

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CURSO SUPERIOR DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

YONARA RAFAELA DOS SANTOS ZANI

**HEMIACETALIZAÇÃO EM FILMES BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO DE
MILHO E ÁLCOOL POLIVINÍLICO**

APUCARANA

2021

YONARA RAFAELA DOS SANTOS ZANI

HEMIACETALIZAÇÃO EM FILMES BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO DE MILHO E ÁLCOOL POLIVINÍLICO

Hemiacetalization in Biodegradable Films Based on corn Starch and Polyvinyl Alcohol

Trabalho de Conclusão de curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Licenciado em Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Apucarana.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Patrícia Salomão Garcia

Co-Orientador: Prof Dr. Edmilson Antonio Canesin

APUCARANA

2021



Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

YONARA RAFAELA DOS SANTOS ZANI

**HEMIACETALIZAÇÃO EM FILMES BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO DE
MILHO E ÁLCOOL POLIVINÍLICO**

Hemiacetalization in Biodegradable Films Based on corn Starch and Polyvinyl Alcohol

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentado
como requisito para obtenção do título de Licenciado em
Química pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR), Campus Apucarana.

Data de aprovação: 01 de dezembro de 2021

Lyssa Setsuko Sakanaka

Doutorado em Ciência de Alimentos
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina
(Banca examinadora)

Alessandra Machado Baron

Doutorado em Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Apucarana
(Banca examinadora)

Patrícia Salomão Garcia

Doutorado em Ciência de Alimentos
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Apucarana
(Orientadora)

APUCARANA

2021

RESUMO

Os plásticos são considerados materiais essenciais no dia a dia da humanidade, sua utilização se estende desde um simples garfo descartável até um caro equipamento médico. Sem ele muitos avanços científicos, tecnológicos entre outros, não seriam possíveis. Porém, apesar de diversos benefícios, sua decomposição demasiadamente lenta traz alguns inconvenientes, uma vez que toneladas de resíduos plásticos são lançados no meio ambiente anualmente. O objetivo deste trabalho foi desenvolver filmes a partir de blendas de amido de milho e álcool polivinílico (PVOH) plastificados com glicerol e reforçados com glioxal. Os filmes foram preparados pelo método de *casting*, primeiramente adicionou-se glicerol e glioxal à água destilada (m1) sob agitação, em seguida uma mistura de amido e PVOH (m2) foi adicionada a m1, esta mistura final manteve-se sob agitação e aquecimento até atingir 95°C, após atingir essa temperatura a solução foi mantida em aquecimento e agitação por 1 hora seguida de 16 horas de secagem em estufa à 40°C. Amido: PVOH foram utilizados em uma proporção de 3:2. O total de polímeros em 100g de solução filmogênica foi de 5% (m/m). Glicerol foi empregado como plastificante na concentração de 20% (m/m) em relação ao amido. As concentrações de glioxal utilizadas foram (% g / 100g de polímeros): 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0, correspondendo as formulações: G0, G0.5, G1.0, G1.5, G2.0, G2.5 e G3.0, respectivamente. Os filmes produzidos foram caracterizados quanto às características visuais subjetivas, espessura, propriedades mecânicas (resistência à tração, alongamento da ruptura e Módulo de Young), umidade e solubilidade em água à 25°C ± 2°C. Todas as formulações apresentaram boa aparência e fácil desprendimento do suporte. A espessura, a umidade e a solubilidade dos filmes variaram de 273 à 413 µm, 9,89 à 12,16% e 5,23 à 25,11%, respectivamente. Apenas a formulação G1.5 formou filmes mais resistentes (12,98MPa) e rígidos (266,83MPa), quando comparado ao controle (G0 – 10,78MPa e 249,02MPa). A resistência à tração e o Módulo de Young dos filmes variaram de 10,17 à 12,98MPa e de 184,45 à 266,83MPa, respectivamente. A adição de glioxal às blendas de amido-PVOH plastificados com glicerol produziu filmes com maiores valores de alongamento na ruptura (131,20 à 194,03%) quando comparados ao controle (17,13%). Possivelmente, existe uma concentração ideal de glioxal capaz de produzir filmes mais resistentes pela formação de ligações cruzadas via reação de formação de hemiacetal com as hidroxilas do amido. Em qualquer concentração, o glioxal aparentemente aumenta o caráter hidrofílico do material, pois na reação de hemiacetalização pode-se considerar que a hidroxila do amido está sendo substituída pela hidroxila característica de um grupo hemiacetal. Mais testes devem ser realizados a fim de determinar e propor o mecanismo de ação do glioxal em filmes produzidos, por *casting*, a partir de blendas de amido e PVOH plastificados com glicerol.

Palavras-chave: eco-amigáveis; glioxal; compatibilização; propriedades mecânicas; glicerol.

ABSTRACT

Plastics are considered essential materials in the daily lives of humanity, their use extends from a simple disposable fork to expensive medical equipment. Without it, many scientific, technological and other advances would not be possible. However, despite several benefits, its excessively slow decomposition brings some inconveniences, since tons of plastic waste are released into the environment annually. The objective of this work was to develop films from blends of corn starch and polyvinyl alcohol (PVOH) plasticized with glycerol and reinforced with glyoxal. The films were prepared by the casting method, first glycerol and glyoxal were added to distilled water (m1) under stirring, then a mixture of starch and PVOH (m2) was added to m1, this final mixture was kept under stirring and heating until reaching 95°C, after reaching this temperature the solution was kept under heating and stirring for 1 hour followed by 16 hours of drying in an oven at 40°C. Starch:PVOH were used in a 3:2 ratio. The total number of polymers in 100g of film-forming solution was 5% (m/m). Glycerol was used as a plasticizer at a concentration of 20% (w/w) in relation to starch. The concentrations of glyoxal used were (% g / 100 g of polymers): 0.0; 0.5; 1.0; 1.5; 2.0; 2.5 and 3.0, corresponding to the formulations: G0, G0.5, G1.0, G1.5, G2.0, G2.5 and G3.0, respectively. The films produced were characterized in terms of subjective visual characteristics, thickness, mechanical properties (tensile strength, elongation at break and Young's Modulus), moisture and water solubility at 25°C ± 2°C. All formulations presented good appearance and easy detachment from the support. The thickness, moisture and solubility of the films ranged from 273 to 413 µm, 9.89 to 12.16% and 5.23 to 25.11%, respectively. Only the G1.5 formulation formed more resistant (12.98MPa) and more rigid (266.83MPa) films when compared to the control (G0 – 10.78MPa and 249.02MPa). The tensile strength and Young's Modulus of the films ranged from 10.17 to 12.98MPa and from 184.45 to 266.83MPa, respectively. The addition of glyoxal to starch-PVOH blends plasticized with glycerol produced films with higher elongation values at break (131.20 to 194.03%) when compared to the control (17.13%). Possibly, there is an ideal concentration of glyoxal capable of producing more resistant films by the formation of cross-links via hemiacetal formation reaction with the starch hydroxyls. At any concentration, glyoxal apparently increases the hydrophilic character of the material, because in the hemiacetalization reaction it can be considered that the hydroxyl of starch is being replaced by the hydroxyl characteristic of a hemiacetal group. More tests must be carried out in order to determine and propose the mechanism of action of glyoxal in films produced, by casting, from blends of starch and PVOH plasticized with glycerol.

Keywords: eco-friendly; glyoxal; compatibility; mechanical properties; glycerol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química parcial da amilose (a) e da amilopectina (b)	15
Figura 2 - Estrutura química parcial do Álcool Polivinílico	17
Figura 3 - Estrutura química do glicerol	18
Figura 4 - Estrutura química do glioxal ($C_2H_2O_2 - 58,04 \text{ g mol}^{-1}$)	19
Figura 5 - Filmes produzidos por casting a partir das formulações (a) G1.5, (b) G2.0 e (c) G2.5.	25
Figura 6 - Foto dos filmes: (a) G1.5 e (b) G2.5.	26
Figura 7 - Esquema geral da formação de hemiacetal com glioxal.	28
Figura 8 - Isotermas de sorção dos filmes de amido-PVOH plastificados com glicerol e incorporados com diferentes concentrações de glioxal.	29
Figura 9 - Proposta de mecanismo para a reação entre o glioxal e o amido.	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Umidade e solubilidade em água dos filmes.	27
Tabela 2 - Parâmetros de adsorção obtidos com o ajuste do modelo de GAB.	30
Tabela 3 - Propriedades Mecânicas dos Filmes	31

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
2 OBJETIVOS	10
2.1 Objetivo geral.....	10
2.2 Objetivos específicos.....	10
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
3.1 Plásticos e a problemática ambiental.....	11
3.2 Polímeros biodegradáveis	13
3.2.1 Amido	14
3.2.2 PVOH - Álcool Polivinílico	16
3.3 Plastificantes	17
3.4 Glioxal em materiais à base de amido	19
4 MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1 Materiais.....	21
4.2 Métodos	21
4.2.1 Produção dos Filmes	21
4.2.2 Caracterização dos Filmes	22
4.2.2.1 Análise subjetiva.....	22
4.2.2.2 Espessura	22
4.2.2.3 Umidade	22
4.2.2.4 Solubilidade em água	23
4.2.2.5 Isotermas de sorção	23
4.2.2.6 Propriedades mecânicas.....	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1 Análise subjetiva	25
5.2 Umidade e solubilidade em água	26
5.3 Isotermas de sorção	29
5.4 Propriedades mecânicas.....	30
REFERÊNCIAS	38

1 INTRODUÇÃO

Muito se tem discutido ultimamente acerca dos problemas ambientais causados pelo plástico. Seu uso descomedido e descarte indevido vêm causando sérios danos à vida marinha e terrestre. Estudos mostram que 4,8 a 12,7 milhões de toneladas métricas de plástico entram nos oceanos anualmente (ADAM *et al.*, 2020) e estima-se que esse valor pode quadruplicar (MASTERSON, 2020) caso nada seja feito a esse respeito. Uma das maiores preocupações dos ambientalistas são os produtos plásticos de uso único, ou seja, copos, sacolas, canudos, embalagens e talheres descartáveis (VASCONCELOS, 2019).

Dentro deste cenário, uma das soluções apontadas por autoridades e pesquisadores é a fabricação de produtos a partir de plásticos biodegradáveis. Estes plásticos são desenvolvidos utilizando matérias-primas de origem biológica e/ou de origem sintética, no qual sua decomposição pode ser realizada pela ação de microrganismos encontrados no meio ambiente.

São diversos os materiais e técnicas que podem ser empregados no desenvolvimento de polímeros biodegradáveis. O amido vem sendo considerado o mais promissor da classe dos polímeros naturais, devido seu baixo custo, abundância na natureza e por ser completamente biodegradável. No entanto amido sozinho não é capaz de formar filmes com boa resistência mecânica, rigidez, entre outros. Frequentemente são adicionados a solução filmogênica polímeros sintéticos para que suas propriedades possam ser melhoradas. Dentre os disponíveis daremos ênfase ao PVOH, esse polímero é muito utilizado na produção de filmes eco-amigáveis pois trata-se de um produto atóxico, estável e solúvel em água, além produzir filmes com boas propriedades físicas e mecânicas (PIGOZZI *et al.*, 2021).

Não obstante para que se possa alcançar plásticos biodegradáveis com propriedades mais similares aos plásticos derivados do petróleo é necessário a utilização de plastificantes e reticulantes. Plastificantes são aditivos cujo a principal função é aumentar a flexibilidade e distensibilidade do plástico (CANEVAROLO, 2006). O glicerol, popularmente conhecido como glicerina, é um produto muito versátil, utilizado para diversos fins, ele possui alta compatibilidade com o amido/PVOH. Os reticulantes são compostos capazes de modificar a estrutura do filme, proporcionando maior resistência a água (CHENG *et al.*, 2020). Aldeídos bifuncionais são comumente utilizados como reticulantes. O glioxal apesar de fazer parte desse grupo funcional é um produto pouco explorado na produção de filmes. Graças a seus predicados como atoxicidade, não volatilidade (RAMIRES, 2010; PERMINOVA, 2019), e fácil

biodegradabilidade, filmes biodegradáveis destinados ao ramo alimentício podem ser produzidos contendo o glioxal em sua composição.

No quesito técnica, a mais utilizada para elaborar filmes biodegradáveis é a *casting* que consiste em espalhar a suspensão polimérica em um suporte para posterior secagem, esta técnica já é muito utilizada na indústria de papel e cerâmicas (BORGES; LAURINDO, 2017).

A motivação para o desenvolvimento do presente trabalho está em contribuir para o avanço dos estudos relacionados à produção e caracterização de materiais termoplásticos biodegradáveis, a fim de obter produto compatível para diversas aplicações (ambiental, alimentícia, farmacêutica e outras). Portanto, o objetivo do projeto é produzir filmes a partir de blendas de amido de milho e PVOH plastificados com glicerol contendo diferentes concentrações de glioxal como agente de reforço.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Produzir, pela técnica de *casting*, e caracterizar filmes a partir de blendas de amido de milho-PVOH empregando glicerol como plastificante e glioxal como agente de reforço.

2.2 Objetivos específicos

- Produzir filmes de amido-PVOH plastificados com glicerol empregando a técnica de *casting*;
- Avaliar o efeito da presença de glioxal em diferentes concentrações na produção de filmes de amido-PVOH plastificados com glicerol, por meio de análise subjetiva (homogeneidade, manuseabilidade, aderência, presença ou não de bolhas e propensão ao rasgamento) e aparência visual;
- Caracterizar os filmes quanto às propriedades mecânicas (resistência à tração, alongamento na ruptura e Módulo de Young), umidade e solubilidade em água;
- Propor mecanismos de reação entre o glioxal e os componentes da matriz polimérica de amido-PVOH plastificadas com glicerol.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Plásticos e a problemática ambiental

A Era do plástico deu-se início em 1862 com o inventor e cientista de materiais Alexander Parkes, com o plástico semissintético nomeado por ele *Parkesine*. Parkes descobriu que quando adicionado óleo de rícino e canfora a celulose nitrada a temperatura de amolecimento deste diminuía, permitindo assim que o mesmo pudesse ser moldado (COLEMAN; PAINTER, 2005). Após a produção do primeiro material plástico semissintético, vários plásticos foram desenvolvidos e se tornaram bem-sucedidos comercialmente devido às suas inúmeras vantagens (CONTI *et al.*, 2021).

A partir de então o plástico tem se tornado cada vez mais presente no cotidiano do ser humano. Devido a sua versatilidade e custo acessível tem sido utilizado para diversos fins como em embalagens, na construção civil, na área têxtil, eletrônicos e até mesmo em produtos cosméticos como esfoliantes, pasta de dente e shampoo (CONTI *et al.*, 2021; HOSSAIN *et al.*, 2021). No entanto, seu uso indiscriminado traz consigo prejuízos ao meio ambiente, à saúde humana e animal. Em 2018, a produção de plásticos atingiu 359 milhões de toneladas em todo o mundo (ARDRUSSO *et al.*, 2021). Estima-se que apenas 14-18% do plástico produzido é reciclado, 24% são encaminhados para meio de recuperação de energia e 58-62% vão para aterros sanitários ou para o meio ambiente (HOSSAIN *et al.*, 2021), destes, 4,8 a 12,7 milhões de toneladas métricas de plástico entram nos oceanos anualmente (ADAM *et al.*, 2020).

O plástico presente nos oceanos é um dos problemas que mais vem preocupando as autoridades mundiais, pois desencadeia uma série de problemas como, por exemplo, a morte de milhões de animais marinhos, inclusive espécies ameaçadas de extinção causadas pelo seu emaranhamento, e ingestão, de resíduos plásticos (KAUSHAL *et al.*, 2020). Outro fato é que os fragmentos de plásticos presentes nos oceanos são capazes de adsorver poluentes como metais e pesticidas (ASHTON *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2018; CONTI *et al.*, 2021), essas partículas podem ser ingeridas por animais marinhos, se estendendo então para o consumo humano.

A ingestão de resíduos plásticos pelos seres humanos é causada tanto pela ingestão de animais marinhos infectados, como pela migração dos aditivos presentes no plástico utilizado para armazenamento dos alimentos (CONTI *et al.*, 2021), bem como estão presentes no ar, podendo ser inalados por humanos (LOURENÇO *et al.*, 2021). Ainda não se sabe ao

certo quais são os danos que podem vir a causar na saúde humana, no entanto, quando os micro plásticos (MPs) se instalam no interior dos tecidos o organismo hospedeiro os reconhece como sendo corpos estranhos e para se defender destes invasores imunorreações locais são desencadeadas (RAGUSA *et al.*, 2021). Estudos mostram que resíduos plásticos menores que 5 μm foram encontrados em tecidos pulmonares e segundo especialistas em toxicologia partículas que possuem diâmetro menor que 10 μm podem interagir com o organismo e exercer alterações biológicas prejudiciais em pessoas vulneráveis (LOURENÇO *et al.*, 2021), também foram encontrados fragmentos de micro plásticos na placenta humana, que pode vir a causar diversas complicações na formação do bebê, porém, os danos causados por esses fragmentos ainda não foram definidos (RAGUSA *et al.*, 2021).

Diversas diretrizes são criadas no intuito de minimizar os danos causados pelos plásticos no mundo, como, por exemplo, a diretiva da União Europeia 2019/904 que fornece orientações e regras sobre plásticos no território europeu, além de adotar medidas preventivas através de monitoramento e acompanhamento de sua comercialização e dos resíduos coletados. Essas regras visam além da redução dos danos causados pelo lixo marinho, promover a transição para uma economia circular interna eficaz, com modelos de negócios, produtos e materiais inovadores e sustentáveis. (UNIÃO EUROPEIA, 2019).

No continente africano, o país da África Ocidental proibiu de modo geral (ou seja, não se pode fabricar nem importar), a utilização de sacolas plásticas que não sejam biodegradáveis, com o intuito de não expandir a poluição marinha que já é demasiadamente grande (GREENPEACE, 2020).

Assim como essas, várias outras iniciativas são vistas ao redor do mundo, com o propósito de um melhor gerenciamento desse item que se tornou indispensável no dia a dia do ser humano, pois o plástico tornou a vida do homem mais prática. É o seu descarte inadequado, principalmente em vias urbanas, e seu lento processo de degradação que tem preocupado a sociedade mundialmente. Cada vez mais consumidores procuram por produtos que tenham o apelo de desenvolvimento sustentável, em razão da crescente conscientização ambiental. Neste contexto, o desenvolvimento de materiais eco-amigáveis, para diferentes aplicações, a partir de polímeros biodegradáveis vem se destacando.

A busca pela utilização de materiais plásticos que sejam produzidos a partir de fontes renováveis auxilia no crescimento econômico e traz também como grande vantagem a preservação ambiental (BORGES; LAURINDO, 2017).

3.2 Polímeros biodegradáveis

Após a Segunda Guerra Mundial a indústria petroquímica investiu na síntese de novos polímeros que rapidamente substituiu outros materiais em diversas aplicações, pois estes apresentavam custo benefício mais vantajoso do que os demais materiais que os plásticos vieram a substituir, além de suas propriedades físicas e mecânicas como baixa densidade, resistência a tração, flexibilidade e por se tratar de um material de fácil transformação o tornar um material multifuncional (CERON, 2013), porém, como já visto, eles vem trazendo sérios problemas ambientais devido à lentidão de sua decomposição. Uma alternativa que vem sendo estudada há anos, são os polímeros biodegradáveis.

A palavra polímero tem origem grega e significa *poli*: muitas e *meros*: partes, (FRANCHETTIE; MARCONATO, 2006; PIATTI; RODRIGUES, 2005; CANEVAROLO, 2006) ou seja, são cadeias de macromoléculas formadas pelo conjunto de unidades químicas menores, denominadas monômeros (ARDRUSSO *et al.*, 2021). Biodegradação é a degradação dessas cadeias pela ação de microrganismos (bióticas), como bactérias, fungos e algas ou por oxidação, hidrólise ou fotólise (abióticas) que são processos nos quais não se faz necessário a presença de enzimas (FECHINE, 2013). Esses processos geram como produtos biomassa, dióxido de carbono e água atóxica (LUYT; MALIK, 2019). O processo de biodegradação é dividido em duas etapas, primeiramente os polímeros são fragmentados em espécies com massa molecular menor por meio de reações abióticas ou bióticas, em seguida ocorre a “bioassimilação dos fragmentos por microrganismos e sua mineralização” (VROMAN; TIGHZERT, 2009).

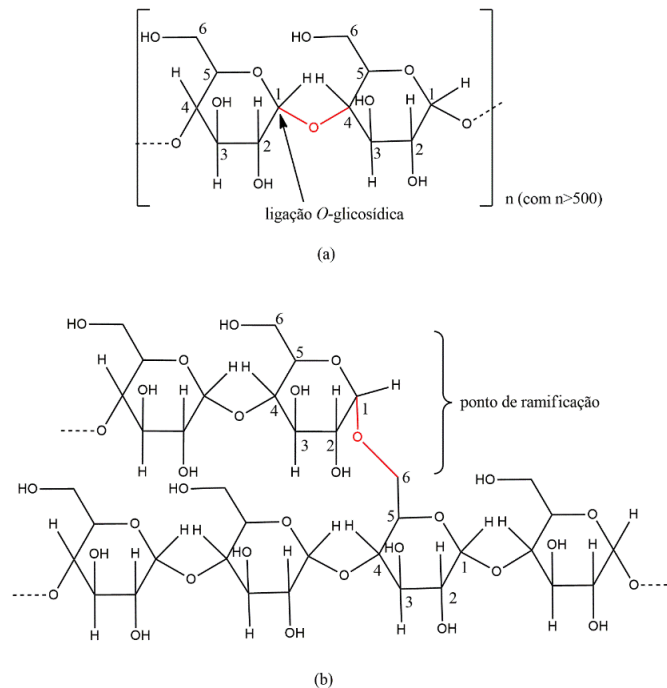
Os polímeros biodegradáveis normalmente são classificados em três grupos dependendo da sua origem: natural, sintética ou microbiana. Os polímeros naturais são subclassificados em dois novos grupos: o amido, celulose, ácido alginico, ácido hialurônico, sulfato de condroitina e a quitosana fazem parte do grupo dos polissacarídeos enquanto que o colágeno, gelatina e albumina fazem parte do grupo das proteínas. No grupo dos sintéticos tem-se o subgrupo de poliésteres no qual estão inseridos o poli (α -hidroxiácidos), polilactonas, poliortoésteres, polifosfoésteres, policarbonatos, poli (citratos de diol) e os subgrupos polianidridos, poliuretanos, polifosfazenos, polialquilcianoacrilatos, poli (aminoácidos), copolímeros em bloco com polietilenoglicol (PEG), e no grupo dos polímeros microbianos temos o subgrupo Poli-hidroxiálcanoatos no qual fazem parte o Poli (hidroxibutirato) [PHB] e o poli (hidroxi butirato-co-hidroxi valerato) [PHBV] e o subgrupo Poly (γ -ácido glutâmico) (DOPPALAPUDI *et al.*, 2014).

Entre os polímeros biodegradáveis de interesse comercial para produção de filmes biodegradáveis, destacam-se as proteínas, como o colágeno (WOLF; SOBRAL; TELIS, 2009), a sericina (TURBIANI, 2011; SANTANA *et al.*, 2013; GARCIA *et al.*, 2018), o glúten (OLIVER; MENDERS, 2011), caseína do leite (CHAMBI; GROSSO, 2006), bem como os polissacarídeos, como o amido e a celulose (MALI *et al.*, 2004; MALI *et al.*, 2006; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; THUNWALL *et al.*, 2008; GARCIA *et al.*, 2011; LI; ZHANG; XU, 2012; GARCIA *et al.*, 2014; GARCIA *et al.*, 2018a), sendo o amido o mais promissor, devido à combinação de disponibilidade, e preço atrativo. Há também os polímeros biodegradáveis sintéticos como poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT), poli(ácido lático) (PLA), poli(vinil álcool) (PVOH), poli(ϵ -caprolactona) (PCL) e poli(hidroxiacetato) (PHA) (AVEROUS *et al.*, 2004).

3.2.1 Amido

O amido é um homopolissacarídeo de glicose, quimicamente constituído por amilose e amilopectina. A amilose (Figura 1a) apresenta uma estrutura essencialmente linear, com resíduos de glicose unidos por ligações O-glicosídicas α (1 \rightarrow 4). A amilopectina (Figura 1b) possui uma estrutura altamente ramificada em que os resíduos de glicose se mantêm unidos por ligações O-glicosídicas α (1 \rightarrow 4) na cadeia principal e α (1 \rightarrow 6) nos pontos de ramificação (CAMPBELL; FARRELL, 2011; NELSON; COX, 2011; SOLOMONS; FRYHLE, 2012).

Figura 1 - Estrutura química parcial da amilose (a) e da amilopectina (b)



Fonte: Garcia (2014).

O amido é conhecido por ser completamente biodegradável no solo e na água, podendo ser utilizado para diversas finalidades como promover a biodegradabilidade de um plástico não degradável, bem como ser empregado em conjunto com plásticos sintéticos totalmente biodegradáveis, ou ainda, por conservar sua forma granular na matriz do plástico, ele pode atuar como um enchimento (RAY; BOUSMINA, 2005).

Ele está presente em diversas matrizes naturais como cereais, leguminosas, (AVÉROUS, 2014; MANO; MENDES, 2018) caules do tipo tubérculo e raízes do tipo tuberosa (MANO; MENDES, 2018), este polissacarídeo é considerado como a principal fonte de retenção de energia desses botânicos (AVÉROUS, 2014; ZHANG *et al.*, 2014; DOPPALAPUDI *et al.*, 2014; MANO; MENDES, 2018). Devido sua abundância, o amido tem sido apontado como um dos mais promissores polímeros biodegradáveis (RAY; BOUSMINA, 2005).

Sua composição, isto é, a porcentagem de amilose e amilopectina presentes no amido, varia de acordo com a matriz do qual foi extraído (AVÉROUS, 2014; ZHANG *et al.*, 2014), as condições de cultivo, a idade da planta, a época do ano (MANO; MENDES, 2018) afetando diretamente as propriedades físicas e mecânicas de filmes obtidos à base de amido (ZHANG *et al.*, 2014). Esse percentual normalmente varia entre “70% e 82% de amilopectina e 18% e 30% de amilose”, porém alguns botânicos considerados mutantes como o amidos

amilomizados possuem em sua composição 80% de amilose, já o amidos cerosos contem menos de 1% de amilose (AVÉROUS, 2014; CHALÉAT; HALLEY; TRUSS, 2014).

Para que seja possível a formação de polímeros termoplásticos de amido (TPSs – *ThermoPlastic Starch*) é necessário que as estruturas cristalinas formadas pelas cadeias laterais curtas de amilopectina sejam eliminadas tornando o material amorfo (CHALÉAT; HALLEY; TRUSS, 2014). O amido deve ser aquecido na presença de água e/ou algum plastificante, (CYRAS *et al.*, 2008; CHALÉAT; HALLEY; TRUSS, 2014; AVÉROUS, 2014) resultando na absorção de água pelos grânulos, promovendo a sua gelatinização e a quebra dessas estruturas. (CYRAS *et al.*, 2008; AVÉROUS, 2014).

Os plásticos produzidos à base de amido possuem uma predisposição de absorver água (CERON, 2013, ARDRUSSO *et al.*, 2021; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009; CHALÉAT; HALLEY; TRUSS, 2014), essa deficiência é causada pela grande quantidade de grupos hidroxila na amilose (CONTI *et al.*, 2021; ARDRUSSO *et al.*, 2021) e gera alterações nas propriedades mecânicas do produto (CERON, 2013; ARDRUSSO *et al.*, 2021; CHALÉAT; HALLEY; TRUSS, 2014; CYRAS *et al.*, 2008; FOLLAIN *et al.*, 2005) tornando-os inflexíveis e quebradiços. Para que essa carência possa ser suprida e as propriedades desejadas alcançadas, frequentemente utiliza-se juntamente com o amido um segundo polímero biodegradável agora da classe dos sintéticos. Dentre os polímeros sintéticos biodegradáveis já citados, Garcia (2014) destaca o PVOH, pois, esse possui alta compatibilidade e miscibilidade com o amido.

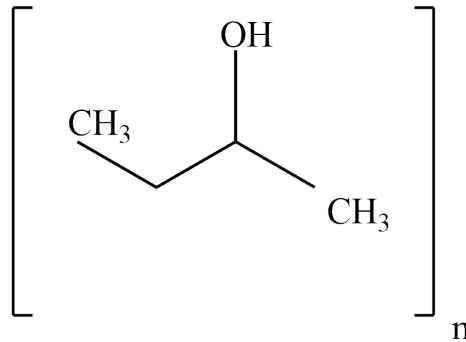
3.2.2 PVOH - Álcool Polivinílico

PVOH é um polímero derivado do petróleo, sintético, inerte, estável, não tóxico e solúvel em água (PIGOZZI *et al.*, 2021). Normalmente sua produção é realizada via hidrólise do Poli (acetato de vinila) (CHIELLINI *et al.*, 2003), e pode-se obter diferentes tipos de PVOH que dependerá do grau de hidrólise podendo variar entre 70 e 99%, esse fator influenciará no grau de polimerização, ponto de fusão e taxa de dissolução em água (CHIELLINI *et al.*, 2003). Sua solubilidade, por exemplo, dependerá do tamanho das macromoléculas e da quantidade de Grupos OH que permanecem livres na molécula (JULINOVÁ; VAŇHAROVÁ; JURČA, 2018).

O PVOH (Figura 2) geralmente se destaca por sua capacidade de formar barreira a gases e a umidade (PIGOZZI *et al.*, 2021), resistência a solventes e a óleo (ZHOU *et al.*, 2021), propriedades ópticas, flexibilidade e devido sua alta resistência à tração (BELLELLI *et*

al., 2018), porém a característica que mais vem despertando interesse é a sua biodegradabilidade, que pode ser realizada tanto em condições aeróbicas como anaeróbicas, sendo essa uma grande vantagem, considerando que trata-se de um polímero de esqueleto de carbono (DORIGATO; PEGORETTI, 2012).

Figura 2 - Estrutura química parcial do Álcool Polivinílico



Fonte: Autoria Própria (2021).

Todavia, devido a presença do grupo hidroxila, o polímero supracitado possui caráter parcialmente hidrofílico. Para que essa carência possa ser suprida e as propriedades desejadas alcançadas, frequentemente são adicionados agentes plastificantes com o intuito de “aumentar a flexibilidade, reduzir a temperatura de fusão e diminuir a viscosidade” (LOKENS GARD, 2014).

3.3 Plastificantes

Os plastificantes são ingredientes fundamentais na produção dos plásticos, no entanto, para que se alcance melhores resultados o plastificante e o polímero precisam dispor-se de características semelhantes como por exemplo a polaridade (LOKENS GARD, 2014), ou seja, devem ser quimicamente compatíveis entre si. Sua função de proporcionar uma melhor mobilidade ao plástico reduzindo a sua rigidez é obtido pois, em geral as moléculas nele presentes são pequenas, de baixa massa molecular e conseguem alojar-se entre as cadeias poliméricas ocasionando uma redução das forças de atração intermoleculares existente entre elas, conseqüentemente a temperatura de transição vítrea (T_g) é reduzida (CANEVAROLO, 2006; CHALÉAT; HALLEY; TRUSS, 2014; CALLISTER JUNIOR; RETHWISCH, 2016), conferindo maior mobilidade às cadeias poliméricas e conseqüentemente a formação de filmes mais flexíveis.

Para que ocorra a incorporação do plastificante na massa polimérica é necessário que

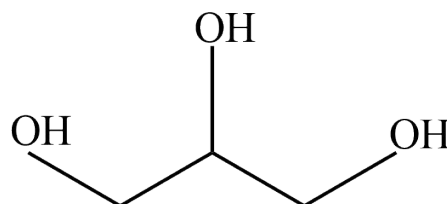
ele seja solubilizado em solvente adequado sob temperatura controlada. Deve-se estabelecer uma temperatura de solubilidade crítica (T_{kl}) que indicará o ponto de gelificação do plastificante, quanto menor essa temperatura maior será a capacidade de gelificação. Essa capacidade é regida pela massa molar e pela polaridade do plastificante.

No que se refere ao amido, grande parte de suas aplicações requer que ocorra sua dispersão em água e gelatinização parcial ou completa, todavia a água também atua como plastificante, porém, volátil. Assim sendo, é necessário que seja efetuado mecanismos de sorção-dessorção com o meio ambiente para que haja um equilíbrio. Estudos mostram que a adição de glicerol, plastificante comumente utilizado em filme e/ou materiais à base de amido, ocupam alguns espaços antes preenchidos pelas moléculas de água (AVÉROUS, 2014), reforçando a ideia de sorção-dessorção de plastificante-água, respectivamente.

O glicerol (Figura 3) é uma substancia utilizada em diversos âmbitos da indústria, mais conhecida como glicerina, sua aplicabilidade em diferentes setores deve-se a presença do grupo hidroxila e devido a sua flexibilidade cujo responsável por este é a possibilidade de ligações de hidrogênio tanto intra como intermoleculares (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011).

A biocompatibilidade entre amido e glicerol, em razão da presença de grupos hidroxila (-OH), [...] contribui para melhoria de muitas propriedades como alongamento na ruptura, melhor dispersão para obtenção de uma estrutura mais uniforme e homogênea. [...] Contudo, estes mesmos grupos hidroxila também podem ser responsáveis pelo caráter hidrofílico do material final, prejudicando principalmente as propriedades de barreira ao vapor de água (GARCIA, 2014, p. 30).

Figura 3 - Estrutura química do glicerol



Fonte: Autoria Própria (2021).

Diante do exposto, surge a necessidade da adição de um reticulante (MUSETTI *et al.*, 2014; LIM *et al.*, 2015), que são compostos adaptáveis, o qual reagirá quimicamente com os sítios reativos para obter redes tridimensionais, aumentando assim a resistência à umidade, além de melhorar as propriedades mecânicas e estabilidade térmica do material final. Diisocianato de hexametileno, glutaraldeído, glioxal, e ácido bórico (BA) são exemplos de

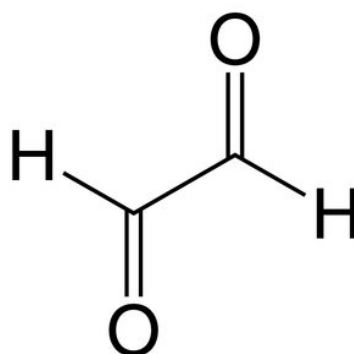
substâncias químicas que podem ser utilizadas para este fim (LIM *et al.*, 2015).

3.4 Glioxal em materiais à base de amido

Diversas são as vantagens na utilização do glioxal (Figura 4) como reticulador, é atóxico, que o torna uma substância ecologicamente correta e trata-se de um produto não volátil (RAMIRES, 2010; PERMINOVA, 2019).

Pertence ao grupo de aldeídos, cujo seus dois grupos carbonila o tornam altamente reativo. Sua obtenção se dá por diversas fontes naturais, como por exemplo, a oxidação de lipídios ou como subproduto de processos biológicos (RAMIRES, 2010; FROLLINI, 2013).

Figura 4 - Estrutura química do glioxal ($C_2H_2O_2$ – 58,04 g mol⁻¹)



Fonte: Autoria Própria (2021).

Song, Thio e Deng (2011) propuseram uma reação de acetalização de amido via glioxal na produção de nanopartículas de amido por extrusão reativa. Para que ocorra a formação de acetal via reação entre um aldeído (R – CHO) e um álcool (R – OH) é necessário que haja a desidratação do hemiacetal (intermediário) na presença de um ácido inorgânico (preferencialmente) em quantidades catalíticas.

Formaldeído e glutaraldeído são aldeídos comumente utilizados como agentes de ligações cruzadas em materiais (SCOPEL *et al.*, 2018). No entanto, trata-se de compostos tóxicos (KUMAR and KUMAR, 2017), o que inviabiliza seu uso para determinadas aplicações, como por exemplo, em embalagens de alimentos, ou mesmo, para o desenvolvimento de materiais eco-amigáveis, os quais não podem gerar resíduos tóxicos durante o processo de (bio)degradação.

O glioxal é uma molécula bifuncional com dois grupos aldeídos, não tóxica e de menor custo se comparado ao formaldeído e ao glutaraldeído (NI *et al.*, 2019).

Kong *et al.* (2020) produziram filmes de amido de milho e álcool polivinílico

empregando o método de *casting* tendo glicerol como plastificante com diferentes concentrações de carvacrol (agente antioxidante). Com a finalidade de aplicação como embalagem antimicrobiana, Chowdhury et al. (2020) produziram filmes de PVOH reticulados com glioxal.

Cheng et al. (2021) investigaram os efeitos de diferentes concentrações de glioxal (de 0.0 à 7.0% m/m) em filmes de amido de milho e PVOH incorporados de carvacrol produzidos por casting.

Embora outros grupos funcionais tenham sido mais repetidamente relatados na literatura como excelentes agentes de ligação cruzada, capazes de melhorar a resistência mecânica, à umidade e térmica de materiais à base de amido, a motivação para o desenvolvimento deste projeto é em aplicar o glioxal na produção de filmes de amido e PVOH plastificados com glicerol, visto que este reagente é pouco explorado para esta finalidade.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os filmes foram produzidos, empregando a técnica de *casting*, a partir dos polímeros amido de milho (Maizena, mercado local) e PVOH (álcool-polivinílico) (Sigma-Aldrich) plastificados com glicerol (Dinâmica, São Paulo). Glioxal – 40% (Merk) foi incorporado à matriz polimérica como agente de reforço.

4.2 Métodos

4.2.1 Produção dos Filmes

Primeiramente, glicerol (20% m/m em relação ao amido) e glioxal (em diferentes concentrações) foram dissolvidos em água destilada. As concentrações de glioxal empregadas neste trabalho foram: 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 % (m/m) em relação ao total de polímeros (amido-PVOH), correspondendo às formulações: G0, G0.5, G1.0, G1.5, G2.0, G2.5 e G3.0, respectivamente. Essa mistura foi denominada de m_1 e foi mantida sob agitação magnética sem aquecimento por aproximadamente 10 minutos. Em seguida, amido de milho e PVOH, na proporção de 3:2 (amido:PVOH) foram misturados à seco (m_2) e adicionado lentamente à m_1 sob agitação magnética e levemente aquecida (aproximadamente 30°C). Essa mistura final permaneceu em aquecimento e agitação até atingir 95°C e permaneceu nesta temperatura por 1 hora sob agitação magnética. A solução filmogênica foi transferida para placas de Petri de polipropileno com 15 cm de diâmetro. Para evaporação do solvente e consequente formação do filme, as placas foram levadas à estufa com circulação forçada de ar à 40°C por aproximadamente 16 horas. Uma formulação controle, sem glioxal, também foi produzida. Os filmes foram armazenados em envelopes feitos com papel manteiga à temperatura ambiente para posterior caracterização.

4.2.2 Caracterização dos Filmes

4.2.2.1 Análise subjetiva

As soluções filmogênicas e os filmes foram avaliados quanto a homogeneidade, manuseabilidade, aderência, presença ou não de bolhas e propensão ao rasgamento no momento da retirada do suporte. Todas essas características, avaliadas subjetivamente, encontram-se descritas no item 5 (Resultados e Discussão) e algumas delas apresentadas na forma de fotografias obtidas do material pelo próprio autor.

4.2.2.2 Espessura

A determinação da espessura dos filmes foi realizada com auxílio do micrômetro digital (ZAAS, Externo – 0 a 25 mm). O resultado final, expresso em média \pm desvio padrão, foi determinado como uma média aritmética calculada a partir de 10 pontos sobre a área total do filme.

4.2.2.3 Umidade

Amostras de filmes foram cortadas em quadrados de 2,0 x 2,0 cm, e pesadas juntamente com pesa-filtros em balança analítica (Shimadzu, modelo AY220). Os pesa-filtros contendo os filmes foram submetidos à secagem em estufa de circulação de ar (SOLAB, modelo SL 102/480), a 105°C por um período de 24 horas. Em seguida, filtros foram pesados novamente quantificando a massa seca final do filme, conforme a metodologia proposta por Rhim (2002).

O conteúdo de umidade (ω) foi determinado em função da massa seca inicial (m_{si}) e da massa seca final (m_{sf}), conforme apresentado na Equação 1:

$$\omega = \frac{(m_{si} - m_{sf})}{m_{si}} \times 100 \quad (1)$$

Em que:

ω é a umidade relativa em porcentagem (%);

m_{si} é a massa seca inicial em gramas (g);

m_{sf} é a massa seca final em gramas (g).

O conteúdo de umidade dos filmes foi determinado em triplicata e os resultados foram expressos em média \pm desvio padrão.

4.2.2.4 Solubilidade em água

A massa de filme solubilizada em água foi determinada em triplicata de acordo com a metodologia proposta por Gontard, Guilbert e Cuq (1992).

As amostras da determinação de umidade permaneceram imersas em 10 mL de água destilada, sob agitação branda (a 125 rpm), com auxílio de uma incubadora refrigerada (Cienlab Shaker), durante 24 horas. A temperatura do teste foi de $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Ao término do ensaio, as amostras foram levadas à estufa com circulação de ar (SOLAB, modelo SL 102/480) para secagem a 105°C por 24 horas.

A massa seca solubilizada foi então quantificada em balança analítica (Shimadzu, modelo AY220) após a secagem e determinadas a partir da relação com a umidade e a massa seca inicial, conforme apresentado na Equação 2:

$$S_w = \frac{m_i(1-\omega) - m_{sf}}{m_i(1-\omega)} \times 100 \quad (2)$$

Em que:

S_w é a quantidade de matéria solúvel em porcentagem (%);

m_i é a massa seca inicial em gramas (g);

m_{sf} é a massa seca final em gramas (g).

4.2.2.5 Isotermas de sorção

Isotermas de sorção foram obtidas por meio de um método dinâmico. Os filmes, previamente cortados em pequenos pedaços, foram analisadas em um gerador de isotermas Aquasorb (Decagon, USA), com as seguintes condições: a_w (atividade de água) variando de 0,2 à 0,85, razão de fluxo de 300mL/min à 25°C . As isotermas foram modeladas de acordo com o modelo de GAB (do inglês, Guggenheim-Anderson-de Boer) conforme apresentado na Eq. (3)

$$X_w = \frac{C.K.m_0.aw}{[(1-K.aw).(1-K.aw+C.K.aw)]}$$

Onde:

X_w : umidade de equilíbrio (g H₂O/100g de material em base seca)

C e K: constantes de GAB, que representam o aquecimento da adsorção na primeira camada e o aquecimento de sorção da monocamada, respectivamente.

M_0 : conteúdo de água da monocamada

aw : atividade de água ([umidade relativa]/100).

4.2.2.6 Propriedades mecânicas

Um texturômetro modelo TA.TX2 plus (Stable Micro Systems, Inglaterra) foi utilizado para realizar os testes de tração segundo método da ASTM D882-02 (2002) com algumas modificações quanto às dimensões dos corpos de prova. As propriedades avaliadas foram resistência à tração (σ - MPa), alongamento na ruptura (ϵ - %) e módulo de Young (E_0 - MPa). Em média seis corpos de prova de cada formulação foram cortados (50 mm x 25 mm). A velocidade do ensaio foi de 0,83 mm s⁻¹ e a distância inicial entre as garras de 30 mm. Antes da realização do teste de tração os filmes foram previamente condicionados a 25 ± 2°C por 48 horas em umidade relativa de equilíbrio (URE) de 53 ± 2% (solução saturada de nitrato de magnésio, Mg(NO₃)₂).

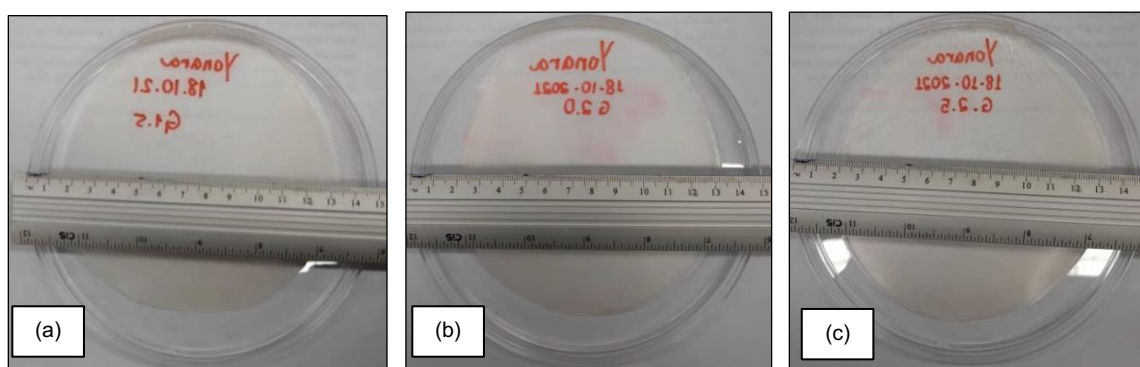
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise subjetiva

Nenhuma das formulações (com ou sem glioxal) apresentou dificuldade quanto ao controle de agitação magnética e da temperatura, indicando que a presença do glioxal não afetou a processabilidade do material, principalmente a gelatinização do amido e a solubilização do PVOH.

Os filmes obtidos das formulações de G0 à G3.0 apresentaram encolhimento considerável ao término do processo de secagem em estufa (40°C por 16 horas), conforme apresentado na Figura 5, o que indica que esta possa ser uma característica da fonte de amido e não da incorporação de um agente reticulante como o glioxal.

Figura 5 - Filmes produzidos por casting a partir das formulações (a) G1.5, (b) G2.0 e (c) G2.5.



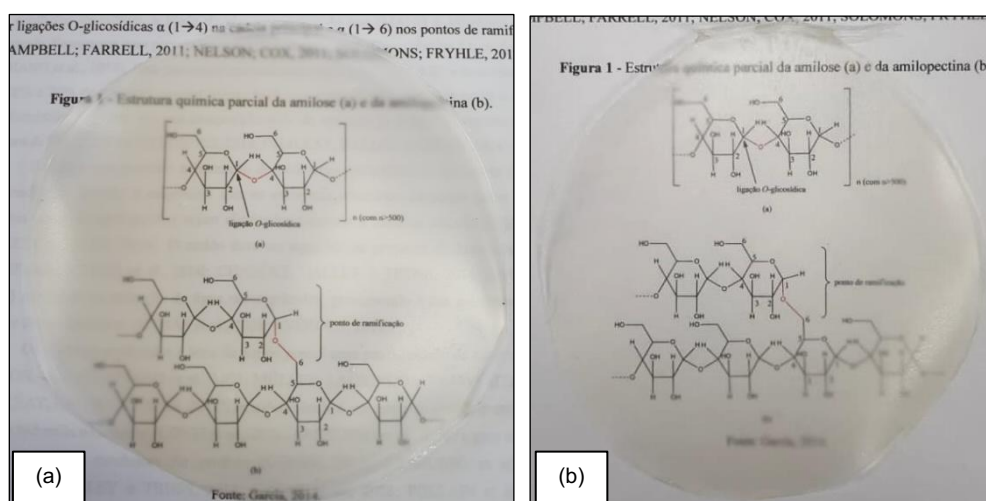
Fonte: Autoria Própria (2021).

Segundo Luchese et al. (2017) filmes a base de amido de milho e glicerol apresentam maior força de interação entre si e maior força intermolecular amido-amido do que os filmes a base de amido de mandioca e glicerol, o que pode explicar o encolhimento considerável dos filmes produzidos neste trabalho. Este encolhimento não observado nos projetos desenvolvidos pelo grupo em que filmes foram produzidos por *casting* empregando amido de mandioca. A proporção de amilose/amilopectina presente em cada uma das fontes de amidos, tem influência na capacidade de formação de filmes bem como suas propriedades. O amido de milho utilizado por Luchese et al. (2017) possuía 280g de amilose/kg de amido enquanto o amido de mandioca possuía 270g de amilose/kg de amido. A característica essencialmente linear da amilose (em maior proporção no amido de milho), pode explicar a maior aproximação entre as cadeias poliméricas mantida por interações de hidrogênio, resultando em encolhimento do material final.

Os filmes não ficaram aderentes ao suporte (placa Petri de Polipropileno) apresentando facilidade de desprendimento da mesma, em qualquer concentração de glioal utilizada (de 0 à 3,0% m/m em relação aos polímeros).

Todas as formulações, de G0 à G3.0, produziram filmes com boa aparência, superfície homogênea e lisa, sem bolhas e/ou grumos, sendo o aspecto visual muito semelhante entre elas (Figura 6), diferentemente dos filmes apresentados por Cheng et al. (2021), em que os autores relatam a presença de rachaduras que diminuem gradualmente com a adição de glioal à blenda. Essa diferença pode estar relacionada a presença do glicerol nos filmes produzidos no presente trabalho, pois conforme já citado, este tem como principal função reduzir a rigidez e melhorar a mobilidade do filme.

Figura 6 – Foto dos filmes: (a) G1.5 e (b) G2.5.



Fonte: Autoria Própria (2021).

Os filmes não apresentaram propensão ao rasgamento no momento da retirada do suporte e aparentavam boa resistência mecânica aliada à flexibilidade e maleabilidade.

5.2 Umidade e solubilidade em água

O teste de umidade e solubilidade desempenha um papel essencial na definição da intensidade de interação entre os constituintes dos filmes, bem como a resistência à água (YOON et al. 2012), essa propriedade é de grande valia para que seja possível determinar para qual finalidade o filme poderá ser empregado (GHIASI et al., 2020).

Os resultados de umidade e solubilidade dos filmes produzidos no presente trabalho estão apresentados na Tabela 1, onde é possível verificar que, embora os filmes com diferentes concentrações de glioal não apresentaram diferenças significativas ($p \leq 0,05$) pelo

Teste Tukey nos valores de umidade, a presença deste agente reticulante parece diminuir a capacidade de retenção de umidade dos filmes de amido de milho e PVOH plastificados com glicerol.

Tabela 1 - Umidade e solubilidade em água dos filmes.

Filme	ω (%)	$S\omega$ (%)
G0 (controle)	12,16 ± 1,70 ^a	23,38 ± 4,65 ^a
G0.5	10,28 ± 1,31 ^a	25,11 ± 2,32 ^a
G1.0	9,89 ± 1,29 ^a	5,23 ± 0,47 ^b
G1.5	10,73 ± 0,40 ^a	21,20 ± 9,74 ^{a,b}
G2.0	10,27 ± 0,27 ^a	20,55 ± 5,88 ^{a,b}
G2.5	10,70 ± 0,14 ^a	18,12 ± 8,16 ^{a,b}
G3.0	11,16 ± 0,78 ^a	20,94 ± 1,79 ^{a,b}

Notas: GX: G: glioxal e X: % m/m – de glioxal em relação ao total dos polímeros (amido e PVA); ω (%): umidade; $S\omega$ (%): solubilidade em água; ^{a,b,c}: **letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas segundo o teste Tukey com 95% de significância ($p \leq 0,05$).**

Fonte: Autoria Própria (2021)

Com exceção da formulação G0.5 (25,11%), a presença de glioxal aparentemente diminuiu (não significativamente, $p \geq 0,05$ pelo Teste Tukey) a solubilidade em água dos filmes, conforme apresentado na Tabela 1, contudo, mesmo não sendo significativa a diferença entre os valores encontrados, podemos observar uma redução na solubilidade do filme G2.5 (18,12%) quando comparado ao controle (G0 - 23,38%) . O valor encontrado na solubilidade do filme G 1.0 foi desconsiderado, devido o mesmo estar muito abaixo do esperado, para esse novos testes deveram ser realizados. Essa melhora também foi observada por Ni et al (2019) e Cheng et al (2021) em testes de hidrofobicidade dos filmes, assim como os testes realizados por Scopel et al. (2018) que demonstraram que a adição de glutaraldeído reduziu a solubilidade dos filmes produzidos em seu estudo.

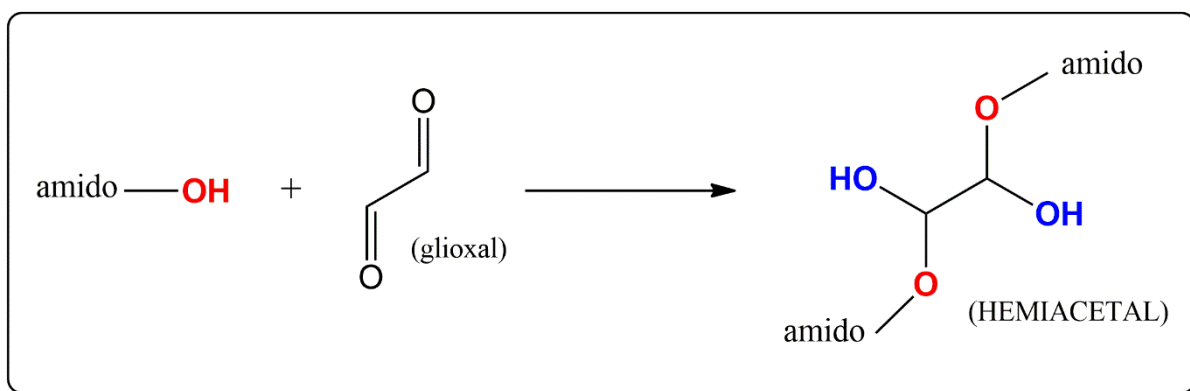
Glioxal é um dialdeído, por isso ele pode atuar como agente de ligação cruzada interligando duas cadeias de amido o que responderia pelos menores valores de umidade (9,89 à 11,16%) e solubilidade em água (5,23 à 25,11%) quando glioxal está presente nas formulações comparado ao controle (12,16 e 23,38% umidade e solubilidade, respectivamente). As cadeias poliméricas mais próximas umas das outras podem diminuir os possíveis canais difusionais por onde moléculas pequenas como as da água podem permear ou ficarem retidas.

Ni et al. (2019) produziu em seu estudo, filmes com a finalidade de proteger alimentos e materiais de embalagem da degradação e queimaduras solares utilizando como principios ativos o amido, carbonato de amônio e zircônio (AZC), glioxal, ácido

clorídrico (para ajuste do pH, tornando próximo do neutro). Uma das propostas de ligações moleculares presente em seu estudo cita que um dos grupos aldeído presente no glioxal reage com os grupos amino liberados do AZC e o outro reage com o grupo hidroxila do amido, cita ainda que o glioxal primeiramente forma uma estrutura hemiacetal instável com os grupos hidroxila no amido, e a reação posterior gera as ligações acetal sob condições ácidas, que serão exploradas nos próximos trabalhos do grupo.

A formação do hemiacetal de di-amido (via ligação cruzada) não reduz significativamente os valores de umidade e solubilidade em água dos filmes, porque no balanço final a hidroxila do amido, mesmo formando uma ligação O - C_{carbonílico} do glioxal, é apenas substituída pela hidroxila característica da estrutura do grupo hemiacetal, conforme indicado na Figura 7.

Figura 7 - Esquema geral da formação de hemiacetal com glioxal.



Fonte: Autoria própria (2021).

Embora sabendo que a catálise ácida favoreça as reações de acetalização e que muito provavelmente a formação de acetal (produto final da reação de adição de álcool em aldeído) poderia reduzir significativamente a solubilidade em água dos filmes, inicialmente ela não foi considerada porque uma das possíveis aplicações do material obtido é como embalagens para alimentos que, entre outras características, devem ser isentas de riscos ao consumidor, ou seja, deve ser atóxica. No entanto a partir dos estudos realizados para elaboração do presente trabalho, observou-se a possibilidade de utilização de catálise ácida para obtenção de filmes destinados ao ramo alimentício que será explorado em trabalhos posteriores.

O glioxal também pode formar apenas hemiacetal de amido (mono-hemiacetal), o que aumenta o caráter hidrofílico do material, em razão de sua ação como plastificante interno. O mono-hemiacetal provoca um afastamento estérico, efeito de repulsão provocado pela nuvem eletrônica do glioxal enxertado em uma cadeia de amido. Este afastamento,

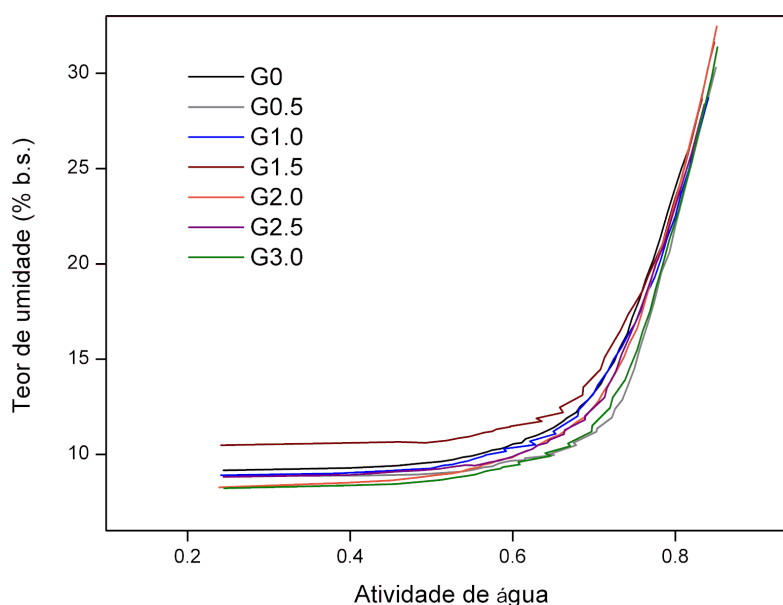
diminuiu a interação entre as cadeias via interações de hidrogênio ao passo que, como anteriormente comentado, cria caminhos para que mais moléculas de água entrem na estrutura do material, aumentando os valores de umidade e solubilidade observados, principalmente para a formulação G3.0.

Há de se considerar ainda que em excesso, o glicol por ser uma molécula polar e de baixa massa molecular, pode não reagir em sua totalidade ficando livre e disponível no material final, contribuindo para um aumento no caráter hidrofílico dos filmes.

5.3 Isotermas de sorção

Na Figura 8 mostram-se as isotermas de sorção dos filmes de amido-PVOH plastificados com glicerol e incorporados com diferentes concentrações de glicol. As isotermas de sorção de umidade de todos os filmes apresentaram curvas com formato sigmoide, característico de materiais à base de amido (NAWAB et al., 2016; OLIVATO et al., 2017; ACOSTA-DOMÍNGUEZ et al., 2021). Isotermas do Tipo II, como descrito por Brunauer et al. (1940), são típicas de materiais hidrofílicos em umidades intermediárias.

Figura 8 - Isotermas de sorção dos filmes de amido-PVOH plastificados com glicerol e incorporados com diferentes concentrações de glicol.



Fonte: Autoria própria (2021).

A Tabela 2 mostra que o modelo de GAB foi eficiente para descrever as isotermas de sorção das formulações, com R^2 maior que 0,92.

O valor da monocamada (M_0) indica a quantidade máxima de água absorvida (em g) em uma única camada por 100g de material, e pode ser relacionada com os sítios de superfície disponíveis para sorção de umidade.

Tabela 2 - Parâmetros de adsorção obtidos com o ajuste do modelo de GAB.

Filme	M_0	R^2
G0	3,98	0,967
G0,5	3,47	0,924
G1,0	4,09	0,975
G1,5	4,54	0,965
G2,0	3,67	0,980
G2,5	3,78	0,968
G3,0	3,49	0,974

m_0 – conteúdo de umidade da monocamada; R^2 – coeficiente de regressão do modelo de GAB.

Fonte: Autoria própria (2021)

Os menores valores de monocamada foram observados nos filmes obtidos a partir das formulações com maiores concentrações de glioxal (de G2.0 à G3.0), acompanhando a tendência observada para estas formulações nas determinações de umidade e solubilidade e água destes filmes (Tabela 1).

Os valores de monocamada fornecem informações de fenômenos de superfície. Desta forma, as formulações de G2.0 à G3.0, aparentemente possuem menos sítios hidrofílicos na superfície para absorção de umidade, possivelmente em razão de uma melhor interação entre as cadeias poliméricas de amido e PVOH favorecida por uma maior concentração de glioxal, que conforme será discutido no item 5.4, pode ser considerado um agente multifuncional (reticulante, plastificante – externo e/ou interno, compatibilizante).

5.4 Propriedades mecânicas

A espessura média dos filmes variou entre 269 a 413 μm , sendo os filmes G1.5 com menor espessura e os filmes G0.5 com a maior espessura, a partir dos valores obtidos não foi possível observar um padrão relacionado a adição do glioxal.

Os resultados de propriedades mecânicas que compreendem resistência à tração, alongamento na ruptura e Módulo de Young, estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades Mecânicas dos Filmes

Filme	σ (MPa)	ϵ (%)	E_0 (MPa)
G0 (controle)	10,78 \pm 0,31 ^b	17,13 \pm 2,52 ^b	249,02 \pm 20,24 ^{a,b}
G0.5	10,46 \pm 0,72 ^b	166,09 \pm 17,80 ^a	233,96 \pm 9,24 ^{a,b}
G1.0	11,08 \pm 0,86 ^{a,b}	177,95 \pm 18,72 ^a	224,31 \pm 37,71 ^{a,b}
G1.5	12,98 \pm 0,99 ^a	131,20 \pm 29,90 ^a	266,83 \pm 14,73 ^a
G2.0	11,61 \pm 1,48 ^{a,b}	194,03 \pm 61,41 ^a	207,50 \pm 10,14 ^{a,b}
G2.5	11,95 \pm 0,22 ^{a,b}	164,05 \pm 13,79 ^a	250,04 \pm 78,63 ^{a,b}
G3.0	10,17 \pm 0,58 ^b	134,60 \pm 35,71 ^a	184,45 \pm 29,96 ^b

Notas:

GX: G: glioxal e X: % m/m – em relação ao total dos polímeros amido e PVA

σ (MPa): resistência à tração; ϵ (%): alongamento na ruptura; E_0 (MPa): Módulo de Young.

^{a,b}: letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas segundo o teste Tukey com 95% de significância ($p \leq 0,05$).

Fonte: Autoria própria (2021)

A resistência à tração dos filmes variou de 10,17MPa (G3.0) à 12,98MPa (G1.5). Apenas a formulação G1.5 formou filmes com resistência à tração significativamente ($p \leq 0,05$) maior que o controle (G0).

Entre as formulações com glioxal, observa-se que o aumento da concentração de 0,5% (m/m) para 1,5% (m/m) provocou um aumento significativo ($p \leq 0,05$) na resistência à tração dos filmes de 10,46MPa para 12,98MPa, respectivamente. No entanto, o uso de glioxal na concentração de 3,0% (m/m) (G3.0) produziu filmes menos resistentes (10,17MPa) quando comparado à formulação G1.5.

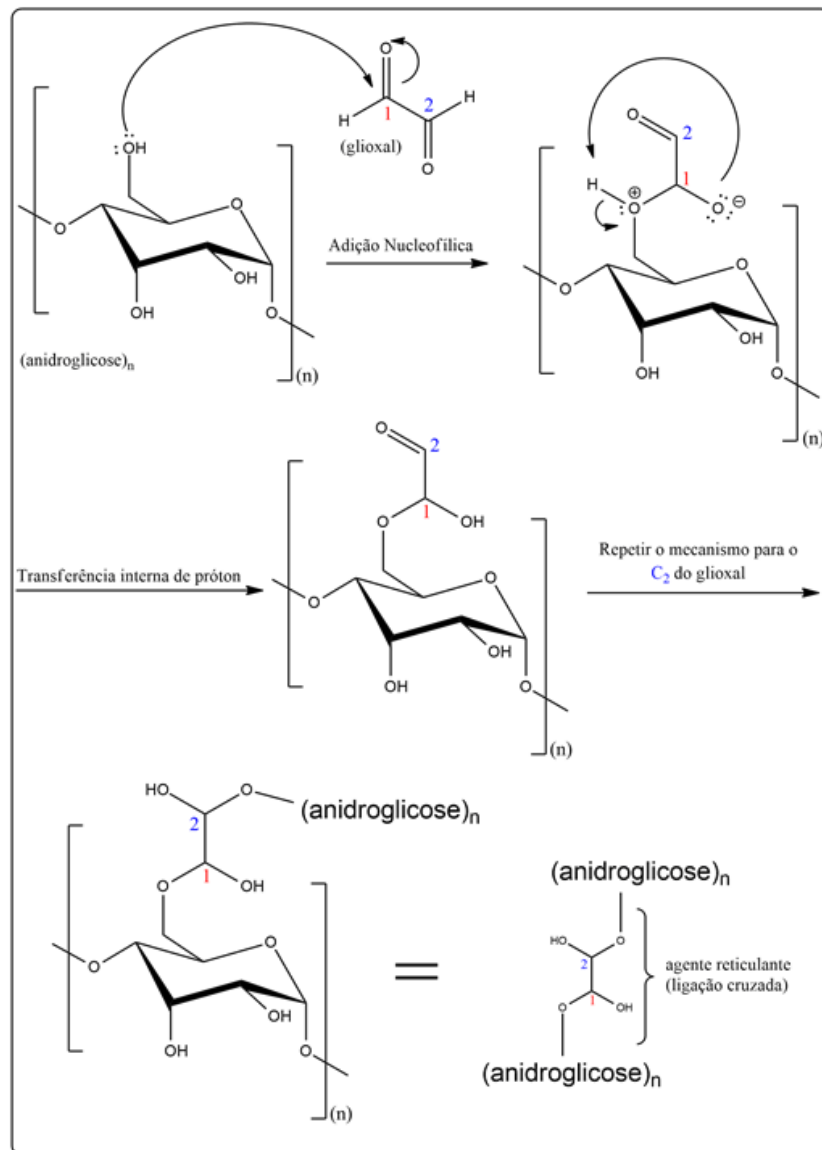
Nos compósitos de nanofibra de celulose com amido de tapioca reticulado com glioxal de Soni et al. (2021), os autores avaliaram o efeito do tempo de estocagem nas propriedades mecânicas do material e observaram que nos primeiros 3 (três) dias a resistência à tração dos filmes foi aumentada, sofrendo redução após 7 (sete) e 10 (dez) dias de estocagem. A resistência à tração destes filmes variou de 95,52 à 115,45 MPa. De acordo com os autores, no período inicial da estocagem amilose e amilopectina estão homogeneamente dispersas e a interação com as nanofibras de celulose é favorecida pela mobilidade molecular. Em períodos de estocagem mais longos, a retrogradação natural do amido, decorrente da reorganização das cadeias, cria uma dispersão não homogênea de amilose e amilopectina que interfere na interação entre as cadeias poliméricas, diminuindo a resistência à tração dos filmes. Vale ressaltar que os pesquisadores produziram compósitos a partir da blenda de hemi-acetal de diamido com nanofibras de celulose, o que explicaria filmes mais resistentes em comparação com o presente trabalho.

A presença de glioxal em maior concentração (G3.0) pode interferir no processo de retrogradação do amido durante a secagem para obtenção dos filmes, e de maneira análoga ao observado por Soni et al. (2021), uma matriz menos homogênea apresentará menores valores de resistência à tração.

A presença de glioxal parece promover a formação de ligações cruzadas via reações de hemiacetalização entre os terminais aldeídos do glioxal e os grupos hidroxila do amido (C₆), conforme representado no esquema apresentado na Figura 9.

A proposta de que as reações que envolvem enxerto de grupos funcionais como o glioxal nas cadeias de amido ocorrem via hidroxila (-OH) do C₆ das unidades de anidroglicose foi de Thunwall et al. (2008). Os autores avaliaram o enxerto de anidrido maleico via reação de esterificação em amido e observaram por Ressonância Magnética Nuclear que o sítio reativo do amido para estas reações está no C₆ que é estruturalmente o menos estericamente impedido.

Figura 9 - Proposta de mecanismo para a reação entre o glicoxal e o amido.



Fonte: Autoria própria (2021)

Comparativamente aos resultados de resistência à tração observados para os filmes de amido de milho e PVOH produzidos por Cheng et al. (2021), no presente trabalho os filmes com glicoxal apresentaram-se mais resistentes que os produzidos pelos referidos autores (4,36 à 10,31 MPa).

Reddy e Yang (2010) produziram filmes de amido de milho utilizando ácido cítrico como agente de ligação cruzada, e destacaram que possivelmente existe uma concentração ideal de agente reticulante a ser utilizada. Abaixo desta concentração não são formadas ligações cruzadas suficientes para aumentar a resistência à tração dos filmes, e acima dela ocorre uma “sobra” de reagente que além de atuar como agente plastificante em razão de sua baixa massa molecular, aumentando a flexibilidade do material, pode também aumentar seu

caráter hidrofílico. Esta proposta foi também explorada por Garcia et al. (2011), Garcia et al. (2014), Garcia et al. (2018).

O alongamento na ruptura dos filmes variou de 17,13 à 194,03%, sendo os filmes obtidos com as formulações contendo glioxal os mais significativamente flexíveis ($p \leq 0,05$) quando comparados ao controle. Vários fatores contribuem para o aumento desta variável na presença do agente reticulante.

1. O glioxal pode melhorar a interação entre as cadeias poliméricas da matriz, e, toda ação que contribui para melhorar a adesão interfacial, a interação intermolecular, pode ser atribuída a um efeito de compatibilização;
2. Como agente multifuncional de compatibilização, o glioxal pode atuar como: agente reticulante, plastificante externo e plastificante interno.
3. Por ser uma molécula pequena e polar, compatível com amido, o glioxal pode alojar-se entre as cadeias de amilose/amilopectina, substituindo as interações de hidrogênio naturalmente presentes. Desta forma, a mobilidade molecular aumenta e a matriz polimérica torna-se mais flexível. Vale ressaltar que esta é também a forma de ação do glicerol (plastificante externo);
4. Como plastificante interno (mono-hemiacetal – discutido anteriormente), o glioxal também contribui para formação de filmes com maior alongamento na ruptura;
5. A capacidade que o glioxal tem de tornar o material mais hidrofílico pode também contribuir para a formação de uma matriz mais flexível, uma vez que a água absorvida/retida na matriz também atua como plastificante.

Embora os compósitos produzidos por Soni et al. (2021) tenham sido muito resistentes em comparação com os filmes produzidos neste trabalho, eles foram muito menos flexíveis. O alongamento na ruptura dos filmes produzidos por estes autores variou de 1,36 à 1,94%, possivelmente em razão de uma maior quantidade de ligações cruzadas formadas que tornam a matriz mais rígida e menos flexível.

Cheng et al. (2021) produziram filmes de amido de milho e PVOH também com menores valores de alongamento na ruptura quando comparado aos filmes do presente trabalho, esse fato comprova a necessidade da adição de um plastificante na matriz polimérica.

A rigidez dos filmes (Módulo de Young) acompanha o perfil observado para a resistência à tração. A formulação G1.5 produziu filmes mais rígidos quando comparado ao controle. Vale ressaltar que a máxima resistência e rigidez observada para os filmes no presente trabalho ocorreu com a formulação G.15, e que em concentrações acima desta (1,5%

m/m) o módulo de Young e a resistência à tração diminuíram.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Relembrando os objetivos deste trabalho:

- Produzir filmes de amido-PVOH plastificados com glicerol empregando a técnica de *casting*;
- Avaliar o efeito da presença de glioxal em diferentes concentrações na produção de filmes de amido-PVOH plastificados com glicerol, por meio de análise subjetiva e aparência visual;
- Caracterizar os filmes produzidos quanto às propriedades mecânicas (resistência à tração, alongamento na ruptura e Módulo de Young), umidade e solubilidade em água;
- Propor mecanismos de reação entre o glioxal e os componentes da matriz polimérica de amido-PVOH plastificadas com glicerol,

Observa-se que:

- Filmes de amido de milho e PVOH plastificados com glicerol empregando diferentes concentrações de glioxal são produzidos por *casting* com boa aparência visual e sem dificuldades quanto ao processamento;
- A adição de glioxal na matriz polimérica de amido e PVOH plastificadas com glicerol forma filmes mais flexíveis;
- Existe, aparentemente, uma concentração ideal de glioxal a ser utilizada de maneira a produzir filmes mais rígidos e resistentes. Acima desta concentração, 1,5% (m/m) observa-se uma redução nos valores de resistência à tração e módulo de Young;
- De maneira geral, a presença de glioxal diminui a massa solubilizada em água dos filmes;
- Quanto ao mecanismo de ação do glioxal, importante destacar que não há seletividade específica para a reação entre seus grupos aldeídos e qualquer grupo hidroxila presente nas estruturas dos compostos que constituem o filme. O glioxal eventualmente reage com algumas hidroxilas do PVOH. Ainda que os polímeros hidroxilados (amido e PVOH) estejam presentes em maior concentração, o glicerol (plastificante) é um triol e forma hemiacetal com o glioxal, indisponibilizando parte do agente reticulante para formação de ligações cruzadas que respondem pela obtenção de filmes mais resistentes e menos flexíveis.
- Por esta razão, no presente trabalho opta-se por propor o conceito de ação

compatibilizante para glioxal. A somatória de sua ação multifuncional contribui para melhorar as características globais do material final.

- Com poucas caracterizações, torna-se difícil definir qual é a melhor formulação produzida neste trabalho. No entanto, aliando características de resistência mecânica e à umidade/água, a concentração ideal de glioxal a ser adicionado em filmes de amido de milho e PVOH plastificados com glicerol e produzidos por casting nestas condições parece ser 1,5% (m/m em relação ao total de polímeros);
- Novos estudos serão realizados empregando-se catálise ácida para acetalização do amido e/ou PVOH via glioxal.

REFERÊNCIAS

- ACOSTA-DOMÍNGUEZ, L.; SALAZAR, R.; JIMÉNEZ, M.; AZUARA, E. Thermodynamic analysis as a useful tool to study the physical properties of sweetpotato starch films reinforced with alginate microparticles. **Polymer Composites**, ano 42, n.7, p. 3380–3390, 2021. DOI 10.1002/pc.26065.
- ADAM, I.; WALKER, T. R.; BEZERRA, J. C.; CLAYTON, A. **Policies to reduce single-use plastic marine pollution in West Africa**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2020.
- ARDRUSSO, M.; FORERO-LÓPEZ A. D.; BUZZI N. S.; SPETTER C. V.; FERNÁNDEZ-SEVERINI, M. D. COVID-19 pandemic repercussions on plastic and antiviral polymeric textile causing pollution on beaches and coasts of South America. **Sci Total Environ**, 2021. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7726578/>. Acesso em: 01 ago. 2021.
- AVÉROUS, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. **Journal of Macromolecular Science**, 2014.
- AVEROUS, L.; BOQUILLON, N.; Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymer**, v. 56, n. 2, p. 111-122, 2004.
- BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Yara J. K.; LIMA, Dênis P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, Campo Grande, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, v. 34, p. 306-319, 2011.
- BELLELLI, M.; LICCIARDELLO, F.; PULVIRENTI, A.; FAVA, P. Properties of poly (vinyl alcohol) films as determined by thermal curing and addition of polyfunctional organic acids. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 18, p. 95-100, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214289418302643>. Acesso em: 01 ago. 2021.
- BORGES, A. L. G.; LAURINDO, J. B. Preparação de filmes biodegradáveis de amido de mandioca pelo método Tape-Casting e com secagem ao sol. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química e Iniciação Científica**, 2017.
- CALLISTER JUNIOR, W.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- CAMPBELL, M. K.; FARREL, S. O. **Bioquímica**. [S. l.]: Thompson, 2011.
- CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Carlos: Ed. Artiber, 2006.
- CERON, A. R. M. El problema de la hidrofiliidad en materiales plásticos derivados de almidón. **Rev. Bio. Agro**, Popayán, v. 11, n. spe, p. 41-48, 2013. Disponível em: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1692-35612013000300005&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 01 ago. 2021.
- CHALÉAT, C.; HALLEY, P. J.; TRUSS, R. W. Mechanical properties of starch-based plastics. **Starch Polymers: From Genetic Engineering to Green Applications**. Burlington,

2014. Disponível em: <https://espace.library.uq.edu.au/view/UQ:325513>. Acesso em: 01 ago. 2021.

CHAMBI, H.; GROSSO, C. Edible films produced with gelatin and casein cross-linked with transglutaminase. **Food research international**, v. 39, n. 4, p. 458-466, 2006.

CHENG, M.; KONG, R.; ZHANG R.; WANG, X.; WANG, J.; CHEN, M. Effect of glyoxal concentration on the properties of corn starch/poly(vinyl alcohol)/carvacrol nanoemulsion active films. **Industrial Crops & Products**, 171:113864, 2021. Disponível em: www.elsevier.com/locate/foodhyd. Acesso em: 19 nov. 2021.

CHIELLINI, E.; CORTI, A.; D'ANTONE, S.; SOLARO, R. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials. **Progress in Polymer Science**, v. 28, issue 6, p. 963-1014, 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670002001491>. Acesso em: 01 ago. 2021.

COLEMAN, M. M.; PAINTER, P. C. **History of Polymers**. São Paulo: Elsevier, 2005.

CONTI, I.; SIMIONI, C.; VARANO, G.; BRENNNA, C.; CONSTANZI, E.; NERI, Luca Maria. Legislation to limit the environmental plastic and microplastic pollution and their influence on human exposure. **Environmental Pollution**, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117708>. Acesso em: 01 ago. 2021.

CYRAS, V. P.; MANFREDI, L. B.; TON-THAT, M.; VÁZQUEZ, A. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, issue 1, p. 55-63, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014486170700553X>. Acesso em: 01 ago. 2021.

DOPPALAPUDI, S.; JAIN, A.; KHAN, W.; DOMB, A. J. Biodegradable polymers—an overview. **Journal of Polymers for Advanced Technologies**, v. 25, issue 5, p. 427-435, 2014. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pat.3305>. Acesso em: 01 ago. 2021.

DORIGATO, A.; PEGORETTI, A. Biodegradable single-polymer composites from polyvinyl alcohol. **Colloid and Polymer Science**, p. 359-370, 2012. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/230691127_Biodegradable_single-polymer_composites_from_polyvinyl_alcohol. Acesso em: 01 ago. 2021.

FECHINE, G. J. M. **Polímeros biodegradáveis: tipos, mecanismos, normas e mercado mundial**. São Paulo: Mackenzie, 2013. (AcadeMack collection). v. 13. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=ab8pCgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA1&dq=pol%C3%ADmeros+biodegrad%C3%A1veis&ots=qtMSBdthvA&sig=F5KQe5Q4jo4JbstztPf1SEWDEwg#v=onepage&q=pol%C3%ADmeros%20biodegrad%C3%A1veis&f=false>. Acesso em: 01 ago. 2021.

FOLLAIN, N.; JOLY, C.; DOLE, P.; BLIARD, C. Mechanical properties of starch-based materials: short review and complementary experimental analysis. **J. Appl. Polym. Sci.**, 2005.

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

FROLLINI, E.; SILVA, C. G.; RAMIRES, E. C. Phenolic resins as a matrix material in advanced fiber-reinforced polymer (FRP) composites. **Advanced Fibre-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Structural Applications**, p. 7-43, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1533/9780857098641.1.7>. Acesso em: 01 ago. 2021.

GARCIA, P. S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; MALI, S.; DALL'ANTONIA, L. H.; BARRETO, W. Citric acid as multifunctional agent in blowing films of starch/PBAT. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1507-1510, 2011.

GARCIA, P. S.; GROSSMANN, M. V. E.; SHIRAI, M. A.; LAZARETTI, M. M.; YAMASHITA, F.; MULLER, C. M. O.; MALI, S. Improving action of citric acid as compatibilizer in starch/polyester blown films. **Industrial Crops and Products (Print)**, v. 52, p. 305-312, 2014.

GARCIA, P. S. **Ação compatibilizante de ácido carboxílico, anidrido e sericina em filmes tubulares de amido e poliéster produzidos por extrusão-reativa**. Tese de mestrado e doutorado em ciências de alimentos da Universidade Estadual de Londrina, Londrina – Pr., 2014.

GARCIA, P. S.; BARON, A. M.; YAMASHITA, F.; MALI, S.; EIRAS, D.; GROSSMANN, M. V. E. Compatibilization of starch/poly (butylene adipate -co- terephthalate) blown films using itaconic acid and sodium hypophosphite. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 135, p. 46629, 2018.

GHIASI, F.; GOLMAKANI, M. T.; ESKANDARI, M. H.; HOSSEINI, S. M. H. Uma nova abordagem na modificação hidrofóbica de filmes comestíveis à base de polissacarídeo usando nanopartículas de óleo estruturadas. **Industrial Crops and Products**, 154;112679, 15 out. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669020305951>. Acesso em: 19 nov. 2021.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 53, n. 1, p. 206-211, 1992.

GREENPEACE ÁFRICA. **34 Plastic Bans in Africa: A Reality Check**. 2020. Disponível em: <https://www.greenpeace.org/africa/en/blogs/11156/34-plastic-bans-in-africa/>. Acesso em: 01 ago. 2021.

HOSSAIN, M. U.; NG, S. T.; DONG, Y.; AMOR, B. Strategies for mitigating plastic wastes management problem: A lifecycle assessment study in Hong Kong. **Waste management**, v. 131, p. 412–422, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.06.030>. Acesso em: 01 ago. 2021.

JULINOVÁ, M.; VAŇHAROVÁ, L.; JURČA, M. Water-soluble polymeric xenobiotics – Polyvinyl alcohol and polyvinylpyrrolidone – And potential solutions to environmental issues: A brief review. **Journal of Environmental Management**, v. 228, p. 213-222, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479718310016>. Acesso em: 01 ago. 2021.

KAUSHAL, J.; KHATRI, M.; ARYA, S. K. Recent insight into enzymatic degradation of plastics prevalent in the environment: a mini – review. **Cleaner Engineering and Technology**, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100083>. Acesso em: 01

ago. 2021.

LI, R.; ZHANG, L.; XU, M. Novel regenerated cellulose films prepared by coagulating with water: Structure and properties. **Carbohydrate polymers**, v. 87, n. 1, p. 95-100, 2012.

LIM, M.; KWON, H.; KIM, D.; SEO, J.; HAN, H.; KHAN, S. B. Highly-enhanced water resistant and oxygen barrier properties of cross-linked poly(vinyl alcohol) hybrid films for packaging applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 85, p. 68-75, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944015000867>. Acesso em: 01 ago. 2021.

LOKENS GARD, E. **Plásticos Industriais: Teoria e aplicações**. 5. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

LOURENÇO, L. F. A.; OLIVEIRA, R. C.; RIBEIRO JUNIOR, G.; GALVÃO, L. dos S.; ANDO, R. A.; MAUAD, T.. Presence of airborne microplastics in human lung tissue. **Journal of Hazardous Materials**, 2021.

LUCHESE, C. L.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C. Starch content affects physicochemical properties of corn and cassava starch-based films. **Industrial Crops and Products**, n. 109, p. 619-626, 2017. DOI 10.1016 / j.indcrop.2017.09.020.

LUYT, A. S.; MALIK, S. S. Can Biodegradable Plastics Solve Plastic Solid Waste Accumulation? **Plastics to Energy**, p. 403-423, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813140-4.00016-9>. Acesso em: 01 ago. 2021.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 75, n. 4, p. 453-460, 2006.

MALI, S.; KARAM, L. B.; RAMOS, L. P.; GROSSMANN, M. V. E. Relationships among the composition and physicochemical properties of starches with the characteristics of their films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 52, n. 25, p. 7720-7725, 2004.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **A natureza e os polímeros**. São Paulo: Ed. Blücher, 2018.

MASTERSON, V. As Canada bans bags and more, this is what's happening with single-use plastics around the world. **World Economic Forum**, 2020. Disponível em: <https://www.weforum.org/agenda/2020/10/canada-bans-single-use-plastics/>. Acesso em: 04 ago. 2021.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, issue 2, p. 293-299, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861709000228>. Acesso em: 01 ago. 2021.

MUSETTI, A.; PADERNI, K.; FABBRI, P.; PULVIRENTI, A.; AL-MOGHAZY, M.; FAVA, P. Poly (vinyl alcohol) - Based Film Potentially Suitable for Antimicrobial Packaging

Applications. **Journal of food Science**, 2014. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/1750-3841.12375>. Acesso em: 01 ago. 2021.

NAWAB, A.; ALAM, F.; HAQ, M. A.; HASNAIN, A. Biodegradable film from mango kernel starch: Effect of plasticizers on physical, barrier, and mechanical properties. **Starch-Stärke**, 68(9-10), 919–928. DOI 10.1002/star.201500349.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica de Lehninger**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2011.

NI, S.; WANG, B.; ZHANG, H.; ZHANG, Y.; ZHULAN, L.; WEIBING, W.; HUINING, X.; HONGQI, D. A funcionalização melhorada de glicoxal do amido com azc aumenta a hidrofobicidade, a força e as capacidades de bloqueio de uv do polímero co-reticulado. **European Polymer Journal**, v. 110, p. 385-390, jan. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305718319670>. Acesso em: 19 nov. 2021.

OLIVATO, J. B.; MARINI, J.; YAMASHITA, F.; POLLET, E.; GROSSMANN, M. V. E.; AVÉROUS, L. Sepiolite as a promising nanoclay for nano-biocomposites based on starch and biodegradable polyester. **Materials Science and Engineering C**, 70:296–302, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2016.08.077>. Acesso em: 19 nov. 2021.

OLIVER, L.; MEINDERS, M. B. J. Dynamic water vapour sorption in gluten and starch films. **Journal of Cereal Science**, v. 54, p. 409-416, 2011.

OLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**, 10. ed. [S. l.]: [s. n.], 2012. v. 1.

PARK, M. H.; BYUN, H. S. Propriedades mecânicas e de barreira à água de filmes compostos de amido / pva pela adição de partículas de poli (metil metacrilato- co- acrilamida) de tamanho nano. **Polímeros de carboidratos**, v. 87, p . 676-6864, jan. 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861711007302?via%3dihub>. Acesso em: 19 nov. 2021.

PERMINOVA, D. A.; MALKOV, V. S.; GUSCHIN, V.; EISENREICH, N. Influence of Glyoxal on Curing of Urea-Formaldehyde Resins. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014374961930079X>. Acesso em: 01 ago. 2021.

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

PIGOZZI, M. T.; SILVA, V. M.; MENDES, F. Q.; OLIVEIRA, I. R. N.; MORAES, A. R. F.; LOPES, E. A. Post-harvest quality of papaya coated with polivinilic alcohol and maize starch. **SciELO Brazil**, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1413-7054202145019120>. Acesso em: 01 ago. 2021.

RAGUSA, A.; SVELATO, A.; SANTACROCE, C.; CATALANO, P.; NOTARSTEFANO, V.; CARNEVALI, O.; PAPA, F.; RONGIOLETTI, M. C. A.; BAIOTTO, F.; DRAGHI, S.; D'AMORE, E.; RINALDO, D.; MATTA, M.; GIORGINI, E. Plasticenta: First evidence

of microplastics in human placenta. **Environment International**, v. 146, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412020322297?via%3Dihub>. Acesso em: 01 ago. 2021.

RAMIRES, E. C. **Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glicoxal reforçadas com fibras naturais**. 2010. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2010. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-06042010-165002/pt-br.php>. Acesso em: 31 jul. 2021.

RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. **Progress in materials science**, v. 50, issue 8, p. 962-1079, 2005.

REDDY, N.; YANG, Y. Citric acid cross-linking of starch films. **Food Chemistry**, v. 118, p. 702–711, 2010.

SANTANA, A. C. T.; GARCIA, P. S.; TURBIANI, F. R. B.; KRIEGER, N.; RASERA, K.; BARON, A. M. Imobilização de lipases em biofilmes de sericina para utilização em biocatálise. **Bbr-Biochemistry and Biotechnology Reports**, 2(3esp), p. 154-157, 2013.

SCOPEL, B. S.; BALDASSO, C.; DETTMER, A.; SANTANA, R. M. C. **Reticulação de filmes poliméricos de gelatina e amido pela adição de glutaraldeído**: efeito das diferentes condições de secagem. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUIMICA, XXII, São Paulo, 2018.

SONI, R.; HSU, Y.; ASOH, T. A.; UYAMA, H. Synergistic effect of hemiacetal crosslinking and crystallinity on wet strength of cellulose nanofiber-reinforced starch films. **Food Hydrocolloids**, 120:106956, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106956>. Acesso em: 19 nov. 2021.

SOUZA, R. M. de; SILVA, M. F. da; YAMAGUCHI, K. K. de L. Química e a elaboração de plásticos biodegradáveis como ferramenta de conscientização ambiental. **Revista de Educação, Ciência e Tecnologia do IFAM**, v. 15, p. 48-59, 2021.

THUNWALL, M.; KUTHANOVA, V.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Film blowing of thermoplastic starch. **Carbohydr Polym**, v. 71, p. 583–590, 2008.

TURBIANI, F. R. B. **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis de sericina e PVA reticulados com dimetiloluréia**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Maringá – UEM. Maringá-Pr., 2011.

UNIÃO EUROPEIA. **Diretiva (UE) 2019/904 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 5 de junho de 2019, relativa à redução do impacto de determinados produtos de plástico no ambiente**. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/ALL/?uri=CELEX:32019L0904>. Acesso em: 01 ago.2021.

VASCONCELOS, Y. Planeta plástico. **Revista Pesquisa FAPESP**, ed. 281, 2019. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/planeta-plastico/>. Acesso em: 04 ago. 2021.

VROMAN, I.; TIGHZERT, L. Biodegradable Polymers. **Materials**, v. 2, p. 307-344, 2009. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5445709/>. Acesso em: 01 ago. 2021.

WOLF, K. L.; SOBRAL, P. J. A.; TELIS, V. R. N. Physicochemical characterization of collagen fibers and collagen powder for self-composite film production. **Food Hydrocolloids**, v. 233, p. 1886-1894, 2009.

ZHANG, Z.; ORTIZ, O.; GOYAL, R.; KOHN, J. Biodegradable Polymers. **Plastics Design Library, Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices**, p. 303-335, 2014.

ZHOU, P.; LUO, Y.; L. V. Z.; SUN, X.; TIAN, Y.; ZHANG, X. Melt-processed poly (vinyl alcohol)/corn starch/nanocellulose composites with improved mechanical properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 183, p. 1903-1910, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813021012125>. Acesso em: 01 ago. 2021.