



UFAM

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE
MATERIAIS - PPGCEM

KEURIANE LIMA PONTES

NANOCELULOSE COMO REFORÇO EM FILMES DE AMIDO PARA APLICAÇÃO
EM EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS - UMA REVISÃO

Manaus - AM

2022

KEURIANE LIMA PONTES

NANOCELULOSE COMO REFORÇO EM FILMES DE AMIDO PARA APLICAÇÃO
EM EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS - UMA REVISÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, da Faculdade de Tecnologia, da Universidade Federal do Amazonas, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Virginia Mansanares Giacon
Coorientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Campelo Félix

Manaus - AM
2022

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

P814n	<p>Pontes, Keuriane Lima</p> <p>Nanocelulose como reforço em filmes de amido para aplicação em embalagens alimentícias - uma revisão / Keuriane Lima Pontes . 2022</p> <p>80 f.: il. color; 31 cm.</p> <p>Orientadora: Virginia Mansanares Giacon Coorientador: Pedro Henrique Campelo Félix Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas.</p> <p>1. Nanobiocompósitos. 2. Nanocelulose. 3. Celulose nanocristalina. 4. Celulose nanofibrilada. I. Giacon, Virginia Mansanares. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título</p>
-------	--



Ata de Defesa de Mestrado da discente **KEURIANE LIMA PONTES**, do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, realizado no dia 30 de março de 2022.

Às 13:00h (horário de Manaus) do dia 30 de março de 2022, foi realizado de forma remota a Defesa de Mestrado da discente **KEURIANE LIMA PONTES**, intitulado ***"NANOCELULOSE COMO REFORÇO EM FILMES DE AMIDO PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS - UMA REVISÃO"***, como requisito de seu trabalho de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. A Banca Examinadora constitui-se dos seguintes professores: Profa. Dra. Virginia Mansanares Giacon (Orientadora e Presidente – UFAM), Prof. Dr. Rannier Marques Mendonça (UFAM) e Prof. Dr. Viktor Oswaldo Cárdenas Concha (UNIFESP). Após a apresentação do trabalho, os examinadores fizeram as observações concernentes. Todas as sugestões da Banca Examinadora serão consideradas pelo discente. Em seguida, a Banca Examinadora reuniu-se e concedeu o conceito **aprovado**.

Coordenação da Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em Manaus, 30 de março de 2022.

Profa. Dra. Virginia Mansanares Giacon

Prof. Dr. Rannier Marques Mendonça

Prof. Dr. Viktor Oswaldo Cárdenas Concha

Aos meus pais, irmãos e avós, as pessoas que mais amo no mundo.

AGRADECIMENTOS

Muito obrigada!

A Deus pelo sopro da vida, por todo amor, misericórdia e forças que Ele me concedeu, com as quais pude seguir em frente mesmo diante de tantas dificuldades.

A minha querida avó, Francisca Lima da Silva, aos meus pais, Claudiane e Manoel e ao meu avô, João Paulo agradeço de todo o coração por acreditar no meu potencial, mesmo quando eu mesma não fui capaz de vê-lo. Por ter lutado para que eu pudesse realizar os meus sonhos, mesmo não os entendendo por completo e por ter dedicado tantos anos à minha criação com tanta doçura, carinho, amor e atenção, nunca serei capaz de recompensá-la por tamanho feito.

Aos meus irmãos Ana Beatriz e João Leonam e aos meus familiares por todo amor, carinho, incentivo, compreensão e por sempre acreditarem nos meus sonhos.

Aos meus amigos e companheiros de pesquisa Gabriel Messias, Luiz Matheus, Gabrielle Machado e Claudia Muniz, Viviane Magalhães e Mateus Amorim por toda a contribuição, apoio, amizade e bons momentos.

A minha orientadora Prof. Dra. Virgínia Giacon, pela confiança, orientação, apoio, e por ser um exemplo profissional e humano.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Pedro Campelo Felix por toda ajuda, conhecimento passado e apoio no desenvolvimento desta pesquisa.

A Universidade Federal do Amazonas, ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Laboratório de materiais da Amazônia e Compósito.

A FAPEAM pelo apoio financeiro.

“Enquanto puderes erguer os olhos para o céu, sem medo, saberás que tens o coração puro, e isto significa felicidade.” (FRANK, Anne)

RESUMO

Essa revisão bibliográfica tem como objetivo avaliar a eficiência da nanocelulose de fontes vegetais como reforços em filmes de diferentes tipos de amido. Diante das preocupações com impactos ao meio ambiente causados pelo acúmulo de plásticos, a literatura abrange pesquisas realizadas com a finalidade de buscar materiais alternativos aos polímeros sintéticos, principalmente para aplicações em embalagens de alimentos. Nesse sentido, o amido tem sido destacado devido ao seu potencial em formar filmes, ser um material biodegradável, atóxico e amplamente disponível na natureza. Porém, são altamente hidrofílicos e suas propriedades mecânicas e de barreira precisam ser aprimoradas. Dessa forma, a nanocelulose tem sido amplamente estudada como reforços em filmes de amido e tem demonstrado bons resultados, principalmente nas propriedades mecânicas, de barreira e nas propriedades térmicas. De forma geral, a literatura demonstra que as propriedades mecânicas dos bionanocompósitos são melhoradas devido à transferência de carga ao reforço quando esta é aplicada à matriz, aumentando assim a resistência à tração desses compósitos (filmes). Além disso, propriedades de barreira são beneficiadas devido às partículas atuarem como uma barreira física, bem como aumento da estabilidade térmica com a adição de nanocelulose.

Palavras-chave: nanobiocompósitos, nanocelulose, celulose nanocristalina, celulose nanofibrilada

ABSTRACT

This literature review aims to evaluate the efficiency of nanocellulose extracted from plant sources as reinforcement in starch films with different types of starch sources. Considering the concerns about environmental impacts caused by the plastic waste deposit, the literature highlights researches that were carried out with using alternative materials as replacement for synthetic polymers, mainly for applications in food packaging. In this sense, the starch have been highlighted due to its potential to form films, its biodegradable and non-toxic nature, and widely availability in nature. However, they are highly hydrophilic, hence its mechanical and barrier properties need to be improved. In this sense, nanocellulose has been widely studied as reinforcement in starch films and has present good results, especially for mechanical, barrier and thermal properties. In general, scientific literature shows that the mechanical properties of bionanocomposites are improved due to the load transfer from polymeric matrix to the reinforcement, which end up enhancing the tensile strength of the films. Besides that, barrier properties are benefited due to behavior of the starch particles as a physical barrier, as well as the increase of thermal properties after addition of the nanocrystals.

Keywords: nanobiocomposites, nanocellulose, nanocrystalline cellulose, nanofibrillated cellulose

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 — Representação esquemática das principais funções das embalagens convencionais e dos novos conceitos de embalagens (ativas e inteligentes).....	21
Figura 2 – Estrutura de uma embalagem multicamadas	24
Figura 3 – Valor bruto da produção por seguimento em bilhões de reais	26
Figura 4 – Setores consumidores de transformados plásticos (em valor de consumo - 2018)	28
Figura 5 – Representação esquemática da produção de filmes e revestimentos ...	32
Figura 6 – Amido extraído do milho	33
Figura 7 – a) Estrutura química da amilose; b) Amilopectina	34
Figura 8 – Representação esquemática do processo de dip coating.....	39
Figura 9 – Representação esquemática do processo de Spin coating.....	40
Figura 10 – Representação esquemática do processo casting.....	41
Figura 11 – Estrutura da celulose.....	43
Figura 12 – Representação esquemática da organização dos componentes das fibras lignocelulósicas	46
Figura 13 — Processo de isolamento dos nanocristais de celulose por meio de hidrólise ácida	49
Figura 14 - Número de artigos publicados nos últimos 10 anos	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Embalagens de alimentos, tipos de recipientes e aplicações.....	24
Tabela 2 – Crescimento da produção física por classes de embalagens (crescimento anual, em %)	27
Tabela 3 – Conteúdo de amilose e amilopectina de amidos naturais	35

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRE	Associação Brasileira de Embalagem
AC	Algas celulósicas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BC	Celulose bacteriana
BC	Celulose bacteriana
CN	Nanocelulose
CNC	Nanocristais de celulose
CNCs	Celulose nanocristalina
CNF	Celulose nanofibrilada
DTG	Termogravimetria Derivada
FAO	Food and Agriculture Organization
FAPEAM	Fundação de Amparo e Pesquisa do Amazonas
FGV	Fundação Getúlio Vargas
FT	Faculdade de Tecnologia
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LaMAC	Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFC	Celulose microfibrilada
NFC	Celulose nanofibrilada
PE	Polietileno
PET	Politereftalato de etileno
PP	Polipropileno
PPGCEM	Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais	
PS	Poliestireno
PVA	Permeabilidade ao vapor de água
PVC	Policloreto de vinila

t-CNC	Nanocristais de celulose de tunicados
Tab.	Tabela
TGA	Termogravimetria
UFAM	Universidade Federal do Amazonas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL	18
2.2	OBJETIVO ESPECÍFICO	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	EMBALAGENS DE ALIMENTOS	19
3.1.1	O papel das embalagens na redução dos desperdícios de alimentos 19	
3.1.2	Funções das embalagens de alimentos	20
3.1.3	Principais tipos de embalagens	22
3.1.4	O crescente uso de embalagens plásticas: uma perspectiva histórica 25	
3.1.5	Embalagens plásticas e seus impactos ao meio ambiente	28
3.2	BIOPLÁSTICOS, FILMES E REVESTIMENTOS SUSTENTÁVEIS	30
3.3	AMIDO: ASPECTOS GERAIS	33
3.4	FILMES E REVESTIMENTOS À BASE DE AMIDO	36
3.4.1	Transformação do amido granular em biofilme	37
3.4.2	Principais técnicas de produção de biofilmes	38
3.5	CELULOSE	42
3.5.1	Celulose de fontes vegetais	44
3.5.2	Formas de obtenção da celulose a partir de fontes vegetais	47
3.6	NANOCELULOSE	47
3.6.1	Isolamento da nanocelulose	48
3.7	INCORPORAÇÃO DE ADITIVOS E REFORÇOS EM FILMES DE AMIDO 50	
3.7.1	Incorporação de plastificantes em filmes de amido	51
3.7.2	Incorporação de fibras vegetais em filmes de amido	53
3.7.3	Incorporação de nanocelulose em filmes de amido	54
4	METODOLOGIA	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	58

5.1	INCORPORAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE (CNC) EM FILMES DE AMIDO.....	58
5.2	INCORPORAÇÃO DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE (CNF) EM FILMES DE AMIDO.....	62
6	CONCLUSÃO	66
	REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

As embalagens são itens essencialmente presentes no nosso dia a dia. A partir do alto consumo e da competitividade, as indústrias investem na busca por inovações e criações que possam destacá-las no mercado (LANDIM et al., 2016). Dessa forma, o estilo e o design da embalagem, assim como o material selecionado são os principais meios de melhorar a sua imagem e aceitação pelo consumidor (DOMÍNGUEZ et al., 2018).

As embalagens para produtos alimentícios exercem diversas funções, as quais são fundamentais para a eficiência de toda a cadeia de abastecimento (BRODY et al., 2008). Elas atuam na proteção, contenção, conveniência e comunicação, facilitando a conservação, transporte e manuseio do produto alimentício (RDC n° 259, 2002), aumentando o tempo de prateleira, garantindo a segurança alimentar e contribuindo com a redução dos desperdícios de alimentos (STOICA et al., 2020).

Entre os principais tipos de materiais utilizados nos sistemas de embalagens convencionais, como vidros, metais, papel/papelão, os plásticos são os materiais mais utilizados (ALAMRI et al., 2021), devido ao seu baixo custo, leveza, facilidade e baixo consumo de energia no processamento e, especialmente, sua versatilidade para desenvolvimento de novos produtos (DÍEZ, 2009).

Apesar de todas as vantagens apresentadas pelos plásticos, o uso exorbitante e descarte de forma inadequada deste material, tem sido muito repercutido na literatura científica, visto que são questões atreladas a sérios impactos ao meio ambiente. Este aspecto negativo, se deve principalmente aos longos períodos de degradação, implicando em poluição dos ecossistemas e interferência na qualidade de vida de diversas espécies animais (LANDIM et al., 2016).

Observam-se diversos estudos visando novos materiais sustentáveis, alternativos aos plásticos, para aplicações em embalagens de alimentos (LANDIM et al., 2016). Dentre os vários materiais estudados, os amidos têm sido destacados para tais aplicações, principalmente pela sua capacidade em formar filmes transparentes, disponibilidade na natureza, além de ser atóxico e biodegradável. Embora os filmes de amidos apresentem boas características, eles são hidrofílicos e algumas de suas propriedades necessitam ser aprimoradas, como a resistência à tração, módulo de

elasticidade, barreira à água e oxigênio, a fim de viabilizar o seu uso (BANGAR; WHITESIDE, 2021).

Assim, diversas pesquisas têm surgido visando a utilização de diferentes tipos de aditivos, como plastificantes, principalmente o glicerol e sorbitol, óleos vegetais, e reforços orgânicos e inorgânicos em filmes de amido, a fim de melhorar suas propriedades (OTONI et al., 2017).

Entre os reforços orgânicos, a celulose e seus derivados são a base de diversos estudos, principalmente por ser o polímero natural de maior disponibilidade no planeta. Além disso, a celulose é proveniente de fonte renovável, biodegradável e atóxica, podendo ser obtida de diversas fontes (bactéria, algas, algumas espécies animais como os tunicados), além de estar presente majoritariamente nos vegetais, incluindo os alimentos crus, polpa de madeira, fibras naturais e resíduos agroindustriais (BANGAR; WHITESIDE, 2021).

Especificamente, o uso tecnológico de amido e celulose pode ser bastante interessante para a região Amazônica e agroindústria local, uma vez que há grande diversidade e disponibilidade de espécies vegetais e que muitas vezes são descartadas sem nenhum reaproveitamento (GONÇALVES et al., 2018). Dentre estas, podemos citar resíduos de materiais lignocelulósicos, os quais apresentam em sua composição três principais componentes: a celulose, hemicelulose e a lignina (SILVA et al., 2009).

A celulose pode ser separada dos demais constituintes do material lignocelulósico a partir de um conjunto de métodos de pré-tratamento e tratamento, sejam por processos mecânicos, físicos, químicos ou biotecnológicos (CASTRO, 2009). A aplicação de tratamentos químicos ou mecânicos resultam em nanocelulose em duas formas distintas, a celulose nanocristalina e a celulose nanofibrilada, ambas com dimensões nanométricas, mas com suas devidas particularidades (BANGAR; WHITESIDE, 2021). Esses nanocristais (nanocelulose) tem sido foco recorrente de diversas pesquisas como biopolímeros de alta tecnologia, apresentando bons resultados em suas propriedades ao serem incorporadas como reforços a matriz de amido (BANGAR; WHITESIDE, 2021).

Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo investigar, por meio de revisão da literatura, a influência dos reforços de celulose nanocristalina e

nanofibrilada em filmes de amido, demonstrando os resultados relatados na literatura científica.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar um levantamento bibliográfico de dados científicos acerca do uso de nanocelulose em filmes de amido, para uso em embalagens alimentícias, avaliando a sua influência e viabilidade enquanto reforço.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Compreender a importância e relevância do tema proposto nesse trabalho para a comunidade científica através do levantamento do estado da arte, a partir de trabalhos publicados ao longo dos anos, de forma a atestar se a incorporação de nanocelulose em filmes de amido apresenta resultados satisfatórios;
- Descrever e avaliar a influência da incorporação de nanocelulose, sendo nanocristalina ou nanofibrilada, nas propriedades dos filmes de amido, atestando sua viabilidade de uso para embalagens alimentícias, conforme relatado pela literatura científica ao longo dos anos.
- Realizar um levantamento bibliográfico dos dados científicos publicados nos últimos 4 anos acerca do tema proposto como forma de evidenciar a relevância do tema até o momento presente.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 EMBALAGENS DE ALIMENTOS

3.1.1 O papel das embalagens na redução dos desperdícios de alimentos

O desperdício de alimentos tem sido um assunto muito repercutido na literatura científica. Sobretudo, por ser uma importante questão ambiental, social e econômica (DEVIN; RICHARDS, 2018).

Durante o processo produtivo dos alimentos são utilizadas grandes quantidades de recursos naturais, que são acompanhadas por vários impactos ao meio ambiente, como o desmatamento, erosão do solo, poluição do ar e da água, desperdícios da água e emissões de gases de efeito estufa (PIRAS et al., 2021).

Em termos sociais, o desperdício de alimentos é uma problemática moral e ética, tendo em vista sua má distribuição no mundo, principalmente nos países em desenvolvimento, onde milhares de pessoas sofrem com insegurança alimentar. Segundo dados da *Food Agriculture Organization* (2020), estima-se que a fome atinja aproximadamente 690 milhões de pessoas, o que representa 8,9% da população mundial (FAO, 2020).

Além disso, desperdiçar alimentos representa perdas econômicas. A porcentagem de alimentos perdidos após a colheita na fazenda e nos estágios de transporte, armazenamento, processamento e atacado representa globalmente cerca de 13,8 %, totalizando perda de mais de 400 bilhões de dólares por ano (FAO, 2020).

Reduzir os desperdícios de alimentos é uma forma de reduzir seus custos de produção, aumentar a eficiência do sistema alimentar, melhorar a segurança alimentar e nutricional, o que contribui para a formação de um sistema alimentar mais ambientalmente sustentável (FAO, 2020).

Nesse sentido, a embalagem é um componente essencial na indústria de alimentos, melhorando o armazenamento, manuseio, transporte e preservação dos alimentos, bem como a proteção de quaisquer possíveis contaminantes externos. Além disso, tem a função de manter as substâncias contidas no alimento, evitando que estas escapem para o ambiente externo e como consequência mantendo as características do alimento por um período maior (STOICA et al., 2020).

3.1.2 Funções das embalagens de alimentos

A Associação Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA, conceitua o termo “embalagem” como qualquer recipiente, pacote ou forma de acondicionamento com a finalidade de garantir a conservação, otimizar o transporte e facilitar o manuseio dos alimentos (RDC nº 259, 2002).

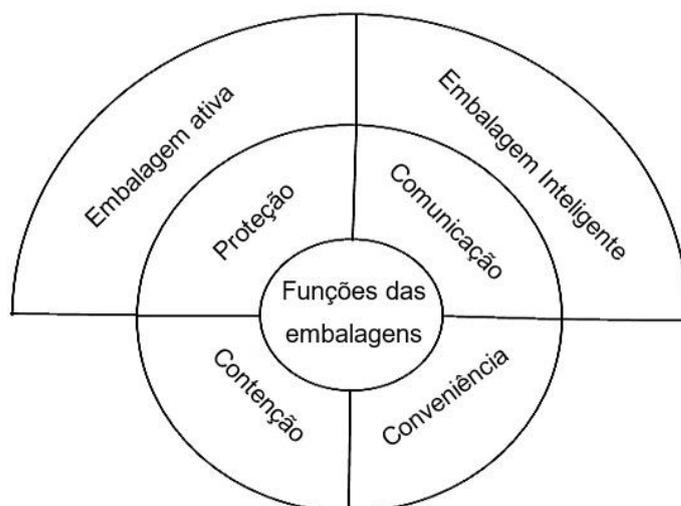
De forma geral, os sistemas de embalagem de alimentos têm muitos papéis diferentes, incluindo aqueles associados ao marketing, informações, contenção, entre outros (LANDIM et al., 2016).

Segundo AGGARWAL e LANGOWSKI (2020), as principais funções dos sistemas de embalagens de alimentos podem ser classificadas e definidas como Proteção, Contenção, Comunicação e Conveniência ou “PCCC”, como ilustrado na figura 1. Sendo as funções de proteção e contenção consideradas primordiais e funções adicionais as de comunicação e conveniência, visto que se trata de funções associadas a toda sua parte externa.

A embalagem atua protegendo o produto alimentício durante o transporte, distribuição e manuseio, contra vibrações, impactos e compressões que possam ocorrer durante todo o processo. Além de atuar contra qualquer tipo de adulteração ou violação da integridade, de forma acidental ou não, devido aos sistemas de abertura presentes, como selos, tampas com anel de ruptura, entre outros (VERGHES et al., 2015). Atua também conservando e realizando a separação do alimento com o ambiente circundante, reduzindo a interação com fatores de deterioração como micro-organismos, vapor de água e oxigênio. Com isso, evitam-se perdas de compostos desejáveis, como voláteis de sabor, estendendo assim, o tempo de prateleira dos alimentos (OTONI et al., 2017).

A contenção, outra função primordial, é responsável pela disponibilização do produto alimentar nas quantidades apropriadas para seu devido consumo (VERGHES et al., 2015).

Figura 1 – Representação esquemática das principais funções das embalagens convencionais e dos novos conceitos de embalagens (ativas e inteligentes).



Fonte: Adaptado de Kit L, Paul T e Joseph (2005)

Da perspectiva ambiental, as funções de proteção e contenção acabam obtendo maior atenção, isso devido ao fato de determinarem a vida útil do produto alimentício e, conseqüentemente, seu possível desperdício antes do consumo (AGGARWAL; LANGOWSKI, 2020).

A embalagem, também exerce a função de informar aos consumidores e distribuidores. Para os consumidores, a embalagem apresenta informações (em rótulo) sobre a legalidade do produto e identificando o tipo de produto, nome, quantidade, data de validade, responsável por sua colocação no mercado, informações nutricionais, além de instruções de armazenamento doméstico, preparo, entre outros. Já aos distribuidores a embalagem informa sobre a gestão de estoque, instruem sobre formas de armazenamento e manuseio, preços, identificação e rastreamento do produto (VERGHES et al., 2015).

Além disso, à medida que as tecnologias acompanham as necessidades do consumidor, oferecem maiores facilidades de manuseio e estocagem do produto alimentício como: a presença de tampas dosadoras, abertura fácil, diversas possibilidades de vedação durante o uso, formas de aquecer e cozinhar, entre diversas outras conveniências que fazem as embalagens se adequarem a diversas ocasiões de consumo e quantidades. Nesta função, há a inclusão de aspectos menos técnicos, como o marketing e a comunicação, já que a embalagem deve atrair a atenção do consumidor durante a compra (VERGHES et al., 2015).

3.1.3 Principais tipos de embalagens

As embalagens são itens essenciais no nosso cotidiano. Logo, o alto consumo e a competitividade entre as indústrias aumentam a busca por inovações e criações que possam destacá-las no mercado (LANDIM et al., 2016). Nesse sentido, o estilo e o design da embalagem, assim como o material selecionado são fatores que podem melhorar a sua imagem e aceitação pelo consumidor, no final da cadeia de abastecimento (DOMÍNGUEZ et al., 2018).

A embalagem entra em contato direto com o alimento e com todas as substâncias químicas presentes nele como micronutrientes e aromatizantes, entre outros, durante todas as etapas da cadeia de abastecimento. Além disso, os materiais de embalagens podem conter a presença de aditivos como plastificante, monômeros e oligômeros. Estes podem ser transferidos ao alimento por meio de um processo denominado "migração" que pode causar alterações na qualidade e na segurança do produto alimentar. Por outro lado, este mesmo fenômeno pode ser benéfico, visto que essas mesmas interações podem causar resultados desejáveis (ARVANITOYANNIS; BOSNEA, 2004).

A interação entre o material de embalagem e o alimento é influenciada por diversos fatores como gases e voláteis, umidade, micro-organismos e outros compostos de baixo peso molecular. Portanto, torna-se necessário uma seleção cuidadosa do material a ser utilizado (ARVANITOYANNIS; BOSNEA, 2004).

Os principais materiais aplicados aos sistemas de embalagens convencionais para contato direto com os alimentos são o vidro, metal (aços revestidos e alumínio), celulose (papel/papelão) e diversos tipos de plásticos (como por exemplo o polietileno (PE), polipropileno (PP) e politereftalato de etileno (PET)), entre outros (LANDIM et al., 2016).

Atualmente, observa-se uma nova demanda do consumidor ou tendências de produção industrial para alimentos preservados, frescos, saborosos, com qualidade controlado e vida útil prolongada. Além disso, mudanças do estilo de vida dos consumidores (reduzindo o tempo utilizado na busca por alimentos frescos) e das práticas do varejo (distribuições mais longas) são desafios que movimentam a busca por desenvolvimento de novos conceitos de embalagens, visando aumento da vida

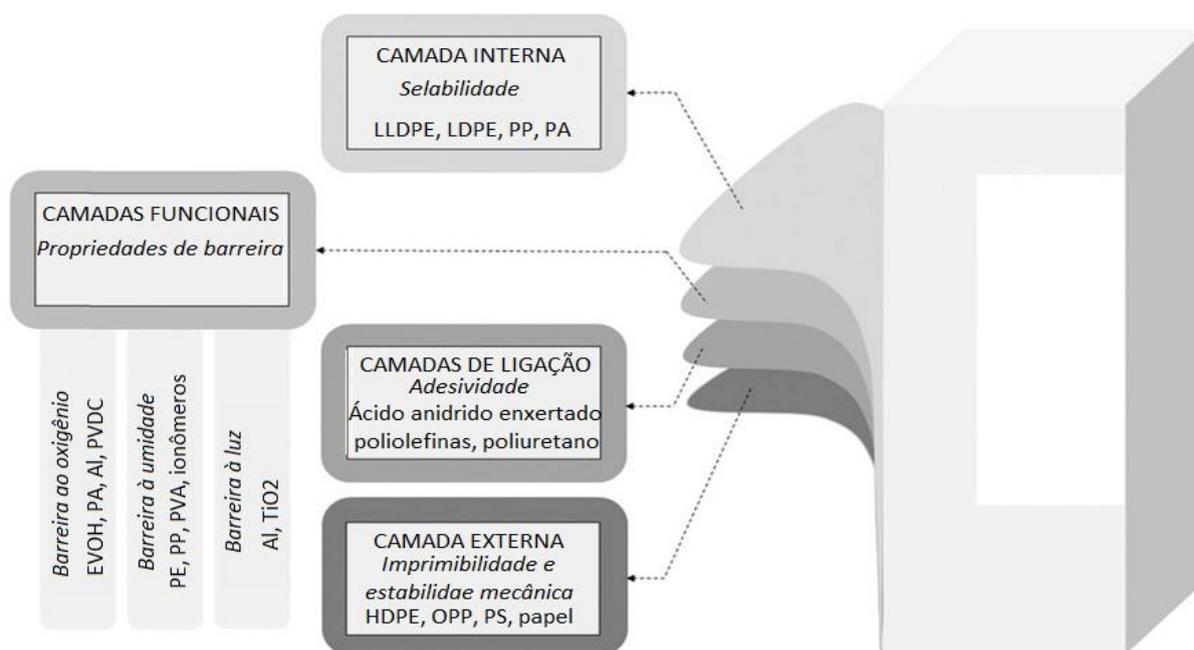
útil dos alimentos, mantendo o monitoramento da segurança e a qualidade do produto (DAINELLI et al., 2008).

Essas novas tecnologias estão presentes nos sistemas de embalagens ativas e inteligentes, que são especificamente desenvolvidas para desempenhar funções não realizadas pelos sistemas convencionais de embalagens (JANJARASSKUL; SUPPAKUL, 2018).

Segundo DOBRUCKA e CIERPISZEWSKI (2014), a embalagem ativa apresenta constituintes subsidiários propositalmente incluídos no material de embalagem ou no espaço superior da embalagem com o objetivo de melhorar o desempenho do sistema. Enquanto as embalagens inteligentes contêm um indicador externo ou interno para fornecer informações sobre aspectos da história da embalagem e/ou da qualidade do alimento. A utilidade das aplicações de embalagens ativas para embalagens de alimentos depende principalmente de suas propriedades funcionais, como atividades antimicrobianas e antioxidantes.

Outra proposta de embalagem é a denominada de Multicamadas (Figura 2), sendo os principais tipos: laminadas e cartonadas. As embalagens laminadas são formadas a partir de um conjunto de materiais, sendo eles, filmes plásticos, metalizado e/ou papéis depositados em camadas, enquanto que as embalagens cartonadas apresentam uma camada de papel cartão. Essa sobreposição de diferentes materiais é um fator positivo, já que possibilita que uma maior variedade de produtos possa ser embalada em uma mesma embalagem. Em contrapartida, acabam dificultando o processo de reciclagem (LANDIM et al., 2016).

Figura 2 – Estrutura de uma embalagem multicamadas



Fonte: Adaptado de ANUKIRUTHIKA et al. (2020)

De acordo com o uso, as embalagens podem ser classificadas em primárias, secundárias e terciárias. As primárias entram em contato direto com o alimento. As secundárias, por outro lado, são direcionadas para agrupar, facilitando a apresentação e manipulação; além disso, são utilizadas para proteger a embalagem primária, no seu interior, visando evitar impactos e vibrações excessivas. Já as embalagens terciárias protegem as embalagens secundárias durante o transporte e assim por diante (VERGHES et al., 2015). Como exemplifica a tabela 1.

Tabela 1 — Embalagens de alimentos, tipos de recipientes e aplicações

Tipo de embalagem	Tipo de produto	Aplicação
Processamento asséptico	Ovo (líquido/inteiro) e laticínios	Primário
Bolsas	Batata frita, maçã, arroz	Primário
Latas	Sopa	Primário
Papel (caixas, revestido)	Ovos, leite / sucos	Primário
Embalagem flexível	Salada ensacada	Primário

Bandejas	Pedaços de carne / peixe	Primário
Caixas de papelão ondulado	Caixas de papelão de cereais, pizza congelada	Secundário
Paletes	Série de caixas em um único palete para transporte da planta de produção à estação de distribuição	Terciário
Rappers	Para embrulhar caixas para transporte	Terciário

Fonte: Adaptado de ALAMRI et al. (2021)

Evidencia-se, então, uma tendência ao aumento de materiais utilizados em sistemas de embalagens de alimentos, com uso único e descarte imediato. Landim et al. (2016) relaciona este aumento com questões estéticas e de marketing, que acabam ampliando a quantidade de resíduos sólidos provenientes do descarte de embalagens.

3.1.4 O crescente uso de embalagens plásticas: uma perspectiva histórica

Dentre os principais materiais utilizados pela indústria, desde os primórdios, o plástico vem se mostrando até os dias atuais como uma das opções mais rentáveis e inovadoras. A motivação do seu uso, desde sua incorporação no setor produtivo, até os dias atuais, deve-se ao baixo custo, leveza, facilidade e baixo consumo de energia no processamento e, especialmente, sua versatilidade, a qual sempre viabiliza possibilidades de desenvolvimento de novos produtos no mercado (DÍEZ, 2009).

Embora a presença dos materiais plásticos seja onipresente na atualidade, a sua produção e uso em larga escala iniciou-se apenas por volta de 1950. Apesar dos primeiros plásticos sintéticos, como a baquelite, terem surgido no início do século 20, seu amplo uso fora das forças armadas só ocorreu após a Segunda Guerra Mundial (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017).

Já na segunda metade do século 20, houve um grande aumento na produção dos plásticos (MOHAMED; EL-SAKHAWY; EL-SAKHAWY, 2020), os quais superaram a atuação de inúmeros materiais, com exceção dos materiais direcionados para o setor da construção civil (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017).

Além disso, a produção dos plásticos obteve crescimento expressivo em função, majoritariamente, do ramo de embalagens direcionadas ao setor de alimentos,

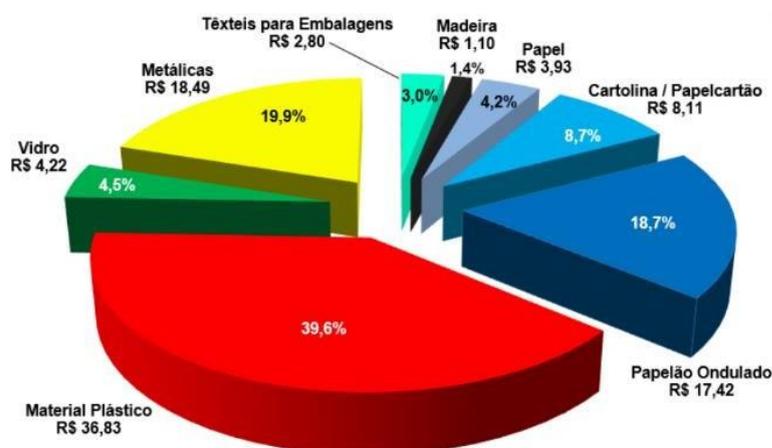
sendo este impulsionado pelas mudanças no formato de embalagens reutilizáveis para as descartáveis (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017).

Logo, as embalagens para alimentos tornaram-se o maior mercado para os plásticos, em função de suas propriedades. Dentre as principais, destacam-se: o baixo custo para produção, boas propriedades mecânicas e maleabilidade (MOHAMED; EL-SAKHAWY; EL-SAKHAWY, 2020).

No contexto global, o total de resinas e fibras produzidas entre 1950 e 2015 é de aproximadamente 7.300 milhões de toneladas métricas (Mt), sendo metade deste valor produzido apenas nos últimos 13 anos. As principais resinas utilizadas na produção dos plásticos neste período são: polietileno (PE) 36%, polipropileno (PP) 21%, poli (cloreto de vinila) (PVC) 12%, seguidos por poli (tereftalato de etileno) (PET), poliuretano (PUR) e poliestireno (PS) com menos de 10% cada. Aproximadamente 42% de todos os plásticos têm sido usados para embalagens, as quais são predominantemente compostas por PE, PP e PET (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017).

Um estudo exclusivo macroeconômico da indústria brasileira de embalagem - ABRE, conduzido pela Fundação Getúlio Vargas - FGV, com perspectivas para o ano de 2021 demonstra que os plásticos englobam a maior parte no valor da produção (39,6%), seguido pelo setor de embalagens de papel/cartão/papelão (31,6%), metálicas (19,9%), vidro (4,5%), têxteis para embalagens (3,0%) e madeira (1,4%), conforme observado na figura 3 (ABRE, 2019).

Figura 3 – Valor bruto da produção por seguimento em bilhões de reais



Fonte: Adaptado de ABRE (2019)

Além disso, em termos de produção física de embalagens por classes, as embalagens de plástico e papel/papelão ondulado apresentam destaque, com crescimento de 6,8% e 1,0%, respectivamente. Enquanto as embalagens de madeira, vidro e metálicas apresentaram contração em sua produção física, como ilustrado na tabela 2 (ABRE, 2019).

Tabela 2 — Crescimento da produção física por classes de embalagens (crescimento anual, em %)

	2017	2018	2019	2020
Embalagens	1,9%	2,6%	3,1%	0,5%
Vidro	3,4%	1,7%	12,2%	-16,4%
Metálicas	-2,8%	2,8%	6,1%	-1,1%
Madeira	0,6%	6,6%	-21,2%	-24,1%
Papel/Papelão	2,9%	2,9%	0,6%	1,0%
Plástico	3,2%	2,2%	2,5%	6,8%
Transformação	2,2%	1,1%	0,2%	-4,6%

Fonte: Adaptado de ABRE (2019)

Os resultados foram influenciados pela atividade da indústria de bens de consumo, como a de alimentos, farmacêuticos, limpeza e perfumaria. Mas, outras indústrias também sofreram os impactos da pandemia pelo Covid-19 (uma doença infecciosa causada pelo novo coronavírus SARS-CoV-2 e declarada como uma Emergência de Saúde Pública de Importância Internacional/ESPII em janeiro de 2020), como as indústrias de bebidas, vestuário & acessórios, couro & acessórios (ABRE, 2019; OPAS, 2021).

Ainda, segundo a Associação brasileira de plásticos - ABIPLAST (2019), considerando a dinâmica de mercado nacional e as diversificações na aplicação do plástico, cerca de 34,8% de todos os transformados plásticos produzidos no Brasil são destinados aos setores com ciclo curto, ou seja, com duração de até um ano, como ilustrado na figura 4. Destacando-se principalmente o setor de alimentos e bebidas com 20,4% e 5,8%, respectivamente.

Figura 4 – Setores consumidores de transformados plásticos (em valor de consumo - 2018)



Fonte: Adaptado de ABIPLAST (2019)

3.1.5 Embalagens plásticas e seus impactos ao meio ambiente

Os plásticos são materiais com inúmeros benefícios e versatilidade, indispensáveis no cotidiano, impulsionando a demanda de produção anual em escala mundial (DÍEZ, 2009; GEYER; JAMBECK; LAW, 2017). Dessa forma, é possível observar uma relação entre as principais propriedades dos plásticos, que os tornam tão usuais para aplicações em embalagens e suas desvantagens, levando em consideração seus impactos ao meio ambiente (BUCCI; TULIO; ROCHMAN, 2020). Tais preocupações não estão pautadas somente em seu processo produtivo, com a emissão de gases poluentes, mas nas consequências das grandes quantidades de materiais plásticos descartados ao meio ambiente direta ou indiretamente (LANDIM et al., 2016).

Atualmente, os plásticos são os principais tipos de materiais utilizados para a embalagem de alimentos, conforme mencionado. Embora tenham como atribuições a contenção e proteção, contribuindo para a diminuição dos desperdícios de alimentos,

são de uso único e descarte imediato. Ademais, o aumento na quantidade de materiais relacionados às funções adicionais, tem contribuído com a produção e uso exorbitante de grandes volumes desses materiais (LANDIM et al., 2016).

Quando descartados de forma desordenada, esses materiais acabam gerando diversos danos ambientais. No cotidiano, principalmente, das grandes cidades, ao serem descartados em lugares inapropriados, durante o período das chuvas aglomeram-se causando muitos episódios de inundações (LANDIM et al., 2016).

Na última década, tornou-se evidente o acúmulo excessivo de resíduos plásticos nos ecossistemas terrestres, marinhos e de águas doce de todo o mundo (ROCHMAN, 2018). Conseqüentemente, durante o ciclo de vida, os animais acabam interagindo com os resíduos plásticos, contidos em seu habitat natural e acabam não conseguindo distinguir entre os detritos plásticos e seus alimentos, resultando na ingestão de partículas plásticas (SAVOCA et al., 2017).

Nos organismos vivos, os plásticos foram detectados na forma de microplásticos, descritos na literatura científica como partículas inferiores à 5 mm. Estas partículas podem ser originadas de duas formas, a partir de produtos manufaturados, como os de higiene pessoal e cosméticos, ou podem ser derivados da fragmentação de plásticos descartados ao ambiente, por meio de processos físicos, químicos e biológicos (WANG; ZHENG; LI, 2018).

Logo, os detritos plásticos têm-se tornado uma ameaça às diversas espécies de animais, tendo em vista, a detecção de partículas de materiais plásticos em organismos vivos, incluindo peixes, pássaros, e em corpos de tartarugas sem vida (KURNIAWAN et al., 2021). Além disso, os microplásticos foram relatados em produtos alimentícios como mel, açúcares, cerveja e sal de cozinha (BOUWMEESTER; HOLLMAN; PETERS, 2015).

Dessa forma, os produtos alimentícios representam uma via de entradas dos microplásticos em humanos, embora dados quantitativos sistemáticos de microplásticos em tecidos humanos não tenham sido relatados. Todavia, estudos foram conduzidos com camundongos expostos à micropartículas (5 μ m e 20 μ m) de poliestireno puro e fluorescente, com o objetivo de investigar a distribuição e acúmulo em seus tecidos e seus possíveis risco à saúde. Constatou-se neste estudo a bioacumulação dos microplásticos em pelo menos 3 tecidos (fígado, rim e intestino). O acúmulo destas partículas foi avaliado como um risco potencial à saúde dos

mamíferos, com indícios de interrupções nos metabolismos energético e lipídico, podendo induzir estresse oxidativo e respostas neurotóxicas (DENG et al., 2017)

Neste contexto, o acúmulo gerado pelo descarte contínuo destes resíduos de polímeros derivados do petróleo, uma fonte não renovável, e longos períodos para degradar-se na natureza, tem gerado preocupações sobre seus efeitos ao meio ambiente. Com base nessa problemática, o número de pesquisas que buscam o desenvolvimento de embalagens sustentáveis (polímeros verdes, embalagens recicláveis e biopolímeros), principalmente para alimentos tem aumentado (LANDIM et al., 2016).

3.2 BIOPLÁSTICOS, FILMES E REVESTIMENTOS SUSTENTÁVEIS

As embalagens tradicionais contribuíram significativamente durante o desenvolvimento do sistema de distribuição, contudo, a busca por produtos mais eficientes e ecologicamente corretos em seu processo produtivo, tem impulsionado estudos com ampla variedade de tecnologia e matérias-primas (AHVENAINEN, 2004; LENGOWSKI, 2016; DAINELLI et al., 2008) dentre os quais podemos citar os materiais ou tipos de embalagens: bioplásticos, filmes e revestimentos sustentáveis.

Segundo Canevarolo (2001), o termo “biopolímero”, também conhecido como bioplástico, pode ser empregado para descrever polímeros ativos biologicamente, como no caso das proteínas, ou materiais poliméricos sintéticos utilizados nas áreas biológicas ou biomédicas. Para os polímeros de fontes biológicas, apesar da atenção crescente, o termo é comumente mal interpretado, devido ao número crescente de polímeros alternativos emergentes no mercado e a falta de características bem definidas (BROCKHAUS; PETERSEN; KERSTEN, 2016).

Bioplásticos não são necessariamente feitos apenas de um único material; eles compreendem diferentes matérias-primas, propriedades e aplicações (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2016). O termo "bioplástico" engloba dois conceitos distintos: Plásticos de base biológica e plásticos biodegradáveis.

Plásticos de base biológica são provenientes (parcial ou totalmente) de recursos biológicos e renováveis, como grãos, vegetais como amido, cana-de-açúcar ou ainda óleos vegetais. Já os plásticos biodegradáveis são os que podem ser degradados por microrganismos de ocorrência natural, em água, dióxido de carbono

(CO₂), metano (CH₄) e compostos inorgânicos sob certas condições. O processo de biodegradação é influenciado pelas condições ambientais circundantes, como a localização ou temperatura, do material e da aplicação (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2016).

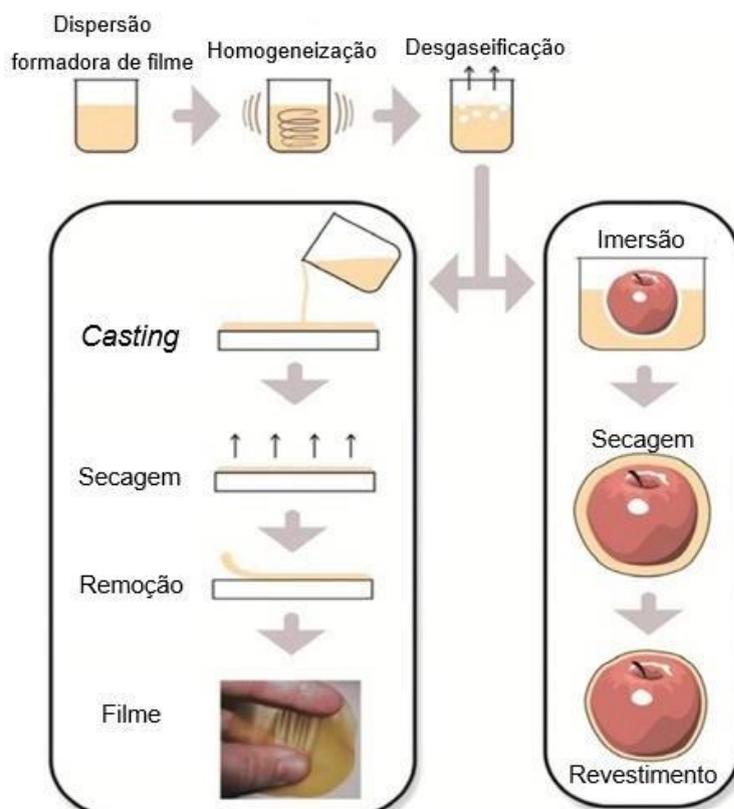
Já o termo “filme” é um termo genérico utilizado para classificar matérias condensadas, nas quais a espessura do material é demasiadamente inferior às demais dimensões (GALEMBECK, 1998), sendo que o termo “filme” pode ser utilizado quando a espessura da placa for inferior a 0,254 mm (CANEVAROLO, 2001).

Embora os termos “filmes” e “revestimentos comestíveis” sejam, às vezes, apresentados como sinônimos, suas aplicações nos alimentos ocorrem de formas distintas (OTONI et al., 2017). Basicamente, os filmes são estruturas autônomas pré-formadas separadamente, para então, serem aplicados na superfície do alimento, seja entre os componentes do alimento, ou mesmo selado em bolsas comestíveis. Os revestimentos comestíveis, por sua vez, são formados diretamente na superfície do alimento (aplicados anteriormente a formação do produto), seja por imersão, pulverização ou *panning*, conforme figura 5 (KROCHTA; DE MULDER-JOHNSTON, 1997; ANDRADE; SKURTYS; OSORIO, 2012).

No entanto, os materiais biodegradáveis não são necessariamente comestíveis. Filmes comestíveis devem ter em sua composição apenas componentes de grau alimentício, incluindo, além da matriz formadora de filme e do solvente, plastificantes e quaisquer outros aditivos (OTONI et al., 2017).

Com relação aos filmes e revestimentos comestíveis, não é esperado que estes materiais substituam completamente os materiais de embalagem convencionais. Todavia, o incentivo de sua produção pode ser benéfico, considerando os problemas ambientais causados pelas embalagens convencionais, além do fato de que o uso de algumas embalagens tem sido prejudicial até para o próprio consumidor de alimentos, conforme já mencionado (GEUEKE; MUNCKE, 2018).

Figura 5 – Representação esquemática da produção de filmes e revestimentos



Fonte: Adaptado de OTONI et al. (2017)

Assim, esses filmes podem ser utilizados para estender a durabilidade dos alimentos, reduzindo a troca de contaminantes, umidade, gases, etc., entre os alimentos e o ambiente circundante. Isso impede a contaminação da superfície, contribuindo para a eficiência da embalagem de alimentos e, portanto, reduzindo o consumo excessivo de embalagens a partir de polímeros derivados do petróleo (KROCHTA; DE MULDER-JOHNSTON, 1997).

A literatura científica já aborda sobre a eficácia desses filmes e revestimentos em alimentos, onde trabalhos como: (RIBEIRO et al., 2009; CASTRICINI; CONEGLIAN; DA SILVA VASCONCELLOS, 2010; MACHADO, 2011; COSTA et al., 2014; LENGOWSKI, 2016; LUCENA et al., 2017; BRITO, 2019) e (SIQUEIRA; PAETZOLD; DE FARIÑA, 2021), evidenciaram resultados positivos a partir da incorporação na matriz dos filmes de inúmeras fontes e/ou matérias-primas. Isso fomenta a busca pela produção de filmes e revestimentos com materiais e resíduos de fontes naturais.

Nesse contexto, algumas dessas principais fontes envolvem as proteínas (tais como a caseína, zeína, colágeno, queratina, albumina etc.), lipídios (óleos, gorduras, ceras, resinas etc.) e, principalmente, polissacarídeos. Dentre as inúmeras fontes de polissacarídeos, incluindo a quitosana, celulose, pectina, goma arábica, alginas, carregeninas, entre outras, o uso do amido tem sido comumente requisitado, em função de suas propriedades (DEHGHANI; HOSSEINI, 2018; MOHAMED; EL-SAKHAWY; EL-SAKHAWY, 2020; VIUDA-MARTOS et al., 2015).

3.3 AMIDO: ASPECTOS GERAIS

O amido é um material abundante na natureza, presente em diversos vegetais, tubérculos, raízes, frutas e grãos de cereais, como na batata, arroz, milho e trigo (Figura 6). É um polissacarídeo de reserva, fruto da atividade enzimática das plantas na fotossíntese, se formando e acumulando nos cloroplastos durante o dia, onde atua como fonte de energia temporária (carboidrato), e atuando como fonte principal na síntese de sacarose durante a noite, o qual é transportada por meio de outras regiões verdes da planta para seus órgãos de armazenamento (MANO; MENDES, 2012; CHAI; WANG; ZHANG, 2013).

Figura 6 – Amido extraído do milho



Fonte: PAES e BARBOSA (2019)

Este processo é facilitado em virtude da decomposição do amido em forma de outros açúcares, que conseguem ser solúveis ao suco celular aquoso por meio das paredes das células, permitindo que se convertam novamente em amido, onde serão encontrados como grânulos com formato e tamanho variados, de acordo com a fonte

botânica, espécie e parte da planta (semente, raízes, talos, bulbos e etc.) (MANO; MENDES, 2012; BET et al., 2016).

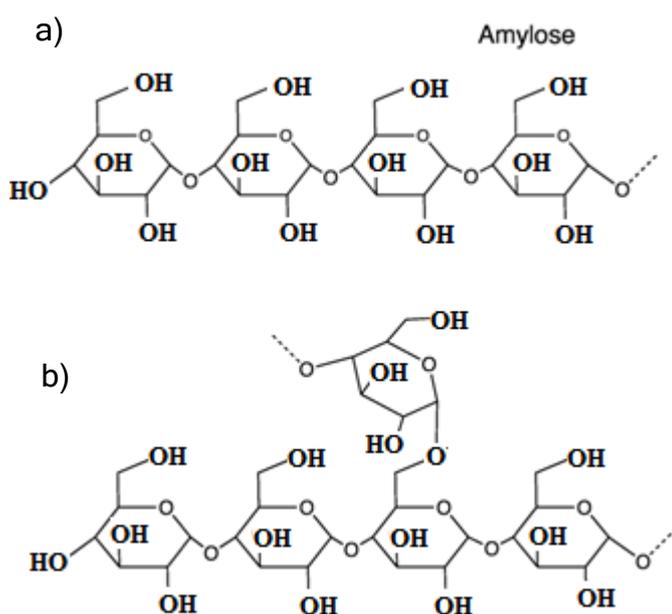
Nesse sentido, os grânulos de amido apresentam um determinado grau de organização molecular, o que proporciona características parcialmente cristalinas, ou semicristalina, cujo grau de cristalinidade pode variar de 20 a 45% (YOUNG, 1984).

O amido é composto basicamente por dois tipos de glicose: a amilose e a amilopectina, ambas apresentam suas particularidades que incluem estruturas e funcionalidades diferentes.

A amilose é um polímero que apresenta forma linear, é composta por unidades de D-glicose ligadas por meio de ligações de α -(1 \rightarrow 4), com grau de polimerização de 200 a 3000, o que depende da fonte do amido. Por outro lado, a amilopectina é um polímero de estrutura altamente ramificada, com unidades de D-glicose ligadas através das ligações α -(1 \rightarrow 4) e das ramificações α -(1 \rightarrow 6), conforme ilustrado na figura 7 a) e b) acerca da estrutura química da amilose e amilopectina.

A proporção entre amilose e amilopectina depende de fatores como a fonte botânica, condições de cultivo e idade da planta, melhor observado na tabela 3 (MANO; MENDES, 2012; ELLIS et al., 1998).

Figura 7 – a) Estrutura química da amilose; b) Amilopectina



Fonte: Adaptado de SALAM (2015).

Tabela 3 – Conteúdo de amilose e amilopectina de amidos naturais

Fonte Vegetal	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Mandioca	16 - 20	84 - 80
Milho	25	75
Arroz	15 - 25	85 - 75
Aveia	16 - 33	84 - 67
Trigo	20	80
Batata	23	77

Fonte: MALI, GROSSMANN e YAMASHITA (2010)

Devido à característica semicristalina, os grânulos de amido apresentam propriedade óptica de birrefringência, que pode ser observada quando o material é submetido sob luz polarizada em microscópio óptico. As estruturas helicoidais duplas são formadas pela parte linear das moléculas de amilopectina, sendo estabilizadas por ligações de hidrogênio entre as hidroxilas, resultando na formação de regiões cristalinas nos grânulos. Já a região amorfa é formada por cadeias de amilose e por ramificações da amilopectina (SOUZA; ANDRADE, 2000).

A amilopectina por si só é capaz de formar os grânulos cujas regiões cristalinas são facilmente identificadas pela técnica de Difração de Raios-X, classificados em padrões A, B e C, e definidas pelos espaços interplanares e na intensidade relativa dos picos de difração, que variam de acordo com a fonte botânica do grânulo. Os padrões A, B e C são característicos, respectivamente, de amidos de cereais, amidos de tubérculos e amido de leguminosas, sendo o padrão C um intermediário entre A e B (ZOBEL, 1964; DENARDIN; SILVA, 2009).

Dessa forma, a possibilidade do uso do amido na produção de filmes tem fundamento em suas propriedades físico-químicas, somado com a funcionalidade na formação de géis e filmes da amilose. Devido a linearidade das moléculas de Amilose em solução, há a tendência dessas se orientarem paralelamente, o que resulta em ligações de hidrogênio entre as hidroxilas de polímeros adjacentes. Como resultado, ocorre a diminuição da hidroflicidade do polímero, contribuindo para a formação de pastas opacas e de filmes resistentes (WURZBURG, 1986).

3.4 FILMES E REVESTIMENTOS À BASE DE AMIDO

O amido pode ser considerado o polissacarídeo mais utilizado na literatura científica para o desenvolvimento de bioplásticos. Diversos estudos utilizando amidos de diferentes fontes botânicas, de forma isolada ou combinada com outros biopolímeros, buscam avaliar suas propriedades visando aplicá-los como agentes de embalagens ou revestimentos biodegradáveis, a fim de aumentar a vida útil de produtos/alimentos frescos (NAWAB; ALAM; HASNAIN, 2017; FAKHOURI, 2015; SABERI et al., 2018; DA COSTA et al., 2020; CAI et al., 2020).

As principais fontes de amido utilizadas no campo de biofilmes são os grãos de sementes, como arroz, milho, aveia e trigo, além de raízes, como a batata e a mandioca. Parte do uso dessas fontes advém do baixo custo de obtenção desses materiais (ABRAL et al., 2019; SUWANPRATEEP; KUMSAPAYA; SAYAN, 2019; ULYARTI, 2020). Todavia, a valorização do uso de fontes de amido em matrizes de biofilmes pela comunidade científica se relaciona, especialmente, com a variedade de fontes de obtenção, que envolve diversas fontes vegetais e frutíferas, além de componentes da fruta e do vegetal, desde raízes até cascas, polpas e, especialmente, resíduos sem destinação (JIMENEZ et al., 2012).

Segundo FAKHOURI (2015), a aplicação de uma combinação de amido de milho, gelatina e glicerol formaram filmes visualmente homogêneos, cuja aplicação aumentou a qualidade de uvas durante o período de armazenamento pós-colheita.

Revestimentos produzidos a partir do amido do cará roxo demonstraram boas propriedades físicas, além de melhorar a vida útil de maçãs quando aplicados por 4 semanas (DA COSTA et al., 2020). Os filmes de amido de milho com a incorporação de microcápsulas de óleo essencial de tomilho, inibiram a perda de peso e atrasaram o processo de amadurecimento de mangas, contribuindo para a preservação e qualidade da fruta, além de estender a sua vida útil (CAI et al., 2020).

Nesse sentido, há diversas fontes de amido, e cada uma é capaz de apresentar características distintas como as formas e tamanhos dos grânulos, proporções entre amilose e amilopectina, comprimentos da cadeia de ramificação e propriedades físicas e químicas e funcionais (THAKUR et al., 2019; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

No que diz respeito à inúmeras fontes de amido de legumes, algumas fontes menos conhecidas, como o feijão-espada e o feijão mungo-verde, também mostram potencial efetivo, não apenas pelo alto conteúdo de amilose, mas pelo desempenho das propriedades antioxidantes em biofilmes, quando combinado com outros componentes (LEE; LEE; HAN, 2020; KIM; KANG; SONG, 2020). A jícama se mostrou uma fonte compensatória de amido, sendo capaz de produzir bioplásticos à base de amido com ótimas propriedades, quando produzido em condições de processamento ideais (ABRAL et al., 2019). Laranjas do tipo 'valencia' foram tratadas com uma emulsão contendo amido de ervilha e goma de guar e quando amadurecidas a 20 °C apresentaram taxa de respiração reduzida e perda de massa em comparação com frutas de controle não tratadas (SABERI et al., 2018).

Já em relação ao amido em frutas, o amido extraído da manga, por exemplo, foi utilizado como material de revestimento para aumentar a vida útil dos tomates frescos. O uso do revestimento atrasou o processo de amadurecimento dos tomates, e diversos parâmetros físico-químicos foram investigados, incluindo uma redução na perda de peso e de firmeza das frutas (NAWAB; ALAM; HASNAIN, 2017).

Os filmes e revestimentos poliméricos biodegradáveis oferecem uma alternativa para embalagens sustentáveis e aumento da vida útil dos alimentos. No entanto, algumas propriedades dos filmes comestíveis ainda precisam de melhorias, como propriedades de tração, barreira e resistência à água (OTONI et al., 2017).

Atualmente, além do uso de diferentes fontes, a modificação de amido ou incorporação de componentes que aprimorem as propriedades dos biofilmes (como lipídios, óleos essenciais, polióis, nanopartículas, aditivos, reforços de fontes orgânicas e inorgânicas, etc.), permite grande relevância aos estudos científicos nessa temática. Isto por que, os biofilmes contendo apenas amido, em virtude de sua hidrofiliçidade acabam apresentando uso limitado (CRUZ-GÁLVEZ, 2018; JIMENEZ et al., 2012; SHAH, 2015).

3.4.1 Transformação do amido granular em biofilme

O processo de transformação do amido granular em um filme homogêneo envolve a presença de um solvente, geralmente a água, e temperatura. Esse processo

apresenta quatro etapas características e sequenciais denominadas como, gelatinização, fusão, gelificação e retrodegradação, respectivamente (BASTOS, 2010).

Na gelatinização, os grânulos de amido na presença do solvente acabam absorvendo- o e inchando, resultando no rompimento das ligações de hidrogênio e, conseqüentemente, na destruição da região cristalina e na ordem molecular do grânulo, resultando em uma pasta viscoelástica. Todas essas mudanças ocorridas durante a gelatinização são irreversíveis (BASTOS, 2010; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Por outro lado, com o aumento da temperatura ocorre a perda da integridade granular dos principais componentes do amido, a amilose e amilopectina, e a pasta acaba ganhando um aspecto mais viscoso, sendo essa etapa denominada como fusão (BASTOS, 2010; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Em seguida ocorre a gelificação, etapa característica do resfriamento e armazenamento da pasta viscoelástica, que se apresenta na forma de um gel opaco (BASTOS, 2010).

A retrodegradação é a última etapa do processo, no qual ocorre a reassociação das ligações de hidrogênio da molécula de amido, favorecendo a formação de uma estrutura mais ordenada que, em condições favoráveis, pode retornar ao estado cristalino. De forma geral, as condições de armazenamento podem afetar a velocidade de recristalização. Além disso, o fenômeno de recristalização é o principal responsável pelo processo de envelhecimento dos filmes de amido, tornando-os mais rígidos e quebradiços (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

3.4.2 Principais técnicas de produção de biofilmes

O processo de transformação do amido granular em termoplástico, configurando a formação do biofilme foi apresentado no item 3.4.1. Porém o processo de preparação dos filmes pode ocorrer por meio de diferentes técnicas, como *Dip coating*, *Spin coating* e *Casting* de acordo com a literatura.

Dip coating: essa é uma técnica fácil e barata, amplamente utilizado em nas pesquisas para formação de filmes finos (TANG; YAN, 2017). De forma geral, a

aplicação do método *dip coating* consiste nas cinco etapas, mostradas na figura 8 e descritas a seguir (KAKAEI; ESRAFILI; EHSANI, 2019):

1. Imersão: o substrato é imerso na solução de revestimento a uma velocidade constante (Figura 8 a);
2. Inicialização: após ser imerso, o substrato permanece mergulhado na solução por um tempo determinado, e em seguida é retirado (Figura 8 b);
3. Deposição: durante a remoção do substrato da solução, o revestimento de filme começa a se depositar na superfície. Nessa etapa é importante destacar que a velocidade em que o substrato é removido influencia diretamente na espessura do filme. Quanto mais lento for o processo de remoção, mais fina será a camada do filme formado;
4. Drenagem: nessa etapa ocorre a drenagem do excesso de solução da superfície do substrato (Figura 8 c);
5. Evaporação: ocorre a evaporação do solvente da superfície do substrato e a formação do filme (Figura 8 d).

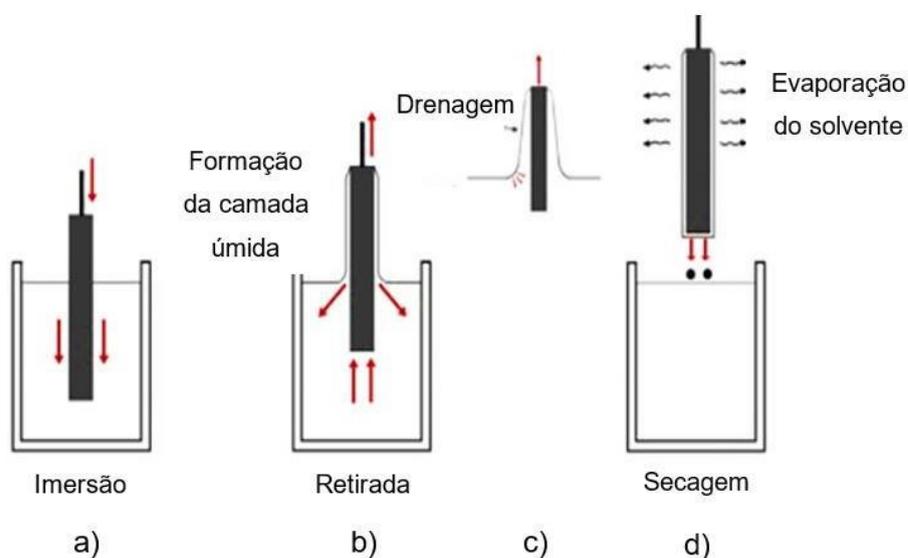


Figura 8 – Representação esquemática do processo de dip coating

Fonte: Adaptado de SHARIFZADEH et al. (2019)

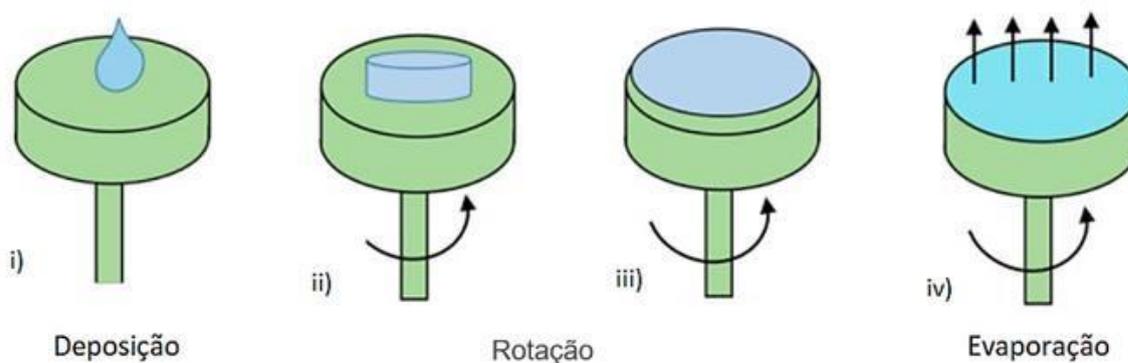
Os principais parâmetros que determinam a espessura e a morfologia dos filmes finos formados, incluem o tempo de imersão, velocidade de retirada, ciclos de

revestimentos por imersão, densidade e viscosidade da solução, tensão superficial, superfície do substrato e condições de evaporação das soluções (TANG; YAN, 2017).

Spin coating é uma das formas mais fáceis de depositar vários tipos de materiais em solução. Esse método de deposição é comumente utilizado em polímeros, nanopartículas e biomateriais, sendo uma boa técnica para escala laboratorial. Apesar das vantagens na facilidade do processo, o *spin coating* não faz uso de substratos grandes, é pouco eficiente e apresenta custo de descarte, para alguns casos (ZHANG; HOSHINO, 2018).

A técnica consiste no espalhamento da solução filmogênica em um substrato plano através da força centrífuga, como mostra a figura 9. O equipamento utilizado para a obtenção dos filmes é denominado *spin coating* ou *spinner* e a solução filmogênica é depositada no centro de um substrato (*wafer*) (I), e rotacionado de forma contínua em alta velocidade (II, III). O excesso de solução se espalha na superfície do substrato (III) e o solvente evapora durante a deposição (IV) até a formação do filme fino na superfície do substrato (ZHANG; HOSHINO, 2018).

Figura 9 – Representação esquemática do processo de Spin coating



Fonte: Adaptado de YILBAS, AL-SHARAFI e Haider (2019)

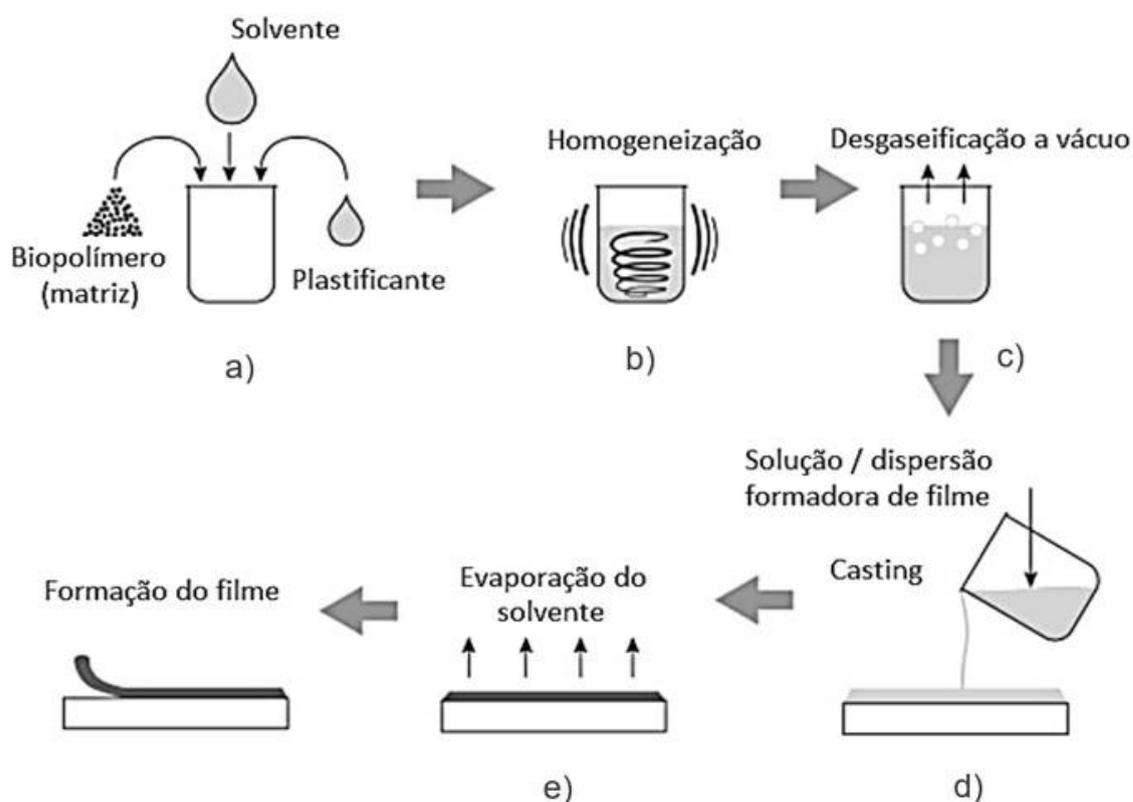
A espessura do filme é definida a partir de dois fatores principais, a velocidade de rotação e a viscosidade da solução. Outros fatores considerados incluem tempo de rotação, densidade da solução, taxa de evaporação do solvente e molhabilidade da superfície (ZHANG; HOSHINO, 2018).

Na figura 10, é possível observar o processo Casting, que se inicia por meio de uma solução filmogênica. Especificamente para a produção de filmes de amido, deve

haver pelo menos a presença de uma matriz biopolimérica, um solvente e um plastificante (Figura 10 a), cuja dispersão é homogeneizada por meio da agitação magnética (Figura 10 b), além de poder ser desgaseificada a vácuo em uma etapa não obrigatória após a formação da solução filmogênica (Figura 10 c). O material é vertido em uma superfície lisa, normalmente faz se uso de uma placa de petri (Figura 10 d), e em seguida é acondicionada em uma estufa com parâmetros padronizados, visando a evaporação do solvente (Figura 10 e) até a formação do filme na superfície da placa que, posteriormente pode ser removido. A espessura final do filme é controlada pela quantidade de suspensão derramada na placa, além da concentração da solução (DE MORAES et al., 2013).

Os principais parâmetros da estufa que devem ser controlados durante o processo incluem a temperatura, umidade relativa (UR) e velocidade do ar circulante (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). As faixas de temperatura relatadas na literatura são estabelecidas entre 30 e 40°, e entre um período de 12 a 48 h (DE MORAES et al., 2013).

Figura 10 – Representação esquemática do processo casting



Fonte: Adaptado de DE AZEREDO et al. (2014)

A técnica de *casting* é um dos métodos mais empregados e discutidos em pesquisas de filmes biodegradáveis à base de amido com resultados satisfatórios dentro do âmbito laboratorial (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; SCHEIBE; DE MORAES; LAURINDO, 2014; ALMEIDA, 2020).

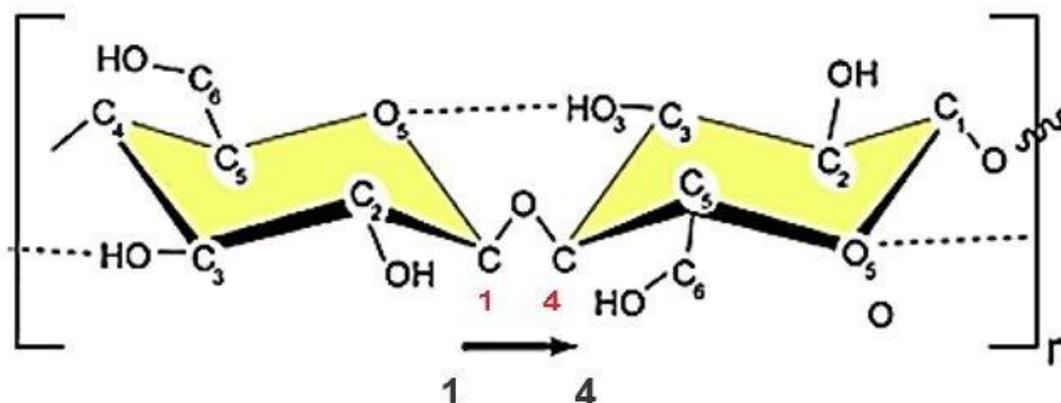
Por outro lado, o uso do amido como única matéria-prima para a confecção de biomateriais apresenta desvantagens, alguns exemplos são a baixa resistência à umidade e a influência das condições de umidade de armazenamento nas propriedades mecânicas. Logo, em virtude das características do amido, podemos utilizar materiais de reforço para melhorar as propriedades dos biofilmes, na qual podemos destacar a celulose.

3.5 CELULOSE

A preocupação acerca dos impactos ambientais tem fomentado a busca por materiais proveniente de fontes renováveis, fator que proporcionou um maior interesse pela celulose e seus derivados, visto que se trata de um polímero natural de maior disponibilidade no planeta, além de ser renovável, biodegradável e atóxico (PHANTHONG et al., 2018; ZINGE; KANDASUBRAMANIAN, 2020).

A celulose é classificada como um homopolissacarídeo. Sua unidade de repetição é composta por dois anéis de anidroglicose ($C_6H_{10}O_5$) n , onde n pode variar entre 10.000 e 15.000, dependendo da fonte de celulose) com ligação covalente estabelecida entre o oxigênio ligado ao carbono 1 de uma cadeia e ao carbono 4 da cadeia adjacente (ligação 1→4), como mostra a figura 11. A ligação de hidrogênio intracadeia entre os grupos hidroxil e os oxigênios das moléculas adjacentes estabilizam as ligações e conferem uma conformação linear à cadeia, além de ligações de hidrogênio intermolecular. A partir dessas ligações, sucessivas estruturas são formadas, originando as fibrilas de celulose constituídas de regiões cristalinas e amorfas (MOON et al., 2011).

Figura 11 – Estrutura da celulose.



Fonte: Adaptado de MOON et al. (2011)

A celulose pode ocorrer em diferentes polimorfos, classificados em tipo I, II, III e IV, destes, os dois primeiros tipos têm sido os mais estudados. A celulose do tipo I, ou celulose nativa, é a forma mais comum de ser encontrada, por ser produzida de forma natural por vários organismos vivos. Além disso, ela apresenta dois sub-polimorfos, o tipo I α , que é encontrado predominantemente em algas e bactérias, e cristaliza uma célula unitária triclínica e o tipo I β , encontrado majoritariamente em plantas superiores e associada ao sistema monoclínico. Ambas as fases coexistem na celulose tipo I, em diferentes proporções, sendo uma delas predominante (MOON et al., 2011).

Quando submetida a algum processo de recristalização ou mercerização por meio de hidróxido de sódio, a celulose do tipo I pode ser convertida em celulose tipo II, com estrutura monoclínica, sendo o polimorfo mais estável. Apesar de espelharem uma certa semelhança, o tipo I de celulose pertence aos polimorfos de cadeias de celulose organizados paralelamente, ou com ligações 1-4 com o mesmo direcionamento, enquanto a celulose tipo II apresenta cadeias alinhadas em sentido antiparalelo (MOON et al., 2011; ZUGENMAIER et al., 2021). Os outros tipos de celulose são obtidos através dos tipos I e II em tratamentos à base de amônia ou subsequentes tratamentos térmicos (ZUGENMAIER et al., 2021).

Como já relatado anteriormente, a obtenção da celulose pode ocorrer de diversas fontes, desde bactéria, algas, algumas espécies animais como os tunicados, além de estar presente majoritariamente nos vegetais, incluindo os alimentos crus, polpa de madeira, fibras naturais e resíduos agroindustriais (JORFI; FOSTER, 2015; ZUGENMAIER et al., 2021).

3.5.1 Celulose de fontes vegetais

Na região Amazônica onde há diversidade e disponibilidade de espécies vegetais, muitos recursos naturais que são base para agroindústria com potenciais para aplicações tecnológicas são descartados (DE CASTRO GONÇALVES; AMARAL; LOPES, 2018). Destes, podemos citar resíduos de materiais lignocelulósicos, os quais apresentam em sua composição a celulose, hemicelulose e a lignina, além destes, são encontrados compostos inorgânicos e solventes orgânicos, como pectinas, carboidratos simples, gomas, resinas gorduras, entre outras (HODZIC; SHANKS, 2014).

Durante o desenvolvimento da planta, estes componentes são armazenados na parede celular, dando origem às microfibrilas, e estas constituindo a parede celular da planta (KHALIL; BHAT; YUSRA, 2012). Assim, a celulose, presente nas fibras lignocelulósicas, relaciona-se diretamente com estes outros componentes, estando revestida por uma matriz de lignina e hemicelulose, sendo necessário alguns tratamentos para extrair o composto de interesse, devido à composição do material de origem (NAGARAJAN et al., 2021).

De forma geral, as fibras vegetais ou lignocelulósicas podem ser definidas como um compósito de fibrilas de celulose em coesão devido a presença de uma matriz formada por hemicelulose e lignina. Sua função é exercer uma barreira natural à degradação causada por agentes microbianos, além de atuar como uma proteção mecânica. Quanto às suas características estruturais, estas estão relacionadas à natureza da celulose e à sua cristalinidade (SILVA, 2009).

Cada fibra lignocelulósica apresenta um conjunto complexo de estruturas em camadas, sendo a forma mais comum representada na figura 13. Essas estruturas são constituídas por uma parede primária de pouca espessura, formada durante o desenvolvimento das células, que envolve uma parede secundária que é constituída por outras três subcamadas (S1, S2 e S3). Destas, a camada S2 é responsável por determinar as propriedades mecânicas da fibra e consiste em diversas microfibrilas em longas cadeias de celulose de forma helicoidal organizadas no sentido da fibra (SILVA, 2009).

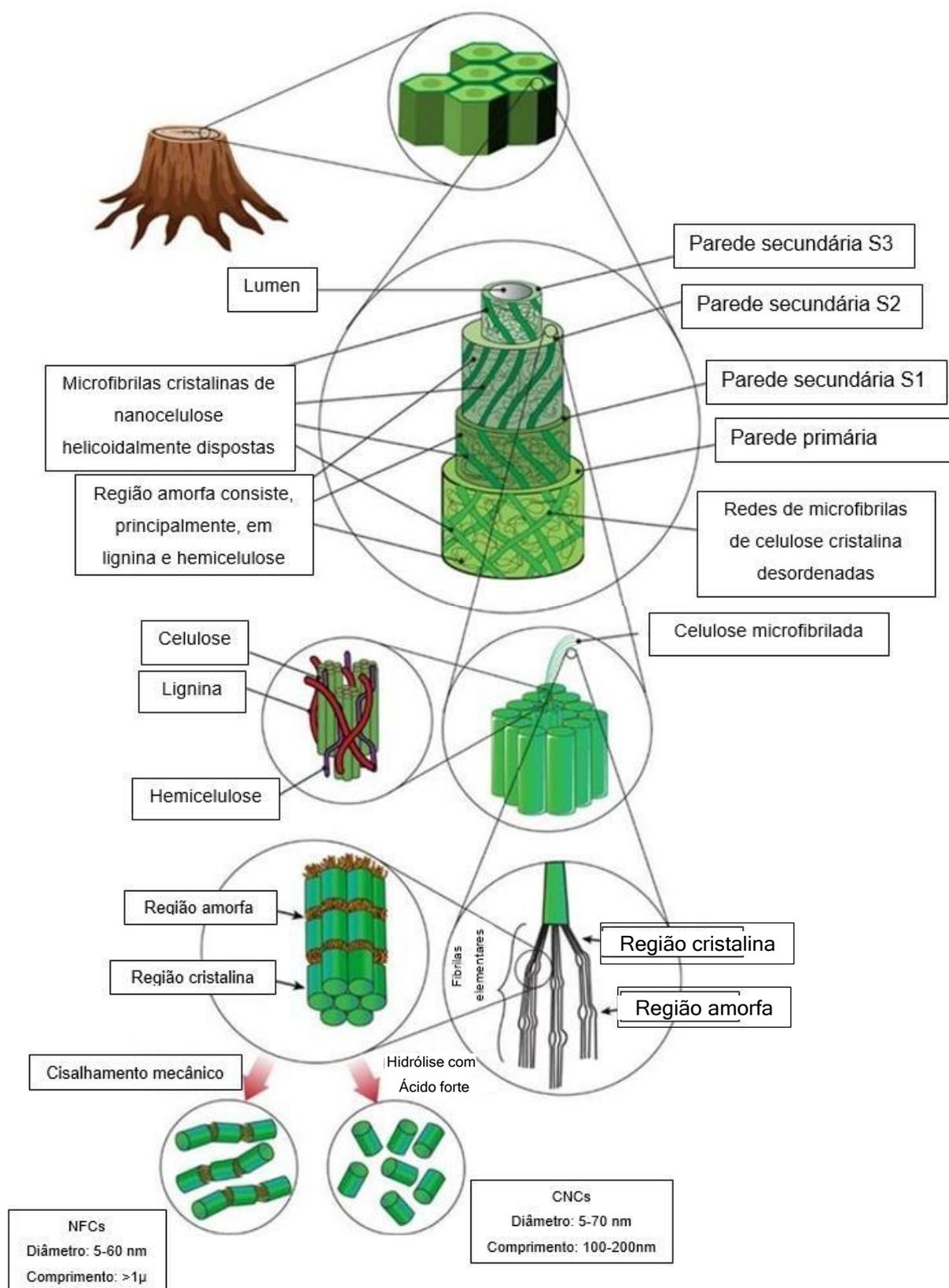
A celulose encontra-se presente em maior proporção nas fibras vegetais e sua estrutura conta com a presença de regiões cristalinas, fator responsável pela resistência mecânica das fibras (SILVA, 2009).

A hemicelulose consiste em vários monossacarídeos polimerizados, apresentando um caráter hidrofílico, além de considerável grau de ramificação entre as cadeias (SILVA, 2009).

Já a lignina é um material hidrofóbico, de estrutura tridimensional e alto grau de ramificação. Podendo ser classificada como polifenol, constituída por um arranjo irregular de diversas unidades de fenilpropano, podendo ainda haver a presença de grupos hidroxila e metoxila em substituição ao grupo fenil. A lignina atua como um cimento entre as fibrilas, além de enrijecer o interior das mesmas (SILVA, 2009).

Nesse sentido, as fibras lignocelulósicas exercem um enorme potencial como fonte celulósica, visto que se trata de um material majoritariamente formado por esse componente estrutural. Este fator associado a necessidade de aplicações tecnológicas voltadas a recursos de caráter sustentável, renovável e econômico, além das excelentes propriedades presentes nas nanopartículas de celulose tem sido o foco de diversos estudos que visam a extração da celulose e isolamento dos nanocristais de diferentes fontes lignocelulósicas.

Figura 12 – Representação esquemática da organização dos componentes das fibras lignocelulósicas.



Fonte: Adaptado de DHALI et al. (2021).

3.5.2 Formas de obtenção da celulose a partir de fontes vegetais

A celulose proveniente de fontes vegetais, requer aplicação de tratamentos que permitam sua obtenção em duas formas distintas, classificadas como celulose nanofibrilada e celulose nanocristalina (MOON et al., 2011).

O isolamento do material celulósico da sua fonte originária ocorre em duas etapas. A primeira consiste em um pré-tratamento no qual o material é submetido para purificação e homogeneização a fim de que as etapas subsequentes ocorram de forma mais consistentes. Porém, é importante ressaltar que o pré-tratamento aplicado depende da fonte de origem do material celulósico. Especificamente para os materiais de origem vegetais, os pré-tratamentos têm como objetivo a remoção completa ou parcial dos materiais não celulósicos presentes (hemicelulose, lignina etc.) (NAGARAJAN et al., 2021).

O segundo estágio consiste na separação dos materiais celulósicos após a “purificação” em seus componentes microfibrilares, microfibrilados e/ou cristalinos. Entre os diversos processos de isolamento das partículas de celulose, as três abordagens básicas são: os tratamentos mecânicos, hidrólise ácida e hidrólise enzimática, sendo que para os materiais de fontes celulósicas os mais utilizados são os tratamentos mecânicos e por hidrólise ácida (MOON et al., 2011; ZINGE; KANDASUBRAMANIAN, 2020).

Essas abordagens podem ser utilizadas de forma separada ou combinadas, todavia, considerando que este estudo está direcionado à obtenção da celulose nanocristalina a partir de materiais vegetais, de forma geral, para a celulose nanocristalina são utilizados principalmente as rotas mecânicas (NAGARAJAN et al., 2021).

3.6 NANOCELULOSE

A nanocelulose vem sendo amplamente investigada para possíveis aplicações em filmes, folhas e revestimentos voltados para diversos ramos, como o setor alimentar, biomédico e de tratamentos de efluentes, entre outros (ZINGE; KANDASUBRAMANIAN, 2020).

Nesse sentido, o uso desses nanomateriais tem aumentado nos últimos anos, devido às suas propriedades de biodegradabilidade, alta disponibilidade, além do baixo custo, baixa densidade, capacidade de modificar a química da superfície e boas propriedades mecânicas, tornando-os interessantes como materiais de reforços (ZINGE; KANDASUBRAMANIAN, 2020).

O termo nanocelulose ou nanopartícula de celulose (CN) compreende diversos tipos de partículas com pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. Esses derivados de celulose diferem-se devido principalmente à fonte de obtenção e ao método de extração. Dessa forma, seus produtos são classificados como: celulose microfibrilada (MFC), celulose nanofibrilada (NFC), nanocristais de celulose (CNC), nanocristais de celulose de tunicados (t-CNC), partículas de algas celulósicas (AC) e partículas de celulose bacteriana (BC). Dentre estas, a celulose nanocristalina (CNC) e a celulose nanofibrilada (NFC) são extraídas de fontes vegetais e têm sido relatadas de forma recorrente como reforços em filmes de amido (MOON et al., 2011).

A celulose nanocristalina, nanocristais de celulose (CNCs), ou *whiskers* de celulose são partículas semelhantes a bastonetes, constituídas predominantemente por regiões cristalinas (54-88%), e caracterizadas por seções transversais em escala nanométrica, e razão de aspecto com valores na faixa de 3-5 nm de largura e 50-500 nm de comprimento (CHARREAU; CAVALLO; FORESTI, 2020; MOON et al., 2011).

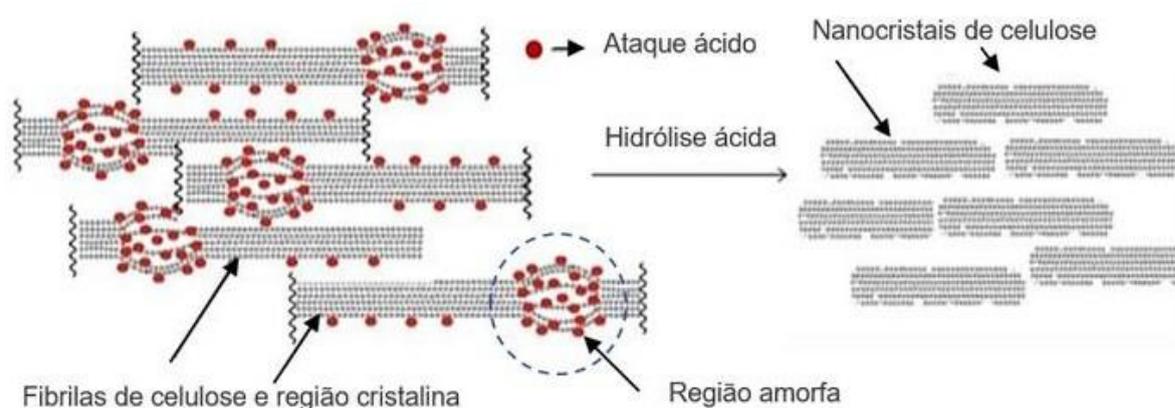
Por outro lado, as nanofibrilas de celulose (NFCs), ou celulose nanofibrilada são constituídas por regiões cristalinas e amorfas, e caracterizadas por seções transversais em escala nanométrica e micrométrica, e razão de aspecto de 4-20 nm de largura e 500-2000 nm de comprimento, resultando na maioria das vezes em estruturas semelhantes a redes. A diferença entre a celulose nanofibrilada e a celulose microfibrilada é decorrente do processo de fibrilação que produz diâmetros de partículas mais finas para as NFCs (CHARREAU; CAVALLO; FORESTI, 2020; MOON et al., 2011).

3.6.1 Isolamento da nanocelulose

Após a preparação da matéria prima, as regiões cristalinas da celulose são isoladas por meio de hidrólise ácida. Este método baseia-se no emprego de ácidos fortes em condições controladas, sendo os ácidos sulfúrico e clorídrico os mais

utilizados, promovendo a dissolução dos domínios amorfos e aromáticos residuais. A diferença na reatividade das regiões cristalinas e amorfas é a base das rotas químicas para o isolamento dos NFC, apoiando-se no fato de que nas condições de emprego do ácido, as regiões cristalinas são insolúveis devido a elevada organização das moléculas de celulose na sua estrutura. Dessa forma, os íons de hidrônio penetram nas regiões amorfas e aromáticas da cadeia celulósica, causando a clivagem hidrolítica das ligações glicosídicas e isolando os cristais de celulose em suspensão aquosa como especificado na figura 12 (PHANTHONG et al., 2018; NAGARAJAN et al., 2021).

Figura 13 – Processo de isolamento dos nanocristais de celulose por meio de hidrólise ácida



Fonte: Adaptado de DHALI et al. (2021)

Depois de reagir por um determinado período, a mistura é diluída com água deionizada para extinguir a reação. Esta mistura então passa por etapas de separação (centrifugação ou filtração) e lavagem / enxágue, seguidas de diálise contra água deionizada para remover o ácido remanescente ou o sal neutralizado. Uma separação centrífuga final ou etapa de filtração pode ser usada para eliminar aglomerados remanescentes de maior densidade na suspensão final de nanopartículas de celulose. Tratamentos ultrassônicos são indicados para facilitar a dispersão da celulose cristalina na suspensão (MOON et al., 2011).

Já o isolamento da celulose nanofibrilada pode ocorrer com homogeneizadores de alta pressão, trituradores/ refinadores, criocravagem, tratamentos ultrassônicos de alta intensidade e microfluidização. De forma geral, esses processos produzem alto

cisalhamento, causando uma clivagem transversal ao longo do eixo longitudinal da estrutura microfibrilar da celulose, resultando na obtenção de fibrilas alongadas de celulose, que podem ser chamadas de microfibrilas (MFC). É comum que os materiais celulósicos sejam submetidos ao tratamento mecânico diversas vezes, cuja repetição pode ser nomeada como número de passagens. Após cada passagem, as partículas tornam-se cada vez menores, com maior uniformidade de diâmetro e menores porcentagens de cristalinidade. Também é realizada uma etapa de filtração com o objetivo de remover as maiores frações não fibriladas e parcialmente fibriladas. Além disso, podem ser realizados tratamentos químicos para remoção do material amorfo ou funcionalizar quimicamente a superfície da partícula (MOON et al., 2011).

3.7 INCORPORAÇÃO DE ADITIVOS E REFORÇOS EM FILMES DE AMIDO

Como ressaltado anteriormente, a produção, caracterização e aplicação de materiais biodegradáveis à base de amido vem sendo difundida, com resultados satisfatórios para inúmeras aplicações, devido às inúmeras vantagens, em especial, seu baixo custo e abundância (AL-OQLA; SAPUAN, 2020). Filmes ou revestimentos confeccionados unicamente a partir de amido, por exemplo, são pouco flexíveis e quebradiços, altamente higroscópicos e não se adequam facilmente aos processamentos convencionais, tais como a extrusão para a produção de embalagens (AL-OQLA; SAPUAN, 2020; SADEGHIZADEH-YAZDI et al., 2019).

Todavia, apesar das conveniências apresentadas, a utilização do amido como única matéria-prima para a confecção de biomateriais apresenta algumas desvantagens, como: a baixa resistência à umidade e a variação das propriedades mecânicas sob diferentes condições de umidade de armazenamento. Filmes ou revestimentos confeccionados unicamente a partir de amido, por exemplo, são pouco flexíveis e quebradiços, altamente higroscópicos e se adequam com dificuldade aos processamentos convencionais, tais como a extrusão para a produção de embalagens (AL-OQLA; SAPUAN, 2020; SADEGHIZADEH-YAZDI et al, 2019).

A funcionalidade dos filmes produzidos de fontes amiláceas depende muito dos seus componentes. No intuito de superar as deficiências dos materiais à base de amido, a sua junção com outros biopolímeros tem-se mostrado uma solução viável, bem como a incorporação de materiais alternativos, como aditivos ou reforços, para

formação de um polímero ou compósito polimérico com propriedades superiores comparados aos materiais de amido isolado (MOLAVI et al., 2021). Logo, alguns dos principais elementos de incorporação em filmes de amido para aprimoramento de suas propriedades são as fibras vegetais, plastificantes e a nanocelulose (BANGAR; WHITESIDE, 2021; MOLAVI et al., 2021).

3.7.1 Incorporação de plastificantes em filmes de amido

Dentre os principais aditivos empregados na produção de filmes de amido, os plastificantes são os mais comumente utilizados. Estes são compostos não-voláteis de baixo peso molecular amplamente utilizados na indústria de polímeros como aditivos, pois reduzem algumas das características indesejadas em polímeros como tensão de deformação, alta dureza, densidade, baixa viscosidade etc. (VU; LUMDUBWONG, 2016).

Os plastificantes atuam como solventes quando adicionados aos polímeros, desde que haja compatibilidade natural entre o solvente e polímero, uma vez que suas moléculas adentram a interface polimérica, alterando o arranjo conformacional. Os grupos polares dos plastificantes interagem com os da matriz polimérica, enquanto que os grupos apolares atuam como espaçadores entre os dipolos, influenciando em um maior espaçamento molecular, mas ainda se mantendo a configuração natural da estrutura. Eles contribuem na mobilidade das cadeias poliméricas, através da penetração intramolecular, separando-as. Isso permite maior mobilidade das cadeias poliméricas, aumento do percentual de deformação e, conseqüentemente, reduzindo os valores de tensão na ruptura (VIEIRA et al, 2011; CAO; YUNG; FU, 2009).

A incorporação do plastificante aos filmes também pode alterar as propriedades de adesão, permeabilidade ao vapor de água, ao oxigênio e as propriedades mecânicas e térmicas. Seu alto ponto de ebulição impede que ele possa ocasionar alterações dimensionais nos filmes sob transições comuns de temperatura. Além disso, auxiliam na redução da temperatura de fusão do amido, facilitando o seu processamento. Isso permite a melhora na flexibilidade dos filmes formados e aumento do alongamento ou da deformação, devido à redução das interações entre as cadeias do amido (VIEIRA et al, 2011; CAO; YUNG; FU, 2009).

Comumente, a água, um dos principais plastificantes naturais utilizados na produção de filmes e revestimentos, pode ser utilizada. Porém, em função do caráter hidrofílico dos amidos, são empregados plastificantes hidrofóbicos que possuem afinidade com a matriz, como é o caso de oligossacarídeos (como a glicose e sacarose) ou lipídios (como ácidos graxos saturados ou surfactantes) (LAOHAKUNJIT; NOOMHORM, 2004).

Uma das classes de plastificantes mais comumente empregadas são os polióis, por conta do tamanho de curto alcance de suas cadeias, fazendo com que elas se intercalem mais facilmente entre as cadeias dos polímeros, rompendo ligações de hidrogênio, o que aumenta a flexibilidade das cadeias e a permeabilidade aos gases e ao vapor de água. Em vista disso, os principais polióis aplicados na produção de filmes de amido são o glicerol, sorbitol, eritriol, maltitol etc. (TALJA et al., 2007; MA et al., 2019).

Isotton (2013) investigou os efeitos dos plastificantes o glicerol, sorbitol e poli (álcool vinílico) nas propriedades morfológicas, mecânicas, térmicas e físicas, onde os filmes com glicerol apresentaram maiores resistências a deformação, e os filmes com sorbitol e PVA apresentaram melhores resposta de resistência à tração na ruptura dos filmes. Da mesma forma ambos plastificantes apresentaram boa estabilidade térmica.

Phuong, Vu & Lumdubwong (2016), investigaram as propriedades mecânicas e os comportamentos de filmes de amido contendo glicerol ou sorbitol, tendo como mistura o amido de mandioca e feijão-mungo, e verificaram cristalinidade superior dos filmes produzidos com glicerol.

Costa, Santos, Silva & Silva (2017), desenvolveram e caracterizam filmes biodegradáveis à base de amido de feijão macáçar, plastificados com glicerol e com mistura glicerol e ácido acético glacial (HAc), e observaram pontos favoráveis quanto a transparência, continuidade, uniformidade, manuseabilidade, bem como, ausência de bolhas e rachaduras na superfície dos filmes produzidos.

Siqueira e colaboradores (2021), produziram filmes biodegradáveis – pela técnica de evaporação de solvente “casting”, utilizando a polpa de biomassa de banana verde e propilenoglicol como plastificante, e observou que a adição de propilenoglicol na faixa de 10 a 25%, aprimorou a flexibilidade e as características macroscópicas dos filmes, e associado concentração de 30% de biomassa, também melhorou a transparência e menor espessura.

3.7.2 Incorporação de fibras vegetais em filmes de amido

De forma geral, a incorporação de fibras e partículas ou cargas rígidas à matriz para desenvolver um compósito é o processo mais eficiente para aprimorar as propriedades em materiais poliméricos à base de amido. Tais fibras ou partículas aplicadas como reforço desempenham um papel importante no desenvolvimento estrutural dos materiais poliméricos, melhorando não apenas as propriedades mecânicas, mas também as propriedades de barreira, transferindo a tensão superficial da matriz para o material de carga (GUTIÉRREZ; ALVAREZ, 2017).

Muitos grupos de pesquisa têm utilizado reforços ou cargas, como nanotubos de carbono, grafite e argila, que melhoram as propriedades mecânicas e térmicas do amido termoplástico. Todavia, alguns destes reforços geram um alto custo para a formação do produto. Além disto, a adição de qualquer carga quimicamente extraída, mesmo as cargas obtidas em escala nano, são potencialmente prejudiciais à saúde humana, uma vez que podem também conter resíduos tóxicos (NIRANJANA PRABHU; PRASHANTHA, 2018).

Nesse sentido, fibras vegetais são uma boa opção para reforço em filmes de amido. O Brasil detém uma das maiores biomassas do mundo e um significativo potencial territorial cultivável. Dessa forma, essas fibras constituem uma matéria-prima muito relevante para aplicação como reforço em biopolímeros de amido, devido ao seu baixo custo, biodegradabilidade e caráter renovável (THAKUR; THAKUR; GUPTA, 2014; PUGLIA, 2017). Estudos evidenciam elevada compatibilidade entre a matriz polimérica de amido e as fibras, devido as interações intermoleculares entre os componentes, o que resulta na melhoria das propriedades físicas e mecânicas (JIANG, 2020). Este comportamento foi atribuído ao caráter de reforço das fibras de celulose, em função da similaridade estrutural com o amido, a qual permite uma forte adesão matriz-fibra (VÁZQUEZ; ALVAREZ, 2008). Alguns estudos alegam que a inserção de pequenas quantidades de fibras de celulose em filmes de amido diminui a hidrofiliabilidade desses filmes (HAFIZULHAQ et al., 2018).

Nas fibras vegetais, a quantidade de hemicelulose e celulose são responsáveis por controlar a absorção da umidade, a biodegradação e as propriedades de degradação térmica das fibras celulósicas naturais, ao passo que a lignina é a

componente mais termicamente estável entre os constituintes, embora seja sensível à radiação ultravioleta (BEGUM; ISLAM, 2013).

Logo, quando incorporadas como reforço em compósitos, estes podem apresentar propriedades comparáveis ou até superiores às de compósitos reforçados com fibras sintéticas. Além disso, todos os equipamentos utilizados na produção de termoplásticos podem ser utilizados na produção de biopolímeros à base de amido, o que contribui na redução de custos (SANJAY et al., 2018).

Essas novas misturas ampliam a utilização de resíduos ou polímeros de recursos renováveis em novos produtos de valor agregado. Em busca do reaproveitamento de matéria-prima e obtenção de produtos de menor custo, os resíduos da agricultura e da indústria têm sido amplamente empregados como cargas ou reforços em filmes de amido, tais como bagaços, cascas e palhas, dentre outros subprodutos. Isso se torna vantajoso considerando que essas cargas requerem menores quantidades de energia para produção, quando comparadas com a produção de fibras sintéticas (SANJAY et al., 2018; REDDY; YANG, 2005).

3.7.3 Incorporação de nanocelulose em filmes de amido

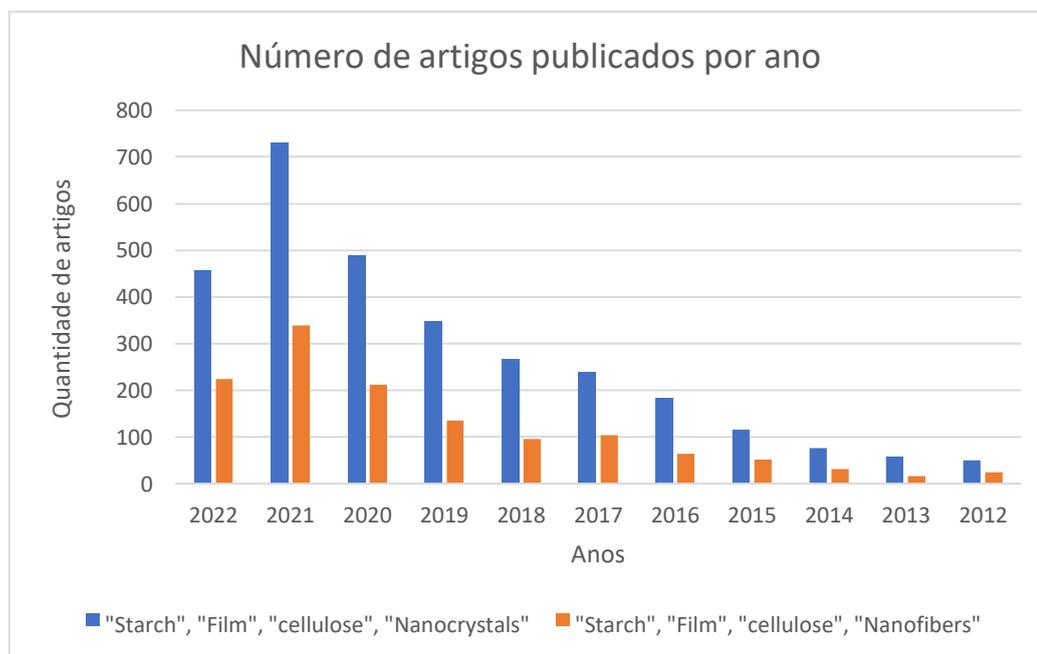
A capacidade da celulose atuar como reforço está diretamente relacionada à sua natureza semicristalina e à conformação de longas cadeias das moléculas de celulose em suas regiões cristalinas. Esta conformação particular é resultado do forte sistema de ligações intermoleculares de hidrogênio originado a partir da alta densidade de grupos hidroxila presentes na molécula principal de celulose (GUTIÉRREZ; ALVAREZ, 2017).

Atualmente, dado o interesse da comunidade científica e da indústria para matéria-prima em escala nanométrica, há o incentivo para o desenvolvimento de novos produtos celulósicos. Processos hidrolíticos podem converter a celulose presente em biomassas vegetais (por meio de ácidos e enzimas) em nanocelulose, seja na forma de nanocristais de celulose (NCC) ou nanofibrilas de celulose (NFC), as quais podem ser empregadas em inúmeras aplicações.

A figura 14 mostra um gráfico com o número de artigos publicados nos últimos 10 anos com a combinação dos seguintes descritores “*starch*”, “*film*”, “*cellulose*”, “*nanocrystals*” e “*starch*”, “*film*”, “*cellulose*”, “*nanofibers*”. Os resultados coletados na

plataforma de pesquisa *Science Direct* demonstram que ao longo dos anos o número de pesquisas envolvendo estes termos combinados tiveram um aumento crescente.

Figura 14 - Número de artigos publicados nos últimos 10 anos.



E entre os resultados obtido com a incorporação da nanocelulose, trabalhos como o de Machado e colaboradores (2014), que tiveram como objetivo obter nanocelulose da fibra de coco verde e a incorporar em filmes biodegradáveis de amido de mandioca plastificados com glicerol, observaram que a concentração de nanocelulose foi responsável em alterar de forma significativa as propriedades mecânicas com o aumento no módulo de Young e tração máxima, além de minimizar a solubilidade e atividade de água, sem comprometer o caráter biodegradável.

Hornung e colaboradores (2017), ao verificarem as propriedades calorimétricas do biofilme de amido de araruta (*Maranta arundinaceae*) variando as concentrações de nanocelulose de *Pinus elliottii* como material de reforço, observaram que quanto maior é o teor presente de gel aquoso de nanocelulose de pinus, maior é a temperatura transição vítrea (T_g) dos biofilmes, o que consequentemente lhe confere melhor desempenho quanto à permeação a gases e ao vapor d'água.

Hoffmann & Siguel (2018), ao desenvolver filmes biodegradáveis inserindo lignina e ágar, adicionando glicerol e óleo de soja como plastificantes, observaram que as amostras de filme com adição de nanocelulose (teores de 2% de lignina, 2% de

ágar e 0,06% de nanocelulose) apresentaram melhoras nas propriedades mecânicas, com um aumento no módulo de Young de 67% se comparado as amostras de filme sem nanocelulose.

Lima (2019), ao desenvolver filmes à base de goma de cajueiro modificada e goma kappa reforçada com nanocelulose, também verificou melhoras em relação à barreira ao vapor de água dos filmes e nas propriedades mecânicas, onde maiores percentuais de nanocelulose resultaram em filmes com maior resistência à tração, alongação e tensão na ruptura.

Zainuddin e colaboradores (2012) ao utilizar nanocristais de celulose a partir de fibras de Kenaf como reforço em compósitos de amido de mandioca, apresentaram como resultado melhores propriedades mecânicas, com maior resistência à tração (8,2 MPa) para o compósito contendo 6% de NCCs.

Chen e colaboradores (2013), ao reforçar matriz de amido termoplástico com nanocristais obtidos de resíduos de casca de batatas, nas concentrações de NCCs de 0, 1 e 2% em massa, evidenciaram que como resultado da incorporação de nanocristais houve um aumento de 19 e 39% no módulo de elasticidade para os compósitos contendo 1 e 2% dos nanocristais, respectivamente.

De forma semelhante Silva (2017), ao melhorar as propriedades mecânicas e de barreira de filmes de amido de amêndoa de manga por meio da incorporação de nanocristais de amido e/ou de celulose, com incorporação de 5% de NCA e 5% de NCC, observou em comparação com o filme sem nanoestruturas, aumentos de cerca de 90% e 70% (respectivamente) na resistência à tração e módulo elástico dos filmes, além de uma redução de cerca de 30% na permeabilidade ao vapor de água.

Nesse sentido, de maneira geral podemos destacar que a principal vantagem do uso da nanocelulose em filmes e revestimentos à base de amido consiste no aprimoramento das propriedades mecânicas e de barreira, especialmente porque a interação entre a nanocelulose com a matriz polimérica do amido pode reduzir a afinidade do material com meios aquosos. Além disso, o baixo custo e ampla disponibilidade desses reforços, bem como a baixa densidade, torna-os viável para incorporação (GUTIÉRREZ; ALVAREZ, 2017).

4 METODOLOGIA

A presente dissertação buscou realizar uma revisão da literatura sendo o processo de coleta de material e desenvolvimento do corpo do trabalho realizado durante os meses de dezembro de 2021 a fevereiro de 2022.

A busca dos dados foi baseada na consulta de artigos científicos indexados nos bancos de dados *Scielo* e *Science Direct*.

Os descritores utilizados em combinação para busca foram: “*starch*”, “*film*”, “*celulose*”, “*nanocrystals*” e “*starch*”, “*film*”, “*celulose*”, “*nanofibers*”. Fixou-se a busca em pesquisas publicadas nos últimos 4 anos, incluindo 2022. De acordo com a relevância, foi efetuada a definição dos principais e mais relevantes trabalhos a serem discutidos na revisão, no que concerne aos dados existentes na literatura referente à temática escolhida para essa revisão.

Em suma, buscou-se utilizar o estado da arte como ferramenta para realizar o levantamento de dados temporal relacionado ao uso de nanocelulose fibrilada e cristalina em filmes ou revestimentos à base de amido (nanocompósitos num geral), especialmente aqueles que visam aplicação no setor alimentício como embalagem biodegradável. Com isso, foi analisado e observado a evolução da pesquisa de tais materiais, focando sua análise na influência da incorporação da nanocelulose nas seguintes propriedades dos filmes: Mecânicas, térmicas e de barreira que serviram como base para o referencial teórico.

Para o desenvolvimento desse levantamento, foi aplicado o método de abordagem indutiva, por ser o que mais se enquadra dentro das características desta pesquisa, considerando que, a partir de dados levantados, foi inferida uma verdade geral ou universal, a partir da observação e generalização das respostas obtidas nas caracterizações do comportamento dos filmes em seus respectivos trabalhos. Além disso, a natureza das variáveis utilizadas é qualitativa, visto que não foram gerados dados numéricos no desenvolvimento desse trabalho, mas foi realizada a análise dos dados de cada material bibliográfico no que diz respeito ao desempenho das propriedades dos materiais analisados nesses trabalhos (LAKATOS e MARCONI, 2011).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com os critérios estabelecidos na metodologia, foram encontrados 15 artigos publicados entre 2019 e fevereiro de 2022, sendo que destes 6 utilizam a celulose nanocristalina (CNC) e 9 a celulose nanofibrilada (CNF) como reforços em filmes de amido. Dessa forma, os resultados desta pesquisa serão descritos nos tópicos 5.1 e 5.2.

5.1 INCORPORAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE (CNC) EM FILMES DE AMIDO

O desempenho mecânico de nanocristais de celulose é o ponto chave para o leque de aplicações as quais eles podem ser atribuídos, sendo seu aspecto mais difundido e investigado (GUTIÉRREZ; ALVAREZ, 2017; BRINCHI et al., 2013). Existem muitas aplicações de nanocristais como agente de reforço mecânico, incluindo também o aprimoramento da performance de propriedades de barreira, transparência e flexibilidade em filmes ou revestimentos de amido (ILYAS et al., 2018; BRINCHI et al., 2013). Entre outras aplicações possíveis, os nanocristais de celulose têm sido amplamente usados como "nanoaditivos" para nanocompósitos de polímero para melhorar o comportamento de intumescimento. Sua vantagem de uso também se relaciona com o fato de que podem ser substitutos adequados a cargas inorgânicas não-renováveis ou reforços sintéticos/derivados do petróleo em filmes de amido, visto que esses nanocristais são obtidos a partir de fontes sustentáveis e biodegradáveis (ILYAS et al., 2018; ILYAS et al., 2016; BRINCHI et al., 2013).

A dispersão homogênea de nanocristais de celulose em uma matriz polimérica contínua é o ponto principal que define o desempenho de suas propriedades. Isso ocorre pois ele é "cimentado" na matriz durante o processamento do material. Os nanocristais têm uma forte tendência à auto associação, por conta da densidade expressiva de grupos hidroxila de superfície em interação como o meio (ILYAS et al., 2016; BRINCHI et al., 2013). Desde que os nanocristais não se agreguem entre si (o que resultaria na obtenção de materiais em escala micro, e conseqüentemente, prejudicariam o desempenho mecânico do material final), a dispersão adequada pode garantir a sua forte ancoragem dentro da matriz polimérica hospedeira. Este fenômeno

de agregação é facilitado quando a área de superfície específica no meio aumenta e, conseqüentemente, quando o tamanho da partícula diminui (BRINCHI et al., 2013; ILYAS et al., 2016).

Em suma, excelentes propriedades mecânicas podem ser obtidas através da interação de nanocristais de celulose com matrizes poliméricas compatíveis, mesmo com baixo percentual de reforço. Essas propriedades se originam da alta rigidez da celulose cristalina e da alta reatividade da celulose sob dimensões em nanoescala, por conta do aumento da área de contato entre o reforço e a matriz, permitindo uma interação mais forte e resistente. Todavia, para um desempenho mais satisfatório das propriedades mecânicas do material formado é necessário manter controle aquedado das condições de processamento do material (BRINCHI et al., 2013; CAO et al., 2008; ROUF; KONINI, 2018; YU; DEAN; LI, 2006).

Além da melhoria do desempenho mecânico em filmes, há um crescente interesse nas melhorias das propriedades de barreira resultante da incorporação dos nanocristais (ILYAS et al., 2016; ROUF; KONINI, 2018). Em suma, isso é explicado em função do pequeno tamanho desses reforços, visto que a proporção superfície-volume é significativamente maior comparado com micropartículas de celulose. Além disso, a baixa permeabilidade da celulose pode ser aumentada por conta da natureza altamente cristalina dos nanocristais de celulose. Sendo assim, essas menores partículas têm uma maior capacidade de se ligar ao material polimérico circundante, reduzindo assim a mobilidade segmentar da cadeia e, portanto, a difusividade do penetrante. As propriedades de barreira, nesse caso, estão diretamente relacionadas a proteção contra diferentes materiais ou impurezas presentes no meio, desde gases, vapor de água, líquidos, sólidos orgânicos etc. (ILYAS et al., 2016; BRINCHI et al., 2013; JAMRÓZ; KULAWIK; KOPEL, 2019; CAO et al., 2008; YU; DEAN; LI, 2006).

A resistência à água de filmes reforçados com nanocristais de celulose depende da hidroflicidade da matriz, embora tanto a absorção de água quanto o coeficiente de difusão de água tenham tendência a reduzir com a adição dos nanocristais (ILYAS et al., 2016; BRINCHI et al., 2013).

Exemplo disto é o trabalho de Bangar e colaboradores (2022), ao incorporar nanocristais de celulose obtidos a partir das videiras Kudzu nas concentrações de 1 a 7 % em filmes de amido de milheto, foi observado que os nanocristais de celulose tiveram dispersão homogênea na matriz de amido e atuaram melhorando as

propriedades dos biofilmes. O módulo de Young e a resistência à tração variaram de 106 a 257 MPa e 8,25 a 13,2 MPa, respectivamente, com o aumento de 1 a 5% de nanocristais de celulose p/p. Além disso, a DTG demonstrou que as amostras de filmes sem reforços apresentaram maior perda de massa quando comparadas com os nanobiocompósitos, o que indica maior estabilidade térmica com a incorporação das nanopartículas de celulose. A permeabilidade ao vapor de água também melhorou com a presença dos reforços, a incorporação dos CNCs nos percentuais de 1-7% nos filmes de amido reduziram o valor de WVP de 8,46 para 7,74.10⁻¹⁰. g.s-1. m-1.

Esta melhora no desempenho das propriedades de filmes de amido com adição dos nanocristais de celulose também foi observada por Ramón e colaboradores (2021), os quais caracterizaram os filmes de amido de banana reforçados com nanopartículas obtidas da raque da banana. As características morfológicas demonstram a obtenção de nanopartículas com dimensões variando entre 9,8 e 22,3 nm. A concentração de reforços nanométricos variou entre 0,0, 1,75, 2,5 e 4,0 %. Para a produção dos filmes o agente plastificante utilizado foi o glicerol (2,5 g). O teor de umidade dos filmes diminuiu conforme o aumento da concentração de reforços foram adicionados. Além disso, a permeabilidade ao vapor de água reduziu de 8,09.10⁻¹¹ g/(m·s·Pa) para 2,24 g/(m·s·Pa) nos filmes sem reforços e para as amostras com 0,5% de CNC. A resistência mecânica dos filmes melhorou significativamente com a incorporação das nanopartículas, a resistência à tração aumentou de 7,68 ± 0,65 para 37,22 ± 0,62 MPa para os filmes sem reforços em comparação ao filme com 4% de CNC, enquanto o alongamento na ruptura passou de 7,52 ± 0,55 para 19,93 ± 0,50.

De forma semelhante, De Souza Coelho e colaboradores (2020) utilizaram o bagaço de uva como fonte para obtenção de nanocristais de celulose que posteriormente foram incorporados aos filmes de amido com o objetivo de comparar a eficiência do reforço para diferentes concentrações de CNCs na permeabilidade ao vapor de água. Os nanocompósitos apresentaram menor permeabilidade ao vapor de água com a adição dos reforços nanométricos. Além disso, a adição de 5 a 15% de CNCs melhoraram significativamente a resistência à tração e o módulo de Young e reduziram o alongamento na ruptura. De forma geral, a adição de CNCs de 5 a 15% mostrou-se eficaz na melhoria das propriedades mecânicas e na diminuição da permeabilidade ao vapor de água dos nanobiocompósitos.

Chen e colaboradores (2019) estudaram como melhorar as propriedades do filme nanocompósito à base de nanoamido de milho e reforços nanocristais de celulose modificados para embalagens de alimentos. Observou-se ao comparar os filmes sem reforços com os nanobiocompósitos carregado com 8,0% em peso de CNCs modificados, houve um aumento de 230,0% na resistência à tração. A absorção de umidade diminuiu 25,6% e a permeabilidade ao vapor de água diminuiu 87,4%. Além disso, este estudo revelou de forma experimental que o filme nanocompósito com os reforços modificados apresentou melhores atividades antimicrobianas contra *E. coli* e *S. aureus* bactérias, quando comparado com o filme controle.

Nessi e colaboradores (2020) utilizaram diferentes quantidades de nanocristais de celulose (CNCs) para obter nanocompósitos de base biológica. Os resultados evidenciam que a incorporação de nanocristais de celulose em concentração de até 2,5% em peso atuou como um reforço mecânico e reduz o inchamento e a degradação enzimática dos materiais em relação ao filme de referência, o que pode estar ligado à formação de ligações de hidrogênio e hidroxila. Por outro lado, os nanocristais em concentração acima de 5% apresentaram uma tendência a aglomeração.

Silva e colaboradores (2019) utilizaram sementes de manga como fonte de amido, além disso, dos grânulos de amido foram obtidos nanocristais de amido e a casca da semente da manga foi utilizada para extração de nanocristais de celulose (CNC). Os filmes foram preparados em diferentes concentrações de nanocristais de amido e nanocristais de celulose na matriz de amido. De forma geral, quando comparado aos nanocristais de amido, o nanocristal de celulose foi mais eficaz para melhorar as propriedades gerais de tração e barreira ao vapor de água dos filmes, enquanto o nanocristal de amido tendeu a exibir um efeito menor na diminuição do alongamento. As condições otimizadas (1,5% em peso de CNC e 8,5% em peso de nanocristais de amido com base em amido) resultaram em um filme com resistência e módulo aprimorados (30% e 17% maiores, respectivamente) e barreira ao vapor de água (permeabilidade 22% menor) do que o filme não preenchido, embora o alongamento tenha sido reduzido em 40% (mas ainda com um valor adequado para aplicações de filmes comestíveis).

5.2 INCORPORAÇÃO DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE (CNF) EM FILMES DE AMIDO

Assim como os nanocristais, a comunidade científica e indústria buscam atribuir valor tecnológico às nanofibrilas de celulose, em função de sua vantagem econômica. A celulose nanofibrilar é um material de interesse que se tornou relevante ao longo da última década por conta de suas propriedades relacionadas à sua dimensão nanométrica (GUTIÉRREZ; ALVAREZ, 2017; JAMRÓZ; KULAWIK; KOPEL, 2019). Dentre essas propriedades, pode-se destacar a elevada cristalinidade, alta rigidez, resistência à tração, transparência e caráter biodegradável, sustentável e abundância, sendo esse conjunto de propriedades capaz de conduzir a uma variedade de estudos visando sua aplicação como material de reforço nas mais diversas áreas, como eletrônica, alimentar, têxtil e até espacial (JAMRÓZ; KULAWIK; KOPEL, 2019; YU; DEAN; LI, 2006; SIRO; PLACKETT, 2010).

O interesse da utilização dessas nanofibrilas em filmes de amido relaciona-se diretamente com a exploração das zonas cristalinas deste material, sendo que estas promovem elevada dureza e resistência ao material formado. Em especial, é alcançada a desestruturação das zonas amorfas das células para obtenção dessas nanofibrilas com elevada cristalinidade (SIRO; PLACKETT, 2010; BHATNAGAR; SAIN, 2005).

Para se obter nanofibrilas, há diversas fontes de celulose viáveis e diferentes técnicas de produção que podem, ou não, ser combinadas entre si. Isto resulta numa variedade de nanofibrilas produzidas com diferentes dimensões e propriedades, as quais vão permitir um alcance maior de diferentes aplicações, de acordo com a funcionalidade de suas características primárias (SIRO; PLACKETT, 2010; CÔRREA et al., 2010).

De forma geral, se torna difícil obter estruturas fibrilares totalmente cristalinas. Isso contribuiu para o aumento do interesse pela nanocelulose fibrilada como material de reforço aplicado em diferentes campos de pesquisa e inovação. A sua inserção em matrizes poliméricas otimiza a rigidez e a resistência mecânica desses materiais (JAMRÓZ; KULAWIK; KOPEL, 2019; SIRO; PLACKETT, 2010).

Além da elevada cristalinidade, resistência e módulo de Young, essas nanofibrilas também possuem uma razão (comprimento/diâmetro) elevada, o que

justifica a alta rigidez de sua performance. A sua área superficial específica também é elevada, uma vez que as nanofibrilas tem facilidade de construir ligações de hidrogênio com o meio polimérico, permitindo a formação de uma rede tridimensional muito viscosa a baixas concentrações entre si, a qual ocasiona na retenção de grandes quantidades de umidade (JAMRÓZ; KULAWIK; KOPEL, 2019; BHATNAGAR; SAIN, 2005).

Ahuja e colaboradores (2020) estudaram a influência da adição de nanofibras de celulose modificadas na superfície no comportamento de degradação térmica, morfologia e difusão de vapor d'água em matriz de bionanocompósitos GPS (filmes de amido plastificado com glicerol). A morfologia dos filmes de bionanocompósitos m-CNF/GPS foi superior em comparação com outros filmes com melhor ligação interfacial. Além disso, os m-CNFs também exibiram 81% de redução da permeabilidade ao vapor de água em comparação com filmes de GPS puros. A energia de ativação revelou um aumento significativo, ou seja, tão alto quanto 52% na estabilidade térmica com a adição dos CNFs.

Mahardika e colaboradores (2019) investigaram o efeito da adição de nanofibras de celulose (CNF) da folha de abacaxi nas propriedades do filme bionanocompósito de amido de *bengkoang* preparado com ultrassom. A adição de CNF resultou em uma melhora significativa nas propriedades do bionanocompósito, sendo que 2% em peso de carga de CNF levou a uma resistência à tração máxima de $9,8 \pm 0,8$ MPa; 160% superior ao filme sem fibras. A maior carga de CNF resultou na menor absorção de umidade e permeabilidade ao vapor de água, e maior resistência térmica dos filmes de bionanocompósito testados.

Nos estudos de Zhang e colaboradores (2020) foi utilizado lignina contendo nanofibrilas de celulose (LCNF) como reforço para preparar um novo compósito biodegradável à base de amido e investigar as propriedades mecânicas, térmicas e de barreira dos filmes compósitos resultantes. A resistência à tração dos filmes compósitos TPS/LCNF aumentou cinco vezes em comparação com os filmes TPS. Além disso, os filmes compostos apresentavam um módulo de Young maior que o dos filmes TPS; assim, o primeiro pode suportar maiores forças de deformação. O alto teor de lignina no LCNF também melhorou a estabilidade térmica aos filmes e desenvolveu uma superfície hidrofóbica que melhorou as propriedades de barreira à água do filme composto.

Nascimento e colaboradores (2021) investigaram a influência da porcentagem de nanocristais nas propriedades dos filmes nanocompósitos de celulose à base de nanofibrilas e nanocristais de celulose bacteriana. Os filmes apresentaram alto índice de cristalinidade (76-79%) e notável resistência à tração, módulo de elasticidade e resistência à desintegração em água. A adição de nanocristais leva a um aumento da resistência à tração (de 36,9 para 46,5 MPa) e alongamento na ruptura (de 8,1 a 13,5%), uma diminuição da permeabilidade ao vapor de água (17%) e maior resistência à água. O módulo de elasticidade não foi alterado significativamente pela incorporação, mas já era alto (1,22 GPa) para os filmes puros.

Ilyas e colaboradores (2020) determinaram as propriedades térmicas, de biodegradabilidade e de barreira à água de bionanocompósitos à base de amido de palma de açúcar e celulose nanofibrilada obtida das fibras da palma de açúcar. A estabilidade térmica, resistência à água e comportamento de degradação melhoraram com o aumento do teor de nanofibrilas de celulose, devido à alta compatibilidade e fortes ligações de hidrogênio intermoleculares formadas entre o amido plastificado (PSPS) e celuloses nanofibriladas derivadas da fibra de palma de açúcar (SP-NFCs). Os bionanocompósitos PSPS/SP-NFCs com 1,0% em peso de conteúdo de SP-NFCs apresentaram a mais alta estabilidade mecânica e térmica. O resíduo que foi deixado durante a análise de TGA aumentou à medida que o teor de SP-NFCs foi aumentado.

Já Balakrishnan e colaboradores (2019) estudaram a reticulação do amido com um dissacarídeo não tóxico (aldeído derivado da sacarose) e seu reforço posterior com nanofibrilas de celulose (CNFs), para obter filmes compósitos de base biológica para aplicações em embalagens de alimentos. A eficiência de reticulação e a compactação de componentes foram confirmados por espectroscopia FTIR e imagem SEM grupos hidroxila de PS e CNFs com aldeídos. Houve melhora no desempenho funcional (diminuição da adsorção de água, difusão, permeabilidade e inchamento) e de barreira (redução da transmissão de vapor de água e permeabilidade ao oxigênio) dos filmes.

Lagoa e colaboradores (2021) Investigaram as propriedades mecânicas e de barreira de filmes à base de amido de mandioca com a adição de nanofibrilas de palha de trigo. A adição de CNFs promoveu um aumento médio nos valores de resistência à tração da ordem de 126,69 %. Os tratamentos com maiores porcentagens de adição de CNF (30 % e 50 %) apresentaram valores de módulo de Young maiores (566,68 e

585,72 MPa, respectivamente), o que indica um aumento na rigidez. O alongamento e a força de punção diminuíram com a adição de CNFs, apresentando reduções médias de 83,72 % e 56,66 %, respectivamente. Uma diminuição significativa na permeabilidade ao vapor de água foi observada para os tratamentos com maiores porcentagens de CNFs adicionados.

Lagoa e colaboradores (2020) Avaliaram o efeito da adição de nanofibrilas de palha de aveia nas propriedades mecânicas e de barreira de bionanocompósitos à base de fécula de mandioca. A adição de nanofibrilas de palha de aveia promoveu aumento da rigidez e consequente diminuição da flexibilidade dos bionanocompósitos. Em relação às propriedades de barreira, houve redução na permeabilidade ao vapor de água e solubilidade em água dos compósitos de bionano com o aumento de nanofibrilas de palha de aveia nas formulações. Os materiais apresentaram caráter hidrofílico, mas com baixa molhabilidade. A análise morfológica indicou boa interação entre os constituintes dos bionanocompósitos. Os efeitos observados neste estudo foram geralmente pronunciados quando a adição de nanofibrilas de palha de aveia foi superior a 30%.

Ao investigar o efeito do uso de amido retrogrado nas propriedades mecânicas e a resistência à água de filme de amido reforçado com nanofibra de celulose Soni e colaboradores (2020) observaram que os filmes de TCNF/RS exibiram inchaço reduzido em água e maior resistência mecânica em comparação com os filmes de TCNF/RS. Filmes TCNF/NRS. A difração de raios X confirmou a melhora na cristalinidade com a introdução de amido retrogradado e o teste de ângulo de contato mostraram que os filmes misturados com amido retrogradado possuíam alta resistência à água.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho buscou diagnosticar a relevância e presença da produção e uso de filmes de amido reforçados com nanocelulose, evidenciando seu potencial como um produto inovador e relevante para o mercado.

Em suma, pode-se concluir a importância do estudo relacionado a filmes biodegradáveis à base de amido, considerando que estes podem oferecer propriedades satisfatórias, além de ser uma alternativa sustentável e menos danosa ao meio ambiente. A abundância do amido e das fontes de obtenção de nanocelulose, o incentivo ao uso de resíduos lignocelulósicos e matéria-prima natural, bem como o desempenho de suas propriedades pode ser um sinal positivo para prever a relevância do uso desse material ao longo dos anos, principalmente no setor alimentício.

De fato, ao analisar o desempenho de suas propriedades, pode-se notar o potencial para uma variedade de aplicações, além das possibilidades de uso de outros materiais na produção dos filmes, diferentes técnicas de produção para aprimoramento de suas próprias limitações etc.

Com o devido incentivo da indústria para a produção de embalagens mais sofisticadas, que envolve o setor de produção de embalagens inteligentes, entende-se que o futuro do uso de filmes ou revestimentos de amido reforçados com nanocelulose é promissor, dado a infinita gama de possibilidades de exploração dessa matéria-prima, bem como as inovações pertinentes ao seu uso que poderão ser incentivadas e buscadas, especialmente pela comunidade científica.

REFERÊNCIAS

- ABIPLAST. **Perfil 2019**. Associação Brasileira da Indústria do Plástico. São Paulo, 2019. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/publicacoes/perfil-2019/>. Acesso em: 5 ago. 2021.
- ABRAL, Hairul *et al.* Comparative study of the physical and tensile properties of jicama (*Pachyrhizus erosus*) starch film prepared using three different methods. **Starch-Stärke**, v. 71, n. 5-6. 1800224 p, 2019.
- ABRE. **Estudo macroeconômico da embalagem**. Associação Brasileira de Embalagens. São Paulo, 2019. Disponível em: <http://www.abre.org.br/dados-do-setor/ano2019/>. Acesso em: 2 ago. 2020.
- AGGARWAL, Ankit; LANGOWSKI, Horst-Christian. Packaging functions and their role in technical development of food packaging systems: Functional equivalence in yoghurt packaging. **Procedia CIRP**, v. 90, p. 405-410, 2020.
- AHUJA, Dheeraj; KUMAR, Lokesh; KAUSHIK, Anupama. Thermal stability of starch bionanocomposites films: Exploring the role of esterified cellulose nanofibers isolated from crop residue. **Carbohydrate Polymers**, v. 255. 117466 p, 2021.
- AHVENAINEN, Raija (Ed.). **Novel Food Packaging Techniques**. Elsevier, f. 295, 2004. 590 p.
- AL-OQLA, Faris M.; SAPUAN, S.M. **Advanced Processing, Properties, and Applications of Starch and Other Bio-based Polymers**. Elsevier, f. 116, 2020. 232 p.
- ALAMRI, M. S *et al.* Food packaging's materials: A food safety perspective. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 28, n. 8, p. 4490-4499, 2021.
- ALMEIDA, Vanessa Soltes. **rodução e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de milho regular e ceroso reforçados com nanocelulose de eucalipto. 2020**. Ponta Grossa, 2020 Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2020.
- ANDRADE, Ricardo D; SKURTYS, Olivier; OSORIO, Fernando A. Atomizing spray systems for application of edible coatings. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 11, n. 3, p. 323-337, 2012.

ANUKIRUTHIKA, T *et al.* Multilayer packaging: Advances in preparation techniques and emerging food applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 19, n. 3, p. 1156-1186, 2020.

ANVISA. Ministério da Saúde. Resolução RDC n. 259, de 20 de setembro de 2002. Aprova o Regulamento Técnico sobre Rotulagem de Alimentos Embalados. **Diário Oficial da União**, Brasília. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em: 28 mar. 2021.

ARVANITOYANNIS, Ioannis S; BOSNEA, Loulouda. Migration of substances from food packaging materials to foods. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 44, n. 2, p. 63-76, 2004.

BALAKRISHNAN, Preetha *et al.* Physicochemical, mechanical, barrier and antibacterial properties of starch nanocomposites crosslinked with pre-oxidised sucrose. **Industrial Crops and Products**, v. 130, p. 398-408, 2019.

BANGAR, Sneh Punia *et al.* Starch-based bio-nanocomposites films reinforced with cellulosic nanocrystals extracted from Kudzu (*Pueraria montana*) vine. **International Journal of Biological Macromolecules**.

BASTOS, Daniele Cruz. **Estudo da redução da hidrofobicidade de filmes biodegradáveis de amido de milho termoplástico com e sem reforço de fibra de bananeira através do tratamento por plasma de SF6**. Rio de Janeiro, 2010 Trabalho de Conclusão de Curso, 2010.

BEGUM, K; ISLAM, M. Natural fiber as a substitute to synthetic fiber in polymer composites: a review. **Research Journal of Engineering Sciences**, v. 2278. 9472 p, 2013.

BET, Camila Delinski *et al.* Common vetch (*Vicia sativa*) as a new starch source: its thermal, rheological and structural properties after acid hydrolysis. **Food Biophysics**, v. 11, n. 3, p. 275-282, 2016.

BHATNAGAR, A; SAIN, M. Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. **Journal of reinforced plastics and composites**, v. 24, n. 12, p. 1259-1268, 2005.

BOUWMEESTER, Hans; HOLLMAN, Peter CH; PETERS, Ruud JB. Potential health impact of environmentally released micro-and nanoplastics in the human food production chain: experiences from nanotoxicology. **Environmental science & technology**, v. 49, n. 15, p. 8932-8947, 2015.

BRINCHI, L *et al.* Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. **Carbohydrate polymers**, v. 94, n. 1, p. 154-169, 2013.

BRITO, Jéssica Hoffmann. **Produção e caracterização estrutural, morfológica e térmica de filmes biodegradáveis utilizando amido de caroço de abacate (*Persea americana* Mill) e bagaço de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz)**, f. 98. 2019 Dissertação (Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Ponta Grossa.

BROCKHAUS, Sebastian; PETERSEN, Moritz; KERSTEN, Wolfgang. A crossroads for bioplastics: exploring product developers' challenges to move beyond petroleum-based plastics. **Journal of Cleaner Production**, v. 127, p. 84-95, 2016.

BRODY, Aaron L *et al.* Innovative food packaging solutions. **Journal of food science**, v. 73, n. 8, p. 107-116, 2008.

BUCCI, K; TULIO, M; ROCHMAN, C. M. What is known and unknown about the effects of plastic pollution: A meta- analysis and systematic review. **Ecological Applications**, v. 30, n. 2. e02044 p, 2020.

CABRAL, Antonio Carlos Dantas *et al.* Apostila de embalagem para alimentos. **Campinas: ITAL**, 1984.

CAI, Chenchen *et al.* Effect of starch film containing thyme essential oil microcapsules on physicochemical activity of mango. **LWT**, v. 131. 109700 p, 2020.

CANEVAROLO, S. V. Jr. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2 ed. São Paulo, f. 140, 2001. 280 p.

CAO, Na; YANG, Xinmin; FU, Yuhua. Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin films. **Food hydrocolloids**, v. 23, n. 3, p. 729-735, 2009.

CAO, X *et al.* Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals. **Express polymer letters**, v. 2, n. 7, p. 502-510, 2008.

CASTRICINI, Ariane; CONEGLIAN, Regina Celi Cavestré; DA SILVA VASCONCELLOS, Marco Antonio. Qualidade e amadurecimento de mamões 'golden' revestidos por película de fécula de mandioca. **Revista Trópica: Ciências Agrárias e Biológicas**, v. 4, n. 1, 2010.

CHAI, Yanwei; WANG, Mingzhu; ZHANG, Genyi. Interaction between amylose and tea polyphenols modulates the postprandial glycemic response to high-amylose maize starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 36, p. 8608-8615, 2013.

CHARREAU, Hernán; CAVALLO, Ema; FORESTI, María Laura. Patents involving nanocellulose: Analysis of their evolution since 2010. **Carbohydrate Polymers**, v. 237. 116039 p, 2020.

CHEN, Qi-Jie *et al.* The preparation and characterization of nanocomposite film reinforced by modified cellulose nanocrystals. **International journal of biological macromolecules**, v. 132, p. 1155-1162, 2019.

CORRADINI, Elisângela *et al.* Estudo comparativo de amidos termoplásticos apresentados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros**, v. 15, p. 268-273, 2005.

COSTA, Samantha Serra *et al.* Bi-functional biobased packing of the cassava starch, glycerol, licuri nanocellulose and red propolis. **PloS one**, v. 9, n. 11. e112554 p, 2014.

CRUZ-GÁLVEZ, A. M. Antimicrobial activity and physicochemical characterization of a potato starch-based film containing acetonetic and methanolic extracts of Hibiscus sabdariffa for use in sausage. **LWT**, v. 93, p. 300-305, 2018.

CÔRREA, Ana Carolina *et al.* Cellulose nanofibers from curaua fibers. **Cellulose**, v. 17, n. 6, p. 1183-1192, 2010.

DA COSTA, Joice Camila Martins *et al.* Development of biodegradable films based on purple yam starch/chitosan for food application. **Heliyon**, v. 6, n. 4. e03718 p, 2020.

DAINELLI, Dario *et al.* Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. **Trends in Food Science & Technology**, v. 19, p. S103-S112, 2008.

DE AZEREDO, H. M. C *et al.* The use of biomass for packaging films and coatings. **Advances in biorefineries**, p. 819-874, 2014.

DE CASTRO GONÇALVES, Fernando Antonio; AMARAL, Everton Leandro Santos; LOPES, Jucelio Lima. Fibras Vegetais: Aspectos Gerais, Aproveitamento, Inovação Tecnológica e uso em Compósitos. **Espacios**, v. 39, n. 6. 12 p, 2018.

DE MORAES, Jaqueline Oliveira *et al.* Scale-up of the production of cassava starch based films using tape-casting. **Journal of Food Engineering**, v. 119, n. 4, p. 800-808, 2013.

DE SOUZA COELHO, Caroline Correa. Cellulose nanocrystals from grape pomace and their use for the development of starch-based nanocomposite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 159, p. 1048-1016, 2020.

DEHGHANI, Samira; HOSSEINI, Seyed Vali. REGENSTEIN, Joe M. Edible films and coatings in seafood preservation: A review. **Food chemistry**, v. 240, p. 505-513, 2018.

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

DENG, Yongfeng *et al.* Tissue accumulation of microplastics in mice and biomarker responses suggest widespread health risks of exposure. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 1-10, 2017.

DEVIN, Bree; RICHARDS, Carol. Food waste, power, and corporate social responsibility in the Australian food supply chain. **Journal of Business Ethics**, v. 150, n. 1, p. 199-210, 2018.

DHALI, Kingshuk *et al.* A review of nanocellulose as a new material towards environmental sustainability. **Science of the Total Environment**, v. 775. 145871 p, 2021.

DO LAGO, Rafael Carvalho *et al.* Addition of wheat straw nanofibrils to improve the mechanical and barrier properties of cassava starch-based bionanocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 170. 113816 p, 2021.

DO LAGO, Rafael Carvalho *et al.* Obtaining cellulosic nanofibrils from oat straw for biocomposite reinforcement: mechanical and barrier properties. **Industrial Crops and Products**, v. 148. 112264 p, 2020.

DOBRUCKA, Renata; CIERPISZEWSKI, Ryszard. Active and intelligent packaging food-Research and development-A Review. **Polish Journal of Food and Nutrition Sciences**, v. 64, n. 1, 2014.

DOMÍNGUEZ, Rubén *et al.* Active packaging films with natural antioxidants to be used in meat industry: A review. **Food research international**, v. 113, p. 93-101, 2018.

DÍEZ, Sergio García. Referências históricas y evolución de los plásticos. **Revista Iberoamericana de polímeros**, v. 10, n. 1, p. 71-80, 2009.

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

EUROPEAN BIOPLASTICS. **What are bioplastics?** Material types, terminology, and labels - an introduction. EUROPEAN BIOPLASTICS. Berlin, 2016. 4 p. Disponível em: <https://docs.european->

bioplastics.org/2016/publications/fs/EUBP_fs_what_are_bioplastics.pdf. Acesso em: 20 mar. 2021.

FAKHOURI, Farayde Matta. Edible films and coatings based on starch/gelatin: Film properties and effect of coatings on quality of refrigerated Red Crimson grapes. **Postharvest Biology and Technology**, v. 109, p. 57-64, 2015.

FAO. **Tracking progress on food and agriculture - related SDG indicators 2020**. Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2020. Disponível em: <http://www.fao.org/sdg-progress-report/en/>. Acesso em: 22 fev. 2021.

GALEMBECK, André. **Aplicação da técnica de decomposição dos precursores metalorgânicos (mod) a obtenção de filmes finos de óxidos e heteroestruturas planares óxido/polímero condutor**. São Paulo, 1998. 164 p modo Tese - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GARCÍA-RAMÓN, J. A. Morphological, barrier, and mechanical properties of banana starch films reinforced with cellulose nanoparticles from plantain rachis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 187, p. 35-42, 2021.

GEUEKE, Birgit; MUNCKE, Jane. Substances of very high concern in food contact materials: migration and regulatory background. **Packaging technology and science**, v. 31, n. 12, p. 757-769, 2018.

GEYER, R; JAMBECK, J. R; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made - Supplementary Information. **Science Advances**, v. 3, p. 19-24, 2017.

GUTIÉRREZ, Tomy J; ALVAREZ, Vera A. Cellulosic materials as natural fillers in starch-containing matrix-based films: A review. **Polymer Bulletin**, v. 74, n. 6, p. 2401-2430, 2017.

HAFIZULHAQ, Fadli *et al.*. Moisture absorption and opacity of starch-based biocomposites reinforced with cellulose fiber from bengkoang. **Fibers**, v. 6, n. 3. 62 p, 2018.

HODZIC, Alma; SHANKS, Robert. **Natural fibre composites: materials, processes and properties**. Woodhead Publishing, 2014.

ILYAS, R. A *et al.* Nanocrystalline cellulose reinforced starch-based nanocomposite: A review. In: **5th Postgraduate seminar on natural fiber composites**, Serdang, Selangor: Universiti Putra Malaysia, p. 82-87, 2016.

ILYAS, R. A *et al.* Thermal, biodegradability and water barrier properties of bio-nanocomposites based on plasticised sugar palm starch and nanofibrillated celluloses

from sugar palm fibres. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 14, n. 2, p. 234-248, 2020.

ILYAS, R. A. Nanocrystalline cellulose as reinforcement for polymeric matrix nanocomposites and its potential applications: a review. **Current Analytical Chemistry**, v. 14, n. 3, p. 203-225, 2018.

JAMRÓZ, Ewelina; KULAWIK, Piotr; KOPEL, Pavel. The effect of nanofillers on the functional properties of biopolymer-based films: A review. **Polymers**, v. 11, n. 4. 675 p, 2019.

JANJARASSKUL, Theeranun; SUPPAKUL, Panuwat. Active and intelligent packaging: The indication of quality and safety. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 58, n. 5, p. 808-831, 2018.

JIANG, Tianyu *et al.* Starch-based biodegradable materials: Challenges and opportunities. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, n. 1, p. 8-18, 2020.

JIMENEZ, Alberto *et al.* Edible and biodegradable starch films: a review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 6, p. 2058-2076, 2012.

JORFI, Mehdi; FOSTER, E. Johan. Recent advances in nanocellulose for biomedical applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 14, 2015.

KAKAEI, Karim; ESRAFILI, Mehdi D; EHSANI, Ali. Graphene and anticorrosive properties. **Interface science and technology**, Elsevier, p. 303-337, 2019.

KHALIL, HPS Abdul; BHAT, A. H; YUSRA, AF Ireana. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate polymers**, v. 87, n. 2, p. 963-979, 2012.

KIM, Sujin; KANG, Ji-Hoon; SONG, Kyung Bin. development of a sword bean (*Canavalia gladiata*) starch film containing goji berry extract. **Food and Bioprocess Technology**, v. 13, n. 5, p. 911-921, 2020.

KIT L, YAM; PAUL T, TAKHISTOV; JOSEPH, MILTZ. Intelligent packaging: concepts and applications: Journal of food science. **Journal of food science**, v. 70, n. 1, p. R1-R10, 2005.

KROCHTA, M; DE MULDER-JOHNSTON, C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. **Food Technology**, v. 51, n. 2, p. 61-74, 1997.

KURNIAWAN, Setyo Budi *et al.* Current state of marine plastic pollution and its technology for more eminent evidence: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 278, n. 1. 123537 p, 2021.

LANDIM, Ana Paula *et al.* Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros**, v. 26, p. 82-92, 2016.

LAOHAKUNJIT, Natta; NOOMHORM, Athapol. Effect of plasticizers on mechanical and barrier properties of rice starch film. **Starch- Stärke**, v. 56, n. 8, p. 348-356, 2004.

LEE, Jung-Soo; LEE, Eun-sil; HAN, Jaejoon. Enhancement of the water-resistance properties of an edible film prepared from mung bean starch via the incorporation of sunflower seed oil.. **Scientific reports**, v. 10, n. 1, p. 1-15, 2020.

LENGOWSKI, Elaine Cristina. **Formação e caracterização de filmes com nanocelulose**. Curitiba, f. 224, 2016 Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal do Setor de Ciências Agrárias) - Universidade Federal do Paraná.

LUCENA, Camilla Aquino Azevedo *et al.* Desenvolvimento de biofilmes à base de xilana e xilana/gelatina para produção de embalagens biodegradáveis. **Polímeros**, v. 27, p. 35-41, 2017.

MA, Xianguang *et al.* Structural characterization and properties of polyols plasticized chitosan films. **International journal of biological macromolecules**, v. 135, p. 240-245, 2019.

MACHADO, Bruna Aparecida de Souza. **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FLEXÍVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA COM NANOCELULOSE DE COCO**. 2011 Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Federal da Bahia.

MAHARDIKA, Melb *et al.* Properties of cellulose nanofiber/bengkoang starch bionanocomposites: Effect of fiber loading. **Lwt**, v. 116. 108554 p, 2019.

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

MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Luís Cláudio. **A natureza e os polímeros: meio ambiente, geopolímeros, fitopolímeros e zoopolímeros**. Editora Blucher, v. 1, f. 202, 2012. 404 p.

MARCONI, Marina de Andrade; LAKATOS, Eva Maria. Técnicas de pesquisa: planejamento e execução de pesquisas, amostragens e técnicas de pesquisa, elaboração, análise e interpretação de dados. In: **Técnicas de pesquisa: planejamento e execução de pesquisas, amostragens e técnicas de pesquisa, elaboração, análise e interpretação de dados**, 2011.

MOHAMED, Salah AA; EL-SAKHAWY, Mohamed; EL-SAKHAWY, Mohamed Abdel-Monem. Filmes comestíveis naturais à base de polissacarídeos, proteínas e lipídios em embalagens de alimentos: uma revisão. **Carbohydrate Polymers**, v. 238. 116178 p, 2020.

MOHAMED, Salah AA; EL-SAKHAWY, Mohamed; EL-SAKHAWY, Mohamed Abdel-Monem. Polysaccharides, protein and lipid-based natural edible films in food packaging: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 238. 116178 p, 2020.

MOLAVI, Hooman *et al.* A review on biodegradable starch based film. **Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences**, v. 2021, p. 456-461, 2021.

MOON, Robert J *et al.* Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.

NAGARAJAN, K. J *et al.* A comprehensive review on cellulose nanocrystals and cellulose nanofibers: Pretreatment, preparation, and characterization. **Polymer Composites**, v. 42, n. 4, p. 1588-1630, 2021.

NASCIMENTO, Eligenes S *et al.* All-cellulose nanocomposite films based on bacterial cellulose nanofibrils and nanocrystals. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 29. 100715 p, 2021.

NAWAB, Anjum; ALAM, Feroz; HASNAIN, Abid. Mango kernel starch as a novel edible coating for enhancing shelf-life of tomato (*Solanum lycopersicum*) fruit. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 103, p. 581-586, 2017.

NESSI, Veronica *et al.* Cellulose nanocrystals-starch nanocomposites produced by extrusion: Structure and behavior in physiological conditions. **Carbohydrate polymers**, v. 225. 115123 p, 2019.

NIRANJANA PRABHU, T; PRASHANTHA, K. A review on present status and future challenges of starch based polymer films and their composites in food packaging applications. **Polymer Composites**, v. 39, n. 7, p. 2499-2522, 2018.

OPAS. **Histórico da pandemia de COVID-19**. Organização Pan-Americana da saúde. Brasília, 2021. Disponível em: <https://www.paho.org/pt/covid19/historico-da-pandemia-covid-19>. Acesso em: 21 set. 2021.

OTONI, Caio G *et al.* Recent advances on edible films based on fruits and vegetables - a review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 16, n. 5, p. 1151-1169, 2017.

PAES, MCD; BARBOSA, N. A. Metodologia de determinação da extratibilidade e isolamento de amido de grãos de milho por via úmida em escala laboratorial. **Embrapa Milho e Sorgo-Comunicado Técnico (INFOTECA-E)**, 2019.

PHANTHONG, Patchiya *et al.* Nanocellulose: Extraction and application. **Carbon Resources Conversion**, v. 1, n. 1, p. 2-43, 2018.

PIRAS, Simone *et al.* Community social capital and status: The social dilemma of food waste. **Ecological Economics**, v. 183. 106954 p, 2021.

PODSIADLO, Paul *et al.* Molecularly engineered nanocomposites: layer-by-layer assembly of cellulose nanocrystals. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 6, p. 2914-2918, 2005.

PUGLIA, Debora *et al.* Manufacturing of natural fiber/agrowaste based polymer composites. **Green Biocomposites**, Springer, Cham, p. p. 125-147., 2017.

REDDY, Narendra; YANG, Yiqi. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. **Trends in Biotechnology**, v. 23, n. 1, p. 22-27, 2005.

RIBEIRO, Thalita Passos *et al.* so de revestimentos à base de dextrina na conservação pós-colheita de manga'Tommy Atkins'. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 31, n. 2, p. 343-351, 2009.

ROCHMAN, Chelsea M. Microplastics research: from sink to source. **Science**, v. 360, n. 6384, p. 28-29, 2018.

ROUF, Tahrima B; KOKINI, Jozef L. Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. In: **Bionanocomposites for packaging applications**, Springer, Cham, p. 149-177, 2018.

SABERI, Bahareh *et al.* Application of biocomposite edible coatings based on pea starch and guar gum on quality, storability and shelf life of 'Valencia'oranges. **Postharvest biology and technology**, v. 137, p. 9-20, 2018.

SADEGHIZADEH-YAZDI, Jalal *et al.* Application of edible and biodegradable starch-based films in food packaging: a systematic review and meta-analysis. **Current research in nutrition and food science journal**, v. 7, n. 3, p. 624-637, 2019.

SADEGHIZADEH-YAZDI, Jalal *et al.* Application of edible and biodegradable starch-based films in food packaging: Application of edible and biodegradable starch-based films in food packaging. **Current research in nutrition and food science journal**, v. 7, n. 3, p. 624-637, 2019.

SALAM, Abdus. The synthesis, characterization, and application of polysaccharides based additives to increase the dry strength of paper. Thesis for PhD. Western Michigan University, 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/290436305_The_Synthesis_Characterization_and_Application_of_Polysaccharides_based_Additives_to_Increase_the_Dry_Strength_of_Paper.

SANJAY, M. R *et al.* Characterization and properties of natural fiber polymer composites: A comprehensive review. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 566-581, 2018.

SAVOCA, Matthew S *et al.* Odours from marine plastic debris induce food search behaviours in a forage fish. **Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 284, n. 1860. 20171000 p, 2017.

SCHEIBE, Ana S; DE MORAES, Jaqueline O; LAURINDO, João B. Production and Characterization of Bags from Biocomposite Films of Starch- Vegetal Fibers Prepared by Tape Casting. **Journal of Food Process Engineering**, v. 37, n. 5, p. 482-492, 2014.

SHAH. Umar *et al.* A review of the recent advances in starch as active and nanocomposite packaging films. **Cogent Food & Agriculture**, v. 1, n. 1. 1115640 p, 2015.

SHARIFZADEH, Mahdi *et al.* The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and future research directions. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 71, n. 1-8, 2019.

SILVA, Deusanilde de Jesus; D'ALMEIDA, Maria Luiza Otero. Nanocristais de celulose. **O papel**, v. 70, n. 07, p. 34-72, 2009.

SILVA, Rafael. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SILVA, SILVA *et al.* Mango kernel starch films as affected by starch nanocrystals and cellulose nanocrystals. **Carbohydrate polymers**, v. 211, p. 209-216, 2019.

SIQUEIRA, Luana Volkmann; PAETZOLD, Maira Gabriela; DE FARIÑA, Luciana Oliveira. Desenvolvimento e caracterização de biofilmes à base de biomassa de banana verde. **Brazilian Journal of Health Review**, v. 4, n. 1, p. 2868-2886, 2021.

SIRÓ, István; PLACKETT, David. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459-494, 2010.

SONI, Raghav *et al.* Effect of starch retrogradation on wet strength and durability of cellulose nanofiber reinforced starch film. **Polymer Degradation and Stability**, v. 177. 109165 p, 2020.

SOUZA, Roberta CR; ANDRADE, Cristina T. nvestigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros**, v. 10, n. 1, p. 24-30, 2000.

SOUZA, V.C. **Nanocristais de celulose como fase de reforço para filmes de quitosana: obtenção, caracterização e aplicação**. Florianópolis, f. 112, 2015 Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

STOICA, Maricica *et al.* The financial impact of replacing plastic packaging by biodegradable biopolymers-a smart solution for the food industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 277. 124013 p, 2020.

SUWANPRATEEP, Sasikan; KUMSAPAYA, Chawanwit; SAYAN, Pornyuth. Structure and thermal properties of rice starch-based film blended with mesocarp cellulose fiber. **Materials Today: Proceedings**, v. 17, p. 2039-2047, 2019.

TALJA, Riku A *et al.* Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. **Carbohydrate polymers**, v. 67, n. 3, p. 288-295, 2007.

TANG, Xiaoning; YAN, Xiong. Dip-coating for fibrous materials: mechanism, methods and applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 81, n. 2, p. 378-404, 2017.

THAKUR, Rahul *et al.* Starch-based films: Major factors affecting their properties. **International journal of biological macromolecules**, v. 132, p. 1079-1089, 2019.

THAKUR, Vijay Kumar; THAKUR, Manju Kumari; GUPTA, Raju Kumar. Raw natural fiber-based polymer composites. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 19, n. 3, p. 256-271, 2014.

ULYARTI, Ulyarti. Cassava starch edible film with addition of gelatin or modified cassava starch. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, IOP Publishing. 012030 p, 2020.

VERGHESE, Karli *et al.* Packaging's role in minimizing food loss and waste across the supply chain. **Packaging Technology and Science**, v. 28, n. 7, p. 603-620, 2015.

VIEIRA, Melissa Gurgel Adeodato *et al.* Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European polymer journal**, v. 47, n. 3, p. 254-263, 2011.

VIUDA-MARTOS, Manuel *et al.* Assessment of chemical, physico-chemical, techno-functional and antioxidant properties of fig (*Ficus carica* L.) powder co-products. **Industrial Crops and Products**, v. 69, p. 472-479, 2015.

VU, Hoang Phuong Nguyen; LUMDUBWONG, Namfone. Starch behaviors and mechanical properties of starch blend films with different plasticizers. **Carbohydrate polymers**, v. 154, p. 112-120, 2016.

WANG, Jiajia; ZHENG, Lixia; LI, Jinhui. A critical review on the sources and instruments of marine microplastics and prospects on the relevant management in China. **Waste Management & Research**, v. 36, n. 10, p. 898-911, 2018.

WURZBURG, O. B. Converted starches. **Converted starches**, p. 18-41, 1986.

YAM, Kit L; TAKHISTOV, Paul T; MILTZ, Joseph. Intelligent packaging: concepts and applications. **Journal of food science**, v. 70, n. 1, p. R1-R10, 2005.

YILBAS, Bekir Sami; AL-SHARAFI, Abdullah; Haider. Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility. **Elsevier**. 454 p, 2019.

YOUNG, Austin H. FRACTIONATION OF STARCH. **Food Science and Technology**, p. 249-283, 1984.

YU, Long. **Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources**. John Wiley & Sons, v. 1, f. 200, 2009. 400 p.

YU, Long; DEAN, Katherine; LI, Lin. Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress in polymer science**, v. 31, n. 6, p. 576-602, 2006.

ZHANG, Chuan-wei *et al.* Thermally stable, enhanced water barrier, high strength starch bio-composite reinforced with lignin containing cellulose nanofibrils. **Carbohydrate polymers**, v. 230. 115626 p, 2020.

ZHANG, John XJ; HOSHINO, Kazunori. Molecular sensors and nanodevices: principles, designs and applications. **biomedical engineering**, Academic Press, 2018.

ZINGE, Chinmay; KANDASUBRAMANIAN, Balasubramanian. Nanocellulose based biodegradable polymers. **European Polymer Journal**, v. 133. 109758 p, 2020.

ZINGE, Chinmay; KANDASUBRAMANIAN, Balasubramanian. Nanocellulose based biodegradable polymers. **European Polymer Journal**, v. 133. 109758 p, 2020.

ZOBEL, H. F. X-ray analysis of starch granules. **Methods Carbohydr. Chem**, v. 4, p. 109-113, 1964.

ZUGENMAIER, Michael *et al.* Single-Photon Source with Near-Millisecond Memory based on Room-Temperature Atomic Vapour. **European Quantum Electronics Conference**, Optical Society of America. ea_1_5 p, 2021.