação ultravioleta (imagens: B, D e F). Sendo as amostras seguidas de suas respectivas ampliações (magnification) correspondente a seguir: A), B) 500x; C), D) 1000x e E), F) 1500x.





Fonte: Autor, 2022.

5.6 Análise termogravimétrica (TGA)

As reações hidrotérmicas que são presentes em filmes à base de amido ocorrem de maneiras diferentes por conta da forma como os grânulos de amido e água interagem, assim, tais variações podem ocorrer a partir de 30°C provocando algumas alterações estruturais nesses filmes poliméricos (LIMA et al., 2012; SILVA, 2018).

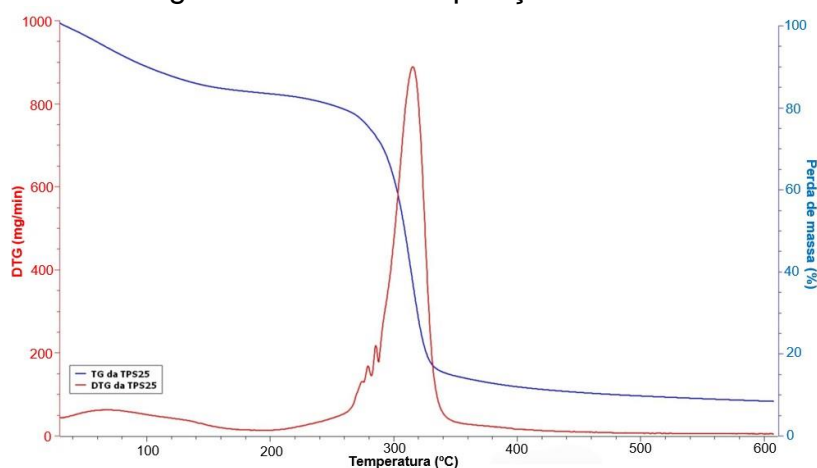
Quando o amido é submetido a temperaturas altas, ocorre uma série de modificações irreversíveis, com alteração estrutural do polímero e formação de produtos solúveis em água, como pirodextrinas. Em temperaturas mais elevadas, a decomposição das macromoléculas conduz à formação de levoglucosanas, furfural e finalmente, produtos voláteis de menor massa molar (produtos do carbono) e quando a temperatura ultrapassa os 300 °C, ocorre a decomposição do amido (CUNHA, 2016).

O filme de amido de milho apresentou duas etapas de perda de massa o primeiro referente à saída de água da amostra e a segunda relativa à degradação do polissacarídeo, porém a DTG mostrou, além do evento de desidratação em

aproximadamente 55 °C, outro evento de degradação em aproximadamente 318 °C.

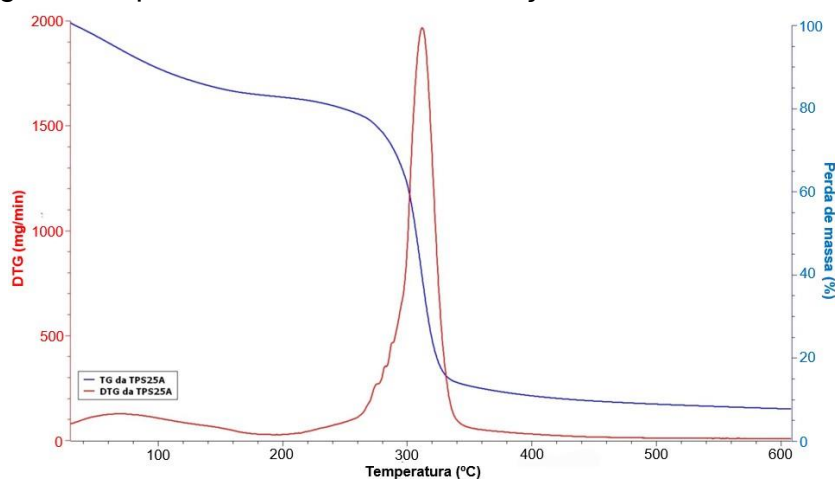
O primeiro evento observado nas DTGs (figuras 17 e 18), (entre 50 °C e 55 °C) está relacionado à saída de água das amostras, uma vez que as cadeias de glicose que constituem o amido são interligadas e enroladas sobre si mesmas e apresentam diferentes graus de hidratação. As reações hidrotérmicas abordam as relações dos grânulos de amido com a água e as variações de temperatura a partir de 30 °C provocam alterações estruturais (CEREDA, 2003). O evento de degradação do polissacarídeo ocorre por despolimerização quando a temperatura aplicada excede os 300 °C (SILVA, 1998; GUINESI, 2006).

Figura 17: Termogravimetria e derivada do biofilme de amido de milho comum com 25 % de glicerol em sua composição.



Fonte: Autor, 2022.

Figura 18: Termogravimetria e derivada do biofilme de amido de milho com 25 % de glicerol, após ser irradiado com radiação ultravioleta.



Fonte: Autor, 2022.

5.6.1 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Analisando as curvas de DSC de primeiro aquecimento, podemos compreender alguns fenômenos que ocorrem nos materiais em questão.

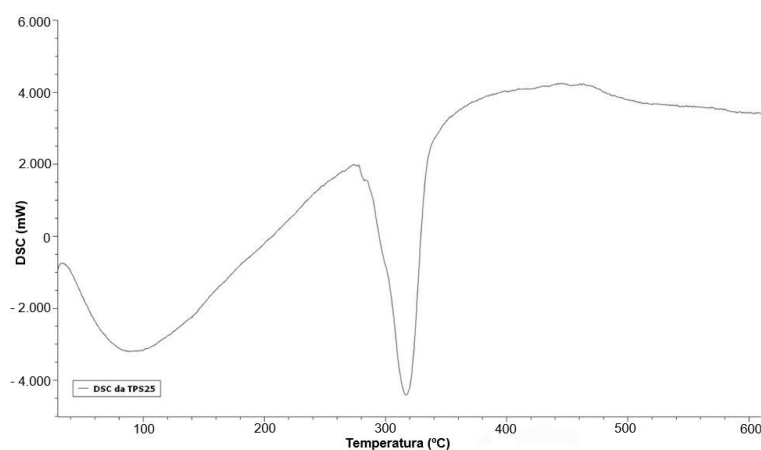
Em ambas as curvas podemos observar um pico endotérmico em temperatura próxima de 80 °C. Este primeiro pico se deve a formação de pequenos cristais de amido ou à cristalização da água, além de estar relacionado à gelatinização do amido. A gelatinização do amido é definida como uma transição ordem-desordem que envolve a ruptura de moléculas dentro dos grânulos de amido. (SCHLEMMER, 2007).

As figuras 19 e 20 expõem as curvas DSC das amostras de TPS, expostas e não expostas à irradiação UV. Os filmes irradiados, em geral, apresentaram picos maiores e menor temperatura de fusão do que os filmes não expostos indicando uma diminuição na espessura das lamelas e um aumento na desordem cristalina (Joseph, 2002).

Sendo para a amostra TPS 25 antes da irradiação, a temperatura de fusão aproximadamente 280 °C e a temperatura de degradação do amido, aproximadamente 320 °C. Enquanto isso as amostras TPS 25 após a irradiação atingiram como temperatura de fusão aproximadamente 260 °C e temperatura de degradação do amido aproximadamente 310 °C.

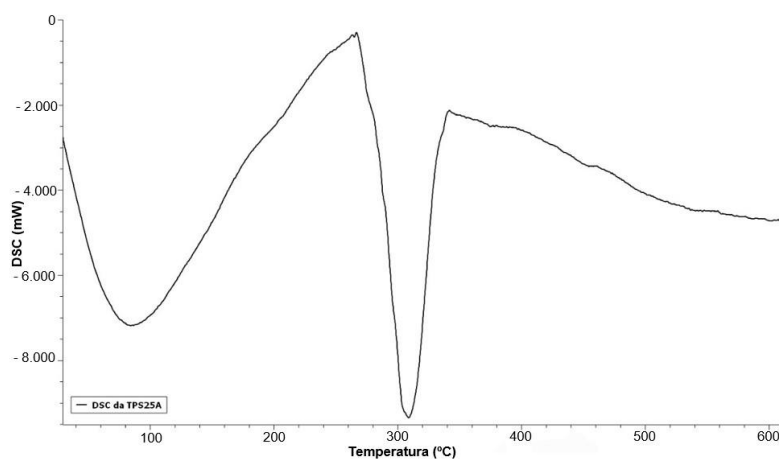
Sadi (2010) observou resultados semelhantes com PHB (Polihidroxibutirato) amostras expostas à irradiação UV-A mostrando que o PHB apresentou uma diminuição na temperatura de fusão, que pode ser atribuída ao reações de cisão que podem ocorrer nas superfícies lamelares causando a energia livre de superfície dos cristais para aumentar e a fusão temperatura diminuir.

Figura 19: Calorimetria diferencial exploratória do biofilme de amido de milho comum, com 25% de glicerol em sua composição.



Fonte: Autor, 2022.

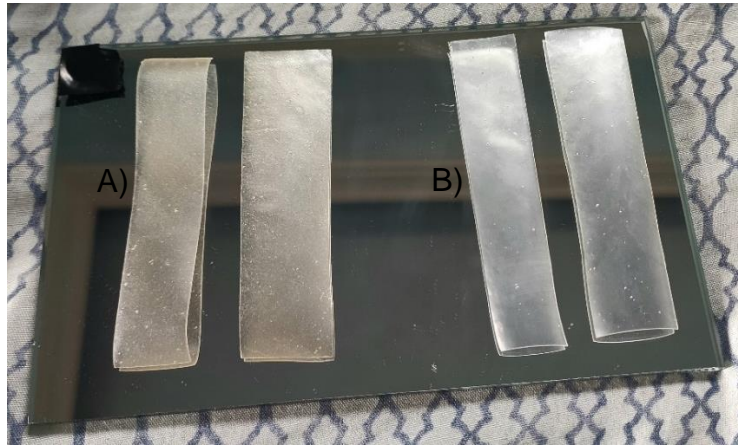
Figura 20: Calorimetria diferencial exploratória do biofilme de amido de milho com 25% de glicerol em sua composição, após ser irradiado com radiação ultravioleta.



Fonte: Autor, 2022.

Grupos funcionais carbonila são conhecidos por absorver efetivamente luz incidente e tornar a superfície mais escura (MATUANA, 2002). Assim sendo possível visualizar esse evento na figura 21.

Figura 21: Amostras de TPS com 25 % de glicerol (A) após ser irradiada com radiação ultravioleta e (B) amostras de TPS sem sofrer nenhum evento.



Fonte: Autor, 2022.

6 CONCLUSÃO

No presente estudo foram obtidas amostras com seis diferentes porcentagens de glicerina e concentrações constantes de água e amido de milho, sendo todas bem sucedidas.

Nesse contexto, os resultados dos testes de tração foram satisfatórios, porem ao serem comparados com outros resultados disponíveis nas literaturas, nota-se que se os filmes possuísem espessura inferior, os resultados de resistência a tração seriam superiores.

Foram expostas a radiação ultravioleta e analisada a melhor composição do TPS, baseado na amostra que obteve um suposto melhor resultado de tensão, deformação, a qual seria em teoria a amostra mais indicada para produção de bens de consumo primário, que seria a ideia que motivou esse estudo, mesmo sabendo que há a necessidade de estudos mais aprofundados de tal material, antes de ser de fato produzido e utilizado industrialmente.

A compreensão da complexa organização estrutural dos grânulos de amido demanda a realização de experimentos através de diferentes técnicas analíticas para que sejam constatadas evidências complementares sobre a disposição das cadeias de amilose, amilopectina e os componentes minoritários dentro do grânulo.

Observou-se um exemplo de morfologia na microscopia eletrônica de varredura MEV, a qual expõe uma superfície fraturada por mecanismo dúctil e com micro cavidades (simples), as quais ocorrem pois o TPS possui duas fases, uma rica em amido e outra rica em glicerol. Porém foram observados grânulos de amido de milho em todas as amostras, evidenciando que houve desestruturação do amido porem não por completo.

A caracterização por análise termogravimétrica permitiu a determinação da temperatura inicial média de degradação e a obtenção da DTG forneceu os valores nos quais ocorrem o fenômeno de desidratação e os eventos de degradação dos polissacarídeos.

A técnica de caracterização por difração de raios-X permitiu observar os diferentes tipos e graus de cristalinidade para os amidos das amostras estudadas.

7 SUGESTÕES

Por tratar-se de um insumo de baixo valor agregado e com diferentes características físico-químicas que variam para cada fonte botânicas dos diversos tipos de amido existentes, o amido é um produto com potencial aplicação para compor matrizes alimentícias, blendas poliméricas e excipiente em formulações farmacêuticas. Visando o referido potencial de aplicação, as novas perspectivas encontram-se na caracterização de outras fontes de amido convencionais, não convencionais e das frações de amilose e amilopectina isoladas, com enfoque termo analítico.

Sendo necessário um ensaio de entumescimento, absorção de umidade e porosidade do material;

Realizar testes de FTIR;

Estudar a viabilidade da produção em escala industrial de tal material no Brasil.

REFERÊNCIAS

- ABNT NBR 15448-1 - **Embalagens Plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis**. Parte I: Terminologia. [S.l.: s.n.], 2008.
- ADEL, A.; EL-SHAFEI, A.; IBRAHIM, A.; AL-SHEMY, M. 2018. **Extraction of oxidized nanocellulose from date palm (Phoenix Dactylifer L.) sheath fibers: influence of CI and CII polymorphs on the properties of chitosan/bioannocomposites films**. Industrial Crops & Products, Vol. 124, p.155165, 2018.
- AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B.; **Polym. Int.** 1998, 47, 89.
- AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N. 2004. **Biocomposites based on plasticized starch: termal and mechanical behaviors**. Carbohydrate Polymers, Barking, Vol 56, n. 2, Chemistry and Technology. 3o. ed. [S.l.]: Elsevier, 2009.
- BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J.; LIMA, D. P. 2011. **Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas**. Quim. Nova, Vol 34, No. 2, p. 306-319, 2011.
- BERGEL, B. F.; LUZ, L. M.; SANTANA, R. M. C. 2018. **Effect of poly (lactic acid) coating on mechanical and physical properties of thermoplastic starch foarms from potato starch**. Progress in Organic Coasting, Vol. 118, p.91-96, 2018.
- BILIADERIS, C. G.; CAN. J. **Physiol. Pharmacol.** 1991, 69, 60.
- BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. 2011. **Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, Vol 6.2, p.127-139, 2011.
- CARMONA, V. B. **Desenvolvimento de compósitos biodegradáveis a partir de amido termoplástico e fibra vegetal**. 2011. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. UFSCar, São Carlos, 2011.
- CARMONA, V. B. **Desenvolvimento de blendas de TPS, PCL e PLA e seus nanocompósitos com nanowhiskers de celulose de gravatá**. 2015. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. UFSCar, São Carlos, 2015.
- CEREDA, M. P.; **Propriedades Gerais do Amido**, Fundação Cargill: São Paulo, 2001.
- CEREDA, M. P.; FRANCO, C. M.; DAIUTO, É. R.; DEMIANTE, I. M.; CARVALHO, L. J. C. B.; LEONEL, M.; VILPOUX, O. F. 2002. **Propriedades Gerais do amido. Série Culturas de Tubérculos Amiláceas Latinoamericanas**. V.I. São Paulo: Fundação Cargill, 204p. 2002.

CEREDA, M. & VILPOUX, O.F. - "**Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**", Fundação Cargill, São Paulo (2003).

ELISÂNGELA, C *et al.* **Preparation and characterization of thermoplastic starch/zein blends**. Scielo. 2007, 10, 3.

CONCEIÇÃO, M. M.; **Estudo da degradação térmica de adoçante com aspartame**, Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba - João Pessoa, 2004.

CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. S.; MATTOSO, L. H. C. 2005. **Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol 15, nº 4, p.268-273. 2005.

CUNHA, A. L. **Caracterização Do Amido Da Araruta Tipos Seta E Redonda, Visando Utilização Na Indústria De Alimentos**. Programa de Pós- Graduação em Ciência dos Alimentos, p. 113, 2016.

CYRAS, V. P.; MANFREDI, L. B.; TON-THAT, M.; VÁZQUEZ, A. 2008. **Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films**. Carbohydrate Polymers, Vol. 73, p. 55-63, 2008.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**, São Paulo: Artliber Editora, 2008

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. 2009, **Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas**. Ciência Rural, Vol 39, n. 3, p.945954, 2009.

El-Rehim, H. A. A.; Hegazy, E. S. A.; Ali, A. M.; Rabie, A. M.; J. **Photochem. Photobiol.** A 2004, 163, 547.

FECHINE, G. J. M. **A Era dos Polímeros Biodegradáveis**. Revista Plástico Moderno, 2010.

FERREIRA, A. M. **Estudo de composição de amido termoplástico: extrusão reativa e nanocompósito com microfibrilas de celulose**. 2012. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais. PPGCM - UFSCAR, São Carlos, 2012.

FERRI, J. M.; GARCIA-GARCIA, D.; SÁNCHEZ-NACHER, L.; FENOLLAR, O.; BALART, R. 2016. **The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly (lactic acid)-thermoplastic starch (PLA-TPS) blends**. Carbohydrate Polymers, Vol. 147, p.60-68, 2016.

FILHO, ADEMIR; SANFELICE, RAFAELA. **Estudo bibliográfico sobre polímeros ambientalmente sustentáveis**. Revista brasileira de ciência, tecnologia e informação. V.3, N. 2. Uberaba MG. 2018.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C.; **Química Nova** 2006, 29, 811.

FRANKLIN, M. E. E. et al. Physicochemical, thermal, pasting and microstructural characterization of commercial *Curcuma angustifolia* starch. **Food Hydrocolloids**, v. 67, p. 27-36, 2017.

GARDETTE, M *et al.* **Photooxidation of poly(lactide)/calcium sulphate composites**. *Polym Degrad Stabil* 2011;96: 616e23.

GHANBARI, A *et al.* **Preparation and characterization of thermoplastic starch and cellulose nanofibers as green nanocomposites: extrusion processing**. *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 112, p.442-447, 2018.

GRASSIE, N.; SCOTT, G. **Polymer degradation and stabilization**, Cambridge Univ. Press: Cambridge, 1988.

GUINESI L. S. , RÓZ, A. L.; CORRADINI, E., MATTOSO L. H. C., TEIXEIRA E. M. & CURVELO A. A. S. - **Therm. Acta**, 447, p.190 (2006).

INNOCENTINI, L. H.; MARIANI, P. D. S. C.; **Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis**, Flamboyant: Campinas, 2005

J.R. JAMBECK *et al.* Plastic waste inputs from land into the ocean, *Science* 347, 2015.

JOSEPH PV, RABELLO MS, MATTOSO LHC, JOSEPH K, THOMAS S. **Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites**. *Compos Sci Technol* 2002.

KHABBAZ, F.; ALBERTSSON, A. C.; KARLSSON, S.; **Polym. Degrad. Stabil.** 1999, 63, 127.

KRZAN, A.; HEMJINDA, S.; MIERTUS, S.; CORTI, CHIPELLINI, E. **Polymer degradation. Stability.** 2006

LIMA, B. N.B et al. Characterization of commercial Edible Starch Flours. **Polimeros**, v. 22, n 5, p. 486-490, 2012.

L.; RIBES, A.; **Polym. Degrad. Stabil.** 2004, 86, 483.

LELIEVRE, J. **Starch gelatinization**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 18, n. 1, p. 293–296, doi:10.1002/app.1974.070180124, 1994.

LIMA, B. N. B. et al. **Characterization of Commercial Edible Starch Flours**. *Polimeros*, v. 22, n. 5, p. 486–490, 2012.

MATUANA LM, KAMDEM DP. **Accelerated ultraviolet weathering of PVC/wood-flour composites**. *Polym Eng Sci* 2002.

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

MENDES, D. B.; SERRA, J. C. V. (2012), **Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento**. Revista Liberato, Vol 13, p.1-xx.

MENDES, J. F. **Extrusão de filmes biodegradáveis de amido de milho termoplástico adicionado de quitosana plastificada**. 2017. 90f. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Biomateriais. UFLA, Lavras-MG, 2017.

MEUSER, F.; MANNERS, D. J.; SEIBEL, W. **Plant polymeric carbohydrates**. Royal Society of Chemistry. Bookcraft (Bath) Ltd. 295p. 1993.

MINA H., JOJE H. 2012. **Caracterización físico-mecánica de un almidón termoplástico (TPS) de yuca y análisis interfacial com fibras de fique**. Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial, Vol 10, p.99-109, 2012.

MOHEE, R. UNMAR, G. D.; MUDHOO, A.; KHADDOO, P. **Waste Manage**. 2008

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

MORREIRA, F. K. V. **Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose**. 2010. 181f. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. UFSCar, 2010.

MORRO, A *et al.* **New blends of ethylene-butyl acrylate copolymers with thermoplastic starch. Characterization and bacterial biodegradation**. Carbohydrate Polymers, Vol. 149, p.68-76, 2016.

MOURA, J.C.V.P.; OLIVEIRA-CAMPOS, A.M.F.; GRIFFITHS, J. **The effect of additives on the photostability of dyed polymers**. Dyes Pigm. 33, 173-196, 1997.

NOGUEIRA, G. F.; FAKHOURI, F. M.; DE OLIVEIRA, R. A. Extraction and characterization of arrowroot (*Maranta arundinacea* L.) starch and its application in edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 186, n. January, p. 64- 72, 2018

NETO, B. A. M. Amido do fruto da pupunheira (*Bactris gaspapa* Kunth.): **Isolamento, caracterização do grânulo e aplicação em termoplástico biodegradável**, 2016.

NUNES, J. C. *et al.* **Influência da nanoemulsão de óleo essencial de limão em filmes à base de gelatina**. Quim. Nova, Vol. 41, No. 9, p.1006-1010, 2018.

OLIVEIRA, C. F. P. **Obtenção e caracterização de amido termoplástico e suas misturas com polipropileno**. 2015. 197f. Tese de Doutorado em

Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2015.

OTHMAN, S. H. 2014. **Bio-nanocomposite materials for food packaging applications: types of biopolymer and nano-sized filler**. Agriculture and Agricultural Science Procedia, Vol. 2, 296-303, 2014.

Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil - 2013. [S.l.]: ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais, 2013.

PIECHOCK, J.T., THOMA, K.; **Pharmaceutical Photostability and Stabilization Technology**, Ed.Informa Healthcare USA, Inc., 2007.

RABEK, J.F. Photodegradation of polymers – Physical characteristics and applications. Berlin: Springer, 1996.

RAMIREZ, M. G. L. **Desenvolvimento de biocompósitos de amido termoplástico reforçados por fibra de coco verde**. 2011. Tese de Doutorado em Engenharia Florestal. UFPR/ Setor de Ciências Agrárias, Curitiba, 2011.

RIBEIRO M. **Aplicação de termogravimetria acoplada à espectrometria de massas para caracterização de petróleo e determinação da curva de evolução de gás sulfídrico**. Dissertação de mestrado; Natal, Rio Grande do Norte. 96. 2009.

RICO, M *et al.* **Processing and characterization of polyols plasticized starch reinforced with microcrystalline cellulose**. Carbohydrate Polymers, Vol. 149, p.83-93. 2016.

RODRÍGUEZ, A. L.; SANTOS, P. A. M.; BECKER JR, A.; MACADO, Ê. L.; WERMUTH, T. B.; ARCARO, S.; LOPEZ, D. A. R. 2018, **Avaliação da influência do glicerol em matriz cerâmica**. Revista Matéria, Vol. 24, n. 1. 10.159.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. **Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas**. Polímeros, v. 11, n. 2, p. 82–88, 2001.

SADI RK, FECHINE GJM, DEMARQUETTE NR. **Photodegradation of poly(3-hydroxybutyrate)**. Polym Degrad Stabil 2010

SARASINI, F.; FIORE, V. 2018. **A systematic literature review on less common natural fibres and their biocomposites**. Journal of Cleaner Production, Vol. 195, p.240-267, 2018.

SAWADA, H. 1998. **ISO Standard activities standardization of biodegradability of plastic –development of test methods and definitions**. Polymer Degradation and Stability, Vol 59, p.365-370, 1998.

SHOLICHAH, E.; PURWONO, B.; NUGROHO, P. Improving Properties of Arrowroot Starch (*Maranta arundinacea*)/PVA Blend Films by Using Citric Acid as Cross-linking Agent. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 101, n. 1, 2017.

SILVA, S. S.; CARVALHO, R. R.; FONSECA, J. L. C. & GARCIA, R. B. - **Polímeros**, Abr/Jun, p.25 (1998).

SILVA, F. R. G. et al. **Phytochemical screening and in vitro antibacterial, antifungal, antioxidant and antitumor activities of the red própolis**. *Alagoas, Brazilian Journal of Biology*, v. 79, n. 3, p. 452–459, 2019.

SINGH, S.; GUPTA, B. 2016. **Phisicochemical characteristics of glycerolplasticized dextran/soy protein isolate composite membranes**. *J. APPL. POLYM. SCI.* DOI: 10.1002/APP.43847.

SOUZA, A. C. *et al.* **Cassata starch biodegradable films: influence of glycerol and clay nanoparticles contente on tensile and barrier properties and glass transition temperature**. *LWT – Food Science and Technology*, Vol 46, p.110-117, 2012.

STARK NM, MATUANA LM, CLEMONS CM. **Effect of processing method on surface and weathering characteristics of woodeflour/HDPE composites**. *J Appl PolymSci* 2004;93(3):1021e30.

THAKORE, I. M.; DESAI, S.; SARAWADE, B. D.; Devi, S.; *Eur. Polym. J.* 2001, 37, 151.

TØNNESEN, H. H., **Photostability of Drugs and Drug Formulations**. 2nd Ed. CRC Press. 134-135. 2004.

VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. A.; SANTOS, L. O.; BEPPU, M. M. 2010. **Naturalbased plasticizers and biopolymers films: a review**. *European Polymer Journal*, Vol 47, p.254- 263, 2010.

VILLAS-BOAS, F.; FRANCO, C. M. L. Effect of bacterial β -amylase and fungal α -amylase on the digestibility and structural characterictics of potato and arrowroot starches. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 795-803, 2016.

WANG, X.; REDDY, C. K.; XU, B. A systematic comparativestudy on morphological, crystallinity, pasting, termal and functional characteristics of starches resources utilized in China. **Food Chemistry**, v. 259, n. March, p. 81-88, 2018.

WANG, L.; RHIM, J.; HONG, S. 2016. **Preparation of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvente casting method and their food packaging application**. *LWT - Food Science and Technology*, Vol. 68, p. 454-461. 2016.

WEBER, F. H.; COLLARES-QUEIROZ, F. P.; CHANG, Y. K. 2009. **Physicochemical, rheological, morphological, and thermal characterization of normal, waxy, and high amylose corn starches**. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Vol 29 (4), p.748-753, 2009.

WENDLANDT, W. W.; **Thermal Analysis**, 3ª Edição, John Wiley & Sons, New York, 1986.

WILLETT, J. L.; JASBERG, B. K. e SWANSON, C. L. **Rheology of thermoplastic starch: Effects of temperature, moisture content, and additives on melt viscosity**. *Polymer Engineering and Science*, v. 35, n. 2, p. 202–210, doi:10.1002/pen.760350214, 1995.

WU, C.; Gan, Z.; **Polymer** 1998, 39.

ZHANG, S.; HE, Y.; LIN, Z.; LI, J.; JIANG, G. 2019. **Effects of tartaric acid contents on phase homogeneity, morphology and properties of poly (butyleneadipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch bio-composites**. *Polymer Testing*, Vol. 76, p.385-395, 2019.

ZDANOWICZ, M.; SPYCHAJ, T.; MAKHA, H. 2016. **Imidazole-based deep eurectic solvents for dissolution and plasticization**. *Carbohydrate Polymers*, Vol 140, p.416-423, 2016.

ZENEBON, O.; PASCUET, N. S. & TIGLEA, P. - "**Métodos físico-químicos para análise de alimentos**", Instituto Adolfo Lutz, São Paulo (2008).

ZUCHOWSKA, D.; STELLER, R.; MEISSNER, W.; **Polym. Degrad. Stabil.** 1998, 60, 471.