

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

KARINA PALMIZANI DO CARMO

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS DE  
AMIDO DE MILHO NATIVO E MODIFICADO COM INCORPORAÇÃO DE FIBRAS  
DE BAGAÇO DE CANA E ÓLEOS VEGETAIS**

Sorocaba  
2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

KARINA PALMIZANI DO CARMO

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS DE  
AMIDO DE MILHO NATIVO E MODIFICADO COM INCORPORAÇÃO DE FIBRAS  
DE BAGAÇO DE CANA E ÓLEOS VEGETAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientação: Profa. Dra. Jane Maria Faulstich de Paiva

Sorocaba  
2016

Carmo, Karina Palmizani

Desenvolvimento e caracterização de filmes poliméricos de amido de milho nativo e modificado com incorporação de fibras de bagaço de cana e óleos vegetais. / Karina Palmizani Carmo. -- 2016.

100 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Profa. Dra. Jane Maria Faulstich de Paiva

Banca examinadora: Profa. Dra. Janaina Braga do Carmo, Prof. Dr. Sandro Donnini Mancini

Bibliografia

1. Filmes Biodegradáveis. 2. Amido de milho. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

**FOLHA DE APROVAÇÃO**

**KARINA PALMIZANI DO CARMO**

**“DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS DE AMIDO DE MILHO NATIVO E MODIFICADO COM INCORPORAÇÃO DE FIBRAS DE BAGAÇO DE CANA E ÓLEOS VEGETAIS”.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 28 de abril de 2016.

Orientador(a)




Prof. (a). Dr. (a) Jane Maria Faulstich de Paiva  
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof. (a) Dr. (a) Janaina Braga do Carmo  
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof. (a) Dr. (a) Sandro Donnini Mancini  
UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, campus Sorocaba



## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus avós José (*In memoriam*) e Therezinha (*In memoriam*), aos meus pais Milton e Duda, e ao meu esposo Márcio, por todo apoio e carinho, sempre me incentivando nos momentos mais difíceis, e por nunca deixarem de acreditar em mim.

## AGRADECIMENTOS

*Agradeço a Deus e a Nossa Senhora de Aparecida, por permitir mais esta conquista e por estar sempre protegendo, guiando e iluminando os meus caminhos.*

*A execução deste trabalho só foi possível graças à ajuda e colaboração de muitas pessoas. Portanto, deixo aqui a minha sincera gratidão:*

*À minha orientadora Profa. Dra. Jane Maria Faulstich de Paiva pela oportunidade e tempo dedicado ao meu crescimento profissional, por sua confiança e compreensão, e acima de tudo, pelos conhecimentos transmitidos nesses últimos anos. Muito Obrigada Professora!*

*À minha família, em especial aos meus pais Milton e Duda, à minha irmã Kátia, ao meu cunhado Rogério e à minha sobrinha Cecília, que me apoiaram nessa jornada, compreendendo e auxiliando nos momentos mais difíceis, sempre com muita alegria, amor, dedicação e incentivo.*

*Ao meu esposo Márcio, por todo amor e paciência, obrigada por estar sempre ao meu lado.*

*Ao Prof. Dr. Vagner R. Botaro, e ao Robson, pelo empréstimo e treinamento do equipamento de DMTA.*

*À Profa. Dra. Elisabete Frollini e ao Dr. Luiz Antônio Ramos, pelas análises térmicas efetuadas no Instituto de Química de São Carlos IQSC/USP.*

*À Profa. Dra. Janaina Braga do Carmo, ao Dr. Leonardo Machado Pitombo, e a Juliana Ramos, pela oportunidade de executar o teste de biodegradação, utilizando o cromatógrafo a gás.*

*Aos meus amigos do PPGCM e do Laboratório de Pesquisa em Materiais Lignocelulósicos: Roberta, Caroline, Juliana, Anna, Vitor, Pamela, José Leandro, Gabriela, Ana Larissa, Elias, Wesley, e Ivan, obrigado pela amizade e companhia durante estes dois anos, sem vocês não seria tão divertido.*

*À UFSCar-Sorocaba e ao PPGCM, pela oportunidade de executar o projeto de pesquisa.*

*À CAPES pela bolsa auxílio, pois sem esta não seria possível a conclusão desta etapa.*

*Enfim, agradeço a todos que de alguma maneira colaboraram para a realização deste trabalho.*

*“O único lugar onde sucesso vem antes do trabalho é no dicionário.”*

*Albert Einstein.*

## RESUMO

CARMO, Karina Palmizani. *Desenvolvimento e caracterização de filmes poliméricos de amido de milho nativo e modificado com incorporação de fibras de bagaço de cana e óleos vegetais*. 2016. 100 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2016.

Há alguns anos, vários estudos têm sido realizados para transformação de matéria-prima de fontes renováveis em materiais biodegradáveis, visto que se faz necessário repensar o consumo e racionalizar a utilização de embalagens derivadas de polímeros sintéticos. Dentre estas matérias-primas pode ser destacado o amido de milho, produzido mundialmente com baixo custo e alto potencial de biodegradabilidade. Neste trabalho, visando uma possível aplicação em embalagens biodegradáveis, filmes poliméricos de amido foram desenvolvidos, utilizando amido de milho nativo, com a incorporação de 1 a 4% de fibras de bagaço de cana-de-açúcar proveniente de resíduos industriais, 2,5, 5 e 10% de óleo de mamona, e 2,5 e 5% de óleo de soja epoxidado, e filmes de amido de milho modificado com a incorporação de 1 a 3% de fibras de bagaço de cana, e 2,5 e 5% de óleo de soja epoxidado. Foram realizadas algumas análises mecânicas e térmicas para caracterização dos filmes. As propriedades mecânicas foram analisadas através de ensaio de tração em equipamento de Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA). Dentre os filmes ensaiados em tração, se destacaram os filmes de amido de milho nativo que obtiveram os melhores resultados de resistência à tração (1,05 MPa) e ao alongamento na ruptura (77,66%), seguido do filme de amido nativo contendo 3% de fibras (0,81 MPa) e do filme de amido nativo contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado (58,55%). As amostras fraturadas em tração foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Análises térmicas foram realizadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG), onde as curvas de DSC mostraram maior estabilidade térmica para os filmes de amido nativo contendo óleos de mamona e de soja epoxidado, em que foi observada a decomposição térmica entre 270 e 291°C, sendo mais elevadas que as temperaturas dos demais filmes, além de, quatro estágios de degradação para estes filmes, sendo que os demais obtiveram apenas três estágios de degradação. Filmes de amido nativo com incorporação de 3% de fibras e 2,5% de óleo de soja epoxidado, foram enterrados em solos incubados, para realização do teste de biodegradabilidade, e as análises das emissões dos gases CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O foram efetuadas por cromatografia gasosa, onde foi possível observar altas taxas de emissão de CO<sub>2</sub> no primeiro mês de incubação para todos os filmes. Após 90 dias, os filmes foram desenterrados, e a matriz polimérica foi totalmente biodegradada.

**Palavras-chave:** Filmes biodegradáveis, amido de milho, fibra de bagaço de cana, óleo de mamona, óleo de soja epoxidado.



## ABSTRACT

A few years ago, several studies have been conducted to transformation of raw matter into renewable biodegradable materials, since it is necessary to rethink consumption and rationalize the use of packaging derived from synthetic polymers. Among these raw materials can be detached corn starch produced worldwide, with low cost and high potential for biodegradability. In this paper, aiming a possible application in biodegradable packaging, starch polymeric films were developed using native corn starch with the incorporation of 1 to 4% of fibers sugarcane bagasse from industrial wastes, 2.5, 5 and 10% of castor oil, and 2.5, 5% epoxidized soybean oil, and modified corn starch films with the incorporation of 1 to 3% fibers sugarcane bagasse, and 2.5, 5 % of epoxidized soybean oil. Some mechanical and thermal analysis for characterization of the films were made. The mechanical properties were analyzed by tensile test in Dynamic-Mechanical Thermal Analysis (DMTA) equipment. Among the films tested in tension, they stood the native corn starch films that have the best tensile strength results (1.05 MPa) and elongation at break (77.66%), followed by the native starch containing film 3% fiber (0.81 MPa) and native starch films containing 2.5% epoxidized soybean oil (58.55%). The fractured samples were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM). Thermal analysis of all kinds of developed films were made by Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Thermogravimetric Analysis Derivative, where the DSC curves showed higher thermal stability for native starch films containing castor oil and epoxidized soybean, in which the thermal decomposition was observed between 270 and 291°C, being higher than the temperatures of other films, and four stages of degradation for these films, and the others had only three stages of degradation. Native starch films with incorporation of 3% fiber and 2.5% epoxidized soybean oil were buried in soils incubated for completion of the biodegradability test, and analysis of the emissions of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub>O were performed by gas chromatography, it was possible to observe high CO<sub>2</sub> emission rates in the first month of incubation for all films. After 90 days, the films were dug up, and the polymer matrix was completely biodegraded.

**Keywords:** Biodegradable films, corn starch, sugarcane bagasse fiber, castor oil, epoxidized soybean oil.

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> – Participação de cada segmento da indústria de embalagens.....	18
<b>FIGURA 2</b> – Representação parcial de um segmento de cadeia da amilose (a) e da amilopectina (b).....	22
<b>FIGURA 3</b> – Fotografias do processo de moagem das fibras.....	33
<b>FIGURA 4</b> – Fotografias do processo de moldagem dos filmes.....	35
<b>FIGURA 5</b> – Fotografias do ensaio de tração no equipamento de DMTA.....	37
<b>FIGURA 6</b> – Fotografias do equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura.....	38
<b>FIGURA 7</b> – Processo de montagem do sistema.....	48
<b>FIGURA 8</b> – Sistema de coleta de gases.....	49
<b>FIGURA 9</b> – Gráfico dos valores das médias relacionadas à tensão (MPa), nos ensaios de tração dos filmes de amido nativo.....	52
<b>FIGURA 10</b> – Gráfico dos valores das médias relacionadas à deformação (%), nos ensaios de tração dos filmes de amido nativo.....	52
<b>FIGURA 11</b> – Gráfico dos valores das médias relacionadas à tensão (MPa), nos ensaios de tração dos filmes de amido modificado.....	57
<b>FIGURA 12</b> – Gráfico dos valores das médias relacionadas à deformação (%), nos ensaios de tração dos filmes de amido modificado.....	57
<b>FIGURA 13</b> – Gráfico comparativo dos valores das médias relacionadas à tensão (MPa), nos ensaios de tração dos filmes de amido nativo e modificado....	59
<b>FIGURA 14</b> – Gráfico comparativo dos valores das médias relacionadas à deformação (%), nos ensaios de tração dos filmes de amido nativo e modificado	60
<b>FIGURA 15</b> – Imagens de MEV do filme de amido nativo (AN), com ampliações de (a) 50x e (b) 100x.....	62
<b>FIGURA 16</b> – Imagens de MEV do filme de amido nativo contendo 3% de fibras (AF-3), com ampliações de (a) 100x, (b) 250x, (c) 400x e (d) 600x.....	63
<b>FIGURA 17</b> – Imagens de MEV do filme de amido nativo contendo 5% de óleo de mamona (AOM-5), com ampliações de (a) 50x, (b) 100x, (c) 150x e (d) 250x.	64
<b>FIGURA 18</b> – Imagens de MEV do filme de amido nativo contendo 10% de óleo de mamona (AOM-10), com ampliações de (a) 50x, (b) 100x, (c) 150x e (d) 250x.....	65
<b>FIGURA 19</b> – Imagens de MEV do filme de amido nativo contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado (AOSE-2,5), com ampliações de (a) 100x, (b) 150x e (c) 250x.....	65
<b>FIGURA 20</b> – Imagens de MEV do filme de amido nativo contendo 5% de óleo de soja epoxidado (AOSE-5), com ampliações de (a) 50x, (b) 100x, (c) 150x e (d) 250x.....	66
<b>FIGURA 21</b> – Imagens de MEV do filme de amido nativo, contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado com 3% de fibra (AOSE-2,5-F), com ampliações de (a) 50x, (b) 100x, (c) 150x e (d) 250x.....	67
<b>FIGURA 22</b> – Imagens de MEV do filme de amido nativo, contendo 5% de óleo de soja epoxidado com 3% de fibra (AOSE-5-F), com ampliações de (a) 50x, (b) 100x, (c) 150x e (d) 250x.....	68
<b>FIGURA 23</b> - Curvas das análises de TG e DTG para o filme de amido nativo (AN).....	71
<b>FIGURA 24</b> - Curvas das análises de TG e DTG para o filme de amido nativo contendo 3% de fibras de bagaço de cana (AF-3).....	71

<b>FIGURA 25</b> - Curvas das análises de TG e DTG para o filme de amido nativo contendo 5% de óleo de mamona (AOM-5).....	72
<b>FIGURA 26</b> - Curvas das análises de TG e DTG para o filme de amido nativo contendo 10% de óleo de mamona (AOM-10).....	72
<b>FIGURA 27</b> - Curvas das análises de TG e DTG para o filme de amido nativo contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado (AOSE-2,5).....	73
<b>FIGURA 28</b> - Curvas das análises de TG e DTG para o filme de amido nativo contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado com adição de 3% de fibras de bagaço de cana (AOSE-2,5-F).....	73
<b>FIGURA 29</b> - Curvas das análises de TG e DTG para o filme de amido modificado (AM).....	74
<b>FIGURA 30</b> - Curvas das análises de TG e DTG para o filme de amido modificado contendo 3% de fibras de bagaço de cana (AMF-3).....	74
<b>FIGURA 31</b> - Curvas das análises de TG e DTG para o filme de amido modificado contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado (AMOSE-2,5).....	75
<b>FIGURA 32</b> - Curvas das análises de TG e DTG para o filme de amido modificado contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado com adição de 3% de fibras de bagaço de cana (AMOSE-2,5-F).....	75
<b>FIGURA 33</b> - Curva da análise de DSC para o filme de amido nativo (AN).....	78
<b>FIGURA 34</b> - Curva da análise de DSC para o filme de amido nativo contendo 3% de fibra de bagaço de cana (AF-3).....	78
<b>FIGURA 35</b> - Curva da análise de DSC para o filme de amido nativo contendo 5% de óleo de mamona (AOM-5).....	79
<b>FIGURA 36</b> - Curva da análise de DSC para o filme de amido nativo contendo 10% de óleo de mamona (AOM-10).....	79
<b>FIGURA 37</b> - Curva da análise de DSC para o filme de amido nativo contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado (AOSE-2,5).....	80
<b>FIGURA 38</b> - Curva da análise de DSC para o filme de amido nativo contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado com adição de 3% de fibras de bagaço de cana (AOSE-2,5-F).....	80
<b>FIGURA 39</b> - Curva da análise de DSC para o filme de amido modificado (AM).....	81
<b>FIGURA 40</b> - Curva da análise de DSC para o filme de amido modificado contendo 3% de fibras de bagaço de cana (AMF-3).....	81
<b>FIGURA 41</b> - Curva da análise de DSC para o filme de amido modificado contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado (AMOSE-2,5).....	82
<b>FIGURA 42</b> - Curva da análise de DSC para o filme de amido modificado contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado com adição de 3% de fibras de bagaço de cana (AMOSE-2,5-F).....	82
<b>FIGURA 43</b> - Gráfico do Fluxo de C-CH <sub>4</sub> para os frascos contendo as amostras dos filmes de amido (AN), amido com fibra (AF-3), amido com óleo de soja epoxidado (AOSE-2,5), e solo.....	84
<b>FIGURA 44</b> - Gráfico do Fluxo de C-CO <sub>2</sub> para os frascos contendo as amostras dos filmes de amido (AN), amido com fibra (AF-3), amido com óleo de soja epoxidado (AOSE-2,5), e solo.....	84
<b>FIGURA 45</b> - Gráfico do Fluxo de N-N <sub>2</sub> O para os frascos contendo as amostras dos filmes de amido (AN), amido com fibra (AF-3), amido com óleo de soja epoxidado (AOSE-2,5), e solo.....	85
<b>FIGURA 46</b> - Gráfico das médias do Fluxo de C-CH <sub>4</sub> de todos os frascos	88

referente ao período de 90 dias de incubação.....	
<b>FIGURA 47</b> – Gráfico das médias do Fluxo de C-CO <sub>2</sub> de todos os frascos referente ao período de 90 dias de incubação.....	88
<b>FIGURA 48</b> – Gráfico das médias do Fluxo de N-N <sub>2</sub> O de todos os frascos referente ao período de 90 dias de incubação.....	89
<b>FIGURA 49</b> – Amostras dos filmes de amido nativo (AN), antes e após a biodegradação.....	90
<b>FIGURA 50</b> – Amostras dos filmes de amido contendo 3% de fibras de bagaço de cana (AF-3), antes e após a biodegradação.....	91
<b>FIGURA 51</b> – Amostras dos filmes de amido contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado (AOSE-2,5), antes e após a biodegradação.....	92

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1</b> – Denominação dos filmes preparados.....	36
<b>TABELA 2</b> – Média do pH em CaCl <sub>2</sub> , referente à caracterização do solo.....	41
<b>TABELA 3</b> – Dados para o cálculo da umidade residual do solo, obtido na etapa de caracterização do solo.....	42
<b>TABELA 4</b> – Dados para o cálculo da umidade residual do solo, obtido na etapa de preparação do microcosmo.....	42
<b>TABELA 5</b> – Dados para os cálculos da densidade aparente (DA) e da capacidade de campo (CC), e valores das médias obtidas.....	44
<b>TABELA 6</b> – Dados para o cálculo da densidade de partículas (Dp), e valor da média obtida.....	45
<b>TABELA 7</b> – Média e desvio padrão referentes à tensão (MPa) e deformação (%) dos filmes de amido nativo, ensaiados em tração no equipamento de DMTA.....	51
<b>TABELA 8</b> – Média e desvio padrão referentes à tensão (MPa) e deformação (%) dos filmes de amido nativo, ensaiados no equipamento de DMTA.....	56
<b>TABELA 9</b> – Estágios de degradação das curvas TG/DTG. Intervalos de temperatura (T); perda de massa (%); temperatura onde a perda de massa é máxima (T <sub>máx</sub> ).....	76
<b>TABELA 10</b> – Cronograma dos dias de coletas de gases durante o teste de biodegradação.....	83
<b>TABELA 11</b> – Dados das emissões (valores emitidos de cada tratamento menos a média dos valores emitidos pelos frascos contendo apenas solo), médias e análises de variância para o efeito de cada tratamento.....	89

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>ABRE</b>	Associação Brasileira de Embalagem
<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>AF-1</b>	Amido Nativo + 1% de Fibra
<b>AF-2</b>	Amido Nativo + 2% de Fibras
<b>AF-3</b>	Amido Nativo + 3% de Fibras
<b>AF-4</b>	Amido Nativo + 4% de Fibras
<b>AM</b>	Amido Modificado
<b>AMF-1</b>	Amido Modificado + 1% de Fibra
<b>AMF-2</b>	Amido Modificado + 2% de Fibras
<b>AMF-3</b>	Amido Modificado + 3% de Fibras
<b>AMOSE-2,5</b>	Amido Modificado + 2,5% de Óleo de Soja Epoxidado
<b>AMOSE-2,5-F</b>	Amido Modificado + 2,5% de Óleo de Soja Epoxidado + 3% de Fibras
<b>AN</b>	Amido Nativo
<b>AOM-10</b>	Amido Nativo + 2,5% de Óleo de Mamona
<b>AOM-2,5</b>	Amido Nativo + 2,5% de Óleo de Mamona
<b>AOM-5</b>	Amido Nativo + 2,5% de Óleo de Mamona
<b>AOSE-2,5</b>	Amido Nativo + 2,5% de Óleo de Soja Epoxidado
<b>AOSE-2,5-F</b>	Amido Nativo + 2,5% de Óleo de Soja Epoxidado + 3% de Fibras
<b>AOSE-5</b>	Amido Nativo + 5% de Óleo de Soja Epoxidado
<b>AOSE-5-F</b>	Amido Nativo + 5% de Óleo de Soja Epoxidado + 3% de Fibras
<b>CC</b>	Capacidade de Campo
<b>CETESB</b>	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
<b>CH<sub>4</sub></b>	Metano
<b>CO<sub>2</sub></b>	Gás carbônico
<b>DA</b>	Densidade Aparente
<b>DMTA</b>	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica
<b>Dp</b>	Densidade de partículas
<b>DSC</b>	Calorimetria Exploratória Diferencial
<b>DTG</b>	Termogravimetria Derivada
<b>ECD</b>	<i>Electron Capture Detector</i>
<b>FGV</b>	Fundação Getúlio Vargas

<b>FID</b>	<i>Flame Induced Detector</i>
<b>IBRE</b>	Instituto Brasileiro de Economia
<b>M</b>	Massa
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>MMA</b>	Ministério do Meio Ambiente
<b>N<sub>2</sub>O</b>	Óxido nitroso
<b>OSE</b>	Óleo de soja epoxidado
<b>PCS</b>	Produção e Consumo Sustentáveis
<b>TG</b>	Termogravimetria
<b>USDA</b>	<i>United States Department of Agriculture</i>
<b>V</b>	Volume

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	20
2.1 FONTES DE AMIDO .....	21
2.2 AMIDOS MODIFICADOS .....	23
<b>2.2.1 Modificações químicas</b> .....	24
<b>2.2.2 Modificações físicas</b> .....	25
2.3 UTILIZAÇÃO DE PLASTIFICANTES .....	25
2.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	27
2.5 PROPRIEDADES DE BARREIRA E PERMEABILIDADE .....	30
<b>3 OBJETIVO</b> .....	31
<b>4 EXPERIMENTAL</b> .....	32
4.1 MATERIAIS .....	32
4.2 MOAGEM E TAMANHO MÉDIO DAS FIBRAS.....	32
4.3 PREPARAÇÃO DOS FILMES.....	33
4.4 ENSAIOS DE TRAÇÃO EM EQUIPAMENTO DE DMTA.....	37
4.5 ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	38
4.6 ANÁLISES TÉRMICAS .....	39
<b>4.6.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</b> .....	39
<b>4.6.2 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)</b> .....	39
4.7 ANÁLISES DE BIODEGRADAÇÃO .....	40
<b>4.7.1 Caracterização do solo</b> .....	40
<b>4.7.2 Preparação do microcosmo</b> .....	47
<b>4.7.3 Coleta dos gases para as análises</b> .....	48
<b>4.7.4 Análises estatísticas</b> .....	50
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	51
5.1 ENSAIOS DE TRAÇÃO NO EQUIPAMENTO DE ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA).....	51
<b>5.1.1 Análises dos filmes de amido nativo</b> .....	51
<b>5.1.2 Análises dos filmes de amido de milho modificado</b> .....	56
<b>5.1.3 Comparação das análises dos filmes de amido de milho nativo e modificado</b> .....	59



5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	61
5.3 ANÁLISES TÉRMICAS .....	69
<b>5.3.1 Análises de Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG) .</b>	<b>69</b>
<b>5.3.2 Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....</b>	<b>77</b>
5.4 ANÁLISES DE BIODEGRADAÇÃO .....	83
<b>5.4.1 Testes de biodegradação e emissão de gases do efeito estufa .....</b>	<b>83</b>
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>94</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>95</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Em nosso cotidiano nos deparamos com uma enorme diversidade de produtos poliméricos. Considerando os parâmetros de consumo “exagerado” da sociedade moderna, estes produtos estão cada vez mais sendo utilizados em virtude da grande flexibilidade de propriedades e variabilidade de aplicações (MAGRINI et al., 2012).

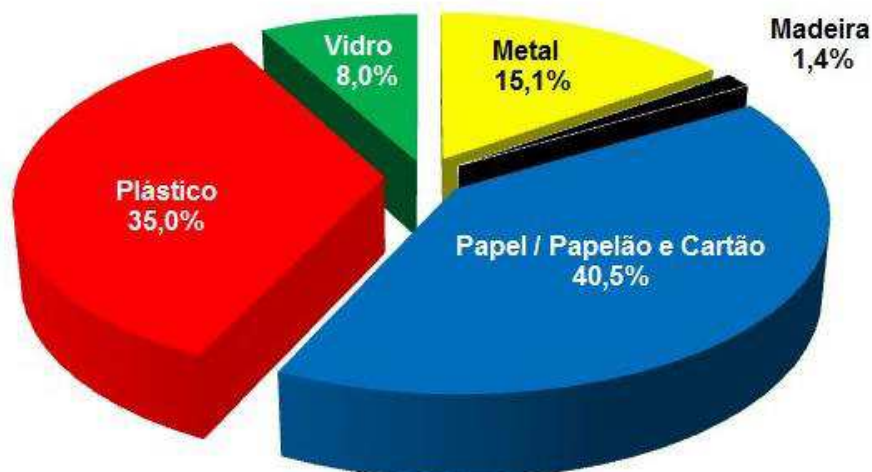
Muito se discute sobre os impactos ambientais causados por polímeros sintéticos oriundos do petróleo, e sobre o seu tempo de degradação no meio ambiente, que pode ocorrer dependendo do material, por longos períodos (podendo ultrapassar séculos), sendo estes responsáveis por grande parte dos resíduos do planeta.

Dentre os materiais poliméricos produzidos pela indústria, cerca de 40% se referem a embalagens que, geralmente, são descartadas após consumo, sem serem reutilizadas ou destinadas para reciclagem (MAGRINI et al., 2012).

As embalagens são responsáveis pelo acondicionamento, conservação e transporte de produtos. Segundo o Ministério do Meio Ambiente (MMA), hoje um terço do lixo doméstico é atribuído às embalagens de diversos tipos, onde aproximadamente 80% das embalagens são descartadas depois de utilizadas uma única vez, ocasionando acúmulo de resíduos nos lixões e aterros sanitários (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2015).

No *Estudo Macroeconômico da Embalagem*, realizado pelo Instituto Brasileiro de Economia (IBRE) / Fundação Getúlio Vargas (FGV) para a Associação Brasileira de Embalagem (ABRE), apresentado em fevereiro de 2015, sobre o desempenho da indústria de embalagens em 2014, revelou que o valor bruto da produção de embalagens atingiu R\$ 55,1 bilhões, um aumento de 6,17% em relação ao ano de 2013, e os plásticos foram os responsáveis pela maior participação nesse valor, correspondendo a 39% do total. Dentre a participação de cada segmento da indústria de embalagens, a produção de plásticos representou o percentual de 35% em 2014, como mostra o gráfico representado na Figura 1 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGEM, 2015).

FIGURA 1 – Participação de cada segmento da indústria de embalagens.



Fonte: ASSOCIAÇÃO Brasileira de Embalagem. Disponível em: <<http://www.abre.org.br/setor/dados-de-mercado>>. Acesso em: 15 ago. 2015.

Analisando-se a grande utilização de plásticos provenientes de petróleo, cada vez mais se tornam necessárias a racionalização da utilização de recursos, a produção de bens, a partir de recursos renováveis, além do consumo consciente. Assim, há alguns anos surgiu o conceito de Produção e Consumo Sustentáveis (PCS) que envolve uma abordagem integrada entre produção e consumo. Neste conceito estão envolvidas as relações de influência e dependência entre a ação humana e a produção, ou seja, abordagens de como a produção afeta o consumo humano, por exemplo, desenvolvendo novos produtos, assim como, abordagens de como o consumo afeta a produção, por exemplo, quando o consumo de determinados produtos pela população é capaz de influenciar as decisões dos fabricantes (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2015).

Uma proposta que tem tornando a matriz energética mais renovável, e vem cada vez mais chamando a atenção da organização industrial, é a utilização de embalagens biodegradáveis. Tais embalagens podem ser produzidas a partir de matérias-primas renováveis, podendo ser compostáveis (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2016).

Desta forma, essas embalagens possuem grande funcionalidade, quando a sua aplicação exige uma forma de custo relativamente baixo e eficaz de destruição, depois de cumprida sua função. Como exemplo, podem ser destacadas as embalagens utilizadas na agricultura para cobertura de solos, plantio de mudas, proteção para frutas, entre outras. Não precisando preocupar-se com a retirada das mesmas do ambiente (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2016).

Nesse contexto, este trabalho visa desenvolver e analisar diferentes filmes poliméricos biodegradáveis de amido de milho com incorporação de fibras de bagaço de cana-de-açúcar, óleo de mamona e óleo de soja epoxidado, e analisar a propriedade de biodegradação, visto que se faz necessário repensar o consumo e racionalizar a utilização de embalagens derivadas de polímeros sintéticos, a fim de mitigar os impactos ambientais causados pelos mesmos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Há alguns anos, frequentes estudos estão sendo conduzidos para a transformação de matéria-prima de fontes renováveis em embalagens biodegradáveis utilizadas para diversos fins, com o intuito de reduzir o impacto ambiental causado por polímeros sintéticos (BILCK et al., 2014; HEYDARI; ALEMZADEH; VOSSOUGH, 2013; LOPEZ, O. V. et al., 2015; OLIVATO; MALI; GROSSMANN, 2006; SCHMITT et al., 2015; SIRACUSA, 2012). A degradação de polímeros biodegradáveis ocorre através da ação de microrganismos tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural (ROSA et al., 2002).

Os polímeros biodegradáveis podem ser obtidos de forma natural durante os ciclos de crescimento de organismos vivos, ou podem ser sintetizados. Geralmente, são provenientes de fontes variadas, dentre os quais podem ser citados os derivados de fontes microbianas, derivados da biomassa e os quimicamente sintetizados (AVÉROUS; POLLET, 2012). Como exemplos de polímeros de fontes microbianas podem ser citados os poli(hidroxicanoatos) (PHAs), como o poli(hidroxiacetato) (PHA), o poli(hidroxiacetato-co-valerato) (PHA-V) e o poli(hidroxiacetato-co-lactato) (PHA-L) (AVÉROUS; POLLET, 2012).

Dentre os polímeros derivados da biomassa destacam-se os polissacarídeos (amidos, celulose, materiais lignocelulósicos, quitina, quitosana, pectinas) e as proteínas (caseína, zein, soja, glúten) (AVÉROUS; POLLET, 2012).

Os polímeros biodegradáveis quimicamente sintetizados podem ser produzidos a partir de monômeros oriundos de produtos de biomassa renováveis como os poli(ácido láctico) (PLA), ou de monômeros de origens fósseis não renováveis como os poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e as poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) (AVÉROUS; POLLET, 2012).

Dentre as matérias-primas derivadas da biomassa, pode ser destacado o amido de milho, produzido mundialmente com baixo custo e alto potencial de biodegradabilidade, podendo ser empregado em blendas ou como matriz em compósitos, dependendo da aplicação e propriedade desejada (GUIMARÃES et al., 2010; LOPEZ, O. et al., 2014; LOPEZ, O. V. et al., 2015; SLAVUTSKY; BERTUZZI, 2014).

De acordo com o 10.º levantamento sobre a safra mundial de milho 2014/15 da USDA (*United States Department of Agriculture*), o Brasil é o terceiro maior

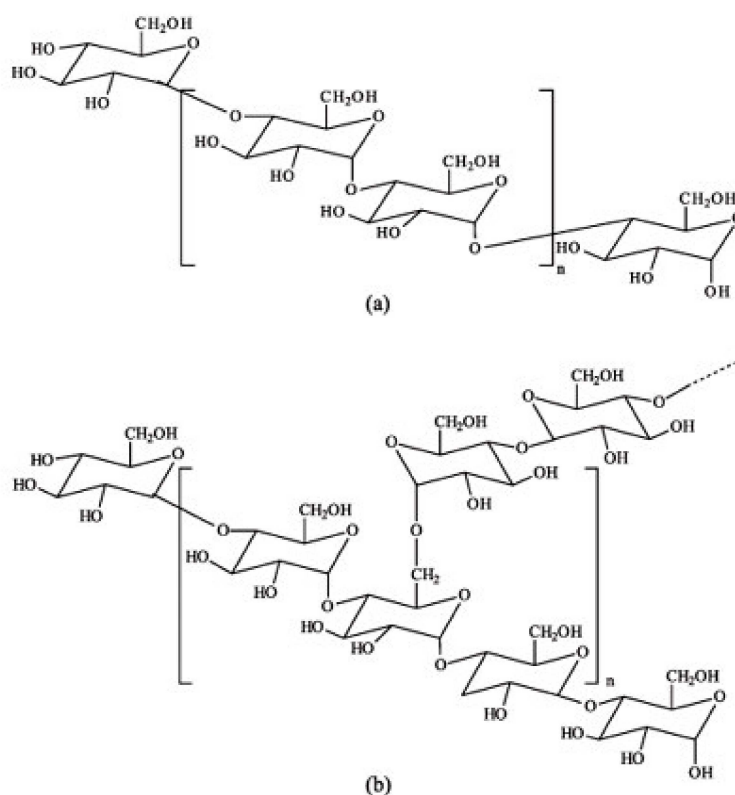
produtor de milho, com produção estimada em 75,0 milhões de toneladas, e o segundo maior exportador, com 19,5 milhões de t; sendo a produção mundial prevista em 991,3 milhões de t com variação de aumento de 0,23% em relação à safra de 2013/14 (FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2015).

## 2.1 FONTES DE AMIDO

O amido é um polissacarídeo encontrado em forma de grânulos como reserva de carboidratos em diversas espécies vegetais, como cereais, leguminosas e tubérculos, com composições que variam de 30 a 90% de seu peso seco, dependendo da origem vegetal em que é extraído (DENARDIN; DA SILVA, 2009).

Sua estrutura é composta, principalmente, por cadeias de amilose e amilopectina, ambas representadas na Figura 2, que são polímeros de glicose, possuindo funções e estruturas diferentes. A amilose possui cadeia essencialmente linear, constituída de ligações  $\alpha$ -(1→4) em unidades de D-glicose, e a amilopectina possui cadeia ramificada, constituída de ligações  $\alpha$ -(1→4), cujas ramificações encontram-se em  $\alpha$ -(1→6), em unidades de D-glicose (ELLIS et al., 1998).

FIGURA 2 – Representação parcial de um segmento de cadeia da amilose (a) e da amilopectina (b).



Fonte: CORRADINI et al., 2005.

Dependendo da fonte vegetal de que é extraído o amido, o percentual entre a amilose e a amilopectina pode variar, podendo o amido nativo conter de 20 a 35% de amilose, e o amido ceroso conter um percentual abaixo de 15% de amilose (TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

O amido de milho na sua forma nativa possui a proporção de 25% a 28% de amilose e 72 a 75% de amilopectina; e existe também o amido de milho ceroso (*waxy*), que pode apresentar até 100% de amilopectina (CAMPAGNER et al., 2014; CHAUDHARY et al., 2009; WU et al., 2009).

Outras fontes vegetais de amido possuem diferentes percentuais de amilose, com proporções de aproximadamente 23% para a batata, 20% para o trigo, 16 a 20% para a mandioca, 15 a 20% para o arroz, e 16 a 33% para o amido de aveia (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Os amidos possuem caráter hidrofílico e seus filmes, geralmente, são quebradiços e apresentam baixa resistência mecânica, podendo limitar suas aplicações (PELISSARI et al., 2009).

Para a formação de filmes, a estrutura semicristalina granular do amido deve ser rompida para transformação em um material termoplástico. Tal transformação ocorre através da gelatinização, que acontece quando há a presença de excesso de água e aquecimento. Assim, ocorre uma mistura termomecânica promovendo, inicialmente, a transformação do amido em uma solução viscoelástica, dando mobilidade as cadeias até o rompimento das ligações de hidrogênio, destruindo assim sua cristalinidade (AVÉROUS; POLLET, 2012; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Além de serem utilizados por diversos segmentos da indústria, como a de alimentos, adesivos, agroquímica, cosmética, de papel, entre outras, o amido de milho vem sendo comercializado na forma de embalagens poliméricas. Várias pesquisas têm sido realizadas visando o aperfeiçoamento da produção e o desenvolvimento de polímeros e filmes poliméricos biodegradáveis (CAMPAGNER et al., 2014; CORRADINI et al., 2005; GHASEMLOU et al., 2013; HEYDARI; ALEMZADEH; VOSSOUGH, 2013; KAITH et al., 2010; LOPEZ, O. et al., 2014; LOPEZ, O. V. et al., 2015; SLAVUTSKY; BERTUZZI, 2014).

Os filmes de amido têm se tornado nas últimas décadas, uma alternativa para serem utilizados em produtos biodegradáveis, como embalagens, filmes de cobertura para solos agrícolas, liberação controlada de drogas, entre outros (SANGWAN; PETINAKIS; DEAN, 2014).

## 2.2 AMIDOS MODIFICADOS

Além do amido em sua forma nativa e o amido ceroso, existem também alguns processos de modificações dos amidos, onde uma ou mais propriedades funcionais podem ser alteradas, superando as limitações do amido nativo e aumentando as aplicações industriais destes polímeros.

Essas modificações podem ser químicas (esterificação, oxidação, hidrólise ácida ou enzimática, intercruzamento), ou físicas (pré-gelatinização, tratamentos térmicos), diminuindo na maioria dos casos, a massa molar e a viscosidade dos polímeros (ALVES; KLOSOSK; MONTANHINI, 2015; APLEVICZ; DEMIATE, 2007;



SILVA, G. O. et al., 2006; SILVA R. M., et al. 2008; MUCCILLO, 2009; PEREIRA, 2011).

### **2.2.1 Modificações químicas**

Nos processos de esterificação, podem ser utilizados agentes como óxido propílico e anidrido acético, proporcionando o aumento na estabilidade dos géis em baixas temperaturas, evitando a retrogradação excessiva e perda de água (sinérese), apresentando resistência a ciclos de congelamento/descongelamento (PEREIRA, 2011).

Nas modificações por meio da oxidação, os agentes comumente utilizados são o peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio, cloreto de sódio e permanganato de potássio. O amido que passa pelo processo de oxidação, apresenta coloração mais branca que a do amido nativo e seus grânulos não são rompidos, tornando-se necessário o aquecimento para sua gelatinização. As propriedades adquiridas após este processo são a redução considerável da viscosidade, maior transparência do gel, redução da retrogradação e filmes menos espessos. Esses amidos podem ser utilizados nas indústrias de papel como tratamento superficial, na indústria têxtil no acabamento dos tecidos e na produção de adesivos (ALVES; KLOSOSK; MONTANHINI, 2015; BENINCA, 2008; MUCCILLO, 2009; SILVA R. M., et al. 2008).

Os amidos hidrolisados podem ser obtidos através de processos de hidrólise enzimática, cujas enzimas mais utilizadas são a alfa-amilase e beta-amilase, e em processos de hidrólise ácida, onde os agentes mais utilizados são os ácidos clorídrico e sulfúrico. As propriedades dos polímeros podem variar, dependendo do tratamento utilizado, mas em geral apresentam alteração no ponto de gel, baixa viscosidade com o calor, fazendo com que concentrações mais altas de amido possam ser dispersas sem um espessamento excessivo (ALVES; KLOSOSK; MONTANHINI, 2015; APLEVICZ; DEMIATE, 2007; MUCCILLO, 2009; SILVA G. O. et al., 2006; SILVA R. M., 2008).

A modificação química intercruzada é realizada na estrutura do grânulo de amido, e os agentes mais utilizados são o fosfato e o ácido adípico. Este tratamento de ligações cruzadas reforçam as ligações de hidrogênio e ajudam a inibir o intumescimento do grânulo, aumentando o grau de polimerização e elevando a

resistência do grânulo de amido aos diversos tipos de processamento (MUCCILLO, 2009).

### **2.2.2 Modificações físicas**

As modificações físicas por meio dos processos de pré-gelatinização apresentam um amido com as mesmas características reológicas e técnicas do processo de gelatinização, porém, estes possuem propriedades de formar gel em água fria ou quente, conferindo viscosidade sem a necessidade de altas temperaturas, sendo amplamente utilizado na indústria alimentícia em alimentos pré-preparados (ou pré-misturas), e na indústria de cosméticos em cremes e loções para hidratação da pele (MUCCILLO, 2009).

Nos tratamentos térmicos, o processo de aquecimento do amido se dá de maneira controlada, com temperaturas superiores ao ponto de gelatinização, mas sem água suficiente para ocorrer a gelatinização, ou em temperaturas abaixo do ponto de gelatinização por um longo período de tempo. No entanto, esses amidos não mostram diferentes propriedades quando gelatinizados e, por não utilizarem nenhum processo químico, são considerados ainda como amidos nativos (MUCCILLO, 2009).

## **2.3 UTILIZAÇÃO DE PLASTIFICANTES**

A utilização de plastificantes tem por intuito auxiliar na formação de filmes de amido, pois agem aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas, além de promover a redução da temperatura de fusão do amido, facilitando o seu processamento. Assim, geralmente, ocorre melhora na flexibilidade dos filmes formados e diminuição de sua fragilidade, devido à redução das interações entre as cadeias do amido (GALDEANO et al., 2009).

O principal plastificante natural utilizado para produção de filmes à base de amido é a água, porém, devido ao caráter hidrofílico dos amidos, faz-se necessário também a utilização de outros tipos de plastificantes (SCHMITT et al., 2015).

Em vários estudos, dentre os plastificantes que possuem afinidade com os amidos, podem ser citados os polióis, como o glicerol e o sorbitol (CAMPAGNER et al., 2014; LOPEZ, O. et al., 2014; LOPEZ, O. V. et al., 2013; MUELLER; LAURINDO;

YAMASHITA, 2009; PRACHAYAWARAKORN et al., 2013; SLAVUTSKY; BERTUZZI, 2014).

Segundo Mali; Grossmann; Yamashita (2010), além dos plastificantes, podem ser utilizados alguns tipos de aditivos como pigmentos, aromatizantes, agentes antimicrobianos e antioxidantes, a fim de adicionar ou preservar algumas características desejadas para determinadas aplicações na produção de filmes de amido.

De acordo com Zullo; Iannace (2009) que analisaram os efeitos de amidos de diferentes fontes (milho, batata e trigo) e diferentes tipos de plastificantes (glicerol e mistura de uréia/formamida) usados no processo de sopro, foi constatado entre as 10 diferentes composições testadas no processo, variando o tipo de amido e o percentual de plastificantes (20 e 30%), que o filme utilizando uréia/formamida como plastificante obteve melhor desestruturação do amido e reduziu a retrogradação. Além disto, o filme de amido de milho contendo 30% de uréia/formamida apresentou aumento na deformação e alongamento na ruptura (de 0,56 mm para 2,12 mm), apresentando também melhor resultado no processo de sopro quando comparado ao filme contendo glicerol.

O processo de retrogradação ocorre quando as moléculas do amido gelatinizado começam a se recombinar, reagrupando-se, favorecendo uma estrutura mais ordenada e cristalina, ocasionando o endurecimento e diminuição da ductilidade do material (SCHMITT et al., 2015).

No estudo, utilizando vários tipos de plastificantes, realizado por Schmitt et al. (2015), foram incorporados ao amido de trigo quatro tipos diferentes de plastificantes, dentre eles o glicerol, o sorbitol e misturas de glicerol/sorbitol e uréia/etanolamina com percentuais de 24% em peso, para formação de filmes termoplásticos por um processo de cisalhamento por extrusão. Dentre os filmes processados, a mistura contendo o plastificante uréia/etanolamina apresentou maior eficácia, devido a uma diminuição no processo de retrogradação. No caso da utilização de polióis (glicerol e sorbitol) como plastificantes, ocorreram melhorias nas propriedades mecânicas dos filmes, com o aumento da resistência à tração e do módulo de elasticidade, valores que chegaram a percentuais para o glicerol de até 346% e 1280% respectivamente, e, para as misturas de glicerol/sorbitol percentuais de até 69% e 382% respectivamente, onde cada tipo de plastificante pode ser

utilizado em diferentes aplicações, dependendo da propriedade desejada para o material em desenvolvimento.

## 2.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Dentre as propriedades dos filmes de amido, as mecânicas são bastante relevantes, pois são as que mais podem restringir a aplicação dos filmes poliméricos.

Em geral, as propriedades podem ser afetadas por diversos fatores e parâmetros; dentre eles podem ser destacados, o uso de plastificantes, a cristalinidade, a resistência à abrasão, resistência à tensão, e o percentual de deformação dos filmes formados.

Conforme a quantidade de plastificante utilizada na produção dos filmes de amido é aumentada, ocorre maior mobilidade das cadeias poliméricas, elevando o percentual de deformação e, por outro lado, tende a diminuir os valores de tensão na ruptura (CORRADINI et al., 2005; GALDEANO et al., 2009).

Geralmente, estruturas com maior grau de cristalinidade são mais resistentes mecanicamente, pois há um aumento na resistência ao escoamento e na dureza do material (CANEVAROLO et al., 2014).

Na literatura podem ser encontrados vários estudos realizados com a motivação de melhorar as propriedades mecânicas dos filmes de amido de variadas fontes, utilizando-os em blendas poliméricas e/ou como matriz em compósitos, com a incorporação de fibras naturais, óleos essenciais, proteínas, materiais lignocelulósicos, nanopartículas, entre outros, como agentes de reforço, sempre com o intuito de preservar a biodegradabilidade dos mesmos (ALVES et al., 2015; DAI et al., 2015; GHASEMLOU et al., 2013; GILFILLAN et al., 2012; GILFILLAN; MOGHADDAM; DOHERTY, 2014; LOPEZ, O. et al., 2014; SAVADEKAR; MHASKE, 2012).

Estudos realizados por Dai et al. (2015), que incorporaram nanopartículas de amido de taro (*Colocasia esculenta L. Schott*) como agentes de reforço em filmes de amido de milho, notaram uma melhora significativa na resistência à tração, valores estes que aumentaram de 1,11 MPa para 2,87 MPa em relação aos filmes de amido de milho puro.

Outros estudos utilizando nanofibras de celulose e nanocristais de celulose também obtiveram resultados satisfatórios em relação às propriedades mecânicas

(ALVES et al., 2015; SAVADEKAR; MHASKE, 2012). De acordo com Savadekar; Mhaske (2012), a incorporação de nanofibras de celulose como reforço em matriz de amido termoplástico, ocasionou aumento de 46,1% na resistência máxima à tração do biocompósito.

De acordo com Gilfillan et al. (2012), a adição de fibras de bagaço de cana-de-açúcar, em filmes de amido de batata e amido de milho contendo 5% em peso de fibra de bagaço, aumentou o módulo de elasticidade e a resistência a tração, além de proporcionar melhoras significativas nas propriedades térmicas e uma pequena redução na absorção de água dos filmes, possivelmente, devido ao aumento da cristalinidade do material. Em posteriores estudos, Gilfillan; Moghaddam; Doherty (2014) utilizaram nanofibras (diâmetro médio de 26,5 nm) de bagaço de cana-de-açúcar, com o mesmo intuito de melhorar as propriedades dos filmes poliméricos. Neste caso, utilizaram apenas o amido de batata, obtendo bons resultados com a adição de 10 a 20% em peso de nanofibras, tendo a resistência à tração aumentada em até 100% (3,1 - 6,2 MPa) e o módulo de Young aumentado em até 300% (66,3 - 198,3 MPa). Os autores atribuíram tais melhoras às fortes interações entre o amido e as nanofibras, evidenciadas pelo aumento nos módulos de armazenamento e módulos de perda, assim como o aumento na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), indicando uma diminuição na mobilidade das cadeias.

De acordo com Lopez O. et al. (2014), filmes de amido de milho incorporados com biopolímeros de quitosana e quitina apresentaram aumento na cristalinidade, devido a algumas alterações em suas cadeias, ocasionada pela interação entre os grupos hidroxilas do amido e os grupos amino da quitosana e quitina, além de melhoras nas propriedades de resistência à tração e módulo de elasticidade, porém, houve uma diminuição no alongamento à ruptura.

Conforme Ghasemlou et al. (2013), óleos essenciais de *Zataria multiflora* Boiss e *Mentha pulegium* incorporados a filmes de amido de milho, proporcionaram aumentos consideráveis no percentual de alongamento na ruptura dos filmes poliméricos, porém, no que diz respeito aos valores de resistência à tração, os resultados não apresentaram alterações significativas.

Na literatura são encontrados alguns trabalhos que incorporaram amidos para a formação de blendas, visando dentre outros fatores, melhorias nas propriedades e redução do custo na produção de filmes com alguns polímeros biodegradáveis, como por exemplo, o poli(hidroxibutirato) (PHB), poli(hidroxivalerato) (PHV) e o

poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHB-V), e outros biopolímeros como os o poli(ácido láctico) (PLA), poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), e as poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; HERRERA BRANDELERO; GROSSMANN; YAMASHITA, 2013; KIM; LEE; KIM, 2015; LAI; DON; HUANG, 2006; NUONA et al., 2015; OLIVATO et al., 2015; YU et al., 2015).

Lai; Don; Huang (2006) utilizaram dois diferentes tipos de amido (milho e batata), ambos com a adição do polímero poli(hidroxibutirato) (PHB) nas proporções de 1, 3, 5, 7% em peso. Neste estudo, foi constatada uma significativa melhora na resistência à tração das blendas, conforme o percentual de PHB era aumentado, fato que foi atribuído à sua elevada rigidez e boa compatibilidade do PHB com o amido. No caso, o resultado mais satisfatório ocorreu para a blenda contendo amido de batata e 7% de PHB, com valor máximo de 5,9 MPa; porém, este valor ainda é considerado baixo em relação à resistência à tração do PHB “puro”, que é de aproximadamente 30,5 MPa.

No trabalho realizado por Kim; Lee; Kim (2015), o amido de milho foi agregado ao poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), para diminuir o custo do mesmo, bem como a utilização de polímeros compatibilizantes de metileno difenil diisocianato (MDI). A mistura dos polímeros PBAT/amido, diminuiu a resistência à tração, conforme foi aumentado o percentual de amido de milho (10, 20, 30 e 40%), devido à pouca interação entre as interfaces hidrofóbicas do PBAT e hidrofílicas do amido. Porém, conforme foi aumentado gradativamente o teor de MDI (0,2 - 2%) ao mesmo tempo em que o percentual de amido, resultou em um aumento na resistência à tração. Neste caso, os autores atribuíram o aumento, possivelmente, pela melhora das interações de ligações cruzadas entre o PBAT e o amido.

Em um trabalho utilizando amido de mandioca, blenda de poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e nanopartículas de argilas sepiolita, foi revelado que as nanopartículas de sepiolita são promissoras para serem utilizadas como reforço em materiais com base de amido termoplástico, pois, com a adição de apenas 3% em peso de argila de sepiolita na matriz de amido, houve uma considerável melhora nas propriedades mecânicas, com aumento de 300% no módulo de Young e de 150% na resistência à tração, devido às fortes interações de hidrogênio entre os grupos silanol da argila sepiolita e os grupos hidroxila do amido (OLIVATO et al., 2015).

De acordo com Nuona et al. (2015), foi adicionado amido nativo cationizado ao poli(ácido láctico) (PLA), nas quantidades de 400mg e 4g respectivamente, para

reduzir o custo da produção de PLA. Neste trabalho foi realizada a incorporação de óxido de grafeno como agente de compatibilização entre o PLA e o amido nativo. No caso, o amido nativo foi cationizado e depois encapsulado com o óxido de grafeno, convertendo em hidrofóbica a superfície do amido, resultando em uma forte adesão interfacial entre o amido catiônico e o PLA. O novo método utilizado proporcionou um aumento significativo na resistência à tração, pois o valor foi de 36,64 MPa para até 41,4 MPa para o material compósito, quando comparado ao PLA puro.

## 2.5 PROPRIEDADES DE BARREIRA E PERMEABILIDADE

Uma potencial aplicação para polímeros biodegradáveis é a obtenção de filmes para embalagens de produtos de diversos tipos, como frascos para cosméticos, embalagens para adubos em grânulos ou em pó, embalagens utilizadas na agricultura para o plantio de mudas, embalagens comestíveis para produtos alimentícios, entre outros (BILCK et al., 2014; OLIVATO; MALI; GROSSMANN, 2006; SILVA-PEREIRA et al., 2015).

No caso de produtos alimentícios e seu devido armazenamento, alguns fatores e propriedades específicas para utilização de embalagens poliméricas devem ser levados em consideração, tais como permeabilidade a gases e vapores de água, a fim de evitar a contaminação através da exposição a diferentes ambientes, preservando suas características e aumentando o tempo de vida útil (SIRACUSA, 2012).

As propriedades de barreira podem ser afetadas diretamente pela presença de bolhas, fissuras, defeitos, polaridade das moléculas envolvidas, e até mesmo pelo grau de cristalinidade dos filmes poliméricos. A permeação de gases ou vapores de água se difunde através das regiões amorfas e de maior mobilidade entre as cadeias dos polímeros semicristalinos, partindo do lado mais concentrado para o menos concentrado dos filmes (SIRACUSA, 2012).

No caso dos filmes à base de amido, que possuem caráter hidrofílico, o uso de determinadas porcentagens de plastificantes, como o glicerol, contribui para o aumento da absorção de umidade, tanto do ambiente externo, quanto do local onde podem ser armazenados ou utilizados tais filmes (CORRADINI et al., 2007).

Pesquisas sobre as propriedades de barreira dos filmes de amido, utilizando óleos essenciais de *Zataria multiflora* Boiss e *Mentha pulegium* em percentuais de

1%, 2% e 3% (v/v), diminuíram a permeabilidade aos vapores de água, além de apresentarem resultados satisfatórios também contra ações das bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* (GHASEMLOU et al., 2013).

Em outra pesquisa, a utilização de óleo essencial de orégano em percentuais de 0,1, 0,5 e 1% em peso, em filmes de amido de mandioca e quitosana, inibiu eficazmente a ação de quatro microrganismos testados: *Bacillus cereus*, *Escherichia coli*, *Salmonella enteritidis*, e *Staphylococcus aureus*. Outro ponto relevante foi a melhoria significativa nas propriedades de barreira dos filmes contendo o óleo essencial de orégano. (PELISSARI et al., 2009).

No estudo de LOPEZ O. et al., (2014), a incorporação de quitosana e de quitina, na matriz de amido de milho, ocasionou diminuição de até 56% na permeabilidade dos filmes ao vapor de água.

A incorporação de nanopartículas de amido de taro (*Colocasia esculenta L. Schott*) em filmes poliméricos de amido de milho também ocasionou diminuição significativa na permeabilidade ao vapor de água dos filmes (DAI et al., 2015).

De acordo com Gilfillan; Moghaddam; Doherty (2014), reforços utilizando nanofibras (diâmetro médio de 26,5 nm) de bagaço de cana-de-açúcar em filmes a base de amido, proporcionaram redução entre 17 a 58% de absorção de umidade relativa, dependendo da quantidade em massa de bagaço utilizado.

Segundo Herrera Brandelero; Grossmann; Yamashita (2013), blendas de amido de mandioca e poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) com adição de 0,5% de óleo de soja, se apresentaram menos hidrofílicos, pois o óleo de soja ocasionou aumento das frações hidrofóbicas nos filmes obtidos, acarretando na redução dos coeficientes de solubilidade e difusão, proporcionando às blendas elaboradas, maior barreira aos vapores de água.

### **3 OBJETIVO**

Desenvolver diversos filmes poliméricos de amido de milho nativo e modificado, com incorporação de fibras de bagaço de cana-de-açúcar, óleo de mamona e óleo de soja epoxidado.

Analisar propriedades mecânicas e térmicas, bem como analisar a biodegradação dos filmes desenvolvidos.



## 4 EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS

Para preparação dos filmes foram utilizados o amido de milho nativo comercial Amilogill 2100, contendo 25% de amilose e 75% de amilopectina e o amido de milho modificado EP 2071, obtido pela modificação química de fontes amiláceas, ambos fornecidos pela Cargill Agrícola S.A.. Além de água destilada, glicerol bidestilado, fibras de bagaço de cana-de-açúcar com granulometria de 60 *mesh* e diâmetro médio de 0,08 mm, óleo 100% puro e natural extraído por prensagem a frio e filtração, obtido da semente da mamona (*Ricinus communis* L. – *Euphorbiaceae*), adquirido da empresa Mundo dos Óleos, e óleo de soja epoxidado, fornecido pela empresa Arteccla Química S/A.

### 4.2 MOAGEM E TAMANHO MÉDIO DAS FIBRAS

O bagaço seco de cana-de-açúcar proveniente de resíduo industrial (Usina de Açúcar e Alcool) foi moído em moinho de facas tipo Willey, modelo micromoinho, marca Marconi. Após a moagem, para a classificação granulométrica, as fibras foram dispostas em peneira de 40 *mesh* encaixada à peneira de 60 *mesh*. Para auxiliar no peneiramento foi utilizado um agitador orbital de peneiras com batidas intermitentes no topo, modelo MA 750, marca Marconi, durante cinco minutos. As fibras utilizadas para a confecção dos filmes foram as retidas na peneira de 60 *mesh*. O processo de moagem das fibras está representado na Figura 3.

FIGURA 3 – Fotografias do processo de moagem das fibras.



Posteriormente, para que o comprimento e o diâmetro médio das fibras fossem calculados, foram efetuadas medições com ajuda de um microscópio óptico, modelo DM 2700, da marca Leica, utilizando aumento de 2,5x.

Ao todo foram efetuadas medidas em 33 fibras de bagaço de cana moídas, e após, as médias do comprimento e do diâmetro (largura) foram calculadas. Os valores aproximados foram de 0,47 mm de comprimento e 0,08 mm de diâmetro.

#### 4.3 PREPARAÇÃO DOS FILMES

Os filmes foram moldados por *casting*. Na preparação foi utilizado agitador mecânico modelo MA 259, marca Marconi, com frequência de 250 rpm; e placa de aquecimento modelo C-MAG HS4, marca Ika, por aproximadamente 50 minutos. No caso, a temperatura da placa foi aumentada em 10°C a cada 5 minutos (iniciando com 130°C), sendo o valor da temperatura da solução contida no bquer

acompanhada com termômetro até atingir aproximadamente 75°C, para completa gelatinização.

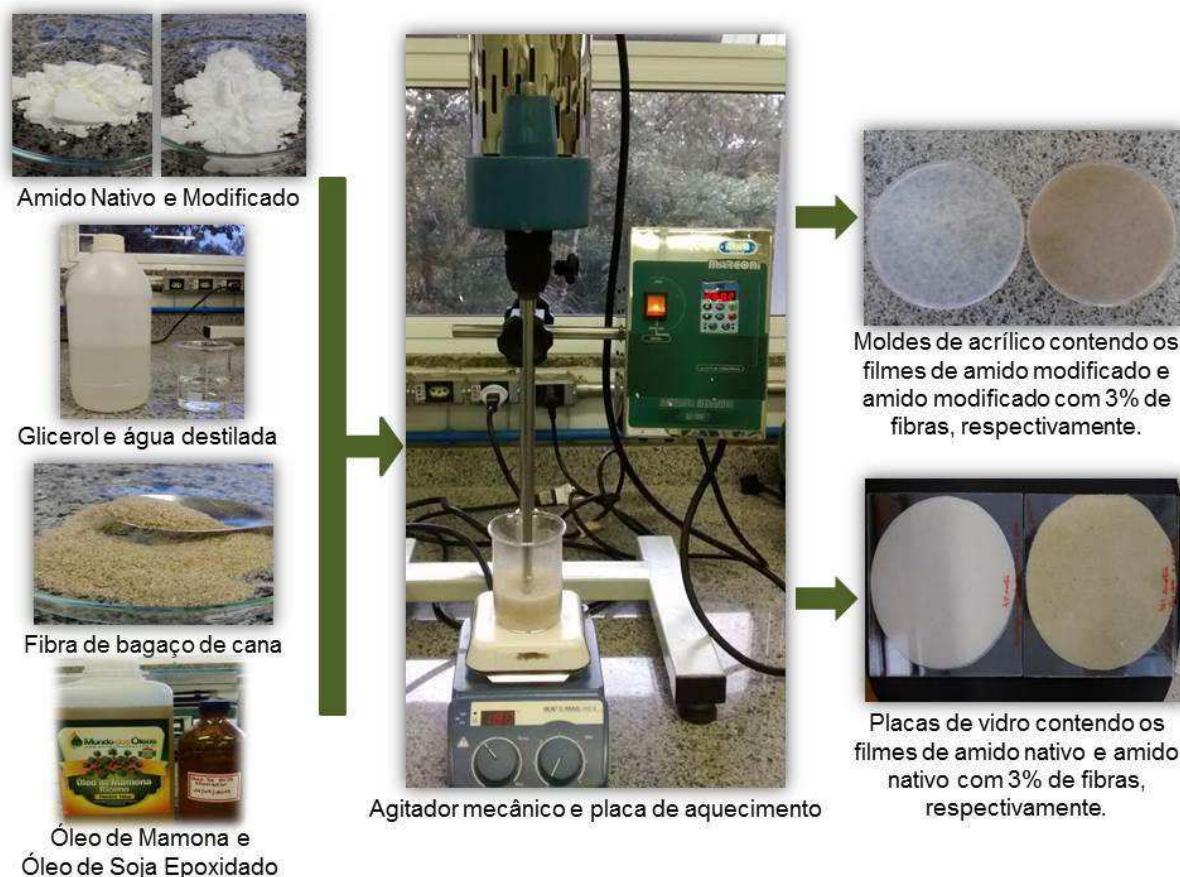
Inicialmente foram testadas várias composições, alterando-se os percentuais de amido de milho nativo e amido de milho modificado, glicerol e água destilada, até obter uma solução homogênea e totalmente gelatinizada, sem a presença de material não dissolvido ou de precipitados para a posterior formação dos filmes. Os percentuais começaram a serem testados com 50% de amido, 25% de glicerol e 25% de água destilada, porém, não foi possível a obtenção do filme, sendo necessário diminuir gradativamente. Em outros ensaios, foram alterados o percentual de amido, os percentuais de glicerol e o percentual de água destilada, passando por composições com 25% de amido, 30% de glicerol e 45% de água; e 20% de amido, 20% de glicerol e 60% de água. Nestes casos, os filmes obtidos ficaram rígidos e quebradiços. Posteriormente, foi possível estabelecer a composição ideal para este trabalho, com percentuais de 10% de amido, 10% de glicerol e 80% de água destilada, em que os filmes poliméricos se mostraram homogêneos e menos quebradiços.

Esta composição de 10% de amido, 10% de glicerol e 80% de água destilada foi utilizada para todos os filmes preparados neste trabalho, diminuindo o percentual de água destilada conforme foram adicionados os percentuais de fibras e óleos vegetais utilizados.

Assim, os filmes contendo o amido nativo foram moldados em placas de vidro retilíneas (sem bordas nas laterais), e os filmes contendo amido modificado (por serem menos viscosos) foram moldados em moldes de acrílico com diâmetro de 90 mm e bordas laterais; ambos secos em temperatura ambiente durante aproximadamente 48 horas para o amido nativo e 96 horas para o amido modificado.

A Figura 4 apresenta o processo de moldagem dos filmes, bem como os materiais utilizados para as diversas composições dos filmes moldados.

FIGURA 4 – Fotografias do processo de moldagem dos filmes.



Os primeiros filmes moldados foram os filmes utilizando amido de milho nativo, e foram testados com diferentes formulações, adicionando a estes fibras de bagaço de cana-de-açúcar, e óleos de mamona e de soja epoxidado como possíveis plastificantes.

O maior percentual de fibras de bagaço de cana-de-açúcar suportado pelos filmes de amido nativo foi de 4%. Conforme esse percentual era aumentado (de 1 a 4%), os filmes foram ficando mais escuros, espessos e rígidos.

A utilização de óleo de mamona nos filmes de amido nativo foi realizada em percentuais de 2,5, 5 e 10%, e quanto maior a adição de óleo, mais perceptível foi a separação de fases entre a água e o óleo.

Os filmes de amido nativo contendo óleo de soja epoxidado, foram moldados com percentuais de 2,5, 5 e 10%, porém, o filme contendo 10% de óleo apresentou significativa separação de fases entre o óleo e a água, além de muitas bolhas e característica quebradiça; fatores que impossibilitaram a utilização destes filmes para as análises de caracterização. Além destes filmes, foram moldados também,

filmes de amido contendo 2,5 e 5% de óleo de soja epoxidado com a adição de 3% de fibras de bagaço de cana.

Posteriormente, após os ensaios de tração dos filmes de amido nativo, e considerando os melhores resultados obtidos no ensaio, foram realizadas as moldagens de filmes com amido modificado.

Os filmes de amido modificado foram preparados contendo percentuais de 1 a 3% de fibras de bagaço de cana-de-açúcar, além de filmes contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado e 2,5% de óleo de soja epoxidado com 3% de fibras.

Durante as moldagens, os filmes contendo amido de milho modificado, após a gelatinização, apresentaram baixa viscosidade e, quando secos, os mesmos apresentaram algumas bolhas em suas superfícies e certa dificuldade para retirá-los dos moldes de acrílico.

Os filmes preparados e utilizados neste trabalho estão denominados e descritos na Tabela 1.

TABELA 1 – Denominação dos filmes preparados.

<b>Amostras</b>	<b>Descrição</b>
AN	Amido Nativo
AF-1	Amido Nativo + 1% de Fibra
AF-2	Amido Nativo + 2% de Fibras
AF-3	Amido Nativo + 3% de Fibras
AF-4	Amido Nativo + 4% de Fibras
AOM-2,5	Amido Nativo + 2,5% de Óleo de Mamona
AOM-5	Amido Nativo + 2,5% de Óleo de Mamona
AOM-10	Amido Nativo + 2,5% de Óleo de Mamona
AOSE-2,5	Amido Nativo + 2,5% de Óleo de Soja Epoxidado
AOSE-2,5-F	Amido Nativo + 2,5% de Óleo de Soja Epoxidado + 3% de Fibras
AOSE-5	Amido Nativo + 5% de Óleo de Soja Epoxidado
AOSE-5-F	Amido Nativo + 5% de Óleo de Soja Epoxidado + 3% de Fibras
AM	Amido Modificado
AMF-1	Amido Modificado + 1% de Fibra
AMF-2	Amido Modificado + 2% de Fibras
AMF-3	Amido Modificado + 3% de Fibras
AMOSE-2,5	Amido Modificado + 2,5% de Óleo de Soja Epoxidado
AMOSE-2,5-F	Amido Modificado + 2,5% de Óleo de Soja Epoxidado + 3% de Fibras

#### 4.4 ENSAIOS DE TRAÇÃO EM EQUIPAMENTO DE DMTA

Foram cortados 9 corpos de prova de cada tipo de filme preparado (Tabela 1), nas dimensões aproximadas de 35 mm de comprimento e 5 mm de largura, para realização de ensaios de tração em equipamento de Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA), modelo Q800, marca TA Instruments, com utilização de garra no modo tração, a fim de analisar a resistência mecânica dos filmes.

As condições de análises utilizadas foram: pré-carga de 0,5N; razão de ensaio de  $0,8\text{N}\cdot\text{min}^{-1}$ , com módulo de força controlada e temperatura em condição isotérmica de  $25^{\circ}\text{C}$ .

A Figura 5 apresenta o equipamento de DMTA utilizado nos ensaios de tração.

FIGURA 5 – Fotografias do ensaio de tração no equipamento de DMTA.



Foram analisadas neste ensaio, todas as amostras dos filmes moldados, mostrados na Tabela 1.

#### 4.5 ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Dentre os principais objetivos da análise microscópica em filmes poliméricos, se destacam a observação e o estudo da superfície, do modo e da causa da fratura, além de determinar a homogeneidade, a dispersão de cargas/reforços na matriz, e a influência da utilização de plastificantes nas topografias dos mesmos.

Foram analisadas as superfícies de fratura dos corpos de prova no sentido transversal das amostras rompidas nos ensaios de tração, em um MEV de bancada (Figura 6), modelo TM 3000 da marca Hitachi, utilizando a aceleração de 5 KeV e fita adesiva de carbono para fixação. As amostras não passaram por recobrimento.

A Figura 6, apresenta o equipamento de MEV, bem como a disposição dos corpos de prova no porta-amostras.

FIGURA 6 – Fotografias do equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura.



As amostras analisadas foram as dos filmes de amido nativo puro (AN) e com a adição de 3% de fibras (AF-3); amido com adição de 5 e 10% de óleo de mamona (AOM-5 e AOM-10); amido com adição de 2,5 e 5% de óleo de soja epoxidado (AOSE-2,5 e AOSE-5); e, de amido com adição de 2,5 e 5% de óleo de soja epoxidado com 3% de fibras (AOSE-2,5-F e AOSE-5-F).

## 4.6 ANÁLISES TÉRMICAS

### 4.6.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As propriedades térmicas dos filmes foram determinadas em equipamento de DSC da marca Shimadzu, sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50mL.min<sup>-1</sup>; razão de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> em um intervalo de temperatura de -50 a 300°C. A massa de cada amostra contendo, aproximadamente, 5mg foi colocada em cápsula de alumínio não hermética.

As amostras analisadas foram as dos filmes de amido nativo: AN, AF-3, AOM-5, AOM-10, AOSE-2,5 e AOSE-2,5-F, e dos filmes de amido modificado: AM, AMF-3, AMOSE-2,5 e AMOSE-2,5-F.

### 4.6.2 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

Os estágios de degradação térmica observados nas curvas de TG/DTG são úteis para determinar a estabilidade térmica e a temperatura de degradação dos filmes produzidos e dos seus componentes.

As propriedades térmicas dos filmes foram determinadas em equipamento de TGA da marca Shimadzu, sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL.min<sup>-1</sup>; razão de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> em um intervalo de temperatura ambiente a 800°C. A massa de cada amostra contendo, aproximadamente, 5mg foi colocada em um suporte de platina.

As amostras analisadas foram as dos filmes de amido nativo: AN, AF-3, AOM-5, AOM-10, AOSE-2,5 e AOSE-2,5-F, e dos filmes de amido modificado: AM, AMF-3, AMOSE-2,5 e AMOSE-2,5-F.



## 4.7 ANÁLISES DE BIODEGRADAÇÃO

Para a realização dos testes de biodegradação, as amostras dos filmes foram enterradas em solos incubados em frascos de vidro de 1000 mL e foram analisadas utilizando um cromatógrafo a gás, modelo GC-2014 da marca Shimadzu. O cromatógrafo foi equipado com um detector FID (*Flame Induced Detector* - Detector de Ionização de Chama), para a quantificação de gás carbônico (CO<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>), à temperatura de 250°C e um detector ECD (*Electron Capture Detector* - Detector de Captura de Elétrons), para quantificação de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), à temperatura de 325°C, coluna empacotada à temperatura de 100°C e nitrogênio como gás de arraste.

As amostras analisadas foram dos filmes de amido nativo (AN), amido nativo com a adição de 3% de fibras (AF-3) e amido nativo com adição de 2,5% de óleo de soja epoxidado (AOSE-2,5), devido aos melhores resultados nos ensaios de tração.

Antes da preparação do microcosmo para as amostras serem enterradas, foi realizada a caracterização do solo.

### 4.7.1 Caracterização do solo

O solo utilizado para a preparação do microcosmo foi o Latossolo Vermelho-Amarelo, adquirido da região de Araras, no estado de São Paulo (22°22'S, 47°30'O).

Na sequência foi deixado secar em temperatura ambiente e, então, peneirado utilizando peneira ABNT de 2 mm, para que fossem removidos os aglomerados e pedras.

O solo foi caracterizado quanto aos parâmetros de pH, umidade residual, densidade aparente, capacidade de campo, e densidade de partículas, de acordo com os procedimentos descritos a seguir.

#### a) Teste de pH em CaCl<sub>2</sub>

O teste de pH foi realizado de acordo com Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes (2009), em uma solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol.L<sup>-1</sup>.

Foram adicionados em um erlenmeyer 10 cm<sup>3</sup> de solo, e 25 mL da solução CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol.L<sup>-1</sup>, agitando a mistura com bastão de vidro e deixando em repouso

por 15 minutos. Após este procedimento, a mistura foi colocada novamente em agitação, desta vez em uma mesa de agitação por mais 5 minutos a 250 rpm. Posteriormente, a amostra foi deixada em repouso por um período de 30 minutos, para a decantação da suspensão e equilíbrio.

Foi efetuada a leitura do pH em  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ , com aparelho pHmetro, mergulhando o eletrodo na suspensão homogeneizada, sem nova agitação.

Este procedimento foi realizado em triplicata, e a média do pH está apresentada na Tabela 2.

TABELA 2 – Dados da média do pH em  $\text{CaCl}_2$ , referente à caracterização do solo.

<b>Amostra</b>	<b>pH</b>
1	6,64
2	6,62
3	6,62
<b>Média</b>	<b>6,63</b>

#### b) Umidade residual

O teste de umidade residual, foi realizado de acordo com a Norma L6.350 da CETESB (1990). Este teste foi realizado duas vezes, a primeira na caracterização do solo e a segunda na montagem do microcosmo, sempre em triplicata.

O teste consistiu em adicionar a massa de cerca de 10g de solo em um cadinho previamente pesado. Com isto, somando a massa do solo e a massa do cadinho, se obteve a massa total antes de ser levado para a estufa. Na sequência, o cadinho contendo a amostra foi deixado secar em estufa a  $105^\circ\text{C}$  por duas horas. Após o resfriamento, as amostras foram pesadas novamente e foi calculada a umidade residual de acordo com Equação 1:

$$Umidade (\%) = \frac{(massa\ total\ antes\ da\ estufa - massa\ total\ após\ a\ estufa) \times 100}{massa\ do\ solo - (massa\ total\ antes\ da\ estufa - massa\ total\ após\ a\ estufa)} \quad (1)$$

Os valores obtidos nos testes de umidade residual estão dispostos nas Tabelas 3 e 4.

TABELA 3 – Dados para o cálculo da umidade residual do solo, obtido na etapa de caracterização do solo.

Amostra	Massa do cadinho (g)	Massa do solo (g)	Massa do cadinho + solo, antes da estufa (g)	Massa do cadinho + solo, após a estufa (g)	Umidade residual (%)
1	27,70	10,01	37,71	36,11	19,02
2	26,82	10,01	36,83	35,22	19,17
3	27,19	10,03	37,22	35,64	18,70
<b>Média</b>					<b>18,96</b>

TABELA 4 – Dados para o cálculo da umidade residual do solo, obtido na etapa de preparação do microcosmo.

Amostra	Massa do cadinho (g)	Massa do solo (g)	Massa do cadinho + solo, antes da estufa (g)	Massa do cadinho + solo, após a estufa (g)	Umidade residual (%)
1	26,86	10,11	36,97	35,32	19,46
2	26,88	10,16	37,04	35,37	19,67
3	28,01	10,26	38,27	36,59	19,54
<b>Média</b>					<b>19,56</b>

### c) Densidade aparente e capacidade de campo

A capacidade de campo é a máxima capacidade de água que o solo é capaz de reter após o excesso ter sido drenado, em um solo previamente saturado (EMBRAPA MILHO E SORGO, 2009).

Os testes de densidade aparente e capacidade de campo foram realizados de acordo com a Norma L6.350 da CETESB (1990), para quatro amostras de solo.

Para isto, foi utilizado anel volumétrico de 50 mL, previamente aferido (V), montando um conjunto, onde ao fundo do anel foi colado com o auxílio de uma fita adesiva, papel filtro (Whatman).

Após a colagem, o conjunto (anel + filtro) foi imerso em um recipiente contendo água destilada, até o momento em que o papel filtro foi totalmente umedecido e saturado. O conjunto foi retirado do recipiente, drenando o excesso de

água, e foi pesado (M1). Depois, foi colocado em estufa a 105°C por 2 horas, sendo pesado (M2) novamente.

Em seguida, o conjunto foi preenchido com a amostra de solo, compactando com aproximadamente 10 batidas, a uma distância de cerca de 3 cm da bancada, sempre repetindo esse movimento até completar o anel. O excesso de solo foi aparado com a ajuda de uma espátula.

O conjunto foi seco por um período de 24 horas em estufa a 150°C, esfriado em dessecador e pesado (M3).

Por fim, o anel contendo a amostra seca, foi imerso novamente em um recipiente contendo água destilada, até cerca da metade da altura do anel. Quando a amostra foi totalmente saturada (umidade visível), foi colocada em um dessecador para a drenagem completa da água, e pesada em condições de saturação (M4).

A densidade aparente, foi calculada através a Equação 2.

$$DA = \frac{M3 - M2}{V} \quad (2)$$

Onde: DA é a densidade aparente, em g/cm<sup>3</sup>;

M é massa, em g;

V é o volume do anel, em cm<sup>3</sup>.

A capacidade de campo, foi calculada através da Equação 3.

$$CC = \frac{(M4 - M3) - (M1 - M2)}{(M3 - M2)} \times 100 \quad (3)$$

Onde: CC é a capacidade de campo, em g H<sub>2</sub>O/100 g de solo seco.

Os valores obtidos estão dispostos na Tabela 5.

TABELA 5 – Dados para os cálculos da densidade aparente (DA) e da capacidade de campo (CC), e valores das médias obtidas.

Amostras	M1 - Anel saturado (g)	M2 - Anel seco (g)	M3 - Anel com solo seco (g)	M4 - Anel com solo saturado (g)	DA (g/cm <sup>3</sup> )	CC
anel 1	64,77	64,37	158,56	210,59	0,94	54,81
anel 2	65,04	64,66	159,31	210,42	0,95	53,60
anel 3	68,91	65,98	162,80	218,02	0,97	54,01
anel 4	63,02	60,65	159,04	214,23	0,98	53,68
<b>Médias</b>					<b>0,96</b>	<b>54,03</b>

#### d) Densidade de partículas

A densidade de partículas (D<sub>p</sub>) foi realizada em triplicata, de acordo com o Boletim Técnico 106 da Secretaria de Agricultura e Desenvolvimento do Governo do Estado de São Paulo (2009).

A densidade foi medida adicionando, aproximadamente, a massa de 20g de solo a um balão volumétrico, completando seu volume (100 mL) com água destilada. Posteriormente, foi pesado o conjunto (balão + solo + água), calculando o volume de água adicionado ao balão, utilizando a Equação 4.

$$D = \frac{M}{V} \quad (4)$$

Onde: D é a densidade, em g/cm<sup>3</sup> (utilizando 1g/cm<sup>3</sup>, para a água);

M é a massa, em g;

V é o volume, em mL.

Após obter o volume da água, a Equação 4 também foi utilizada para o cálculo da densidade das partículas, conforme valores apresentados na Tabela 6.

TABELA 6 – Dados para o cálculo da densidade de partículas (Dp), e valor da média obtida.

<b>Amostra</b>	<b>Massa balão volumétrico (g)</b>	<b>Massa água (g)</b>	<b>Massa do solo seco (g)</b>	<b>Massa final (g)</b>	<b>Dp (g/cm<sup>3</sup>)</b>
1	65,53	93,16	16,64	175,33	2,43
2	67,06	93,60	16,26	176,92	2,54
3	92,22	93,39	16,29	201,90	2,46
<b>Média</b>					<b>2,48</b>

#### e) Análise granulométrica

Com a análise granulométrica pode ser determinada a distribuição percentual das partículas primárias do solo.

Esta distribuição do percentual foi efetuada de acordo com o Boletim Técnico n. 106 do Instituto Agrônomo de Campinas (2009), pelo princípio de desagregação mecânica da amostra, dispersão e avaliação da proporção relativa das partículas primárias por sedimentação em meio aquoso, utilizando o método da pipeta.

Foi utilizada uma solução dispersante, onde 20 g de hidróxido de sódio foram dissolvidos em 5 litros de água destilada, e adicionando 50 g de hexametáfosfato de sódio, utilizando um agitador magnético até completa dissolução do reagente.

A seguir, foi transferido para uma garrafa de Stohmann, 10 g de amostra de solo e 50 mL da solução dispersante, sendo agitado por 16 horas utilizando um agitador a 30 rpm. Após, a suspensão foi transferida para uma proveta de 500 mL e passada por uma peneira de 0,053 mm, completando o volume com água destilada. Posteriormente, o material retido na peneira foi lavado com um jato forte de água destilada, seco a 105°C, e pesado; sendo que o material que ficou retido na peneira era areia total. A argila e o silte foram determinados por diferença na suspensão do solo.

O volume da proveta da proveta foi completado com 500 mL, agitando a suspensão por 30 segundos com o auxílio de um bastão. O tempo necessário para a sedimentação numa temperatura aproximada de 20°C foi de 4h00min para argila e de 4h48min para argila+silte.

Passado esse tempo, seguindo a lei de Stokes (equação 5), foi introduzida uma pipeta de 10 mL a uma profundidade de 10 cm para amostragem de argila+silte e de 5 cm para amostragem de argila.

$$V = \frac{2}{9} \times g \times r^2 \left( \frac{Dp - Dsol}{\eta} \right) \quad (5)$$

Onde: V é a velocidade de sedimentação das partículas;

g é 980,7 cm.s<sup>-2</sup>;

r<sup>2</sup> é o raio da partícula;

Dp é o peso específico da partícula (considerado 2,65 g.cm<sup>-3</sup>);

Dsol é o peso específico da solução;

η é a viscosidade da água à temperatura considerada.

As alíquotas foram transferidas para cápsulas de porcelana previamente pesadas e secas a 105°C por oito horas. O procedimento foi realizado com a prova em branco, contendo a solução dispersante e água destilada. As cápsulas foram retiradas da estufa, esfriadas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro e pesadas rapidamente em balança de precisão, para obtenção do peso da argila + dispersante (A+D) e da argila + silte + dispersante (A+S+D).

Os resultados foram obtidos em porcentagem da terra fina seca ao ar (TFSA). Das alíquotas pesadas, foi subtraído o peso do dispersante que, corresponde a cerca de 0,014g.

Argila (%) na TFSA = [peso da argila + dispersante (A+D) - peso do dispersante (D)] x 500.

Silte (%) na TFSA = [peso da argila + silte + dispersante (A+S+D) - peso da argila (A) - peso do dispersante (D)] x 500.

Areia grossa (%) na TFSA = peso da areia grossa (AG) x 10.

Areia fina (%) na TFSA = 100 - (% argila + % silte + % areia grossa).

A distribuição percentual granulométrica do solo de Araras utilizado neste trabalho foi de aproximadamente 31,55% de areia, 40,6% de argila e 27,84% de silte.

#### 4.7.2 Preparação do microcosmo

De acordo com o valor da densidade aparente ( $0,96 \text{ g/cm}^3$ ), foi possível calcular a massa necessária para obter um volume de 300 mL de solo, para a preparação do microcosmo, e incubação das amostras em frascos de 1 litro, com sistema de porta de amostragem de gases.

Para este cálculo, foi utilizada a Equação 4, obtendo como resultado 288g de solo seco. Considerando a umidade residual do solo de aproximadamente 19,6% (Tabela 7), calculada para a preparação do microcosmo, foram adicionados ao sistema, aproximadamente, 344,45g de solo úmido.

Foram montados no total 12 frascos, para que o experimento fosse realizado em triplicata (3 frascos contendo apenas solo, 3 contendo os filmes de AN, 3 contendo os filmes de AF-3 e 3 contendo os filmes de AOSE-25).

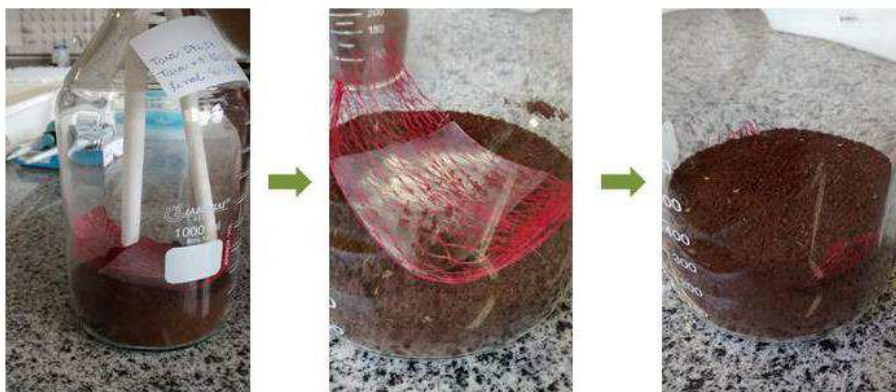
Antes das amostras dos filmes serem enterradas, os frascos contendo 288g de solo seco, permaneceram por 7 dias ajustando a umidade à 40% da capacidade de campo (Tabela 8).

No sétimo dia, as amostras dos filmes foram enterradas, passando a umidade a ser ajustada, diariamente, a 70% da capacidade de campo.

Para serem enterradas, as amostras dos filmes foram cortadas em quadrados, com aproximadamente, 40 mm de lado, e colocadas em redes de polietileno, a fim de facilitar a retirada das amostras após o período de testes. Cerca de metade do solo contido nos frascos foi retirada, para que as amostras dos filmes fossem colocadas nos frascos (Figura 7), encobrendo as mesmas, na sequência, com o solo que havia sido retirado no procedimento citado. No total, as amostras permaneceram enterradas por 90 dias.



FIGURA 7 – Processo de montagem do sistema.



Amostra do filme de amido nativo (AN), dentro da rede de polietileno, sendo colocada no frasco.



Total de 12 frascos montados.

#### 4.7.3 Coleta dos gases para as análises

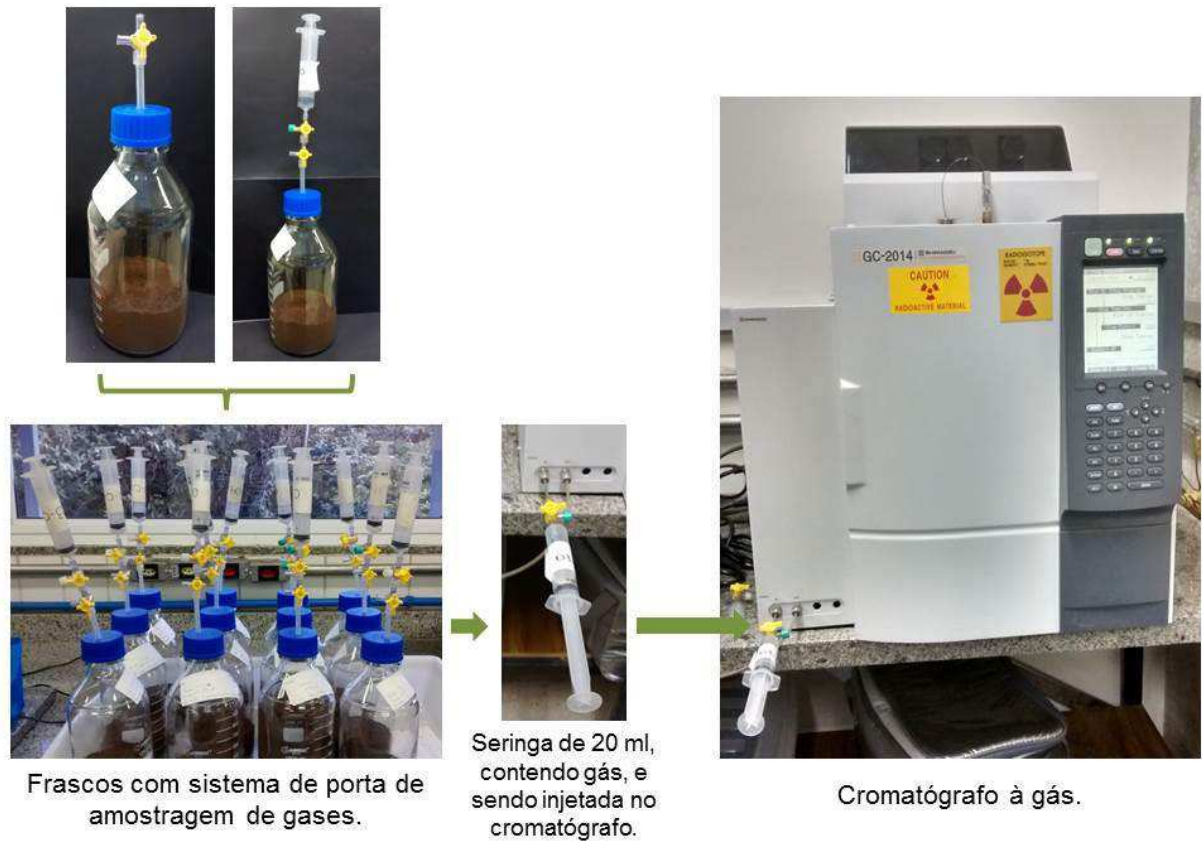
Foram efetuados, durante o período de três meses, um total de 19 dias de coletas de gases (Tabela 10), dos 12 frascos incubados.

Os frascos eram fechados com um sistema de porta amostragem e os gases de cada um foram retirados nos tempos de 1, 30, 60 e 90 minutos, gerando um total de 48 amostras por dia de coleta.

Ao final do teste, o valor total de amostras analisadas para todos os frascos foram de 912 amostras.

Em cada coleta efetuada, os gases dos frascos (com sistema de porta de amostragem de gases), eram armazenados em seringas de 20 mL e, posteriormente, injetados no cromatógrafo (Figura 8), para verificar as emissões de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O.

FIGURA 8 – Sistema de coleta de gases.



Os volumes molares dos gases foram corrigidos para a temperatura ambiente e pressão atmosférica medidas no tempo de amostragem, para o cálculo das taxas de emissão.

Os fluxos de gases do efeito estufa foram calculados de acordo com Jantalia et. al. (2008), e de acordo com a equação 6:

$$f = \frac{\Delta C}{\Delta t} \times \frac{V}{A} \times \frac{m}{V_m} \quad (6)$$

Onde:  $\Delta C/\Delta t$  é a alteração na concentração dos gases dentro dos frascos durante o tempo em que ficam fechados;

V é o volume do frasco;

A é a área de cobertura o solo;

m é a massa molar de cada gás ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2\text{O}$ ).

A taxa de emissão foi calculada através de uma regressão linear com base na curva gerada a partir dos valores medidos dos gases nos intervalos de 30 minutos das coletas.

Os resultados de fluxo de gases foram comparados por meio dos valores médios e respectivos erros padrão.

Os fluxos cumulativos foram calculados e representados graficamente como fluxos diários ao longo do período, através da integração da área sob a curva.

#### **4.7.4 Análises estatísticas**

Foi realizada a análise de variância (ANOVA) utilizando, posteriormente, o teste de Tukey, com o auxílio do programa Assistat 7.7.

O teste de Tukey é utilizado para testar qualquer diferença entre duas médias de tratamento, ao nível de 5% de probabilidade ( $P < 0,05$ ).

A leitura dos resultados obtidos das médias seguidas pela mesma letra, em uma mesma coluna, não apresentam diferenças significantes, ou seja, não diferem estatisticamente entre si.

Foram considerados 3 tratamentos para cada gás emitido ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2\text{O}$ ). Sendo estes tratamentos os frascos contendo filmes de amido nativo (AN), amido nativo com a adição de 3% de fibras (AF-3) e amido nativo com adição de 2,5% de óleo de soja epoxidado (AOSE-2,5), com o número de 3 repetições para cada tratamento.

Os valores utilizados para a análise estatística foram: os valores emitidos de cada tratamento menos a média dos valores emitidos pelos frascos contendo apenas solo.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ENSAIOS DE TRAÇÃO NO EQUIPAMENTO DE ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA)

Foram realizados ensaios de tração no equipamento de DMTA (Figura 5) para todos os tipos de filmes obtidos, começando com os primeiros filmes moldados de amido de milho nativo, e posteriormente, com filmes de amido de milho modificado, ambos com composições variadas.

#### 5.1.1 Análises dos filmes de amido nativo

Os primeiros filmes ensaiados foram os filmes contendo amido de milho nativo, onde aos mesmos, foram incorporados durante o desenvolvimento deste trabalho, fibras de bagaço de cana-de-açúcar, óleo de mamona e óleo de soja epoxidado, na tentativa de melhorar as propriedades mecânicas dos mesmos, para possíveis aplicações em embalagens biodegradáveis.

A média e o desvio padrão de nove corpos de prova de cada amostra ensaiada dos filmes de amido nativo, referente aos valores de resistência à tração e do alongamento na ruptura, estão apresentadas na Tabela 7, e nos gráficos apresentados nas Figuras 9 e 10.

TABELA 7 – Média e desvio padrão referentes à tensão (MPa) e deformação (%) dos filmes de amido nativo, ensaiados em tração no equipamento de DMTA.

Amostras	Tensão (MPa)		Deformação (%)	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
AN	1,05	0,09	77,66	13,70
AF-1	0,42	0,16	25,92	9,57
AF-2	0,46	0,04	15,54	2,62
AF-3	0,81	0,07	16,91	6,24
AF-4	0,50	0,05	7,84	0,93
AOM-2,5	0,33	0,08	26,73	5,93
AOM-5	0,36	0,08	37,30	5,95
AOM-10	0,30	0,02	29,79	3,66
AOSE-2,5	0,40	0,03	58,55	6,69
AOSE-2,5-F	0,37	0,04	13,01	3,23
AOSE-5	0,30	0,06	41,26	11,47
AOSE-5-F	0,37	0,03	14,23	4,06

FIGURA 9 – Gráfico dos valores das médias relacionadas à tensão (MPa), nos ensaios de tração dos filmes de amido nativo.

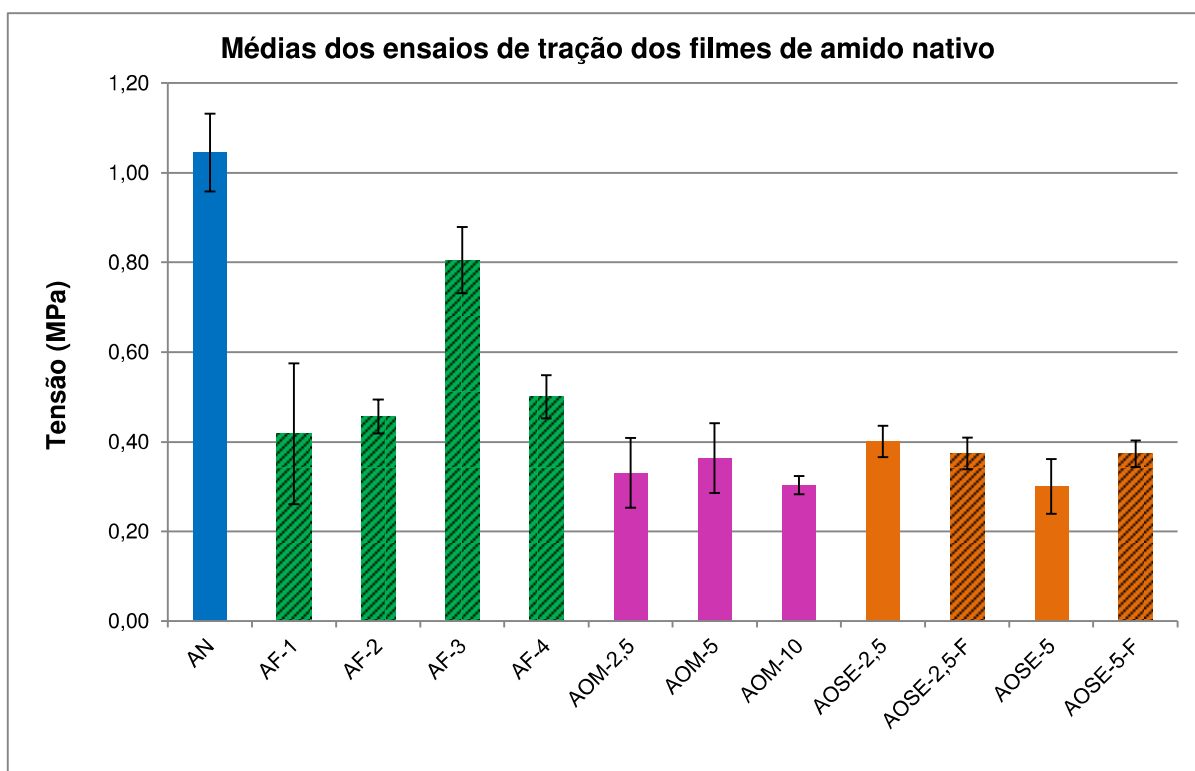
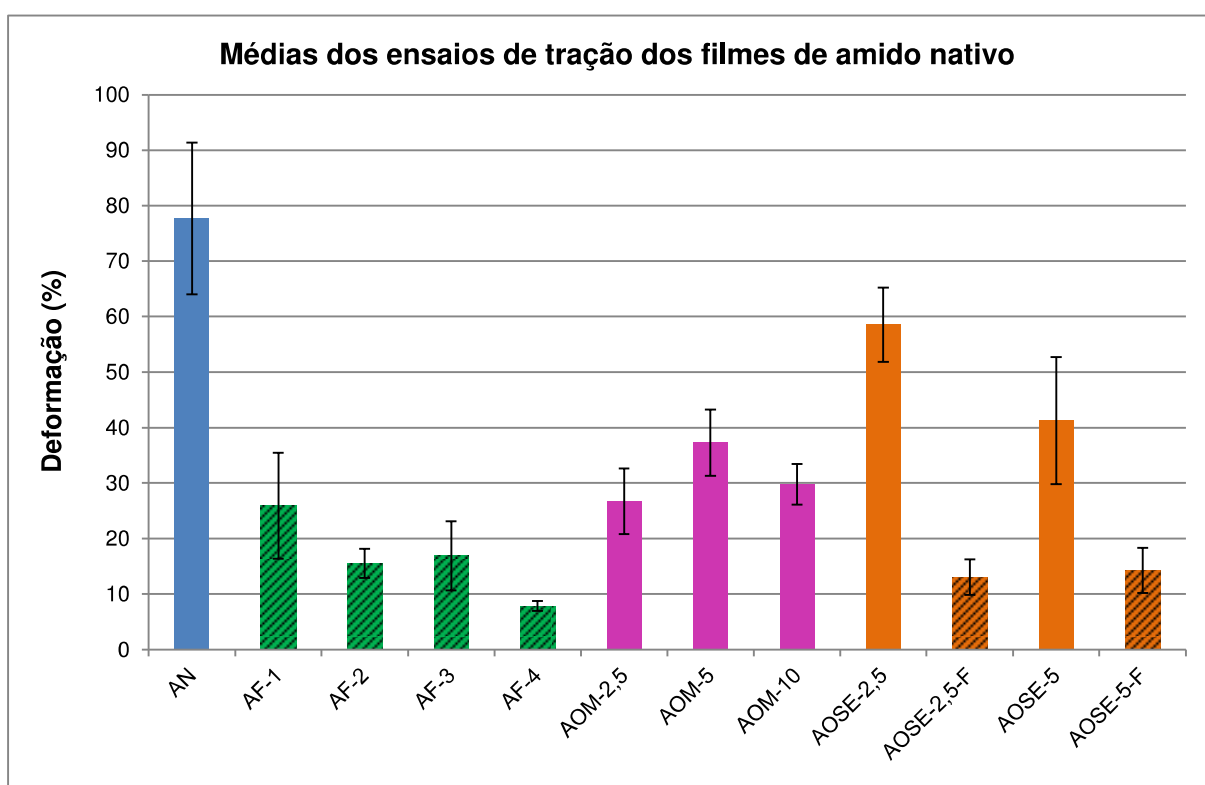


FIGURA 10 – Gráfico dos valores das médias relacionadas à deformação (%), nos ensaios de tração dos filmes de amido nativo.



De todos os filmes moldados, o filme de amido nativo (AN), possui os maiores valores referentes à resistência à tração ( $1,05 \text{ MPa} \pm 0,09$ ) e ao alongamento na ruptura (77,66%), observados nos gráficos das médias de todos os filmes constantes nas Figuras 9 e 10, possivelmente, devido a ausência de pontos de tensão, como bolhas, precipitados ou grânulos de amido não gelatinizado.

Em um trabalho encontrado na literatura, Campagner et al. (2014), ao realizar ensaios de tração em equipamento de DMTA, com filmes de amido de milho e de amido de milho contendo percentuais de 1, 2 e 4% de três tipos diferentes de lignossulfonatos (Vixil I, Vixil S e Vixil Tan), foi constatado que os melhores resultados da média referente a resistência à tração ocorreram para os filmes de amido sem adição de lignossulfonatos ( $1,02 \text{ MPa} \pm 0,29$ ), e para os filmes de amido contendo 1% de lignossulfonato Vixil S ( $1,15 \text{ MPa} \pm 0,24$ ), possuindo os filmes com outros percentuais e tipos de lignossulfonatos valores inferiores a estes. Portanto, os valores da média relativos ao filme de amido de milho sem adição de lignossulfonatos foram compatíveis aos valores encontrados neste trabalho ( $1,05 \text{ MPa} \pm 0,09$ ), mesmo possuindo percentuais diferentes de amido (5%) e glicerol (5%) na formação dos filmes.

Foi observado, nos filmes de amido nativo, que conforme foram aumentados os percentuais de fibras de bagaço de cana, os valores de resistência à tração foram significativamente melhorados em, aproximadamente, 92,75%, passando da média de  $0,42 \text{ MPa}$  para os filmes contendo 1% de fibras (AF-1), para  $0,81 \text{ MPa}$  para os filmes contendo 3% de fibras (AF-3). A partir de tais resultados, na sequência, foi realizada a moldagem de um filme contendo 4% de fibras (AF-4), para averiguar se a resistência continuaria melhorando, porém, não houve aumento na resistência à tração para os filmes AF-4 conforme mostrado no gráfico da Figura 9.

Porém, os valores obtidos para o alongamento na ruptura dos filmes contendo fibras, foram diminuindo conforme os percentuais de fibras foram aumentando, revelando que os filmes contendo fibras apresentam características de filmes mais rígidos, evidenciados pelos altos valores de tensão e baixos valores de deformação.

Características similares às dos filmes contendo fibras analisadas neste trabalho, também foram observadas na literatura (GILFILLAN et al., 2012), em um trabalho envolvendo ensaios de tração em máquina universal de ensaios mecânicos, marca Instron, com cédula de carga de 100N. No trabalho, foi realizada a adição de fibras de bagaço de cana-de-açúcar em filmes de amido de batata e amido de milho.

No caso, a adição de 5% em massa de fibra de bagaço, aumentou a resistência à tração em 16%, comparado aos filmes sem fibras, porém, houve uma considerável diminuição no alongamento na ruptura de aproximadamente 43%. Conforme ocorreu o aumento da adição de fibras para 10 e 20% em massa, notou-se que a resistência à tração e o alongamento na ruptura diminuíram. Comportamento similar foi observado neste trabalho, quando o percentual de fibras foi aumentado para 4%. Os autores atribuíram estes resultados à dispersão não uniforme das fibras e a agregação das mesmas.

Em outros estudos, Gilfillan; Moghaddam; Doherty (2014), em ensaios de tração realizados em máquina universal de ensaios mecânicos, marca Instron, com cédula de carga de 100N, utilizaram nanofibras de bagaço de cana-de-açúcar, com o mesmo intuito de melhorar as propriedades dos filmes poliméricos. Neste caso, utilizaram apenas o amido de batata, obtendo bons resultados com a adição de 10 a 20% em massa de fibras, tendo a resistência à tração aumentada em até 100% (3,1 - 6,2 MPa) e o módulo de Young aumentado em até 300% (66,3 - 198,3 MPa). Considerando também os resultados de análises de DMTA, os autores atribuíram tais melhoras às fortes interações entre o amido e as nanofibras, evidenciadas pelo aumento nos módulos de armazenamento e módulos de perda, assim como o aumento na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), indicando uma diminuição na mobilidade das cadeias.

Sabe-se que a adição de plastificantes, geralmente, promove mudanças nas propriedades mecânicas dos filmes, pois favorece maior mobilidade entre as cadeias poliméricas (GALDEANO et al., 2009).

Neste trabalho, a utilização de óleo de mamona e óleo de soja epoxidado ocasionaram melhoras nos percentuais de deformação dos filmes, quando comparados aos filmes contendo fibras de bagaço de cana.

Para os filmes contendo óleo mamona, os resultados obtidos nos ensaios de tração foram menores comparados à resistência à tração dos filmes contendo amido nativo e fibras (Figura 9) e ao alongamento na ruptura dos filmes contendo óleo de soja epoxidado (sem adição de fibras) (Figura 10). Os melhores resultados nos valores de deformação ocorreram para as amostras contendo 5% de óleo de mamona (AOM-5), possuindo deformação de aproximadamente 39,54% maior que para o filme AOM-2,5, e 25,21% maior que para o filme AOM-10. Os resultados de tensão para os filmes AOM-5 (0,36 MPa) foram ligeiramente maiores que os filmes

contendo outros percentuais de óleo de mamona, apresentando valores de tensão aproximadamente 10% maior que o filme AOM-2,5 (0,33 MPa) e 19,86% maior que o filme AOM-10 (0,30 MPa).

Os filmes contendo óleo de soja epoxidado, obtiveram melhores resultados nos percentuais de deformação, destacando-se entre os outros filmes (exceto para o filme de amido nativo (AN)) conforme mostra a Figura 10, principalmente para o filme contendo 2,5% de óleo (AOSE-2,5), com percentuais de alongamento na ruptura de aproximadamente 246,24% maior que o filme AF-3 e 56,97% maior que o filme AOM-5, sendo estes mais flexíveis que os demais.

Já o filme contendo 5% de óleo epoxidado (AOSE-5), também se mostrou flexível, porém a média da deformação dos mesmos, que foi de  $41,26\% \pm 11,47$ , apresentou um alto valor de desvio padrão.

No entanto, os valores de resistência à tração dos filmes contendo óleo de soja epoxidado, não apresentaram bons resultados. Então, posteriormente, foram adicionados a este tipo de filme, percentuais de fibras de bagaço de cana, a fim de verificar se haveria melhoras relacionadas à tensão (resistência) dos mesmos, como ocorreu com o filme AF-3. Porém, ficou evidenciado através dos gráficos das Figuras 9 e 10, que a adição de fibras ocasionou uma grande queda nos percentuais de deformação dos filmes comparados aos filmes sem fibras (AOSE-2,5 e AOSE-5), e que houve apenas uma pequena melhora nos resultados de tensão (resistência) do filme AOSE-5-F comparado ao filme AOSE-5, mas não tão relevante considerando o desvio padrão para este último filme.

Ficou evidente que para os filmes contendo óleos ocorreram melhoras de propriedades relacionadas ao alongamento na ruptura dos filmes, devido ao potencial como plastificante; porém, em relação à resistência à tração não ocorreram resultados promissores, possivelmente, devido aos óleos interferirem nas interações entre o amido/glicerol e o amido/fibra, diminuindo a interação molecular entre os mesmos, além de serem afetados pelos pontos de tensão ocasionados pela separação de fases entre o óleo e a água utilizada na preparação dos filmes.

Em um trabalho, Ghasemlou et al. (2013) utilizaram óleos essenciais de *Zataria multiflora* Boiss e *Mentha pulegium* em percentuais de 1%, 2% e 3% (v/v), incorporados a filmes de amido de milho. Assim como os resultados obtidos no presente trabalho, também foi possível verificar que o aumento do teor de óleo na matriz do amido, proporcionou elevações consideráveis no percentual de



alongamento na ruptura dos filmes poliméricos. Porém, no que diz respeito aos valores de resistência à tração, não ocorreram alterações significativas. Tais resultados foram atribuídos pelos autores às estruturas de complexos formados entre os lipídeos e os polímeros de amido que, possivelmente, reduzem as forças de coesão das redes poliméricas, conseqüentemente, diminuindo a resistência à ruptura dos filmes.

Em outro trabalho, Pelissari et al. (2009) utilizaram óleo essencial de orégano em percentuais de 0,1, 0,5 e 1% em massa em filmes de amido de mandioca, onde foram observados resultados que indicaram um aumento considerável no alongamento à ruptura dos filmes contendo 0,5 (40,73%) e 1% (48,40%) em massa de óleo, quando comparados aos filmes de amido puro (21,95%). Porém, também ocorreram diminuições nos valores relacionados à resistência à tração.

### 5.1.2 Análises dos filmes de amido de milho modificado

Os melhores resultados obtidos nos ensaios de tração, realizados anteriormente para os filmes de amido nativo, foram levados em consideração para a preparação dos filmes de amido modificado. Sendo assim, foram ensaiados os filmes de amido modificado contendo percentuais de 1 a 3% de fibras de bagaço de cana e filmes contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado e 2,5% de óleo de soja epoxidado com adição de 3% de fibras.

A média e o desvio padrão dos nove corpos de prova de cada tipo de filme contendo amido modificado, referente aos valores de resistência à tração e do alongamento na ruptura, estão apresentadas na Tabela 8, e nos gráficos apresentados nas FIG. 11 e 12.

TABELA 8 – Média e desvio padrão referentes à tensão (MPa) e deformação (%) dos filmes de amido modificado, ensaiados no equipamento de DMTA.

Amostras	Tensão (MPa)		Deformação (%)	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
AM	0,36	0,08	17,21	4,72
AMF-1	0,34	0,03	11,26	2,53
AMF-2	0,43	0,11	8,37	2,48
AMF-3	0,42	0,09	5,89	2,20
AMOSE-2,5	0,11	0,03	7,61	2,37
AMOSE-2,5-F	0,19	0,04	7,74	5,13

FIGURA 11 – Gráfico dos valores das médias relacionadas à tensão (MPa), nos ensaios de tração dos filmes de amido modificado.

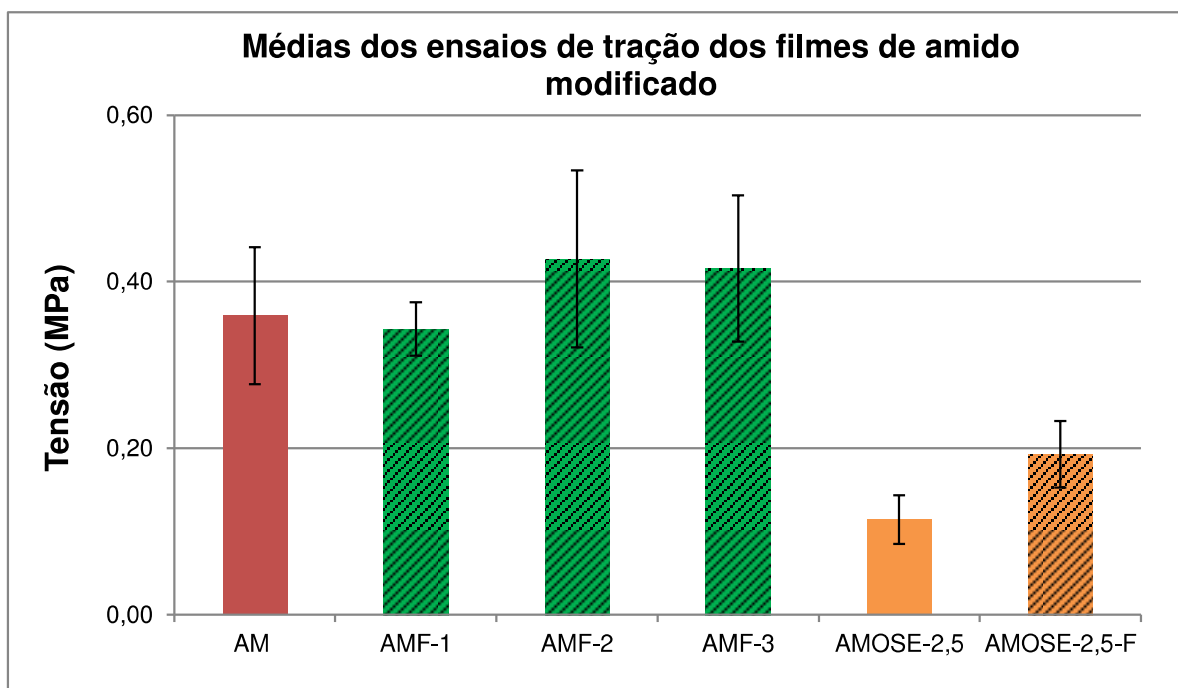
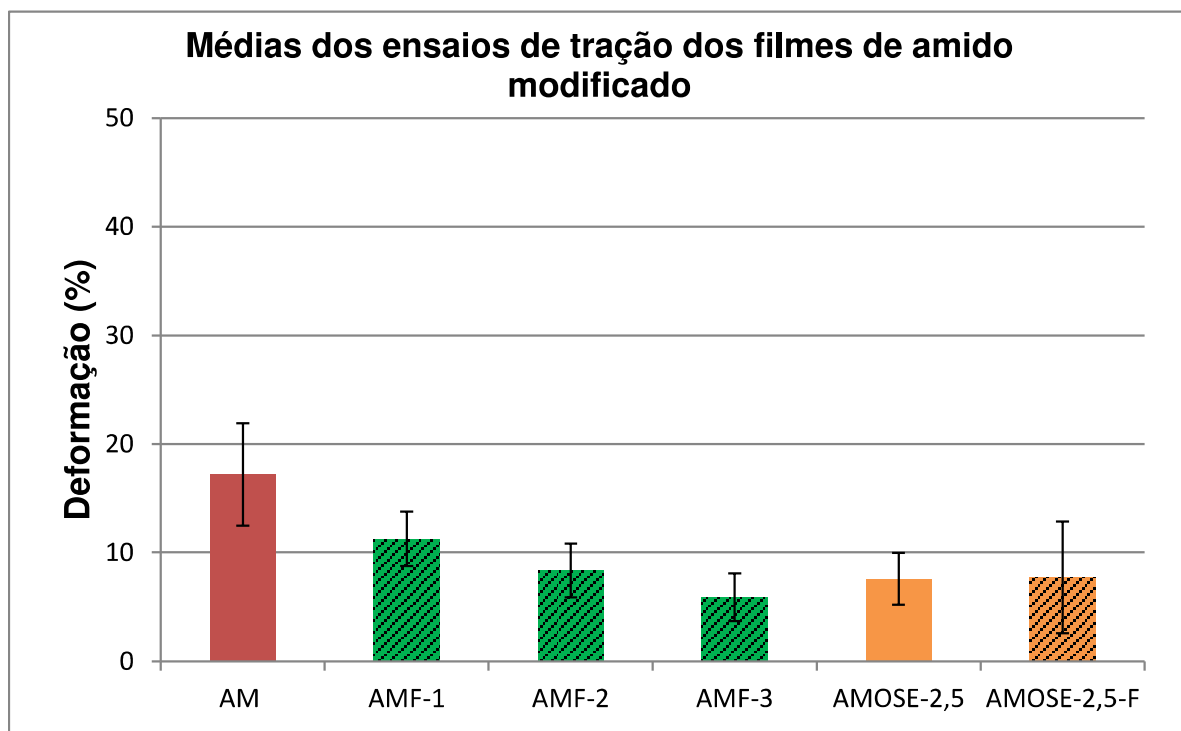


FIGURA 12 – Gráfico dos valores das médias relacionadas à deformação (%), nos ensaios de tração dos filmes de amido modificado.



Considerando as médias constantes na Tabela 8 e nos gráficos das Figuras 11 e 12, foi possível observar, que as fibras agiram como agentes de reforço para a matriz polimérica de amido de milho modificado, tendo como melhor resultado de resistência à tração, o filme contendo percentual de 2% de fibras de bagaço de cana (AMF-2), sendo aproximadamente 18,9% mais resistente que o filme de amido modificado sem adição de fibras (AM).

Este resultado por sua vez, foi seguido do filme contendo 3% de fibras (AMF-3), que foi aproximadamente 15,7% mais resistente que o filme de amido modificado (AM).

Através dos resultados obtidos nos ensaios de tração para os filmes contendo fibras, pode ser considerado que ocorreram significativas interações fibras/matriz no compósito, revelando boa adesão entre os mesmos, provavelmente, devido os dois materiais (amido e fibra) serem de natureza polar.

Isso também pode ser explicado, através da modificação química ocorrida na matriz polimérica. Este amido foi desenvolvido para ser aplicado como tratamento superficial de papéis, na produção de adesivos vegetais e acabamento para tecidos, cujas propriedades lhe confere esta característica na adesividade entre a matriz e a fibra.

No entanto, os filmes de amido modificado contendo óleo de soja epoxidado, não obtiveram resultados satisfatórios, para os valores de resistência à tração e ao alongamento na ruptura. Provavelmente devido aos pontos de tensão ocasionados pela volatilização do óleo na matriz polimérica.

Tais resultados foram perceptíveis durante os ensaios, onde os filmes contendo o óleo de soja epoxidado, muitas vezes, se rompiam logo no início do ensaio com a aplicação da pré-carga, não gerando pontos suficientes para a formação dos gráficos das curvas de tensão-deformação, sendo necessário ensaiar mais corpos de prova para conseguir chegar ao número de nove resultados para a obtenção das médias.

Segundo Madaleno et al. (2009), plastificantes com maior massa molar e contendo grupos laterais volumosos, como o caso dos óleos epoxidados, podem ocasionar menor eficiência no efeito plastificante, influenciando nas propriedades mecânicas dos polímeros.

### 5.1.3 Comparação das análises dos filmes de amido de milho nativo e modificado

A fim de verificar quais dos dois tipos de amido (nativo ou modificado), teriam os melhores resultados nas propriedades mecânicas, foram gerados gráficos comparativos referentes aos valores das médias da tensão (Figura 13) e do alongamento na ruptura (Figura 14), dos filmes de amido sem adição de fibras e óleo, e dos filmes de amido contendo percentuais de 1 a 3% de fibras de bagaço de cana-de-açúcar, e de 2,5% de óleo de soja epoxidado (OSE), e de filmes contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado com 3% de fibras.

FIGURA 13 – Gráfico comparativo dos valores das médias relacionadas à tensão (MPa), nos ensaios de tração dos filmes de amido nativo e modificado.

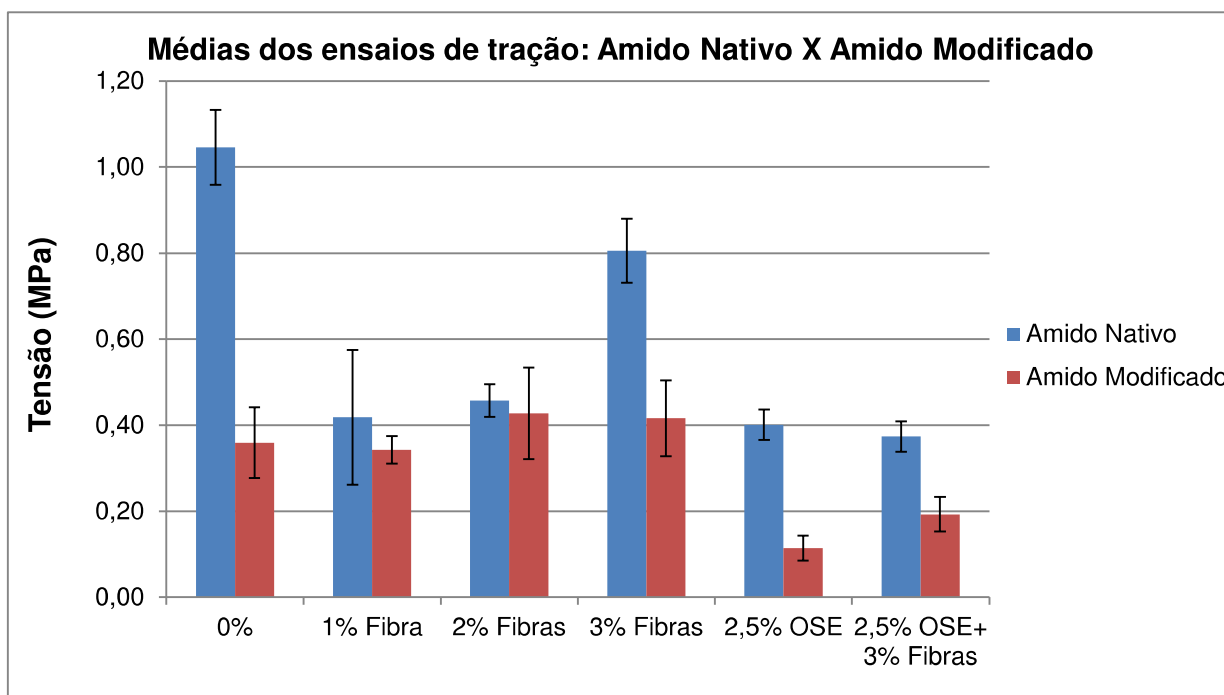
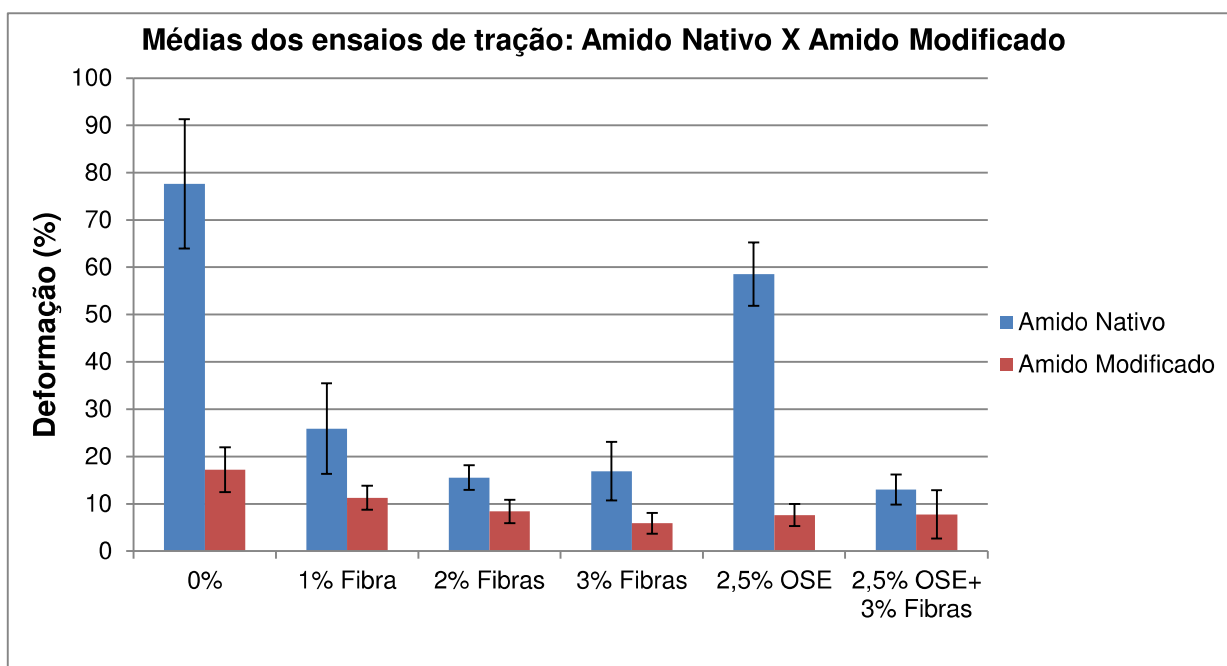


FIGURA 14 – Gráfico comparativo dos valores das médias relacionadas à deformação (%), nos ensaios de tração dos filmes de amido nativo e modificado.



De acordo com os resultados mostrados nas Figuras 13 e 14, os valores de tensão e deformação dos amidos modificados foram inferiores aos valores do filme contendo amido nativo em todas as composições. Isso possivelmente ocorreu devido ao amido modificado possuir percentuais mais baixos de amilose e devido à alteração do comportamento reológico, com a redução da viscosidade, ocasionada pela modificação química de fontes amiláceas sofrida por este tipo de amido.

Na literatura, o estudo realizado por Corradini et al. (2005) utilizando amido de milho com diferentes valores de amilose/amilopectina, em ensaios de tração realizados em uma máquina Instron com cédula de carga de 50 KN, também apresentou valores de tensão na ruptura ( $2,1 \pm 0,1$  MPa) maiores para o amido com maior percentual de amilose (28%, percentual este característico de amidos nativos). Tais resultados foram atribuídos à regularidade da molécula de amilose que proporciona a formação de regiões cristalinas nos filmes, melhorando as propriedades mecânicas dos mesmos. O mesmo ocorreu neste trabalho, onde os filmes de amido nativo mostraram valores significativamente maiores nas propriedades mecânicas, em relação ao amido modificado.

Outra característica relevante, observada nos valores referente à tensão na ruptura (Figura 13), mostra que a mudança de matriz polimérica, do amido nativo para o amido modificado, ocasionou melhor adesão entre a interface fibra/matriz do

compósito, indicando que a modificação química do amido modificado, contribuiu para isto.

Tais resultados obtidos nos ensaios de tração dos filmes no DMTA revelaram que a utilização do amido modificado torna-se restrita à alguns parâmetros, como a utilização do mesmo em compósitos reforçados com fibras, visto que os filmes com este tipo de amido apresentaram valores inferiores nos parâmetros analisados relacionados à resistência mecânica, quando comparados aos filmes contendo amido nativo.

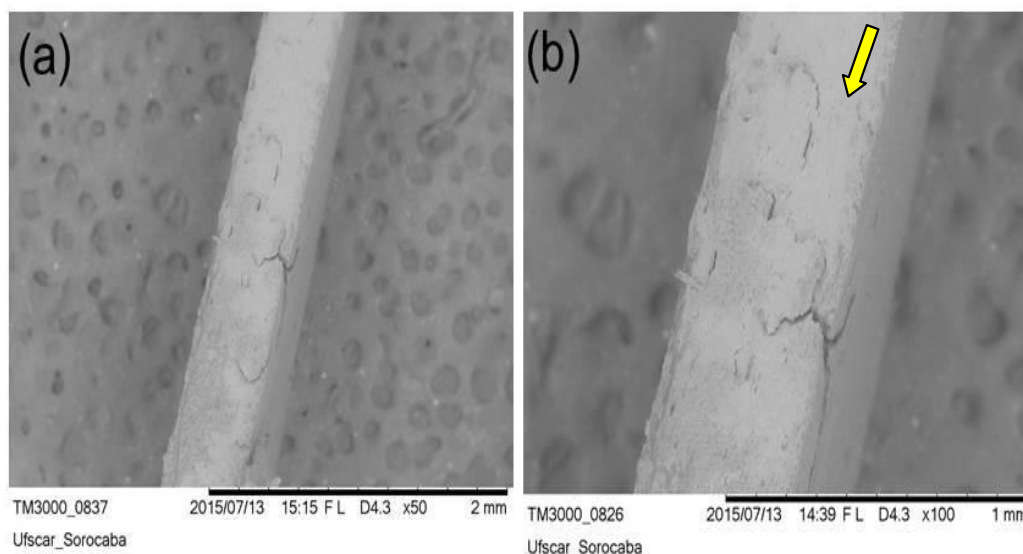
## 5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As fotomicrografias de MEV foram obtidas das seções transversais dos filmes submetidos aos ensaios de tração no DMTA.

A Figura 15 (a e b) apresentam as imagens dos filmes contendo amido de milho nativo (AN) em diferentes ampliações, é possível observar a ausência de grânulos (indicada pela seta na Figura 15b) na estrutura da matriz de amido de milho, indicando que o processo de plastificação entre o glicerol e o amido nos percentuais utilizados, proporcionou boa gelatinização do filme. Não foram observados precipitados ou bolhas na superfície, mas foram observadas pequenas trincas na seção transversal dos filmes após os ensaios de tração.

Basiak; Debeaufort; Lenart (2015), também observaram uma superfície homogênea para filmes de amido de trigo, atribuída a total gelatinização no processo de formação dos filmes, porém, foram utilizados percentuais de 50% de glicerol na composição dos mesmos.

FIGURA 15 – Imagens de MEV do filme de amido nativo (AN), que foram realizadas com ampliações de (a) 50x e (b) 100x.



O filme de amido nativo contendo 3% de fibras (AF-3) está apresentado nas imagens da Figura 16, onde pode ser observada a presença das fibras na matriz polimérica de forma aleatória.

A superfície da fibra de bagaço de cana apresenta um alto grau de rugosidade, além de irregularidades (Figura 16b), o que auxilia no ancoramento mecânico da fibra à matriz polimérica.

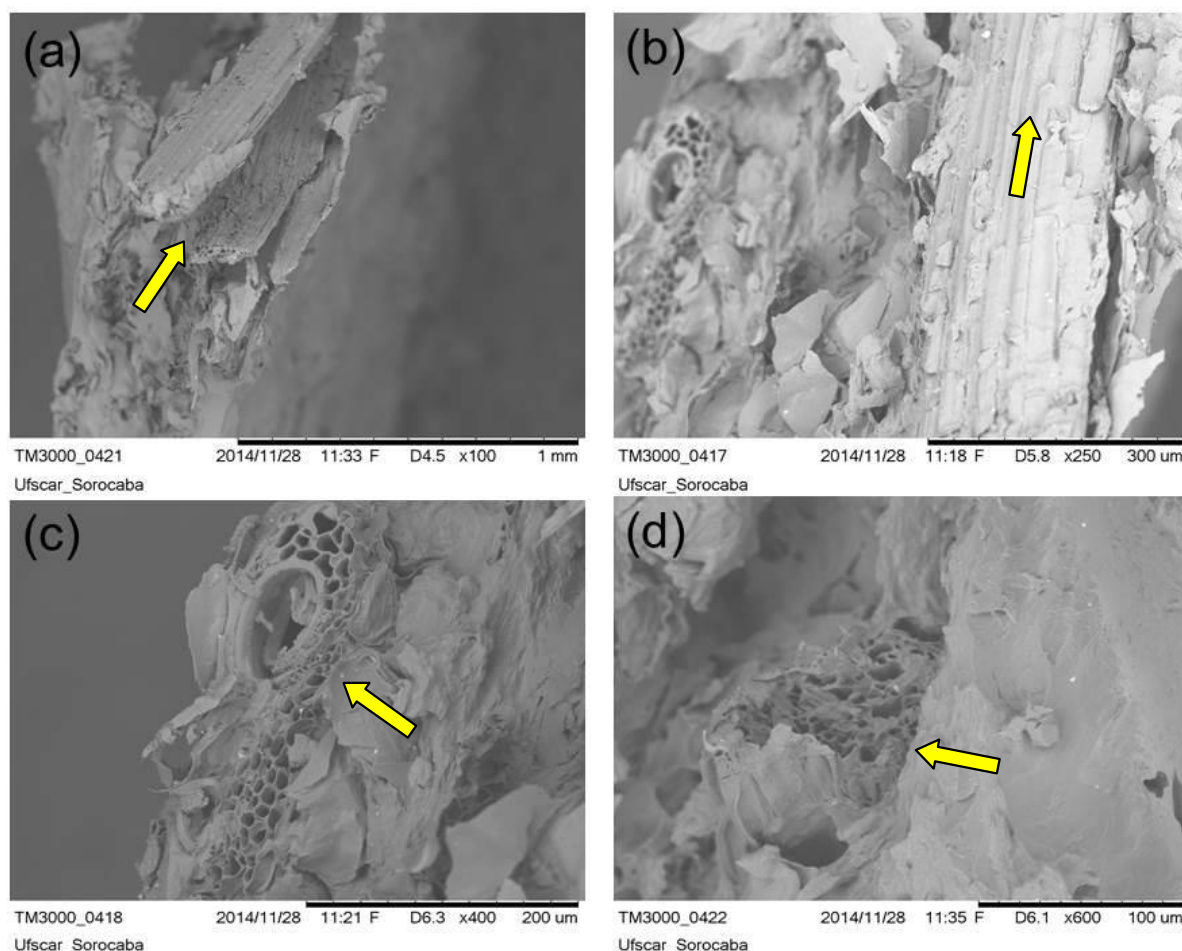
Além disso, nas imagens (Figuras 16c e 16d) pode ser observada interação fibra/matriz no compósito, pois não aparecem espaços entre as duas fases, revelando boa adesão na interface, evidenciada pela quantidade de fibras fraturadas, devido os dois materiais (amido e fibra) serem de natureza polar.

As micrografias (Figuras 16) também revelaram que as fibras presentes na seção fraturada, devido ao ensaio mecânico, sofreram certa deformação. Assim, a boa adesão na interface fibras/matriz do compósito, não possibilita o arrancamento (pull-out) das fibras dispersas na matriz polimérica, chegando a lascas (Figura 16a), ou até mesmo romper (Figura 16c). Na Figura 16b também pode ser observada a propagação da fratura ao redor da fibra.

Segundo Mueller; Laurindo; Yamashita (2009), imagens microscópicas dos filmes de amido de mandioca com a adição de fibras de celulose, mostraram as fibras distribuídas de forma homogênea, aleatória e bem aderidas à matriz do amido, onde se obteve melhoras nos resultados de resistência à tração dos filmes, como também foram evidenciados neste trabalho no subitem 5.1.2, atribuída à forte

interação fibra/matriz dos compósitos. Em outro trabalho encontrado na literatura, Guimarães et al. (2010) mostraram através de imagens obtidas por MEV, o bom revestimento da matriz sobre a superfície da fibra no compósito, em filmes também de amido de milho contendo bagaço de cana-de-açúcar.

FIGURA 16 – Imagens de MEV do filme de amido nativo contendo 3% de fibras (AF-3), que foram realizadas com ampliações de (a) 100x, (b) 250x, (c) 400x e (d) 600x.



Nas Figuras 17, 18, 19, 20, 21 e 22, estão as imagens dos filmes de amido nativo contendo óleo de mamona (AOM-5 e AOM-10), óleo de soja epoxidado (AOSE-2,5 e AOSE-5) e óleo de soja epoxidado com 3% de fibras (AOSE-2,5-F e AOSE-5-F).

Em todas as imagens de MEV dos filmes contendo óleo podem ser observados vazios, que são resultantes da separação de fases entre a água utilizada na formação dos filmes e o respectivo óleo utilizado. Portanto, os filmes não apresentaram aquele aspecto homogêneo como observado anteriormente nas



imagens dos filmes de amido nativo (Figura 15); e conforme foram aumentados os percentuais de óleo, esta separação se tornou mais evidente, ocasionando mais bolhas e, posteriormente, vazios resultantes da evaporação da água e também da volatilização de parte do óleo utilizado.

Na literatura, os mesmos aspectos foram observados por Ghasemlou et al. (2013), utilizando em filmes de amido de milho, óleos essenciais como *Zataria multiflora Boiss* ou *Mentha pulegium* em percentuais de 1%, 2% e 3% (v/v). Os autores atribuíram a presença dos “buracos” (que pareciam ser de tamanhos relativamente uniformes) ao resultado da volatilidade dos compostos dos óleos.

No trabalho desenvolvido por Basiak; Debeaufort; Lenart (2015), além dos filmes de amido de trigo, os autores incorporam a estes, óleo de canola para moldagem de filmes em forma de camadas (amido e óleo). Porém, os filmes deixaram de ser homogêneos com a migração do óleo para a superfície, onde na seção transversal foi possível observar o óleo disperso na forma de gotículas grandes e planas.

FIGURA 17 – Imagens de MEV do filme de amido nativo contendo 5% de óleo de mamona (AOM-5), que foram realizadas com ampliações de (a) 50x, (b) 100x, (c) 150x e (d) 250x.

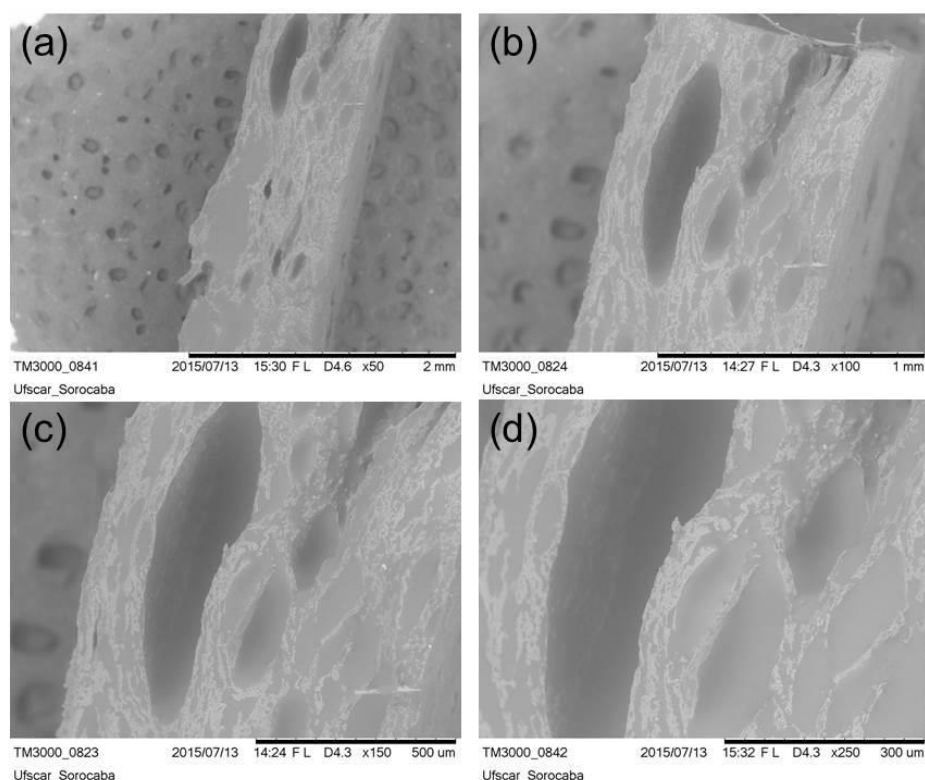


FIGURA 18 – Imagens de MEV do filme de amido nativo contendo 10% de óleo de mamona (AOM-10), que foram realizadas com ampliações de (a) 50x, (b) 100x, (c) 150x e (d) 250x.

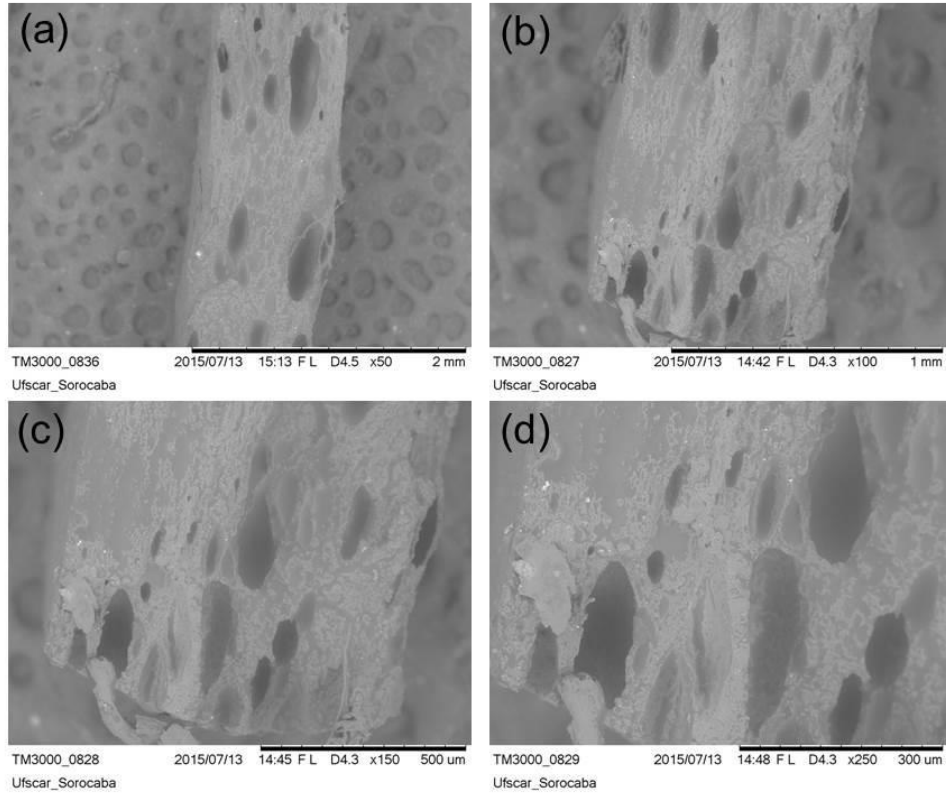


FIGURA 19 – Imagens de MEV do filme de amido nativo contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado (AOSE-2,5), que foram realizadas com ampliações de (a) 100x, (b) 150x e (c) 250x.

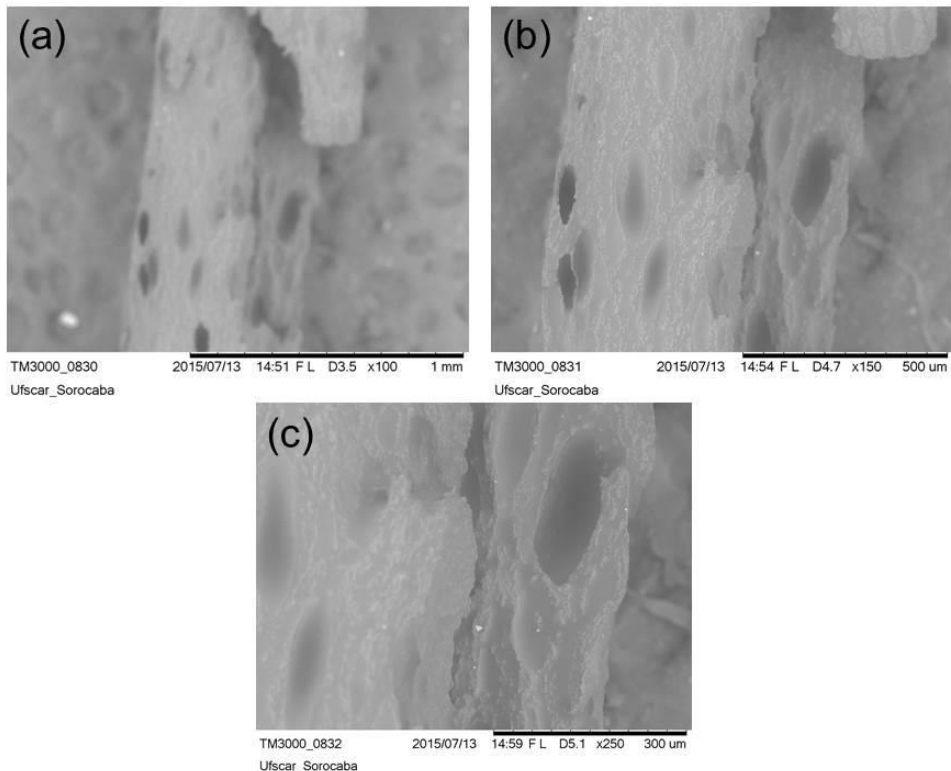
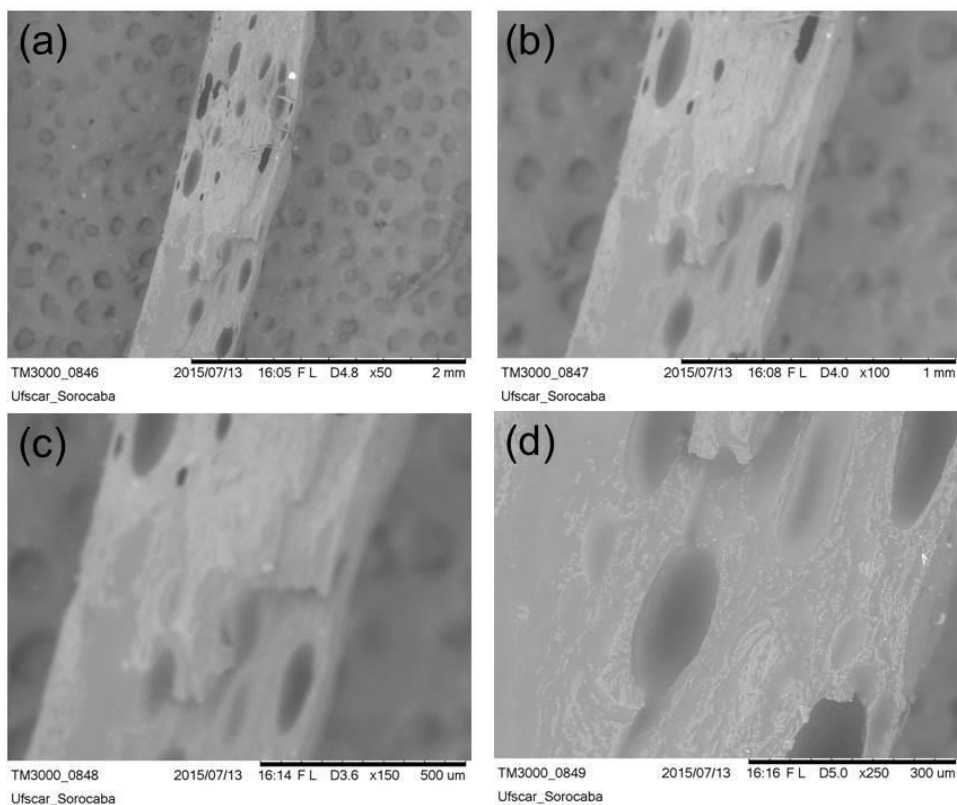


FIGURA 20 – Imagens de MEV do filme de amido nativo contendo 5% de óleo de soja epoxidado (AOSE-5), que foram realizadas com ampliações de (a) 50x, (b) 100x, (c) 150x e (d) 250x.



Nos filmes AOSE-2,5-F (Figura 21) e AOSE-5-F (Figura 22), a superfície se apresenta irregular, devido ao arrancamento (*pull out*) de algumas fibras pelo ensaio de tração. No caso, podem ser observados buracos em alguns locais da superfície fraturada.

Diferente do ocorrido com o filme AF-3 (Figura 16), em que foi possível observar boa adesão na interface fibra/matriz, nestes filmes foi observado que a presença do óleo diminuiu a interação fibras/matriz, evidenciada através dos espaços entre as faces da fibra e da matriz de amido (Figura 21d), o que pode explicar o baixo desempenho na resistência à tração e ao alongamento na ruptura dos mesmos, discutido no subitem 5.1.1.

FIGURA 21 – Imagens de MEV do filme de amido nativo, contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado com 3% de fibra (AOSE-2,5-F), que foram realizadas com ampliações de (a) 50x, (b) 100x, (c) 150x e (d) 250x.

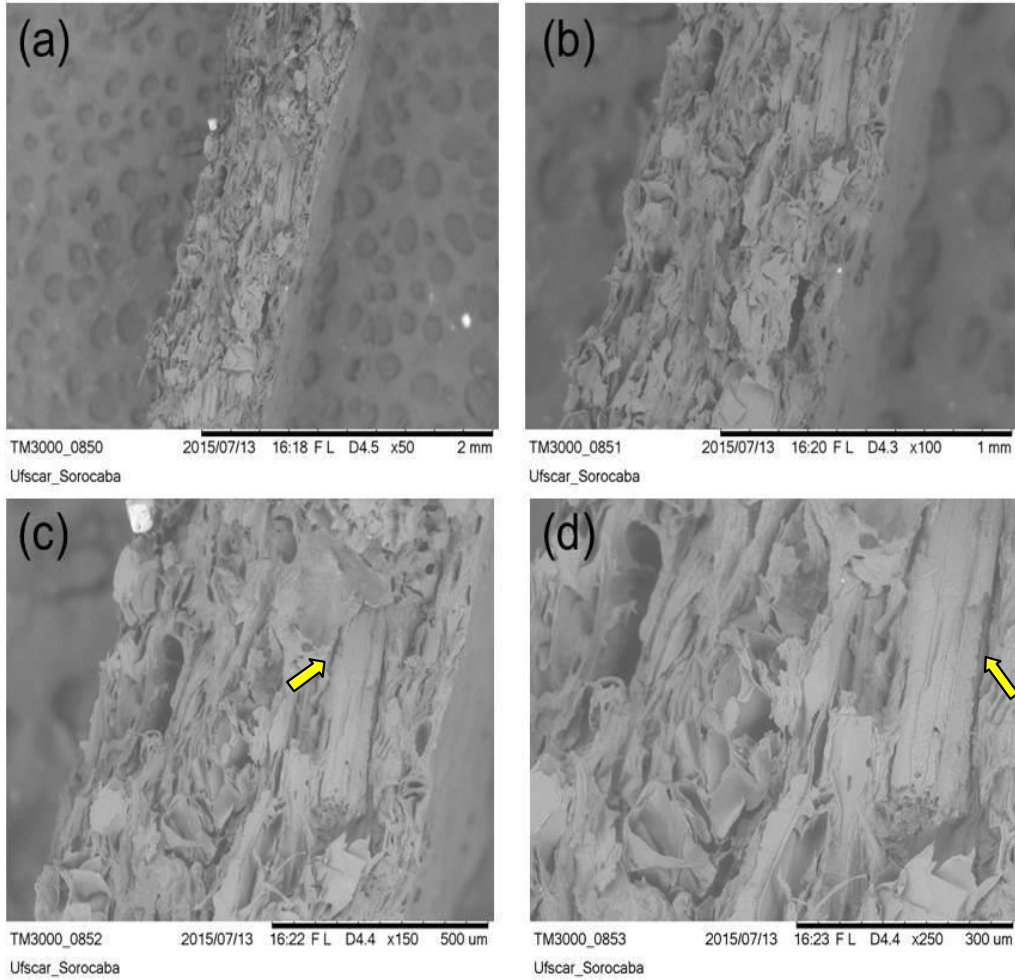
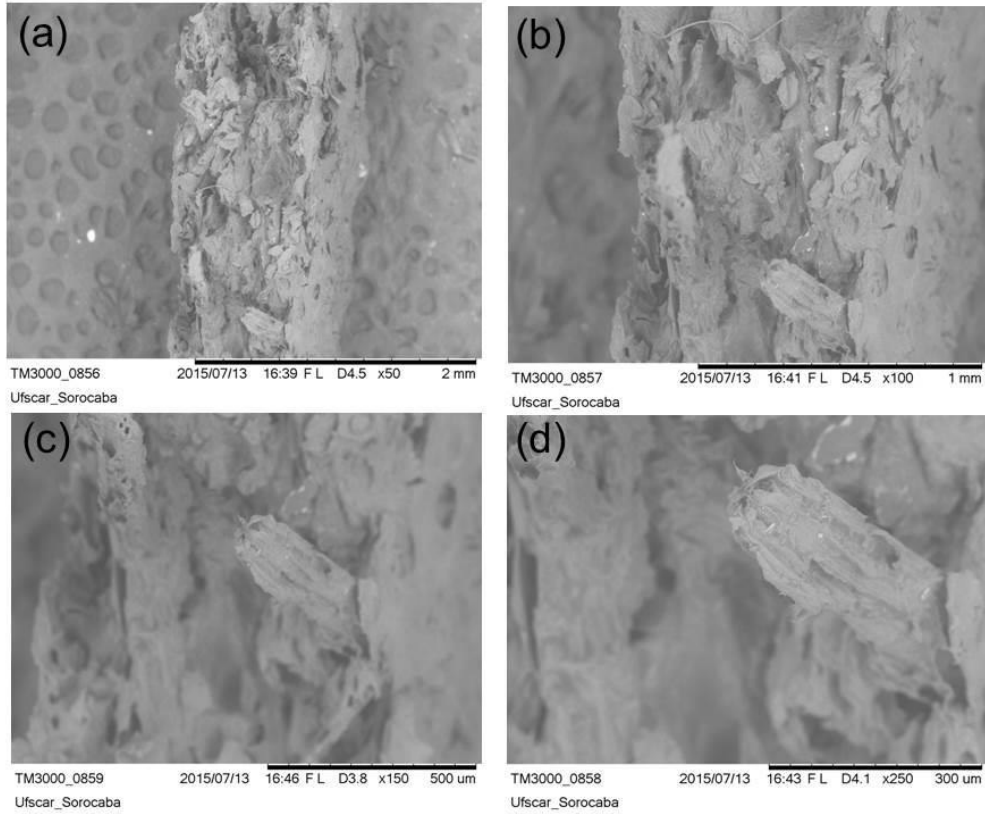


FIGURA 22 – Imagens de MEV do filme de amido nativo, contendo 5% de óleo de soja epoxidado com 3% de fibra (AOSE-5-F), que foram realizadas com ampliações de (a) 50x, (b) 100x, (c) 150x e (d) 250x.



### 5.3 ANÁLISES TÉRMICAS

#### 5.3.1 Análises de Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

As curvas relativas aos filmes AN (Figura 23), AF-3 (Figura 24), AOSE-2,5-F (Figura 28), AM (Figura 29), AMF-3 (Figura 30), AMOSE-2,5 (Figura 31) e AMOSE-2,5-F (Figura 32), apresentaram três estágios distintos de degradação, já as curvas referentes aos filmes AOM-5 (Figura 25), AOM-10 (Figura 26), e AOSE-2,5 (Figura 27), apresentaram quatro estágios de degradação.

Os estágios de degradação; os intervalos de temperatura; os percentuais de perda de massa; bem como os maiores picos de temperatura onde a perda de massa é máxima ( $T_{máx}$ ), para cada filme analisado, estão apresentados na Tabela 9.

No primeiro estágio de degradação, para todas as amostras analisadas, entre as temperaturas aproximadas de 37,09–154,66°C, ocorreu a vaporização da água residual, utilizada como principal plastificante no processo de gelatinização dos filmes, tendo como maiores perdas de massas os filmes de AN (14,99%), AF-3 (14,25%), AM (16,4%) e o filme de AMOSE-2,5 (16,52%). Na literatura (SILVA-PEREIRA et al., 2015), onde também foi utilizado o amido de milho para formação dos filmes, temperaturas entre 51,82-149,8°C também foram atribuídas à perda de água de aproximadamente 10%; resultados estes compatíveis aos valores de temperatura e perda de massa analisados neste trabalho.

O segundo estágio de degradação foi observado entre as temperaturas aproximadas de 146,29–287,14°C. Os maiores percentuais de perda de massa foram observados para os filmes de AF-3 (34,10%), AOSE-2,5-F (34,38%), AMF-3 (38,93) e AMOSE-2,5-F, todos contendo fibras em sua composição. Esta perda foi de aproximadamente 9 a 17% maior em relação aos outros filmes. Esta perda é atribuída à degradação das polioses e da celulose das fibras de bagaço de cana. Os valores constantes neste trabalho estão próximos aos atribuídos na literatura por Santos et al. (2011), que relata a degradação das polioses até, aproximadamente, 230°C; e a degradação térmica da celulose no intervalo de 230-290°C.

No terceiro estágio de degradação foram determinados os maiores percentuais de perda de massa e os maiores picos de temperatura, onde a perda de massa é máxima ( $T_{máx}$ ), observados pelas curvas DTG. Os intervalos de

temperatura, foram aproximadamente entre 266,28–392,65°C, e estão relacionados à degradação térmica da amilose e amilopectina da matriz polimérica de amido de milho, e a volatilização do glicerol utilizado como plastificante, cujo o ponto de ebulição é de aproximadamente 290 °C. Em outro trabalho encontrado na literatura (OLIVATO et al., 2015), as degradações térmicas da amilose e da amilopectina foram observadas em temperaturas de 314,1 e 358,1°C, respectivamente, no entanto, no caso do trabalho foi utilizado para produção dos filmes o amido de mandioca nativo com, aproximadamente, 20,8% de amilose, o que explica a diferença no intervalo de temperatura entre os trabalhos.

O quarto estágio de degradação, que foi observado nos filmes contendo óleo de mamona e no filme de amido nativo contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado (AOSE-2,5) ocorreu, possivelmente, devido à separação de fases entre a matriz do amido e o óleo, que houve durante a preparação dos filmes. Este quarto estágio foi observado em intervalos de temperatura de 326,29–430,67°C, e a degradação ocorreu em temperaturas mais elevadas em relação ao terceiro estágio, pois é atribuída à alta viscosidade e massa molar dos óleos e sua baixa volatilidade. No caso, o maior percentual de perda de massa ocorreu para o filme AOM-10 com 24,45%, seguido dos filmes AOM-5 com 14,87% e AOSE-2,5 com 14,11% de perda, diferença esta do percentual de perda de massa justificada pela proporção de óleo utilizado na preparação dos filmes.

O percentual de resíduos após 750°C (Tabela 9), variou de 2,53 à 9,08% aproximadamente. Possivelmente, são atribuídos a resíduos carbonosos e a sais inorgânicos, devido à presença de diferentes constituintes nos filmes, e também a resíduos de sílica no caso dos filmes contendo fibras de bagaço de cana-de-açúcar.

FIGURA 23 - Curvas das análises de TG e DTG para o filme de amido nativo (AN).

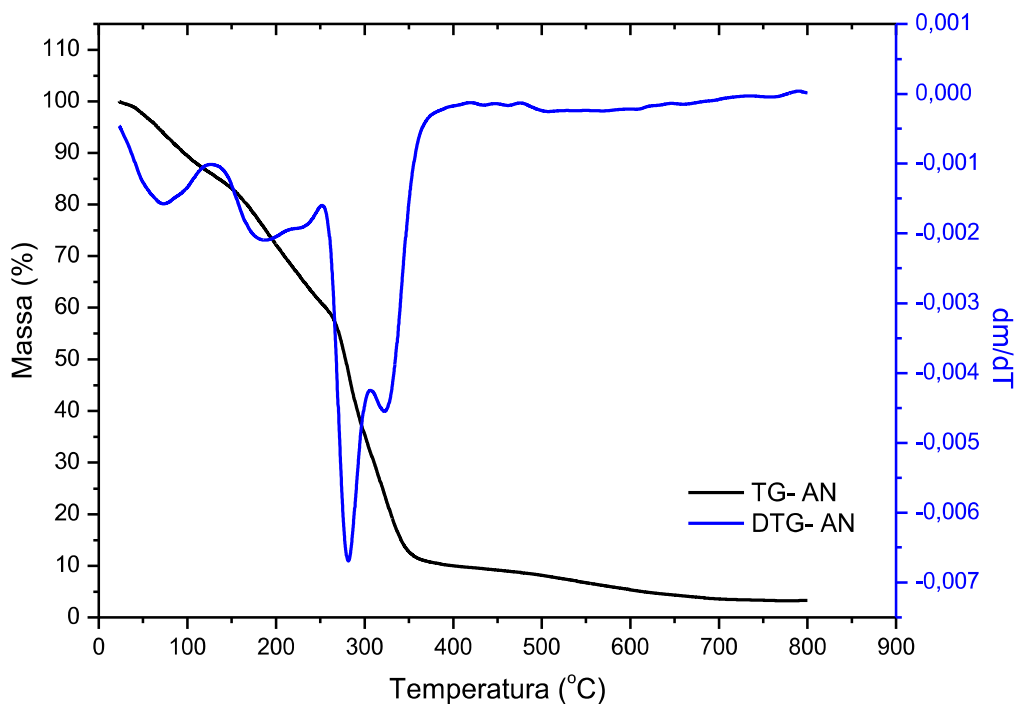


FIGURA 24 - Curvas das análises de TG e DTG para o filme de amido nativo contendo 3% de fibras de bagaço de cana (AF-3).

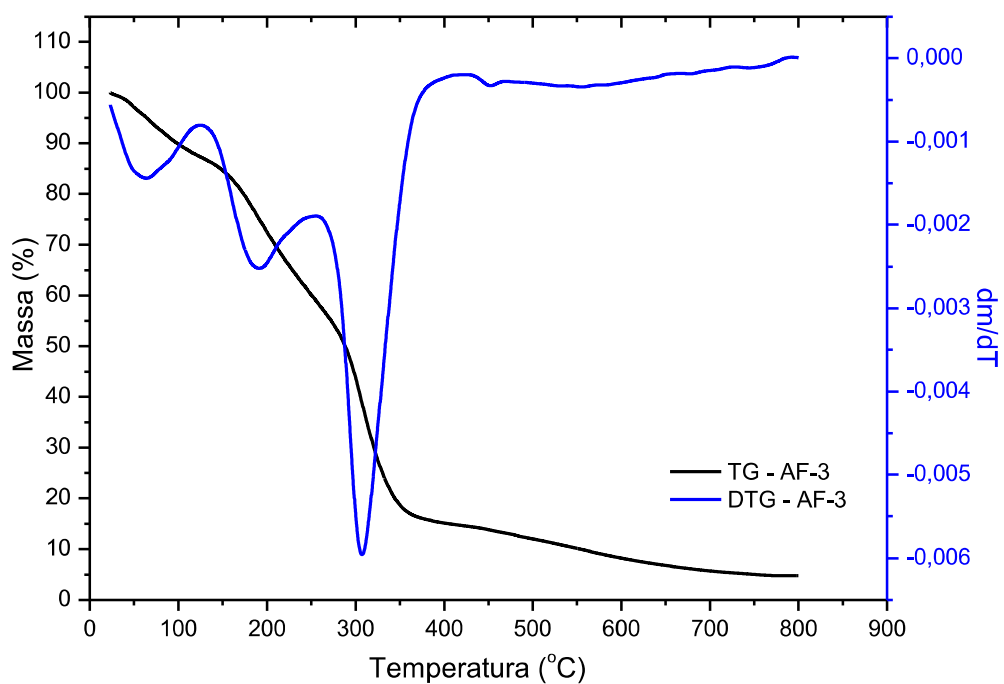




FIGURA 25 - Curvas das análises de TG e DTG para o filme de amido nativo contendo 5% de óleo de mamona (AOM-5).

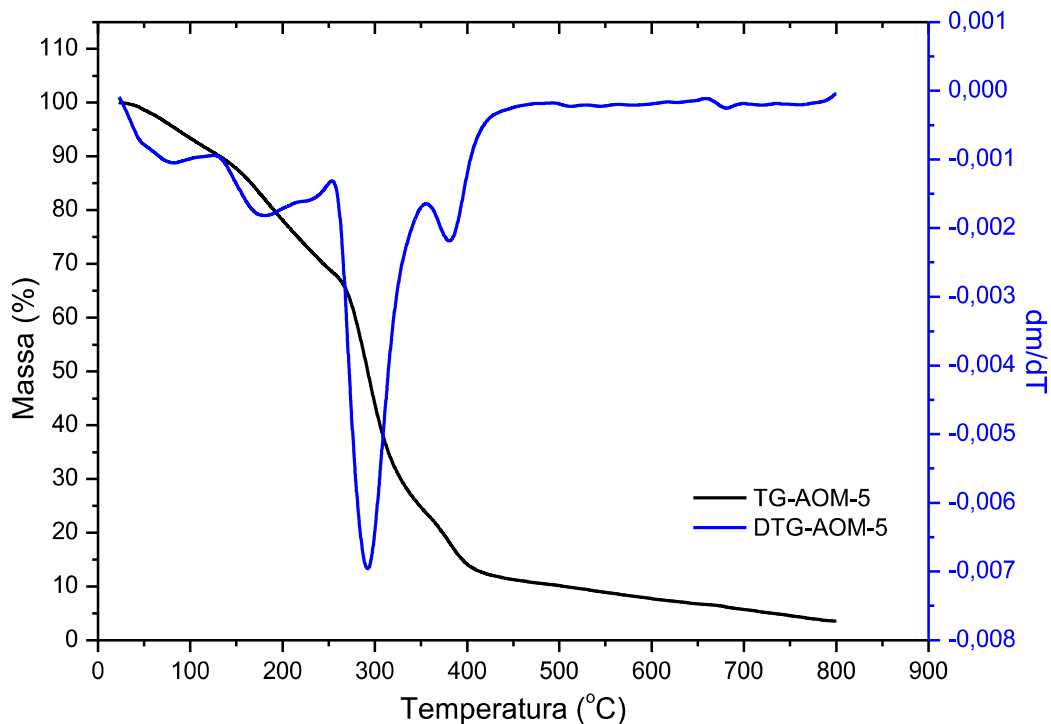


FIGURA 26 - Curvas das análises de TG e DTG para o filme de amido nativo contendo 10% de óleo de mamona (AOM-10).

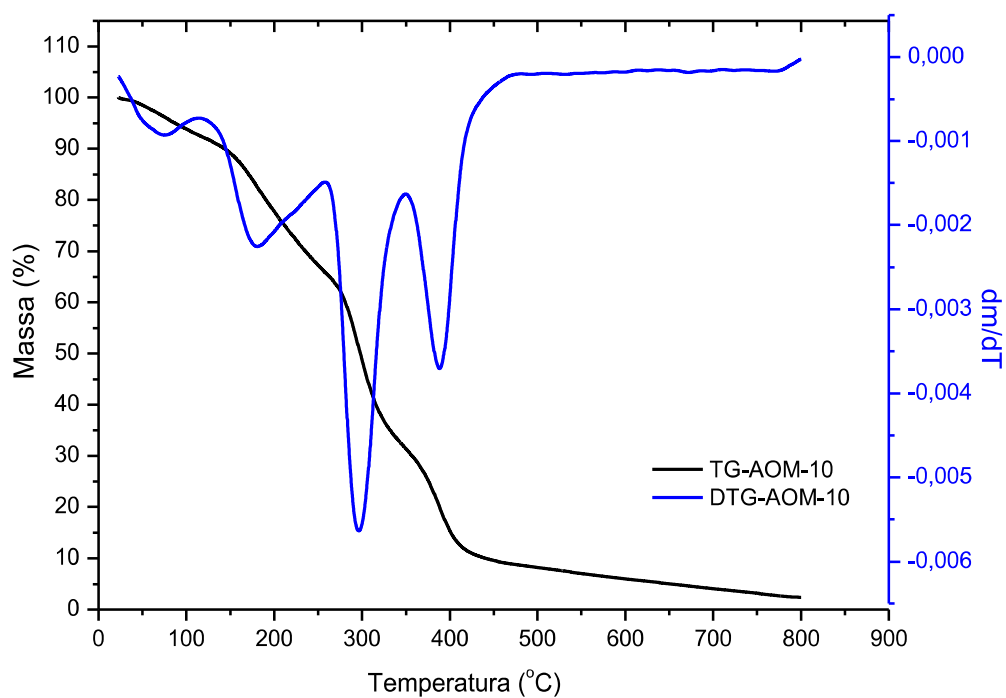


FIGURA 27 - Curvas das análises de TG e DTG para o filme de amido nativo contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado (AOSE-2,5).

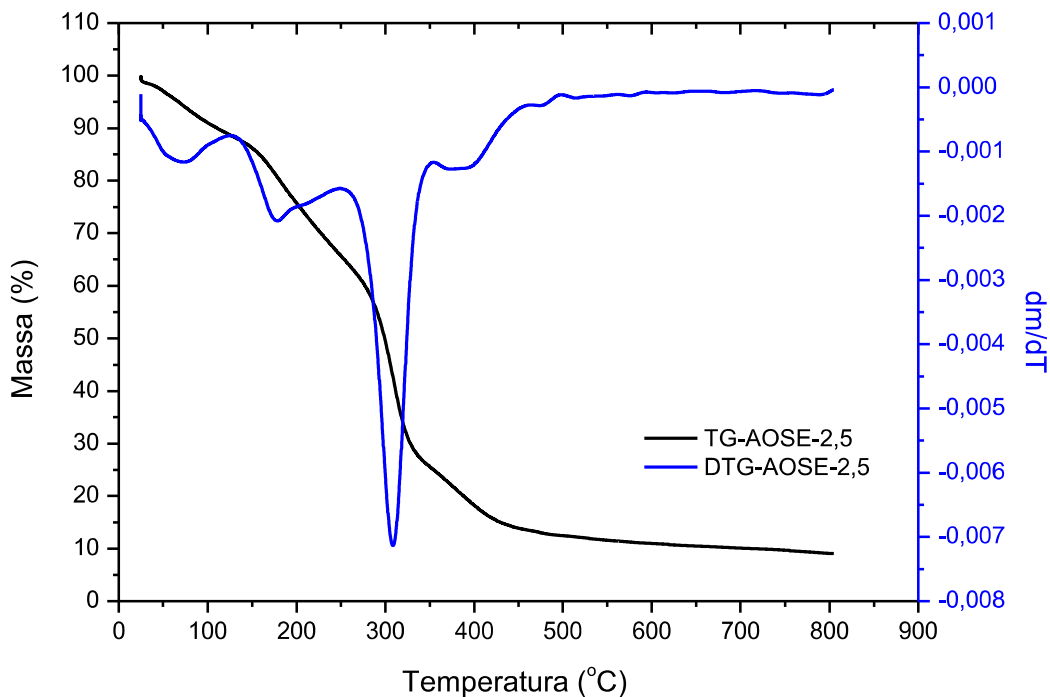


FIGURA 28 - Curvas das análises de TG e DTG para o filme de amido nativo contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado com adição de 3% de fibras de bagaço de cana (AOSE-2,5-F).

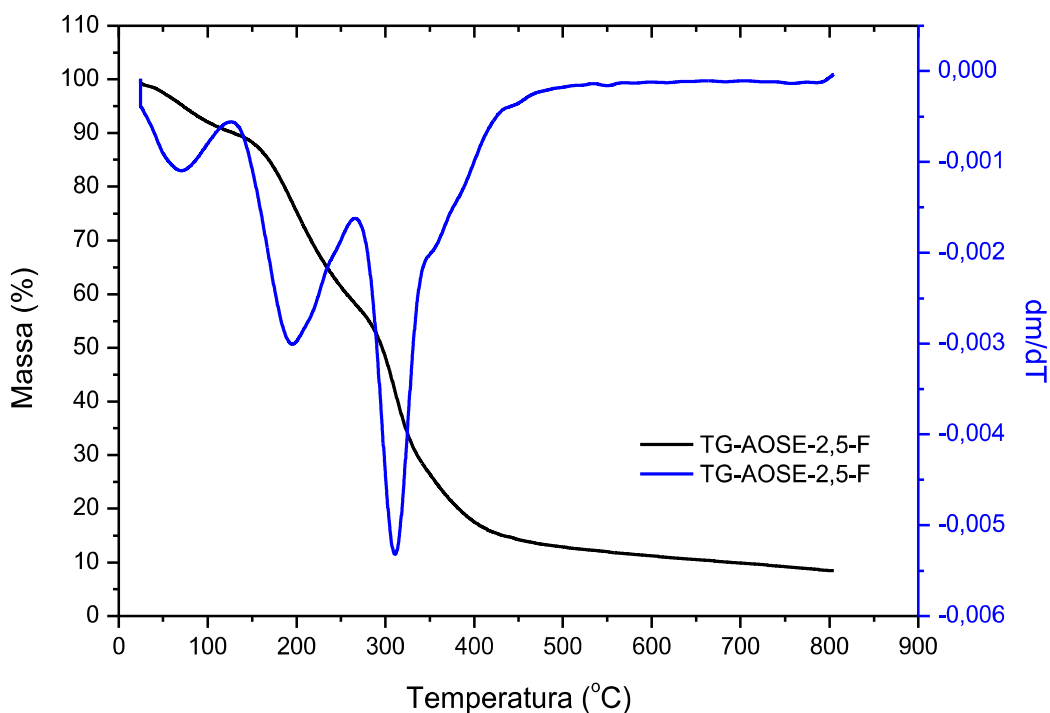


FIGURA 29 – Curvas das análises de TG e DTG para o filme de amido modificado (AM).

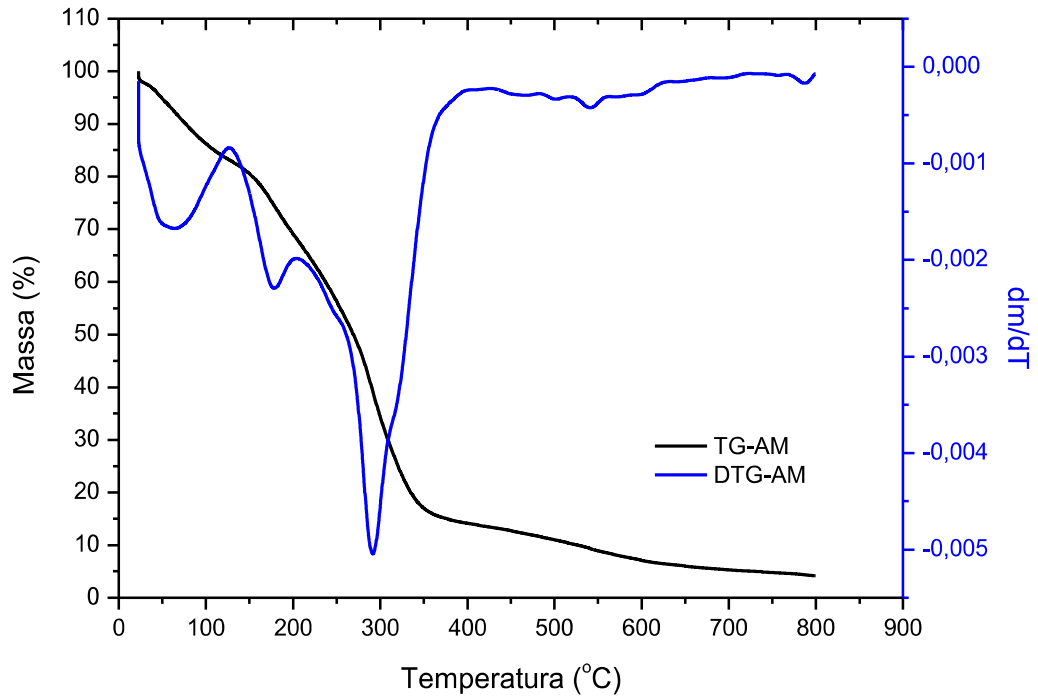


FIGURA 30 – Curvas das análises de TG e DTG para o filme de amido modificado contendo 3% de fibras de bagaço de cana (AMF-3).

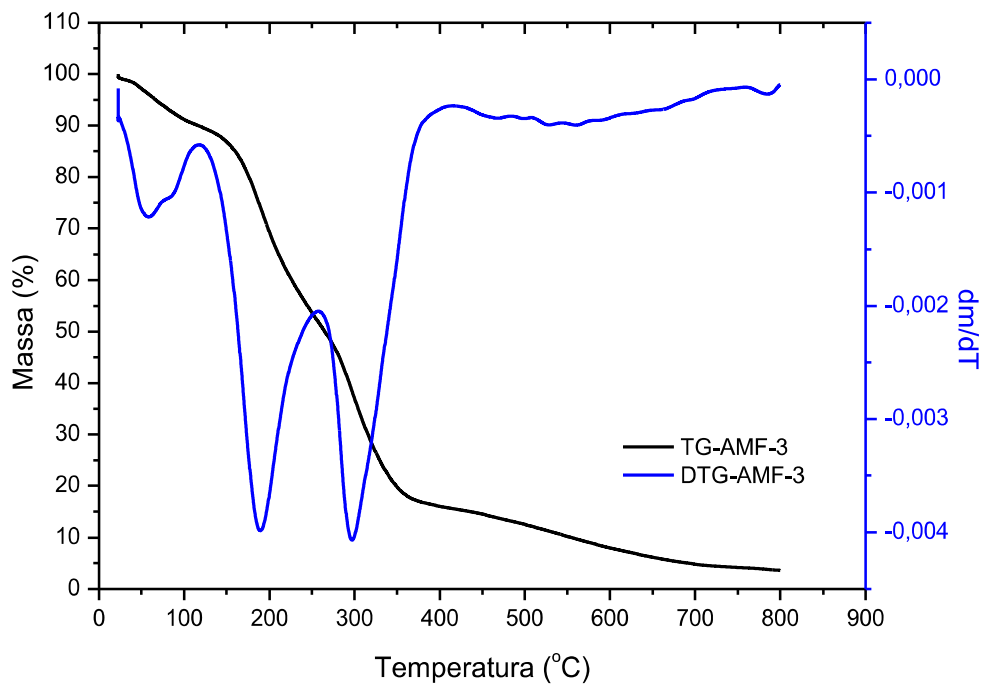


FIGURA 31 – Curvas das análises de TG e DTG para o filme de amido modificado contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado (AMOSE-2,5).

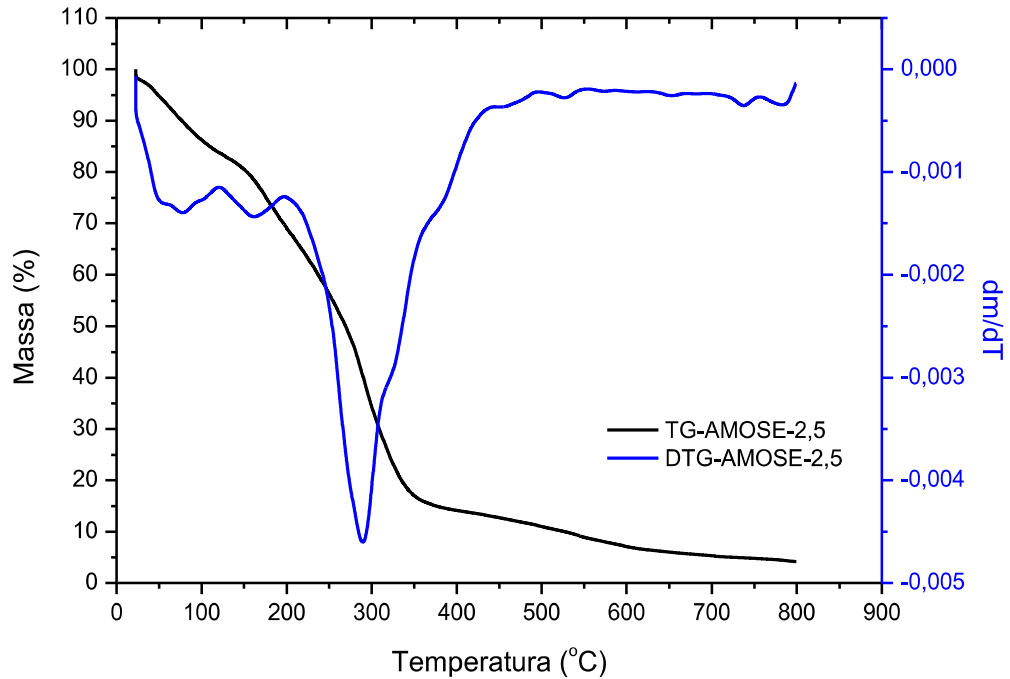


FIGURA 32 – Curvas das análises de TG e DTG para o filme de amido modificado contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado com adição de 3% de fibras de bagaço de cana (AMOSE-2,5-F).

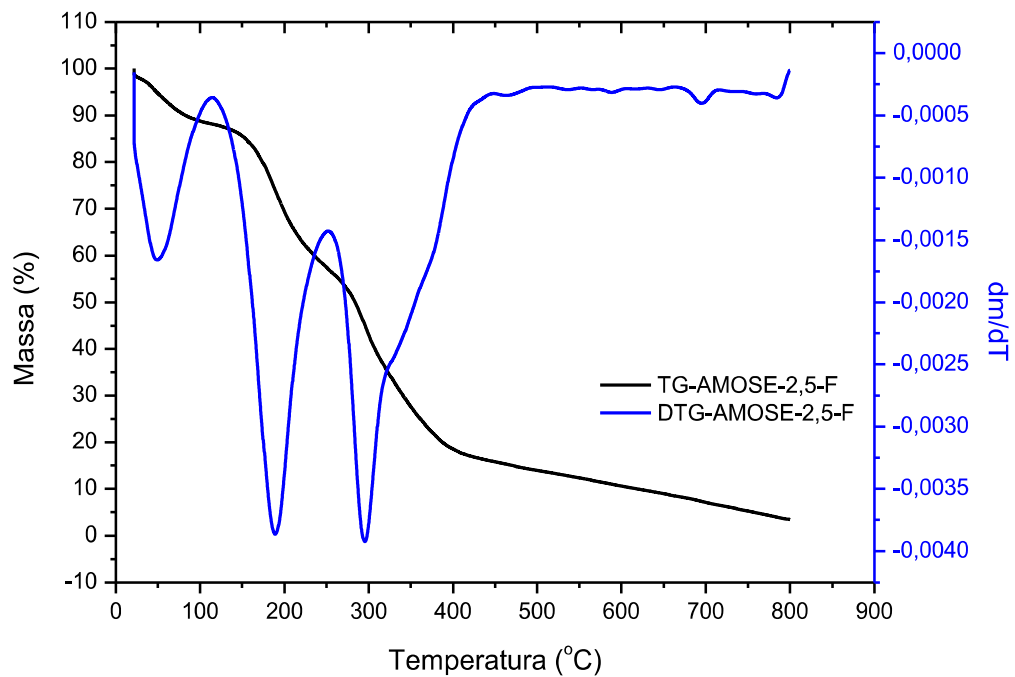


TABELA 9 – Estágios de degradação das curvas TG/DTG. Intervalos de temperatura (T); perda de massa (%); temperatura onde a perda de massa é máxima (T<sub>máx</sub>).

Filmes	1º estágio de perda de massa			2º estágio de perda de massa			3º estágio de perda de massa			4º estágio de perda de massa			Resíduos		
	T (°C)	%	T <sub>máx</sub> (°C)	T (°C)	%	T <sub>máx</sub> (°C)	T (°C)	%	T <sub>máx</sub> (°C)	T (°C)	%	T <sub>máx</sub> (°C)	T (°C)	%	T <sub>máx</sub> (°C)
AN	41,67-146,29	14,99	73,37	146,29-266,28	26,39	188,19	266,28-352,88	45,00	281,93	-	-	-	-	-	3,22
AF-3	39,38-151,68	14,25	64,12	151,68-287,52	34,10	191,15	287,52-353,04	32,20	307,31	-	-	-	-	-	4,66
AOM-5	42,25-151,76	11,87	82,05	151,76-268,14	22,01	180,81	268,14-333,41	36,95	292,31	333,41-403,81	14,87	380,59			3,65
AOM-10	42,88-151,71	10,24	75,33	151,71-275,30	26,63	180,74	275,30-326,29	25,72	296,60	326,29-414,52	24,45	388,38			2,53
AOSE-2,5	40,60-150,79	11,93	71,97	150,79-281,76	27,48	178,83	281,76-331,51	29,57	309,39	331,51-430,67	14,11	378,81			9,08
AOSE-2,5-F	41,91-151,84	10,27	70,05	151,84-286,72	34,38	195,53	286,72-377,29	32,82	311,01						8,52
AM	37,30-149,65	16,40	64,24	149,65-267,50	29,93	178,38	267,50-350,53	33,68	291,48						4,21
AMF-3	38,98-154,66	12,41	58,55	154,66-275,79	38,93	189,10	275-79-354,86	28,14	297,23						3,69
AMOSE-2,5	37,09-150,36	16,52	77,53	150,36-266,85	29,60	161,24	266,85-350,53	33,91	289,14						4,24
AMOSE-2,5-F	32,27-152,48	12,31	47,64	152,48-276,49	32,90	188,60	276,49-392,65	33,01	295,05						3,52

### 5.3.2 Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As Figuras de 33 a 42 apresentam as curvas das análises térmicas dos filmes por DSC. Nas curvas analisadas, pode ser observada a perda de água de todos os filmes, através dos picos endotérmicos com intervalos de temperatura de 74 - 105,8°C aproximadamente. Valores próximos foram encontrados na literatura (SILVA-PEREIRA et al., 2015), que apresentou pico endotérmico a aproximadamente 90,2°C referente à perda de água. Nos filmes contendo óleo (Figuras 35 a 38, 41 e 42) foram observados picos endotérmicos intermediários, com temperaturas próximas àsquelas de perda de massa, entre 122 e 154,6°C aproximadamente, provavelmente atribuídos à separação de fases entre a água residual e o óleo de mamona.

As curvas de DSC mostraram maior estabilidade térmica para os filmes de amido nativo contendo óleos de mamona e de soja epoxidado (Figuras 35 a 38), em que os picos referentes às temperaturas de fusão da parte cristalina, podem ser observados, entre 225 e 256°C aproximadamente, sendo mais elevadas que as temperaturas dos filmes de amido nativo sem a adição de óleos: AN de 195,8°C (Figura 33) e AF-3 de 218,8°C (Figura 34).

Para os filmes de amido modificado contendo óleo de soja epoxidado (Figuras 41 e 42), não foram observados picos referentes às temperaturas de fusão da parte cristalina, provavelmente, por não ter havido formação suficiente de regiões com estruturas organizadas, devido a maior presença de grupos laterais nas cadeias do óleo de soja epoxidado, e do aumento no número de ramificações do amido, que passou por modificações químicas, diminuindo as cadeias lineares de amilose, dificultando a formação de partes cristalinas nos filmes.

A decomposição térmica dos filmes contendo óleos, também configura maior estabilidade térmica, provavelmente por possuírem maior massa molar, e são observados em temperaturas entre 270 e 291°C, deslocando as curvas para temperaturas mais elevadas que para os filmes sem adição de óleos.

Na literatura, foi observado por Campagner et al. (2014) um pico em temperatura próxima a 280°C, referente à decomposição dos filmes de amido contendo lignossulfonato. Nesse caso, o filme contendo lignossulfonato também apresentou maior estabilidade térmica do que o filme contendo somente amido plastificado.

FIGURA 33 – Curva da análise de DSC para o filme de amido nativo (AN).

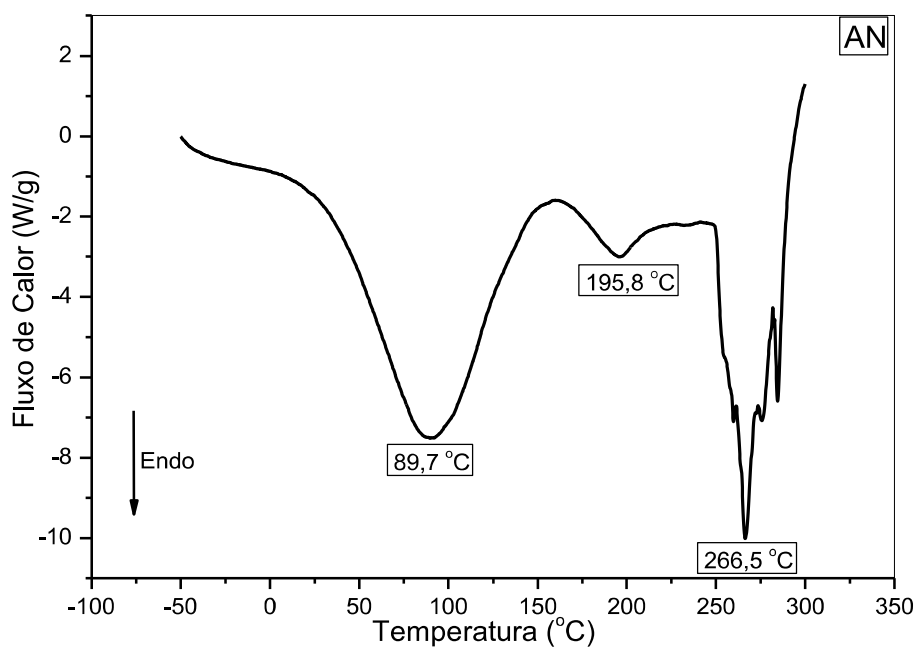


FIGURA 34 – Curva da análise de DSC para o filme de amido nativo contendo 3% de fibra de bagaço de cana (AF-3).

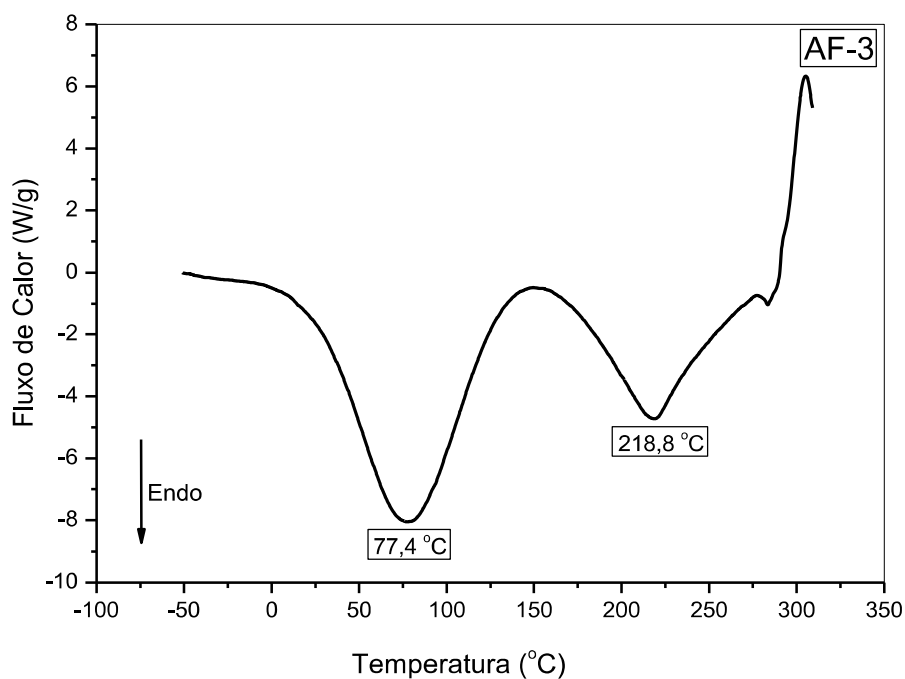


FIGURA 35 – Curva da análise de DSC para o filme de amido nativo contendo 5% de óleo de mamona (AOM-5).

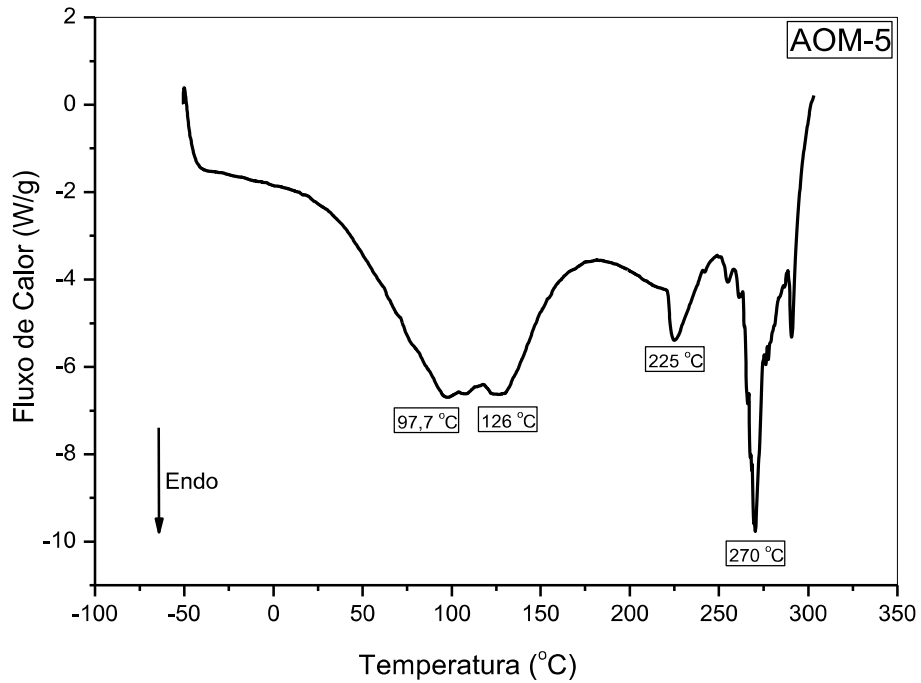


FIGURA 36 – Curva da análise de DSC para o filme de amido nativo contendo 10% de óleo de mamona (AOM-10).

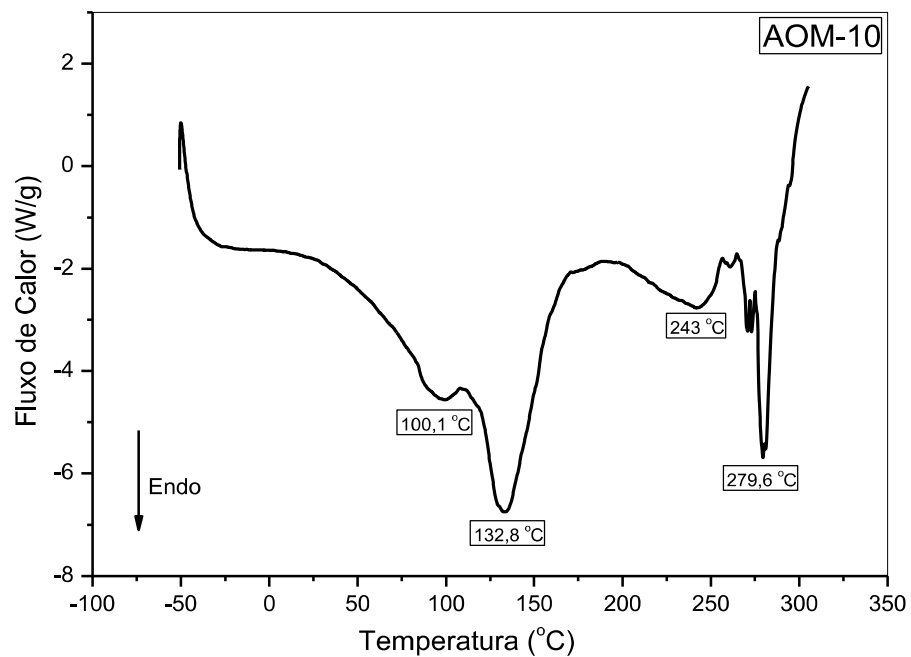




FIGURA 37 – Curva da análise de DSC para o filme de amido nativo contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado (AOSE-2,5).

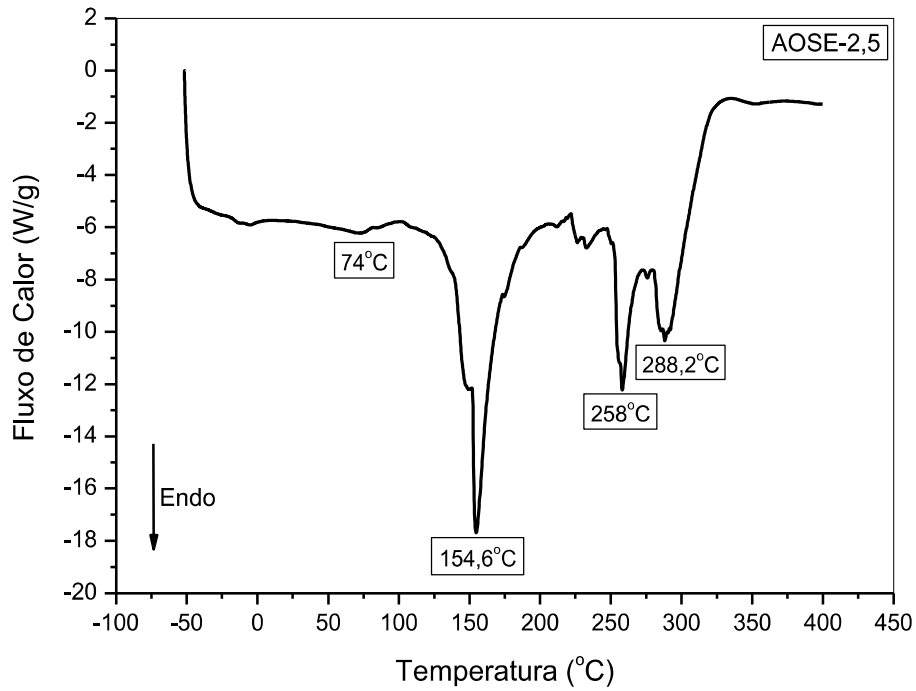


FIGURA 38 – Curva da análise de DSC para o filme de amido nativo contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado com adição de 3% de fibras de bagaço de cana (AOSE-2,5-F).

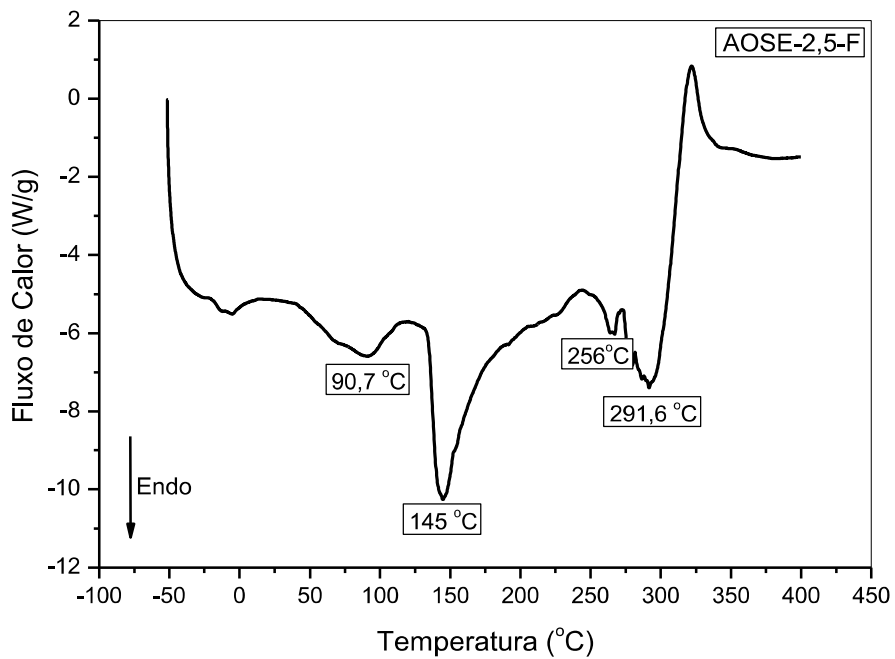


FIGURA 39 – Curva da análise de DSC para o filme de amido modificado (AM).

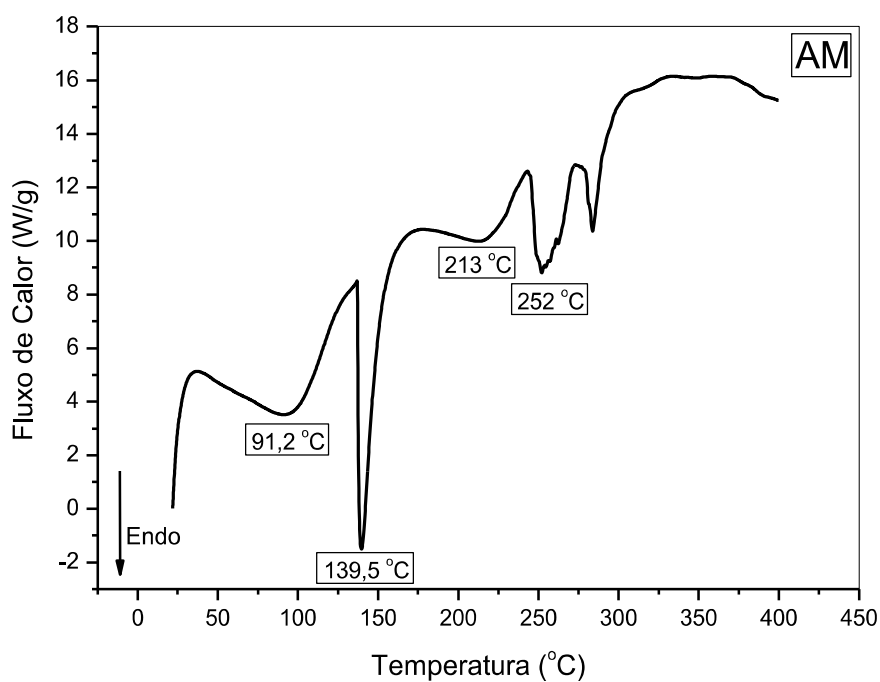


FIGURA 40 – Curva da análise de DSC para o filme de amido modificado contendo 3% de fibras de bagaço de cana (AMF-3).

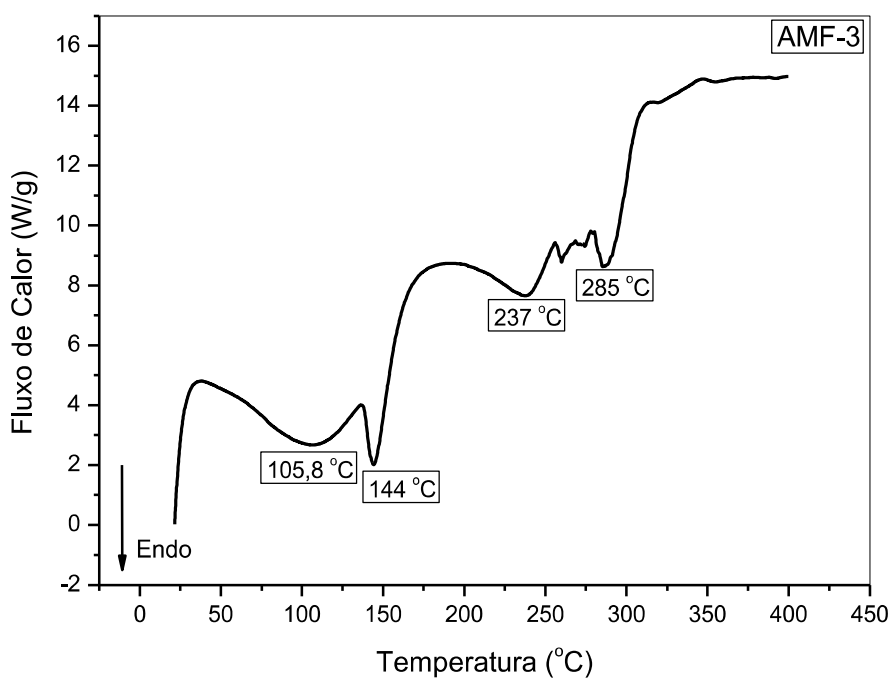


FIGURA 41 – Curva da análise de DSC para o filme de amido modificado contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado (AMOSE-2,5).

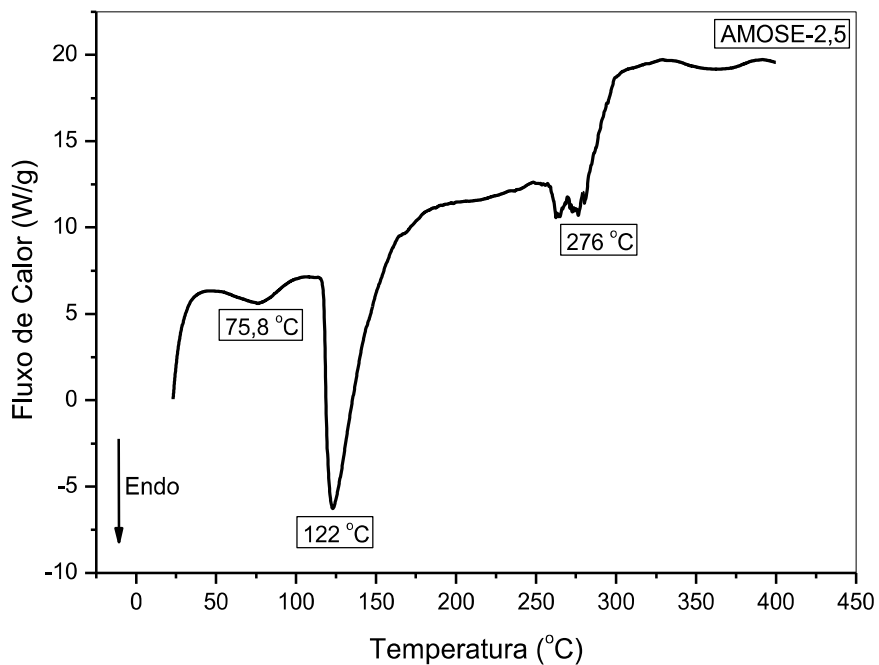
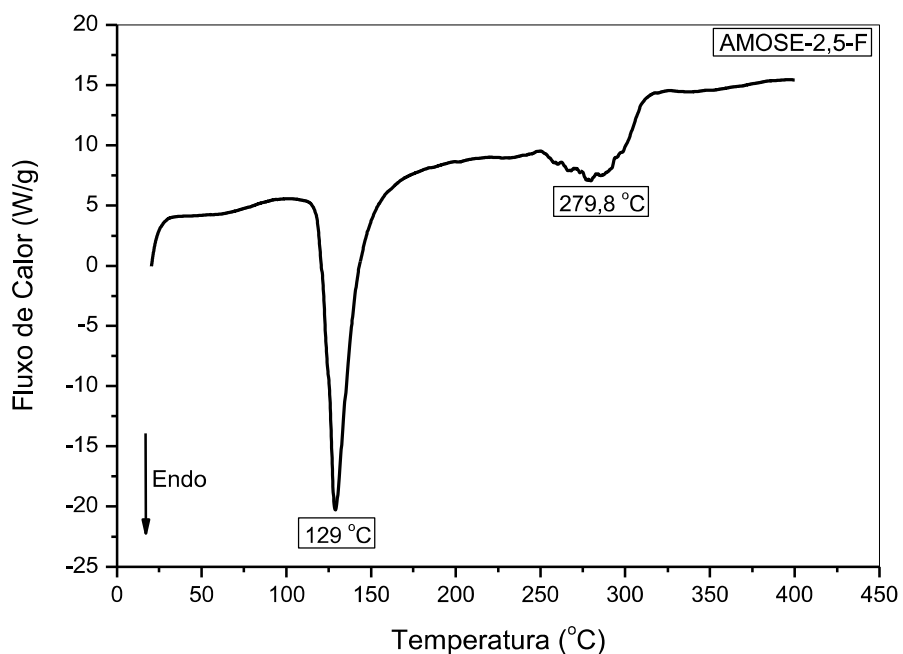


FIGURA 42 – Curva da análise de DSC para o filme de amido modificado contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado com adição de 3% de fibras de bagaço de cana (AMOSE-2,5-F).



## 5.4 ANÁLISES DE BIODEGRADAÇÃO

### 5.4.1 Testes de biodegradação e emissão de gases do efeito estufa

Através dos dados obtidos com o teste de biodegradação, utilizando a cromatografia gasosa, foram gerados os gráficos contendo o fluxo dos principais gases causadores do efeito estufa durante os 90 dias de incubação das amostras: CH<sub>4</sub> (Figura 43), CO<sub>2</sub> (Figura 44) e N<sub>2</sub>O (Figura 45), tais gráficos estão de acordo com o cronograma exposto na Tabela 10. Os gráficos das médias dos fluxos de CH<sub>4</sub> (Figura 46), CO<sub>2</sub> (Figura 47) e N<sub>2</sub>O (Figura 48) e também os dados das análises de variância (ANOVA) para o efeito de cada tratamento estão dispostos na Tabela 11.

TABELA 10 – Cronograma dos dias de coletas de gases durante o teste de biodegradação.

Dias das coletas de gases dos frascos contendo apenas solo (umidade a 40%)						Incubação das amostras	Dias das coletas de gases dos frascos após a incubação das amostras (umidade a 70%)																		
-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	6	8	10	13	16	20	22	24	27	30	35	41	48	55	63	70	77	84	90

Os números negativos representados na Tabela 10 e Figuras 43 a 45 são relacionados às coletas de gases realizadas no período de preparação do solo e ajuste de umidade, antes das amostras dos filmes serem enterradas, conforme descrito na parte experimental.

Os micro-organismos e suas enzimas utilizam como fonte de alimento os compostos orgânicos, convertendo-os e redistribuindo-os em ciclos como o do carbono e do nitrogênio. Assim, os micro-organismos presentes, quando entraram em contato com os polímeros inseridos no sistema, secretaram enzimas, permitindo que os polímeros fossem consumidos, ou seja, transformando essas macromoléculas poliméricas em segmentos ou moléculas menores (FECHINE, 2013), derivando desse processo os gases CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (Figuras 43 e 44).

Segundo a Norma L6.350 da CETESB (1990), o comportamento da respiração do solo é considerado como indicativo da atividade microbiana, bem como a biodegradação de compostos orgânicos adicionados a ele. Este

comportamento foi observado através do gás carbônico produzido (Figura 44), durante a biodegradação desses compostos.

FIGURA 43 – Gráfico do Fluxo de C-CH<sub>4</sub> para os frascos contendo as amostras dos filmes de amido (AN), amido com fibra (AF-3), amido com óleo de soja epoxidado (AOSE-2,5), e solo.

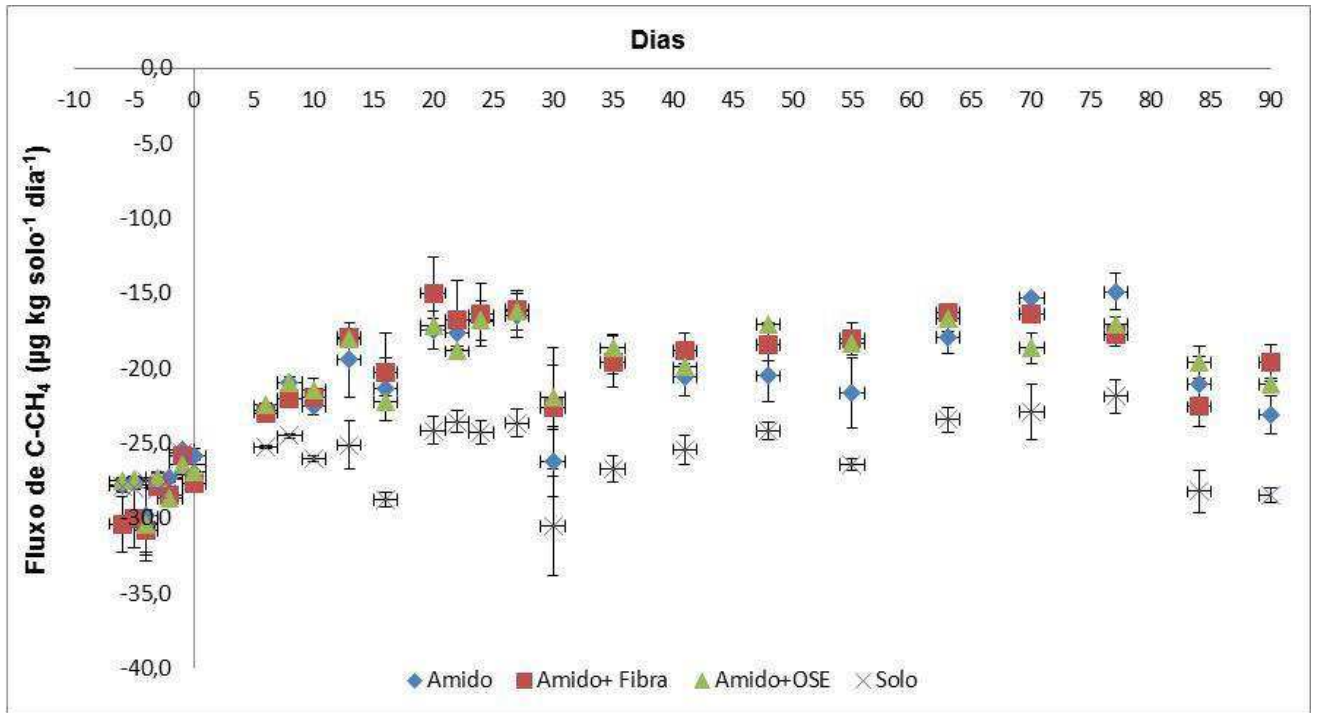


FIGURA 44 – Gráfico do Fluxo de C-CO<sub>2</sub> para os frascos contendo as amostras dos filmes de amido (AN), amido com fibra (AF-3), amido com óleo de soja epoxidado (AOSE-2,5), e solo.

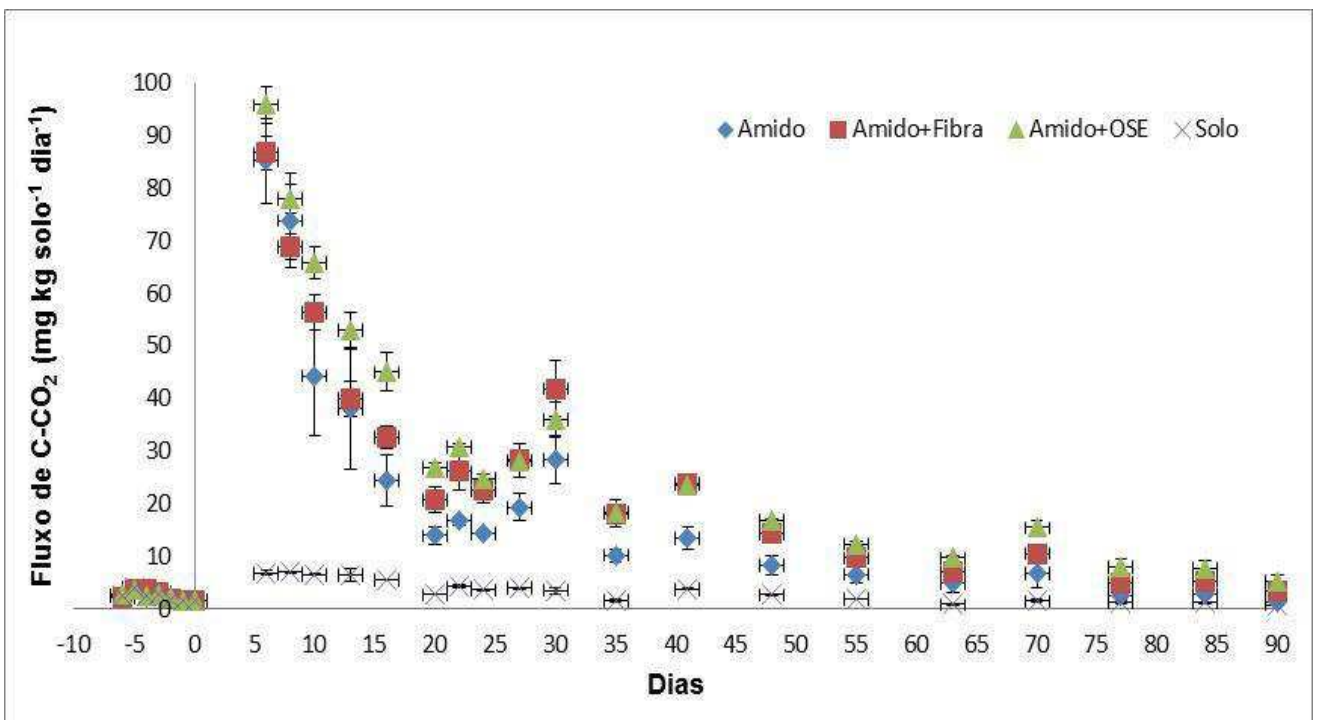
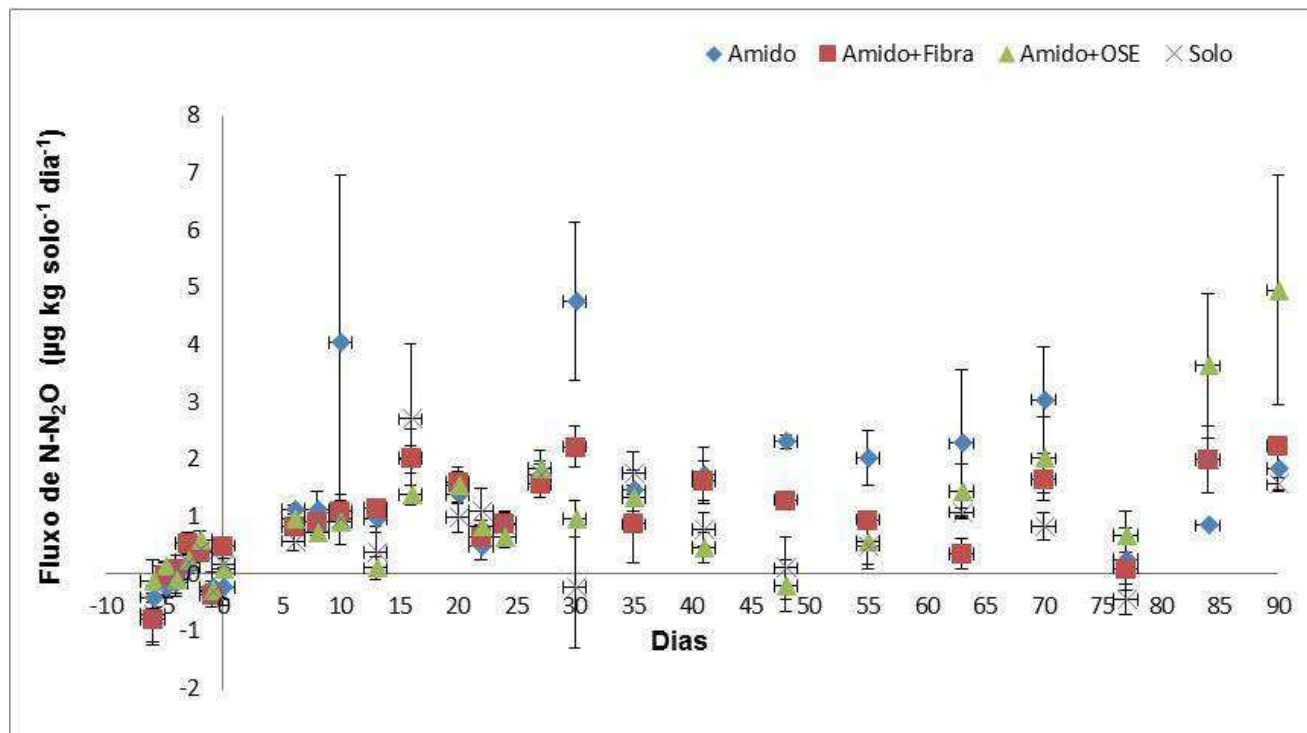


FIGURA 45 – Gráfico do Fluxo de N-N<sub>2</sub>O para os frascos contendo as amostras dos filmes de amido (AN), amido com fibra (AF-3), amido com óleo de soja epoxidado (AOSE-2,5), e solo.



Foi possível observar, através das emissões de metano (Figuras 43 e 46), que houve maiores valores emitidos para os frascos contendo os filmes de amido, em relação ao frasco contendo apenas a amostra de solo. Porém, essas emissões foram menores para o filme de amido nativo (AN) do que para os filmes contendo fibras (AF-3) e óleo de soja epoxidado (AOSE-2,5).

Este comportamento, no entanto, indica que a presença dos filmes fez com que o solo consumisse menos metano, onde todos os valores computados foram menores que zero. Possivelmente ocorrendo a metanotrofia, que é um processo aeróbico responsável pela oxidação do metano, liberando gás carbônico no sistema (SERRANO-SILVA et al., 2014). Mas esse consumo de metano pelo sistema observado em todos os frascos, inclusive nos contendo apenas solo, também é característico de alguns micro-organismos do solo (CARMO et al., 2005; PITOMBO et al., 2015).

Na literatura, Campagner et al. (2014), também observou o consumo de CH<sub>4</sub> pelo sistema, mas diferente deste trabalho, isso ocorreu apenas na quarta semana de incubação dos filmes poliméricos de amido no solo.

Não houve diferença significativa entre as médias dos tratamentos ( $p < 0,05$ ) nas análises estatísticas (Tabela 11), para as emissões de metano.

Com as emissões de gás carbônico (Figuras 44 e 47) foi possível observar a grande disparidade de gás produzido durante a biodegradação dos filmes de amido, quando comparados às emissões do frasco contendo apenas o solo, indicando a biodegradação dos filmes.

Os valores referentes ao solo foram próximos a zero durante os 90 dias de teste (Figura 44), obtendo um leve decaimento do início ao fim.

Os maiores valores de emissão de  $\text{CO}_2$  foram observados para os filmes contendo óleo de soja epoxidado, provavelmente, devido às cadeias do óleo, possuírem maior quantidade de carbono, revelando maior taxa de degradação para estes filmes poliméricos. Porém, estatisticamente (Tabela 11), não houve diferença significativa entre as médias dos três filmes analisados ( $p < 0,05$ ). Comportamento similar foi observado por Campagner et al. (2014) para filmes de amido de milho contendo lignossulfonato, que apresentou maior emissão de  $\text{CO}_2$  que os filmes contendo apenas amido, atribuindo a este evento a maior quantidade de átomos de carbono em sua estrutura.

É importante ressaltar que as emissões de gás carbônico para os frascos contendo os filmes de amido foram decaindo intensamente no primeiro mês de teste, e progressivamente após 30 dias. Chegando, após 75 dias de teste, a valores próximos à zero, praticamente igualando suas emissões com as amostras de solo, indicando total degradabilidade dos filmes poliméricos de amido de milho e eficácia do método utilizado.

Já no que diz respeito às emissões de óxido nitroso (Figura 45) não foi possível tirar muitas conclusões, devido ao gráfico apresentar resultados dispersos.

No entanto, podemos observar no gráfico da média das emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  (Figura 48), que os frascos contendo os filmes poliméricos, apresentaram maiores emissões que o frasco contendo apenas solo. E houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) no tratamento contendo o filme de amido nativo (Tabela 11).

De acordo com Burns et al. (2013), isso pode ser explicado, por um fenômeno do solo chamado efeito *priming*, em que os micro-organismos, na presença dos filmes biodegradáveis, podem ter estimulado a produção de enzimas extracelulares, aumentando a produção de peptidases, hidrolisando enzimas e outras proteínas, adquirindo N.

Talvez a dispersão de resultados também esteja relacionada a vários componentes químicos contendo nitrogênio presentes no solo coletado. Considerando-se que cerca de 52,9% da área total do município de Araras é destinada à cultura de cana-de-açúcar, e os Latossolos Vermelho-Amarelos encontrados nessa região são álicos, ou seja, possuem condição química de um solo com baixo potencial nutricional (EMBRAPA, 2008; 2010), neste solo podem ter sido utilizados fertilizantes contendo nitrogênio para nutrição e adubação química, compostagem ou outro procedimento.

Segundo as recomendações de adubação mineral para o Estado de São Paulo, pelo Instituto Agrônomo de Campinas (IAC), no Boletim Técnico nº 100, de 1996, as fontes de nitrogênio mais utilizadas são a uréia (45% de N), sulfato de amônio (21% de N e 23% de enxofre - S), nitrato de potássio (13% de N e 44% de  $K_2O$ ), fosfato monoamônico ou MAP (10% de N e 46 a 50% de  $P_2O_5$ ) e fosfato diamônico ou DAP (16% de N e 38 a 40% de  $P_2O_5$ ).

As práticas agrícolas são consideradas as principais causadoras de emissões de  $N_2O$ , atribuída às aplicações de fertilizantes minerais utilizando fontes de nitrogênio. E, em culturas de cana-de-açúcar, além desses fertilizantes, materiais orgânicos e resíduos de produção também são utilizados para adubação do solo, o que contribui consideravelmente para o aumento das emissões de óxido nitroso (SOARES et al., 2015; URZEDO et al., 2013; VARGAS et al., 2013).

Ainda assim, os resultados obtidos para as emissões de  $N_2O$  em todos os tratamentos, são muito menores que os valores emitidos em solos que recebem a ação de fertilizantes (SOUZA NETO et al., 2011; URZEDO et al., 2013).



FIGURA 46 – Gráfico das médias do Fluxo de C-CH<sub>4</sub> de todos os frascos referente ao período de 90 dias de incubação.

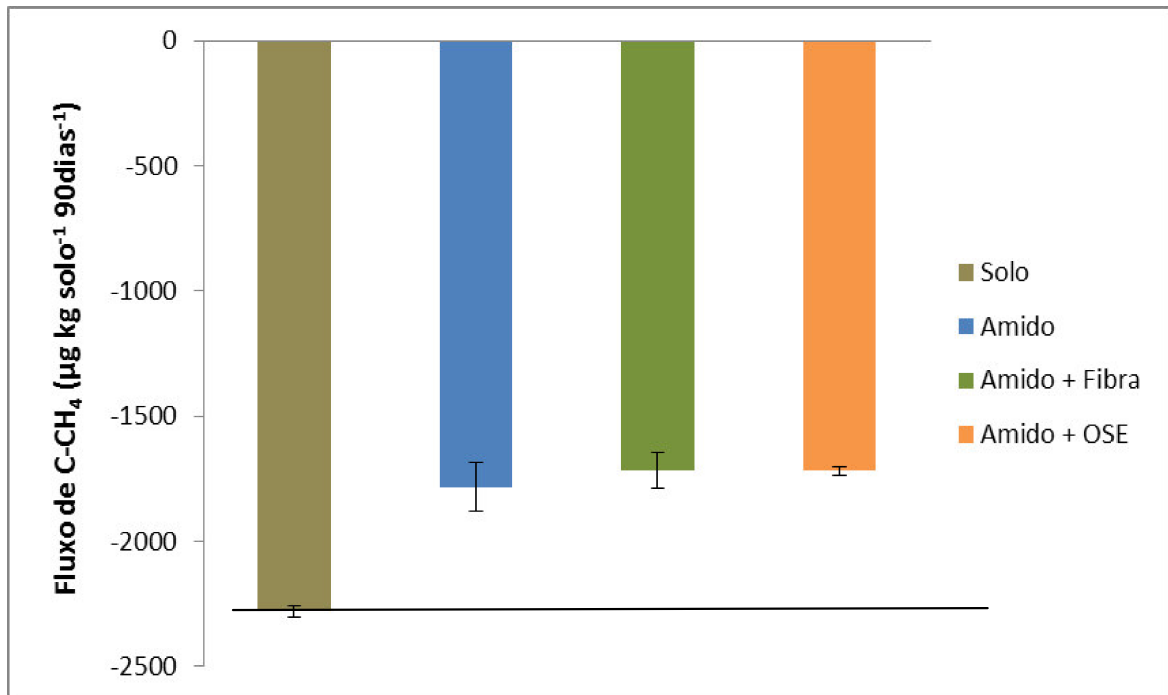


FIGURA 47 – Gráfico das médias do Fluxo de C-CO<sub>2</sub> de todos os frascos referente ao período de 90 dias de incubação.

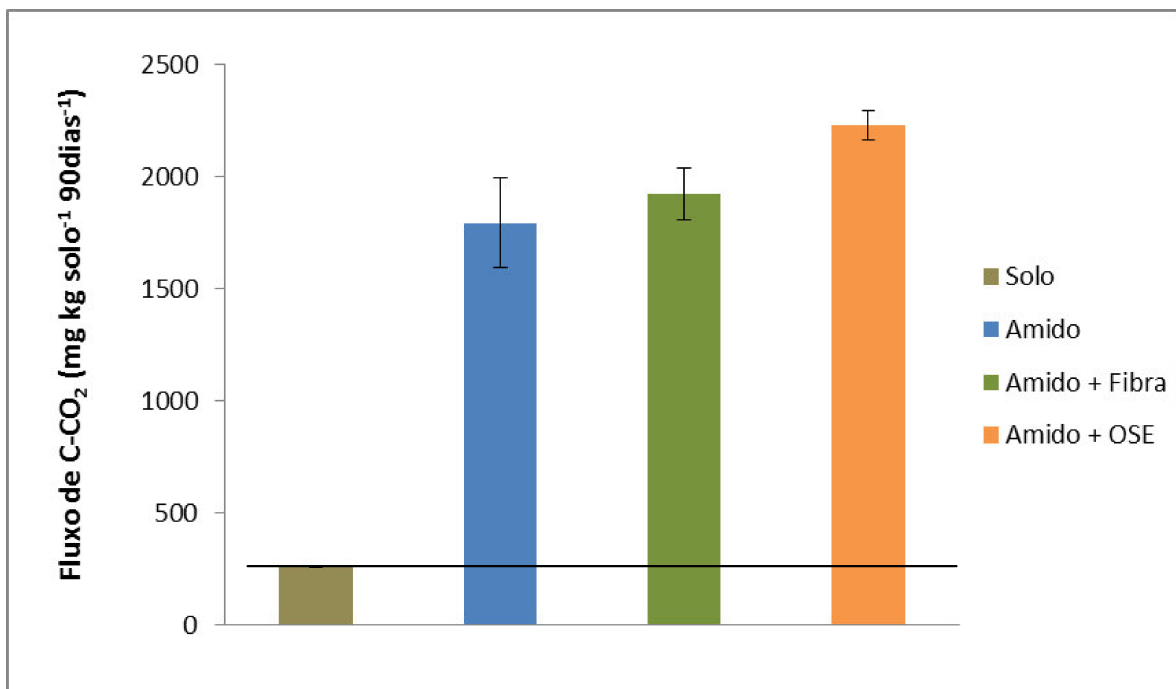


FIGURA 48 – Gráfico das médias do Fluxo de N-N<sub>2</sub>O de todos os frascos referente ao período de 90 dias de incubação.

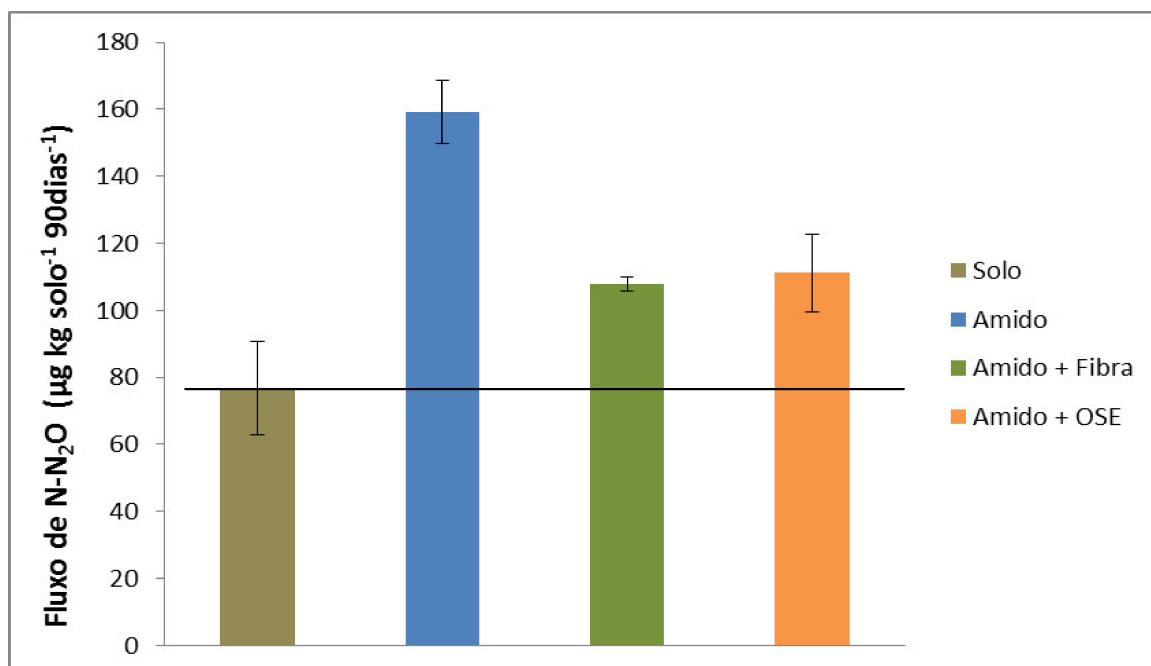


TABELA 11 – Dados das emissões (valores emitidos de cada tratamento menos a média dos valores emitidos pelos frascos contendo apenas solo), médias e análises de variância para o efeito de cada tratamento.

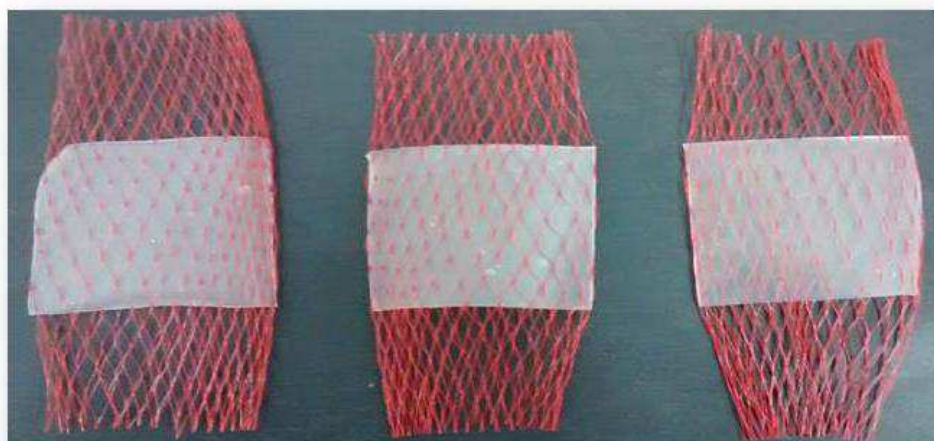
Tratamentos	CH <sub>4</sub>			CO <sub>2</sub>			N <sub>2</sub> O		
	Emissão	Médias	Anova	Emissão	Médias	Anova	Emissão	Médias	Anova
Amido	309,98			1141,98			88,08		
	563,06	497,72	a	1808,63	1531,60	a	95,34	82,43	a
	620,13			1644,18			63,86		
Amido + Fibra	503,90			1884,02			30,52		
	704,19	563,50	a	1608,29	1662,48	a	27,91	31,07	b
	482,41			1495,12			34,79		
Amido + OSE	576,02			1881,57			14,63		
	526,97	561,73	a	1928,20	1967,75	a	34,41	34,59	b
	581,25			2093,47			54,73		

Letras diferentes (a,b) indicam haver diferença significante entre as médias nos tratamentos para P < 0,05.

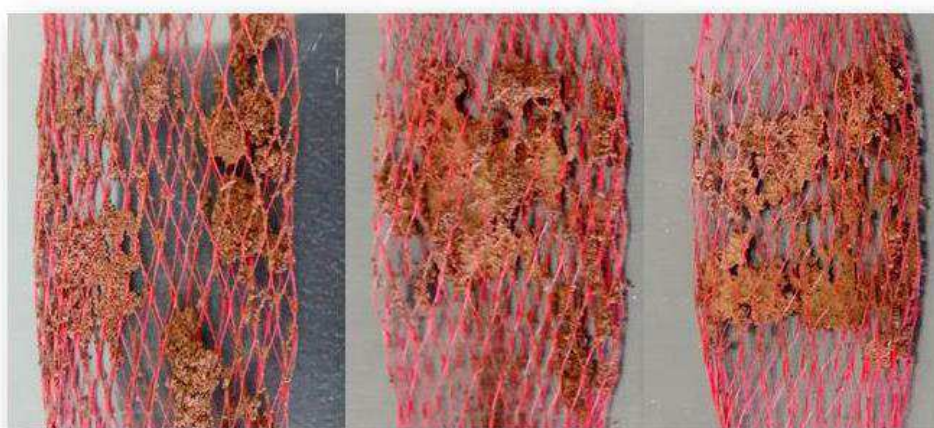
Após os 90 dias de incubação dos filmes em solo, as amostras foram desenterradas, a fim de verificar visualmente se houve ou não a biodegradação dos filmes analisados.

Nas figuras 49, 50 e 51, estão às fotos dos filmes antes da incubação e após a retirada dos frascos.

FIGURA 49 – Amostras dos filmes de amido nativo (AN), antes e após a biodegradação.

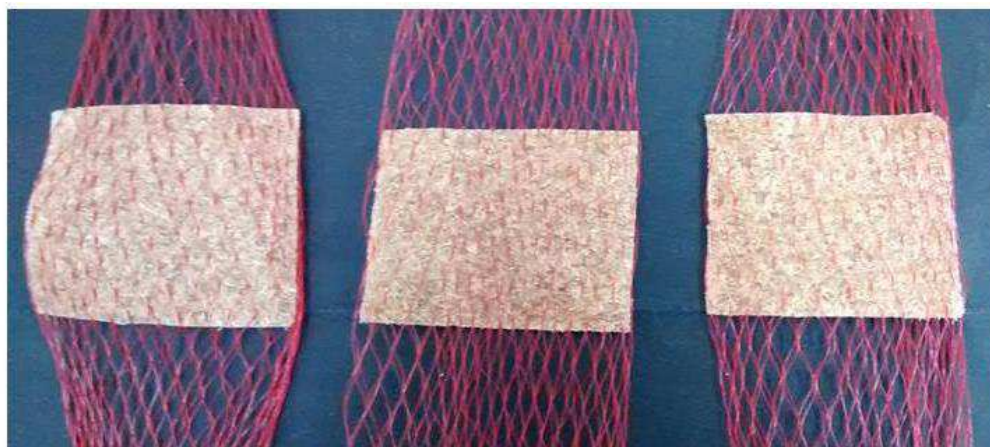


Amostras de amido nativo (AN), antes da incubação.



Amostras de amido nativo (AN), após a retirada do solo.

FIGURA 50 – Amostras dos filmes de amido contendo 3% de fibras de bagaço de cana (AF-3), antes e após a biodegradação.

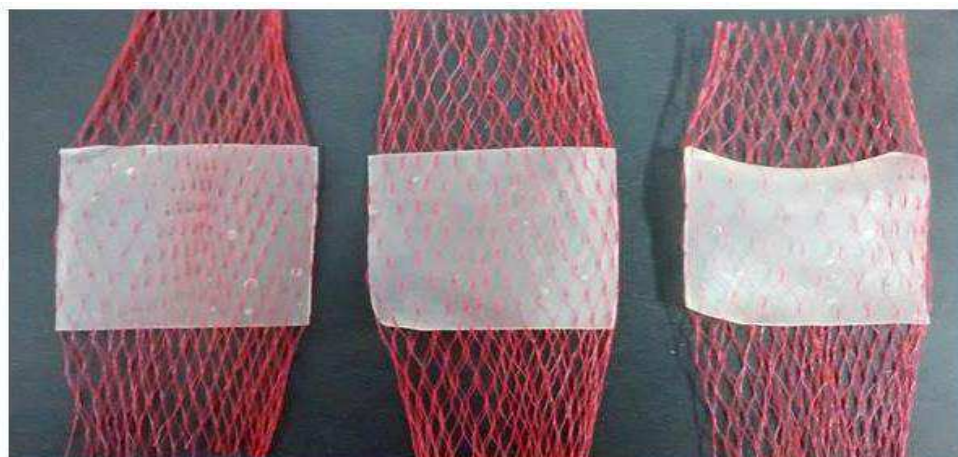


Amostras de amido contendo 3% de fibra de bagaço de cana (AF-3), antes da incubação.

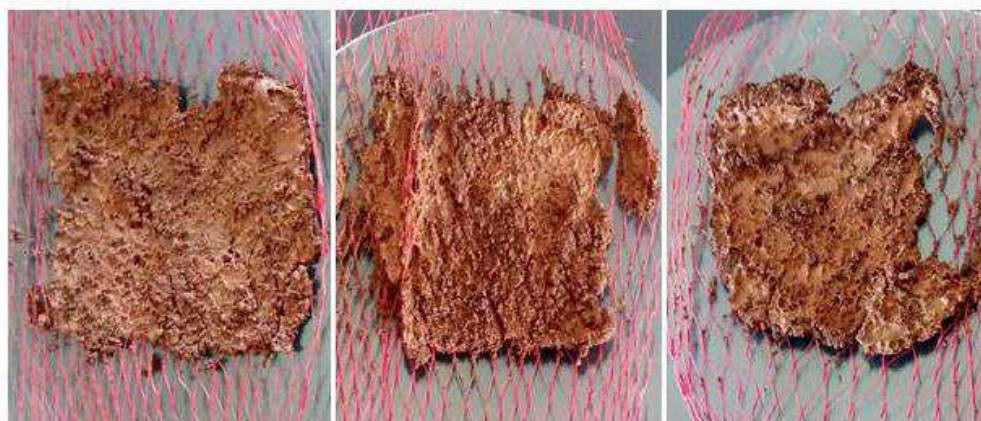


Amostras de amido contendo 3% de fibra de bagaço de cana (AF-3), após a retirada do solo.

FIGURA 51 – Amostras dos filmes de amido contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado (AOSE-2,5), antes e após a biodegradação.



Amostras de amido contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado (AOSE-2,5), antes da incubação.



Amostras de amido contendo 2,5% de óleo de soja epoxidado (AOSE-2,5), após a retirada do solo.

Foi avaliada, através de observações visuais, que a biodegradação foi completa para os filmes de amido nativo (Figura 49) e de amido com óleo de soja epoxidado (Figura 51), não obtendo nenhum fragmento dos mesmos entre as redes de polietileno e nas porções de solo extraído do sistema.

Sendo assim, este resultado é condizente com as emissões de  $\text{CO}_2$  (Figura 44), que após 75 dias de teste, obtiveram emissões próximas à zero.

Porém, para os filmes de amido contendo fibras (Figura 50), apenas a matriz polimérica sofreu degradação total, onde é possível observar as fibras dispostas no solo utilizado para a incubação.

Na literatura, grande maioria dos testes de biodegradabilidade de polímeros é feita através da incubação destes em solo compostado, realizando-se apenas a

avaliação das emissões de CO<sub>2</sub>, sendo o teste de Sturm e o respirômetro de Bartha, os mais utilizados para o cálculo da emissão de CO<sub>2</sub> (FECHINE, 2013; ROSA et. al, 2002; SANGWAN; PETINAKIS; DEAN, 2014).

A maior dificuldade nas discussões deste trabalho está relacionada a ser um método novo para avaliar a biodegradação de polímeros através das emissões dos gases do efeito estufa, onde foi encontrado apenas um trabalho proposto por Campagner et al. (2014), para possível comparação dos resultados.

## 6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nos ensaios de tração dos filmes no DMTA mostraram que o filme de amido nativo (AN) apresentou os melhores resultados em relação às propriedades mecânicas, tanto de resistência à tração, quanto de alongamento na ruptura. Porém, quando foram incorporados fibras e óleos de mamona e de soja epoxidado a estes filmes, esses valores diminuíram.

A incorporação das fibras de bagaço de cana na matriz polimérica de amido modificado revelou um aumento na adesão interfacial fibras/matriz dos compósitos, e as fibras atuaram como agentes de reforço.

Através das imagens obtidas pelo MEV, foi possível observar a adesão na interface fibra/matriz dos compósitos, bem como a separação de fases entre o amido e os óleos utilizados.

As utilizações de óleos nos filmes de amido nativo apresentaram maior estabilidade térmica para os filmes, evidenciada através dos deslocamentos dos picos referentes às temperaturas de fusão da parte cristalina, e de decomposição térmica das curvas obtidas nas análises realizadas por DSC e nos estágios de degradação observados nas análises de TG/DTG.

O teste de biodegradação revelou bons resultados, pois foi possível observar a degradação total da matriz polimérica de amido, bem como as altas emissões de CO<sub>2</sub>, produzido durante o processo de biodegradação dos filmes.

Através dos resultados obtidos é possível considerar uma potencial aplicação de tais filmes em embalagens biodegradáveis, utilizadas para agricultura como, coberturas de solo e plantação de mudas.

## REFERÊNCIAS

- ALVES, J. S. et al. Effect of cellulose nanocrystals and gelatin in corn starch plasticized films. *Carbohydrate Polymers*, v. 115, p. 215–222, 22 jan. 2015.
- ALVES, T. M.; KLOSOSKI, S. J.; MONTANHINI, M. T. M. Produção e caracterização de amidos de mandioca modificados. *Revista Agropecuária Técnica*, v. 36, p. 58-64, 2015.
- APLEVICZ, K. S.; DEMIATE, I. M. Caracterização de amidos de mandioca nativos e modificados e utilização em produtos panificados. *Ciênc. Tecnol. Aliment. Campinas*, v. 27, p. 478-484, 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGEM. *Estudo Macroeconômico da Embalagem ABRE/FGV*. Disponível em: <<http://www.abre.org.br/setor/dados-de-mercado>> Acesso em: 15 ago. 2015.
- AVÉROUS, L.; POLLET E. *Environmental Silicate Nano-Biocomposites, Green Energy and Technology*; Springer Verlag: London, 2012, cap. 2.
- BASIAK, E.; DEBEAUFORT, F.; LENART, A. Effect of oil lamination between plasticized starch layers on film properties. *Food Chemistry*, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814615006445>>. Acesso em: 10 ago. 2015.
- BENICA, C. *Emprego de técnicas termoanalíticas na análise de amidos nativos e quimicamente modificados de diferentes fontes botânicas*. 2008. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.
- BILCK, A. P. et al. Biodegradable Bags for the Production of Plant Seedlings. *Polimeros-Ciencia E Tecnologia*, v. 24, n. 5, p. 547–553, 2014.
- BURNS, R. G. et al. Soil enzymes in a changing environment: Current knowledge and future directions. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 58, p. 216–234, mar. 2013.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas, *Instituto Agronômico*, 2009. 77 p. (Boletim técnico, 106, Edição revista e atualizada).
- CAMPAGNER, M. R. et al. Polymeric Films Based on Starch and lignosulfonates: Preparation, Properties and Evaluation of Biodegradation. *Polimeros-Ciencia E Tecnologia*, v. 24, n. 6, p. 740–751, dez. 2014.
- CANEVAROLO, S. V. et al. Structural Characterization of Bi-oriented Blown Films of Polypropylene/Polyethylene Blends. *Proceedings of Pps-29: The 29th International Conference of the Polymer - Conference Papers*, v. 1593, p. 650–653, 2014.



CARMO, J. B. DO et al. Nitrogen availability and N<sub>2</sub>O fluxes from pasture soil after herbicide application. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 29, n. 5, p. 735–746, out. 2005.

CHAUDHARY, A. L. et al. Amylose content and chemical modification effects on thermoplastic starch from maize - Processing and characterisation using conventional polymer equipment. *Carbohydrate Polymers*, v. 78, n. 4, p. 917–925, 17 nov. 2009.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. (São Paulo). Determinação da biodegradação de resíduos: método respirométrico de Bartha - L6.350. São Paulo: Cetesb, 1990. 15p

CORRADINI, E. et al. *Amido termoplástico*. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/30796>>. Acesso em: 12 mar. 2015.

CORRADINI, E. et al. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. *Polímeros*, v. 15, n. 4, p. 268–273, 2005.

DAI, L. et al. Characterisation of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles. *Food Chemistry*, v. 174, p. 82–88, 1 maio 2015.

DENARDIN, C. C.; DA SILVA, L. P. Starch granules structure and its regards with physicochemical properties. *Ciencia Rural*, v. 39, n. 3, p. 945–954, jun. 2009.

ELLIS, R. P. et al. Starch production and industrial use. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 77, n. 3, p. 289–311, 1 jul. 1998.

EMBRAPA. *Uso e Cobertura das terras do Município de Araras*, 2008. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/monitoramento-por-satelite/busca-de-publicacoes/-/publicacao/31424/uso-e-cobertura-das-terras-do-municipio-de-araras>>. Acesso em: 21 março 2016

EMBRAPA. *Zoneamento de Uso e Cobertura dos Solos do Município de Araras - SP*, 2010. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/883328/zoneamento-de-uso-e-cobertura-dos-solos-do-municipio-de-araras-sp>>. Acesso em: 21 março 2016.

EMBRAPA MILHO E SORGO. *Cultivo do Milho*, n. 5, set. 2009. Disponível em: <[http://www.cnpms.embrapa.br/publicacoes/milho\\_5\\_ed/glossario.htm](http://www.cnpms.embrapa.br/publicacoes/milho_5_ed/glossario.htm)>. Acesso em: 15 junho 2016.

FECHINE, G.J.M. *Polímeros Biodegradáveis: tipos, mecanismos, normas e mercado mundial*. São Paulo: Mackenzie, 2013.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Safra Mundial de Milho*. Disponível em: <<http://www.fiesp.com.br/indices-pesquisas-e-publicacoes/safra-mundial-de-milho-2/>>. Acesso em: 21 fevereiro 2015.

- FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Biodegradable polymers - a partial way for decreasing the amount of plastic waste. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 811–816, jul. 2006.
- GALDEANO, M. C. et al. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, v. 29, n. 2, p. 532–538, 1 mar. 2009.
- GHASEMLOU, M. et al. Physical, mechanical and barrier properties of corn starch films incorporated with plant essential oils. *Carbohydrate Polymers*, v. 98, n. 1, p. 1117–1126, 15 out. 2013.
- GILFILLAN, W. N. et al. Preparation and characterisation of composites from starch and sugar cane fibre. *Industrial Crops and Products*, v. 40, p. 45–54, nov. 2012.
- GILFILLAN, W. N.; MOGHADDAM, L.; DOHERTY, W. O. S. Preparation and characterization of composites from starch with sugarcane bagasse nanofibres. *Cellulose*, v. 21, n. 4, p. 2695–2712, ago. 2014.
- GUIMARAES, J. L. et al. Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil. *Carbohydrate Polymers*, v. 80, n. 1, p. 130–138, 25 mar. 2010.
- HERRERA BRANDELERO, R. P.; GROSSMANN, M. V.; YAMASHITA, F. Hydrophilicity of Starch and Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) (Pbat) Films Containing Tween 80 and Soybean Oil. *Polimeros-Ciencia E Tecnologia*, v. 23, n. 2, p. 270–275, 2013.
- HEYDARI, A.; ALEMZADEH, I.; VOSSOUGH, M. Functional properties of biodegradable corn starch nanocomposites for food packaging applications. *Materials & Design*, v. 50, p. 954–961, set. 2013.
- JANTALIA, C. P. et al. Fluxes of nitrous oxide from soil under different crop rotations and tillage systems in the South of Brazil. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, v. 82, n. 2, p. 161–173, 22 abr. 2008.
- KAITH, B. S. et al. Development of corn starch based green composites reinforced with *Saccharum spontaneum* L fiber and graft copolymers - Evaluation of thermal, physico-chemical and mechanical properties. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 17, p. 6843–6851, set. 2010.
- KIM, J.-H.; LEE, J. C.; KIM, G.-H. Study on poly(butylene adipate-co-terephthalate)/starch composites with polymeric methylenediphenyl diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 16, p. 41884, 20 abr. 2015.
- LAI, S. M.; DON, T. M.; HUANG, Y. C. Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/poly(hydroxy butyrate) blends. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 100, n. 3, p. 2371–2379, 5 maio 2006.
- LOPEZ, O. et al. Thermo-compression of biodegradable thermoplastic corn starch films containing chitin and chitosan. *Lwt-Food Science and Technology*, v. 57, n. 1, p. 106–115, jun. 2014.

LOPEZ, O. V. et al. Acetylated and native corn starch blend films produced by blown extrusion. *Journal of Food Engineering*, v. 116, n. 2, p. 286–297, maio 2013.

LOPEZ, O. V. et al. Food packaging bags based on thermoplastic corn starch reinforced with talc nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, v. 43, p. 18–24, jan. 2015.

MADALENO, E. et al. Study of the Use of Plasticizer from Renewable Sources in PVC Compositions. *Polimeros-Ciencia E Tecnologia*, v. 19, n. 4, p. 263–270, 2009.

MAGRINI, A. et al. *Impactos ambientais causados pelos plásticos: uma discussão abrangente sobre os mitos e os dados científicos*. Rio de Janeiro: E-Papers, 2012.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. *Semina: Ciências Agrárias*, v. 31, n. 1, p. 137–156, 30 abr. 2010.

MANUAL DE ANÁLISES QUÍMICAS DE SOLOS, PLANTAS E FERTILIZANTES - 2. ed. rev. ampl. - Brasília, DF: *Embrapa Informação Tecnológica*, 2009. 627 p.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. *Impacto das embalagens no meio ambiente*. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/producao-e-consumo-sustentavel/consumo-consciente-de-embalagem/impacto-das-embalagens-no-meio-ambiente>> Acesso em: 10 fev. 2016.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. *Do conceito de P+L para o conceito de PCS*. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/producao-e-consumo-sustentavel/conceitos>> Acesso em: 15 ago. 2015.

MUCCILLO, R. C. S. T. *Caracterização e Avaliação de Amido Nativo e Modificado de Pinhão Mediante Provas Funcionais e Térmicas*. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

MUELLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. *Food Hydrocolloids*, v. 23, n. 5, p. 1328–1333, jul. 2009.

NUONA, A. et al. Starch/polylactide sustainable composites: Interface tailoring with graphene oxide. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, v. 69, p. 247–254, fev. 2015.

OLIVATO, J. B. et al. Elaboration, morphology and properties of starch/polyester nano-biocomposites based on sepiolite clay. *Carbohydrate Polymers*, v. 118, p. 250–256, 15 mar. 2015.

OLIVATO, J. B.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeito de embalagem biodegradável de amido no armazenamento de queijo processado. *Semina: Ciências Agrárias*, v. 27, n. 1, p. 81–88, 30 jun. 2006.

PELISSARI, F. M. et al. Antimicrobial, Mechanical, and Barrier Properties of Cassava Starch-Chitosan Films Incorporated with Oregano Essential Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 57, n. 16, p. 7499–7504, 26 ago. 2009.

PERREIRA, L. D. *Caracterização do amido nativo e modificação química do amido da fruta-de-lobo (Solanum lycocarpum) com tripolifosfato de sódio*. 2011. 63 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) - Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2011.

PITOMBO, L. M. et al. Carbon sequestration and greenhouse gases emissions in soil under sewage sludge residual effects. *Scientia Agricola*, v. 72, n. 2, p. 147–156, fev. 2015.

PRACHAYAWARAKORN, J. et al. Effect of jute and kapok fibers on properties of thermoplastic cassava starch composites. *Materials & Design*, v. 47, p. 309–315, maio 2013.

ROSA, D. S. et al. Evaluation of PHB, PHB-V and PCL biodegradation in composted soil. *Polímeros*, v. 12, n. 4, p. 311–317, out. 2002.

SANGWAN, P.; PETINAKIS, E.; DEAN, C. *Effects of Formulation, Structure, and Processing on Biodegradation of Starches - Starch Polymers - Chapter 13*. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444537300000312>>. Acesso em: 08 abr. 2016.

SANTOS, M.L.; et al. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. *Química Nova*, v. 34, n. 3, p. 507-511, jan. 2011.

SAVADEKAR, N. R.; MHASKE, S. T. Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films. *Carbohydrate Polymers*, v. 89, n. 1, p. 146–151, 5 jun. 2012.

SCHMITT, H. et al. Studies on the effect of storage time and plasticizers on the structural variations in thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 115, p. 364–372, jan. 2015.

SERRANO-SILVA, N. et al. Methanogenesis and Methanotrophy in Soil: A Review. *Pedosphere*, v. 24, n. 3, p. 291–307, jun. 2014.

SILVA, G. O. et al. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. *Ciênc. Tecnol. Aliment. Campinas*, v. 26, p. 188-197, 2006.

SILVA-PEREIRA, M. C. et al. Chitosan/corn starch blend films with extract from Brassica oleraceae (red cabbage) as a visual indicator of fish deterioration. *Lwt-Food Science and Technology*, v. 61, n. 1, p. 258–262, abr. 2015.

SILVA, R. M. et al. Características físico-químicas de amidos modificados com permanganato de potássio/ácido láctico e hipoclorito de sódio/ácido láctico. *Ciênc. Tecnol. Aliment. Campinas*, v. 28, p. 66-77, 2008.

SIRACUSA, V. Food Packaging Permeability Behaviour: A Report. *International Journal of Polymer Science*, p. 302029, 2012.

SLAVUTSKY, A. M.; BERTUZZI, M. A. Water barrier properties of starch films reinforced with cellulose nanocrystals obtained from sugarcane bagasse. *Carbohydrate Polymers*, v. 110, p. 53–61, set. 2014.

SOARES, J. R. et al. Enhanced-Efficiency Fertilizers in Nitrous Oxide Emissions from Urea Applied to Sugarcane. *Journal of Environmental Quality*, v. 44, n. 2, p. 423–430, 2015.

SOUSA NETO, E. et al. Soil-atmosphere exchange of nitrous oxide, methane and carbon dioxide in a gradient of elevation in the coastal Brazilian Atlantic forest. *Biogeosciences*, v. 8, n. 3, p. 733–742, mar. 2011.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch - composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*, v. 39, n. 2, p. 151–165, mar. 2004.

URZEDO, D. I. et al. Effects of organic and inorganic fertilizers on greenhouse gas (GHG) emissions in tropical forestry. *Forest Ecology and Management*, v. 310, p. 37–44, 2013.

VARGAS, V. P. et al. Sugarcane Crop Residue Increases N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> Emissions Under High Soil Moisture Conditions. *Sugar Tech*, v. 16, n. 2, p. 174–179, 8 out. 2013.

WU, R.-L. et al. Green composite films prepared from cellulose, starch and lignin in room-temperature ionic liquid. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 9, p. 2569–2574, maio 2009.

YU, Y. et al. Plasticizing effect of poly(ethylene glycol)s with different molecular weights in poly(lactic acid)/starch blends. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 16, p. 41808, 20 abr. 2015.

ZULLO, R.; IANNACE, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. *Carbohydrate Polymers*, v. 77, n. 2, p. 376–383, 10 jun. 2009.