



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ANANINDEUA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAS (PPGCEM – UFPA)



GILBERTO SÉRGIO DA SILVA RAMOS JUNIOR

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS
BIODEGRADÁVEIS PARA APLICAÇÃO NO SETOR DE EMBALAGENS

ANANINDEUA- PA

2025

GILBERTO SÉRGIO DA SILVA RAMOS JUNIOR

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS
BIODEGRADÁVEIS PARA APLICAÇÃO NO SETOR DE EMBALAGENS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), do Campus Universitário de Ananindeua (CANAN), da Universidade Federal do Pará (UFPA), como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Vinícius da Silva Paula

Coorientador: Prof. Dr. Severino Alves Junior

Área de concentração: Caracterização, desenvolvimento e aplicação de materiais.

Linha de Pesquisa: Tecnologia dos Materiais.

ANANINDEUA-PA

2025

Dedico todo e qualquer sucesso meu, aos meus pais, pois sob muito sol trabalharam, para me fazer chegar até aqui pela sombra e com água fresca.

AGRADECIMENTOS

Ao laboratório de Caracterização dos Materiais (LABCMAT), ao Laboratório do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal de Pernambuco (PGMTR-UFPE) e ao laboratório de Espectroscopia vibracional e altas pressões, localizado no Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Pará (PPGF/UFPA), onde pude realizar as caracterizações, meu sincero, obrigado por todo suporte.

Agradeço ao Laboratório de Polímeros (LABPOL) por possibilitar a realização desta pesquisa. Em especial aos meus amigos(as) e companheiros(as) de laboratório, Ma. Bianca Correa, engenheira Rochelle Matos, Michele Santos, Andrio Pinheiro, Natan Nunes, engenheiro Jorge Pagliarini e Carolina Pena, por serem minha rede de apoio dentro da UFPA e por toda cumplicidade ao decorrer das pesquisas e que tive a honra de poder conhece-los. A todos vocês, meu muito obrigado.

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

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

Minha noiva Bianca Silva, pelo apoio, suporte na realização de atividades acadêmicas e pesquisas desde o primeiro dia em que pisei na UFPA no ano de 2018, além dos conselhos ao longo da minha graduação.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcos Vinicius, por toda sua ajuda, paciência e conselhos ao longo dessa jornada de desenvolvimento da pesquisa, sem sua orientação, nada disso seria possível.

A minha amiga e colega de graduação, que se tornou colega de mestrado e que espero levar para vida toda, Taiana Matos, por toda sua ajuda, cumplicidade, paciência e conselhos que me foram fornecidos ao longo desses 7 anos que vivemos na UFPA.

Aos meus colegas de mestrado, pela colaboração no aprendizado e momentos únicos que vivemos dentro da academia, em especial ao técnico, químico e amigo Alex Modesto, por toda a ajuda e cumplicidade durante meu estagio no laboratório ainda na graduação e posteriormente como colega mestrando.

RESUMO

A busca por métodos mais eficazes no âmbito da conservação de alimentos tem se aprimorado nos últimos anos, o que tem levado ao desenvolvimento de tecnologias que visam prolongar a durabilidade e garantir a estabilidade dos produtos do gênero alimentício. Entre as soluções emergentes, destacam-se o uso e desenvolvimento de embalagens ativas, as quais interagem diretamente com os alimentos tendendo a aumentar o tempo de vida útil do mesmo. E com o crescente foco na sustentabilidade, filmes feitos à base de blendas de polímeros naturais em conjunto com polímeros mais versáteis, com a adição de reforços, estão se tornando uma alternativa promissora para produção de embalagens do ramo alimentício. Nesse cenário, o presente estudo busca a produção e caracterização de nanocompósitos compostos por amido de araruta, Carboximetilcelulose (CMC), glicerol e ácido cítrico, reforçados com nanopartículas de óxido de zinco em diferentes concentrações (0%, 0,5%, 2% e 5% m/m), com o objetivo de avaliar seu potencial para aplicações em embalagens alimentícias mais sustentáveis e eficientes. Os filmes foram obtidos pela técnica *casting solution* (evaporação por solvente) e caracterizados por técnicas experimentais tais como, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difratometria de raio X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), teste de tração para analisar suas propriedades mecânicas, analisou-se seu percentual de umidade, intumescimento e solubilidade, além de se realizar teste para estudar seu comportamento de biodegradabilidade em solo natural e sua aplicação prática como embalagem de pão. No aspecto visual, todos os filmes obtidos apresentaram considerável transparência óptica. Os resultados demonstraram que em período entre 18 e 20 dias enterrados em solo natural, foi observada uma degradação total em todos os filmes produzidos. A adição de NPs de ZnO como agente de reforço em filmes de amido de araruta e CMC promoveu um aprimoramento na resistência à tração de 1,75 para 35,84 MPa e no módulo de elasticidade de 5,79 para 1142,29 MPa. Por fim, durante as nove semanas de aplicação dos filmes como embalagem de pão, nenhuma alteração macroscópica característica de colonização por microrganismos, como fungos, foi observada. Assim, os resultados demonstram que os filmes de nanocompósitos aumentaram a vida útil do pão por um período considerável e podem ser usados de maneira eficaz como embalagem ativa para armazenamento de pão.

Palavras-chave: Amido de Araruta; Nanopartículas de óxido de zinco; Nanocompósito; Biodegradavel, Embalagem de alimentos.

ABSTRACT

The search for more effective methods for food preservation has improved in recent years, which has led to the development of technologies that aim to extend the durability and ensure the stability of food products. Emerging solutions include the use and development of active packaging, which interacts directly with food, tending to increase its shelf life. And with the growing focus on sustainability, films made from blends of natural polymers together with more versatile polymers, with the addition of reinforcements, are becoming a promising alternative for the production of food packaging. In this scenario, this study seeks to produce and characterize nanocomposites composed of arrowroot starch, carboxymethyl cellulose (CMC), glycerol and citric acid, reinforced with zinc oxide nanoparticles in different concentrations (0%, 0.5%, 2% and 5% w/w), with the aim of evaluating their potential for applications in more sustainable and efficient food packaging. The films were obtained by the casting solution technique (solvent evaporation) and characterized by experimental techniques such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), tensile test to analyze their mechanical properties, moisture percentage, swelling and solubility were analyzed, in addition to performing tests to study their biodegradability behavior in natural soil and their practical application as bread packaging. In the visual aspect, all the films obtained presented considerable optical transparency. The results demonstrated that in a period between 18 and 20 days buried in natural soil, total degradation was observed in all the films produced. The addition of ZnO NPs as a reinforcing agent in arrowroot starch and CMC films promoted an improvement in tensile strength from 1,75 to 35,84 MPa and in the elastic modulus from 5,79 to 1142,29 MPa. Finally, during the nine weeks of application of the films as bread packaging, no macroscopic changes characteristic of colonization by microorganisms, such as fungi, were observed. Thus, the results demonstrate that the nanocomposite films increased the shelf life of bread for a considerable period and can be effectively used as active packaging for bread storage.

Keywords: Arrowroot starch; Zinc oxide nanoparticles; Nanocomposite; Biodegradable, Food packaging.

LISTAS DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|---------|
| Figura 1 - Estrutura das cadeias dos granulos de amilose e amilopectina, pertencentes a um grânulo de amido em microescala, ilustrando regiões amorfas e cristalinas | pág.21 |
| Figura 2 - Estrutura química do glicerol | pág.24 |
| Figura 3 - Fotografias da folhagem da Araruta e de seus rizomas | pág.26 |
| Figura 4 – Fotografias dos rizomas da Araruta do tipo Seta e comum | pág.27 |
| Figura 5 - Micrografia de grânulos de amido de araruta | pág.28 |
| Figura 6 – Fórmula molecular da carboximetilcelulose | pág.36 |
| Figura 7 – Fórmula molecular da celulose | pág.36 |
| Figura 8 - Ilustrações didática das diferentes estruturas cristalinas do ZnO | pág.39 |
| Figura 9 - Fluxograma do processo de produção do filme de nanocompósito | pág.44 |
| Figura 10 - Montagem do experimento de degradação em solo | pág. 49 |
| Figura 11 – Fotografias do aspecto visual dos filmes de nanocompósitos, TPA-CMC; TPA-CMC/ZnO-0.5; TPA-CMC/ZnO-2.0 e TPA-CMC/ZnO-5.0 | pág50 |
| Figura 12 - Espectros de FTIR para os filmes de nanocompósitos produzidos | pág.54 |
| Figura 13 - Difratogramas de raio x dos filmes de nanocompósitos | pág.56 |
| Figura 14 - Micrografia eletrônica de varredura dos filmes de nanocompósitos, dos grãos de amido de araruta em pó e de aglomerados de nanopartículas de ZnO | pág.57 |
| Figura 15 - Curva de análise termogravimétrica (TGA e DTG) dos filmes de nanocompósitos produzidos | pág.58 |
| Figura 16 – Resultados de resistência à tração para dos filmes nanocompósitos | Pág.60 |
| Figura 17 - Resultados de deformação dos filmes nanocompósitos | Pág. 61 |
| Figura 18 - Gráfico do módulo de elasticidade dos filmes de nanocompósitos | Pág.61 |
| Figura 19 - Resultados da espessura média para os filmes nanocompósitos | Pág.62 |
| Figura 20 - resultado dos percentuais de solubilidade obtido para os filmes | Pág.64 |

- Figura 21 - Resultados do percentual de umidade para os filmes Pág.65
- Figura 22 - Ilustração dos índices percentuais de intumescimento dos filmes nanocompósitos em água destilada Pág.66
- Figura 23 - Fotografia dos filmes nanocompósitos antes e após a realização do teste de degradação em solo natural Pág.69
- Figura 24 - Fotografias das embalagens feitas com os filmes de nanocompósitos durante a realização do teste de armazenamento de um pão Pág.71
- Figura 25 - Amostras de pão exposta ao ambiente sem o uso de embalagens Pág.72

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Composição de amilose e amilopectina em diferentes fontes de amido..... | 29 |
| Tabela 2 - Materiais utilizados na produção dos filmes..... | 43 |
| Tabela 3 - Formulações dos filmes com base na concentração de nano partículas de ZnO e identificação dos filmes..... | 44 |
| Tabela 4 - Descrição dos aspectos visuais dos filmes..... | 51 |
| Tabela 5 - Parâmetros de transparência dos filmes..... | 52 |
| Tabela 6 - Relação entre bandas e grupos funcionais dos filmes..... | 53 |
| Tabela 7 - Percentuais de intumescimento dos filmes em água destilada..... | 67 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------|---|
| ASTM | <i>American Society for Official Analytical Chemists</i> |
| AA | Amido de Araruta |
| BPA | Bisfenol A |
| °C | Celsius |
| DNA | Ácido desoxirribonucleico |
| DTG | Termogravimetria Derivada |
| EVA | Acetato de Vinila |
| FTIR | Infravermelho por transformada de Fourier |
| HDPE | Polietileno de alta densidade |
| IUPAC | União Internacional de Química Pura e Aplicada |
| IPN | Reticulados poliméricos interpenetrantes |
| LDPE | Polietileno de baixa densidade |
| Mm | Micrômetro |
| MEV | Microscopia eletrônica de Varredura |
| NPs | Nanopartículas |
| PBS | Poli (succinato-co-adipato de butileno) |
| PE | Polietileno |
| PEBD | Polietileno de baixa densidade |
| PCL | Policaprolactona |
| PET | Politereftalato de etileno |
| PHA | Polihidroxialcanoato |
| PHB | Polihidroxibutirato |
| PLA | Ácido polilático |
| PP | Polipropileno |
| PPGCEM | Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais |
| PS | Poliestireno |
| PU | Poliuretano |
| PVC | Policloreto de vinila |
| PVA | Acetato de polivinila |
| TEM | Microscopia Eletrônica de Transmissão |
| TGA | Análise termogravimétrica |

| | |
|---------|----------------------------------|
| TG | Termogravimetria |
| TPA | Amido termoplástico |
| TPS | Termoplásticos |
| UV-Vis | Ultravioleta visível |
| NPs ZnO | Nanopartículas de Óxido de Zinco |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 14 |
| 1.1 Objetivos..... | 16 |
| 1.1.1 Objetivo geral..... | 16 |
| 1.1.2 Objetivos específicos | 16 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 2.1 Polímeros biodegradáveis | 17 |
| 2.2 Amido | 18 |
| 2.2.1 Amilose e amilopectina..... | 19 |
| 2.3 Amido termoplástico | 21 |
| 2.4 Plastificantes | 22 |
| 2.4.1 Glicerol..... | 23 |
| 3.5.2 Gelatinização e retrogradação | 24 |
| 2.5 Araruta | 25 |
| 2.6 Amido de araruta..... | 27 |
| 2.7 Amido termoplástico de amido de araruta | 29 |
| 2.8 Blendas poliméricas..... | 30 |
| 2.8.1 Miscibilidade de Blendas Poliméricas | 31 |
| 2.8.2 Compatibilidade de Blendas Poliméricas..... | 33 |
| 2.9 Carboximetilcelulose | 34 |
| 2.10 Nanocompósitos | 36 |
| 2.11 Nanopartículas de Óxido de Zinco (ZnO)..... | 37 |
| 2.12 Embalagens de alimentos ativas e inteligentes..... | 39 |
| 2.12.1 Embalagem Ativa Antimicrobiana | 40 |
| 3 MATERIAIS E METODOLOGIA | 42 |
| 3.1 Materiais..... | 42 |
| 3.2 Procedimento experimental..... | 42 |
| 3.2.1 Obtenção dos filmes..... | 42 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 3.2.2 | Aspecto visual dos filmes..... | 44 |
| 3.2.3 | Análise de transparência | 44 |
| 3.2.4 | Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) | 44 |
| 3.2.5 | Difração de raio X (DRX)..... | 45 |
| 3.2.6 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 45 |
| 3.2.7 | Análise termogravimétrica (TGA)..... | 45 |
| 3.2.8 | Teste mecânico de tração | 45 |
| 3.2.9 | Determinação das espessuras dos filmes | 46 |
| 3.2.10 | Análise de solubilidade em água..... | 46 |
| 3.2.11 | Determinação da umidade | 46 |
| 3.2.12 | Teste de intumescimento | 47 |
| 3.2.13 | Degradação em solo..... | 47 |
| 3.2.14 | Aplicação do filme como embalagem de pão..... | 48 |
| 3.3 | Análise estatística | 48 |
| 4 | RESULTADOS | 49 |
| 4.1 | Aspectos visuais dos filmes | 49 |
| 4.2 | Análise de transparência | 50 |
| 4.3 | Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) | 52 |
| 4.4 | Difração de raio X (DRX)..... | 53 |
| 4.5 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 55 |
| 4.1 | Análise termogravimétrica (TGA) | 56 |
| 4.2 | Teste mecânico de tração | 58 |
| 4.3 | Determinação das espessuras dos filmes | 61 |
| 4.4 | Análise de solubilidade em água..... | 62 |
| 4.5 | Determinação da umidade | 63 |
| 4.6 | Teste de intumescimento..... | 64 |
| 4.7 | Degradação em solo..... | 66 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 4.8 | Aplicação do filme como embalagem de pão | 68 |
| 5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 72 |
| 6 | SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS | 74 |
| | REFERÊNCIAS | 75 |

1 INTRODUÇÃO

Indicadores ilustram que, no Brasil houve um aumento na produção e no consumo de embalagens flexíveis durante o primeiro trimestre de 2020, quando comparado ao último trimestre de 2019 (Mani, 2020). Esse tipo de embalagem desempenha um papel fundamental no setor alimentício, não apenas por armazenar e preservar os produtos, mas também por garantir sua qualidade e segurança. Além disso, funcionam como uma barreira eficaz contra agentes contaminantes de origem química, física ou biológica, que poderiam comprometer a saúde do consumidor (Battisti *et al.*, 2017).

A sociedade atual não só testemunha avanços tecnológicos contínuos como também manifesta uma conscientização ambiental cada vez mais acentuada diante dos problemas relacionados ao consumo exagerado de polímeros derivados do petróleo. Diante desse cenário complexo, torna-se imperativo a busca por alternativas sustentáveis e inovadoras

Nesse cenário, usar completamente ou parcialmente polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis e neutros em carbono, com mínimos riscos à saúde pode diminuir o impacto desses materiais ao meio ambiente (Mostafavi & Zaeim, 2020; Dash, *et al.*, 2019). No campo mais específico do desenvolvimento de embalagens biodegradáveis surge o desafio de encontrar alternativas às embalagens tradicionais que mantenham a qualidade do produto de forma eficiente. Sendo crucial garantir a durabilidade na prateleira através do controle das propriedades mecânicas e de permeabilidade dos materiais utilizados (Jeevahan *et al.*, 2020; Rodrigues, 2020).

Diante de tal cenário, os materiais de embalagem à base de carboidratos se destacam, pois apresentam diversas qualidades relevantes, como boa barreira contra aromas e dióxido de carbono, ausência de compostos migrantes indesejáveis, além de serem amplamente disponíveis e já aplicados na indústria de embalagens alimentícias (Sartori; Menegalli, 2016; Goudarzi; Shahabighahfarrokhi, 2018). Entre os biopolímeros naturais, o amido tem se mostrado um dos mais promissores, devido à sua combinação atrativa de baixo custo, abundância na natureza, propriedades termoplásticas e biodegradabilidade. Em condições ambientais adequadas e favoráveis, esses materiais se decompõem em meios biologicamente ativos sem gerar resíduos tóxicos.

No entanto, uma das principais limitações dos filmes biodegradáveis à base de amido é sua natureza hidrofílica, o que compromete sua estabilidade em diferentes condições ambientais (Almasi; Ghanbarzadeh; Entezami, 2010). A utilização do amido

na formação de filmes se fundamenta nas características químicas, físicas e funcionais da amilose, que permite a formação de géis e películas (Shimazu *et al.*, 2007). Dentre os diversos tipos de amido, o extraído de rizomas, como o da Araruta, apresenta elevado teor de amilose (Alves *et al.*, 2015).

Ainda diante de tal contexto problemático e sendo visível a crescente demanda por novos materiais alternativos promissores, os polímeros reforçados com nanopartículas funcionais surgem como uma solução sofisticada e criativa, apresentando-se como uma abordagem sustentável para lidar com as questões ambientais emergentes. Pois por meio da incorporação de nanopartículas de óxido de zinco, é possível aprimorar as propriedades mecânicas e térmicas dos polímeros, a medida em que se reduz a dependência de recursos não renováveis (Helmiyati *et al.*, 2021).

Pesquisas como a conduzida por Ran *et al.*, (2018), destaca as propriedades antimicrobianas e o fator de proteção ultravioleta causado pelas nanopartículas de ZnO, realçando sua aplicabilidade. Além de sua influência no aprimoramento da resistência, tenacidade e rigidez dos materiais poliméricos, os quais as tornam opções viáveis para substituir os polímeros tradicionais em uma variedade de contextos práticos.

Em virtude das vantagens que podem ser oferecidas pela utilização de filmes inovadores com propriedades ativas antimicrobianas no setor de embalagens para alimentos, o presente trabalho teve como objetivo a produção e a caracterização de filmes à base de amido de Araruta e Carboximetilcelulose, reforçadas com nanopartículas de ZnO. Os filmes foram avaliados quanto a suas propriedades físicas, químicas e funcionais, visando avaliar os efeitos das diferentes concentrações de nanopartículas de ZnO nos filmes produzidos, sendo cogitado a possibilidade dos mesmo como embalagens de alimentos secos.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Produzir filmes nanocompósitos poliméricos biodegradáveis com propriedades ativas à base de amido de araruta (*Maranta arundinacea*) e carboximetilcelulose reforçados com nanopartículas de óxido de zinco, como uma perspectiva de utilizar os mesmos na produção de embalagens de pão.

1.1.2 Objetivos específicos

Verificar o efeito das diferentes concentrações de nanopartículas de óxido de Zinco nas propriedades físicas, químicas e funcionais dos filmes produzidos;

Analisar o aspecto macroscópico, visual e transparência dos filmes nanocompósitos obtidos;

Analisar os grupos funcionais característicos presentes nas amostras dos filmes de nanocompósitos;

Avaliar o perfil amorfo dos filmes;

Caracterização da microestrutura de superfície dos filmes;

Investigar o perfil de degradação térmica dos filmes;

Avaliar o comportamento dos filmes produzidos quando solicitados em esforços de tração;

Caracterização de propriedades físicas, químicas e de barreira dos filmes;

Caracterização da biodegradabilidade dos filmes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros biodegradáveis

Segundo as diretrizes da ASTM D-6400, é explicado que materiais biodegradáveis passam por um processo de decomposição que gera dióxido de carbono e metano, além de água, alguns compostos inorgânicos ou biomassa. Geralmente, esse processo é impulsionado principalmente pela atividade enzimática de microrganismos (Żołek - Tryznowska; Kaluša, 2021).

Deste modo, polímeros biodegradáveis são considerados materiais que se decompõem devido à ação de microrganismos como bactérias, fungos, além das algas, os quais os quebram em moléculas (fragmentos) de baixa massa molecular, e esses fragmentos servem como fontes de carbono e nitrogênio para os microrganismos (Żołek - Tryznowska; Kaluša, 2021).

Comumente denominados como polímeros naturais, esses materiais são gerados por plantas e microrganismos, sendo sua composição química básica com átomos de oxigênio e nitrogênio, tal estrutura é facilmente identificável e decomposta pelo meio ambiente (Mohd Nizam *et al.*, 2021). Devido às suas propriedades sustentáveis os polímeros biodegradáveis têm sido reconhecidos como uma alternativa promissora para o desenvolvimento de “plásticos” seguros e ecologicamente corretos (Rocha, 2018; Hadimani *et al.*, 2023).

Pesquisas nas mais variáveis áreas têm se dedicado ao estudo e desenvolvimento de polímeros biodegradáveis com ênfase em aplicações para produtos de curta duração. Na área de embalagens ativas, os pesquisadores De Andrade *et al.*, (2020) obtiveram sucesso na produção de filmes biodegradáveis feitos de Poli (butileno adipato-co-tereftalato) e óleo essencial de laranja, mostrando-se uma alternativa promissora para ser utilizada como embalagem ativa. Jha (2020) também produziu filmes biodegradáveis, mas utilizou de base o amido de milho e quitosana com agentes antimicrobianos, sendo eles o sorbato de potássio e extrato de semente de toranja. Tendo sucesso e concluído que os filmes foram promissores em aumentar a vida útil e segurança dos produtos.

Polímeros que se decompõem naturalmente são considerados vantajosos para o meio ambiente, infelizmente costumam apresentar propriedades mecânicas menos eficientes do que os convencionais. Para aprimorar essas características tem-se explorado estratégias como a alteração química com aditivos como plastificantes, ácidos orgânicos e

fibras naturais para proporcionar maior resistência e maleabilidade (Esmaelii *et al.*, 2017; Abdillah, Charles, 2021).

Entre os biopolímeros, os amidos e seus derivados destacam-se como uma opção altamente promissora para embalagens destinadas ao setor alimentício devido à sua segurança garantida para o consumo humano, além da sua capacidade de decomposição natural, contribuindo significativamente para a redução do impacto ambiental causado por polímeros convencionais (Nordin *et al.*, 2022; Sanchez-Salvador *et al.*, 2021; Adewale; Yancheshmeh; Lam, 2022).

2.2 Amido

Alimentos como pães ou massas ilustram a relevância do amido na dieta humana. O amido é o principal carboidrato de reserva das plantas. Ao contrário da celulose que não pode ser digerida pelos humanos, o amido é uma fonte crucial de energia na alimentação (Adewale *et al.*, 2022).

Além de seu valor nutricional fundamentalmente importante e essencial para a alimentação humana e animal, o amido revela-se versátil em várias áreas industriais; podendo ser transformado em compostos químicos como etanol e acetona. A partir de processos fermentativos é possível também convertê-lo em biopolímeros. Essa flexibilidade permite que o amido seja utilizado em diferentes segmentos da indústria farmacêutica, cosmética e têxtil. Ele pode ser decomposto para formar moléculas ou oligômeros simples, mudando sua estrutura para originar novos materiais poliméricos os quais são comuns na fabricação de embalagens ou outros produtos (Laurent; Maric, 2024).

O amido industrial costuma ser extraído de tubérculos, como exemplo o obtido da batata, podendo ser extraído também de cereais como, milho, trigo e arroz, além da possibilidade de ser obtido de raízes, como a mandioca. Com uma composição menor de proteínas, lipídios e polissacarídeos em sua estrutura, e sendo principalmente composto por amilose que se apresenta com cadeias lineares predominantes e a amilopectina com cadeias ramificadas (Hemamalini; Giridev, 2018).

Embora o amido possua diversas origens vegetais, sua composição química é semelhante, contudo, costuma variar suas propriedades físico-químicas como formato e tamanho dos seus grãos, distribuição de massa molar e grau de ramificação (Balakrishnan *et al.*, 2021).

Na sua forma simples o amido se apresenta como um pó branco sem cheiro ou sabor que não se dissolve em água fria ou álcool. Sua composição inclui amilose e amilopectina proporcionando propriedades únicas que o tornam uma matéria-prima versátil de grande importância em diversos setores e principalmente na indústria alimentícia (Mohd Nizam *et al.*, 2021).

O amido ganhou mais popularidade devido seu baixo custo e flexibilidade de uso em diferentes setores industriais. Sua utilização em polímeros termoplásticos tem se destacado como uma opção mais sustentável em comparação com os polímeros convencionais não biodegradáveis que são conhecidos por causar vastos impactos ambientais negativos (Li *et al.*, 2022; Estevez *et al.*, 2019).

A indústria também tem se dedicado a aprimorar as características do amido por meio de processos físico químicos avançados e enzimáticos para torná-lo mais adequado para diferentes aplicações específicas. Essas modificações têm como objetivo principal otimizar propriedades como resistência à retrogradação e estabilidade térmica do amido para atender às variadas necessidades da indústria (Bemiller; Yongfeng, 2019; Mohd Nizam *et al.*, 2021). Com a crescente demanda por soluções sustentáveis e eficientes no mercado global, além da busca por alternativas ecologicamente corretas e de ponta na indústria atualmente em ascensão, o amido se destaca como uma matéria-prima estratégica que oferece vantagens significativas neste contexto industrial em constante evolução.

2.2.1 Amilose e amilopectina

O amido sendo um polissacarídeo, representa um dos polímeros de fontes naturais mais abundantes no planeta, o mesmo tem desempenhado papéis de extrema importância principalmente no ramo da indústria alimentícia. Papel este caracterizado por suas qualidades como, ampla disponibilidade, relativo baixo custo de obtenção e produção e por sua forte biodegradabilidade (Cui *et al.*, 2022; Estevez *et al.*, 2019).

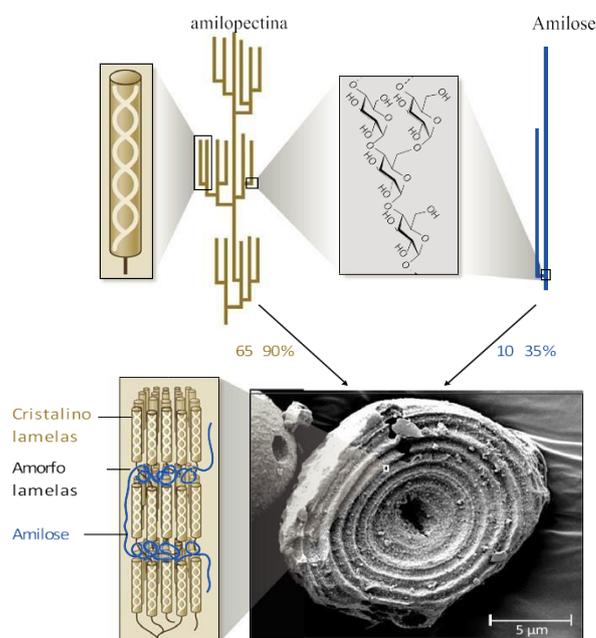
Possuindo uma composição básica baseada em grânulos formados por uma dupla de polímeros de glicose principais a amilose e amilopectina, as quais possuem características e proporções variáveis conforme a origem vegetal do mesmo (Apriyanto; Compart; Fettke, 2022). A amilose demonstrando sua estrutura predominantemente linear e poucas ramificações, a amilopectina por sua vez, é altamente ramificada, além de

possuir uma estrutura de cadeia externa organizada em dupla hélice, como formações cristalinas em algumas de suas cadeias (Cunha, 2016; Wang *et al.*, 2021).

A amilose, devido manifestar uma conformação helicoidal com o interior hidrofóbico, possui propriedades as quais possibilitam a formação de filmes e a criação de compostos com álcoois e ácidos (Adewale *et al.*, 2022). Contudo a amilopectina dispõe de maior tamanho, constitui a maior parte dos grânulos de amido, variando de 30% a 99%, somado as proteínas e fosfolipídios, contribuem para a estrutura dos grânulos, além de ser altamente ramificado, que por consequência causa uma viscosidade inferior (Cui *et al.*, 2021).

Borba *et al.*, (2021) por meio de sua pesquisa revelou que os grânulos de amido apresentam uma organização semicristalina alternada, composta por áreas cristalinas e não cristalinas (amorfas), sendo possível visualizar a representação do grânulo de amido em microescala na figura 1.

Figura 1 - Ilustração didática de cadeias de amilose e amilopectina, pertencentes a um grânulo de amido em microescala, ilustrando regiões amorfas e cristalinas.



Fonte: Seung., (2020).

Nas regiões cristalinas, as ramificações da amilopectina formam duplas hélices estabilizadas por ligações de hidrogênio, proporcionando estabilidade estrutural (Borba *et*

al., 2021). As áreas amorfas, por sua vez resultam da interação desordenada entre as cadeias de amilose e amilopectina, possuindo uma disposição irregular. Essas regiões menos uniformes geram lamelas cristalina, as quais se caracterizam em organizações complexas (Seung, 2020; Borba *et al.*, 2021).

2.3 Amido termoplástico

Para produzir um material termoplástico a partir do amido, é necessário alterar sua estrutura granular semicristalina, transformando-a em uma matriz polimérica homogênea e amorfa, tal processo é realizado por métodos como a gelatinização e fusão (Mali *et al.*, 2010). Pois ao entrar em contato com a água fria, o amido sofre uma discreta expansão de volume devido à absorção de água nas regiões mais desordenadas, sendo este processo reversível após a secagem. Contudo, ao ser aquecido, os grânulos incham de forma irreversível, resultando na gelatinização, que destrói a estrutura original do amido, misturando as cadeias pertencentes a amilose e amilopectina em uma fase fundida (Nascimento *et al.*, 2021; Denardin; Silva, 2009).

Após o resfriamento, observa-se a recristalização da amilopectina e mesmo não possuindo estrutura de cristal em seu estado natural, ocorre a formação de cristais na amilose, causado devido aos processos intermoleculares das ligações de hidrogênio presentes nas cadeias de amido, conhecido como retrogradação (Mina; Joje, 2012).

Os grupos hidroxilas presentes entre as estruturas das cadeias de amido causam sua hidrofiliabilidade. Essa característica aliada à proximidade das temperaturas de fusão e decomposição térmica do amido tende a causar sua baixa estabilidade térmica, dificultando seu processamento e afeta as propriedades mecânicas dos produtos finais (Nascimento *et al.*, 2021). As propriedades de expansão e gelatinização do amido são afetadas por diversos fatores como a estrutura molecular da amilopectina, incluindo o comprimento da cadeia e o grau de ramificação, composição do amido, proporção de amilopectina/amilopectina e teores de fósforos, e o arranjo granular, proporção entre regiões cristalinas e amorfas (Denardin; Silva, 2009).

Em escala industrial o amido termoplástico é uma opção de baixo custo e de fácil processamento através de processos “tradicionais”, facilitando a produção e tornando-o mais competitivo no mercado de polímeros. Algumas dessas técnicas incluem a gelatinização em meio aquoso e a extrusão (Zdanowicz; Sałasińska, 2023). Este tipo de material tem sido objeto de estudo desde os anos de 1970, sua importância tem crescido

devido aos custos reduzidos associados as suas matérias primas, além da possibilidade de modificações ou combinações com outros polímeros para melhorar suas propriedades específicas ou otimizar o processo de produção (Ferri *et al.*, 2016).

No entanto o amido termoplástico não alterado pode ter suas desvantagens como se tornar mais sensível à umidade e frágil ao longo de tempo em relação aos polímeros sintéticos . Todavia para ser amplamente aceito no mercado é necessário modificá-lo ou combiná-lo com outros materiais, a fim de aprimorar suas propriedades e reduzir a sua vulnerabilidade à água. A modificação dos grupamentos hidroxila tem como objetivo, aprimorar a flexibilidade do produto desejado, além de influenciar na redução da temperatura de gelatinização e na recristalização dos grânulos de amido (Balakrishnan *et al.*, 2021).

2.4 Plastificantes

Os plastificantes se caracterizam como compostos de baixo peso molecular, os quais usualmente apresentam-se em conjunto com outros polímeros na tentativa de aprimorar sua maleabilidade, resistência à deformação, viscosidade e sua resistência à fratura. Também influenciam em propriedades como o nível de cristalinidade do material e sua transparência ótica, bem como a resistência à decomposição biológica (Tarique; Sapuan; Khalina, 2021).

Agindo como substâncias que facilitam o movimento das cadeias de polímeros para melhorar sua mobilidade geralmente atuam como lubrificante entre as molécula dos compostos poliméricos em questão muito útil para a mobilidade dessas cadeias de forma eficiente em meio ao material plástico é necessário que os plastificantes compatíveis se espalhem por todo o espaço existente entre as cadeias poliméricas ideais para que haja uma interação adequada com as moléculas sendo crucial a interação com os grupos hidroxila presentes na estrutura do amido (Ferri *et al.*, 2016).

A modificação do amido para torná-lo plástico ocorre principalmente aquecendo-o em uma solução aquosa durante o processo de gelatinização dos grãos. No entanto esse procedimento não se dá na ausência de um agente plastificante compatível uma vez que as temperaturas de transição vítrea (T_v) e de fusão (T_f) do amido quando está puro e seco são maiores que sua temperatura de decomposição (Brito *et al.*, 2021). O plastificante atua auxiliando a reduzir o ponto de fusão ao longo de seu processamento (Nascimento *et al.*, 2021; Özeren *et al.*, 2021).

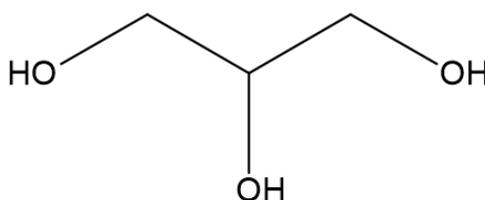
Ao selecionar o plastificante ideal para produção de filmes, é crucial avaliar a estrutura química, sua massa molecular e respectiva compatibilidade com o polímero e solvente pré-selecionados. O plastificante também necessita ser não volátil, não tóxico e miscível com o solvente selecionado, buscando evitar a separação das fases do filme durante sua secagem (Suderman; Isa; Sarbon, 2018). No caso de uma boa compatibilidade ser alcançada, a microestrutura do filme tende a se tornar mais linear e uniforme, deste modo melhorando a qualidade do produto final (Tarique; Sapuan; Khalina, 2021).

2.4.1 Glicerol

A glicerina ou glicerol é um subproduto comum na fabricação de biodiesel que pode ser obtido por meio da fermentação do álcool alílico ou pela hidrogenação de carboidratos (Beatriz; Araujo; Lima, 2011). É conhecida por sua coloração transparente sem cheiro perceptível, capacidade de absorver umidade, sabor levemente adocicado, além de ser considerada segura para humanos e para o ambiente. Suas propriedades físico-químicas são altamente versáteis (Rodrigues *et al.*, 2018).

Do ponto de vista da química, o glicerol é considerado um tri álcool com três átomos de carbono, conforme ilustrado na figura 2, sendo conhecido pela denominação sistemática (IUPAC) como 1, 2, 3 - propanotriol. Sua estrutura com três grupos hidroxila confere ao glicerol uma natureza hidrófila e excelente capacidade de solubilização em água, o que facilita sua interação com moléculas de amido (Beatriz; Araujo; Lima, 2011; Alashek; Keshe; Alhassan, 2022).

Figura 2 - Estrutura química do glicerol.



Fonte: Adaptado de Beatriz; Araujo; Lima, 2011.

O glicerol exibe propriedades antiplastificantes em sistemas com baixa umidade geralmente. No entanto quando presente em quantidade adequada de água atua como plastificante e demonstra as características típicas dessa função (Jayarathna; Andersson;

Andersson, 2022). Sua capacidade estrutural flexível favorece a formação de ligações de hidrogênio dentro e entre moléculas contribuindo para a redução da fragilidade em filmes plásticos ao melhorar a mobilidade das cadeias e conseqüentemente a maleabilidade do material (Singh; Gupta, 2016; Teixeira *et al.*, 2021).

O glicerol possui uma ampla gama de usos na indústria. Na indústria cosmética é reconhecido por suas propriedades hidratantes e suavizantes e é frequentemente incluído em produtos como cremes hidratantes para a pele e shampoos. Na indústria alimentícia por sua vez é comumente utilizado como adoçante e agente para ajustar a textura de alguns alimentos (Goyal; Hernández; Cochran, 2021; Kunduru *et al.*, 2023).

No setor farmacêutico é comumente utilizado na produção de cápsulas, anestésicos, xaropes e antissépticos. Haja vista que possui propriedades que permitem suavizar e aumentar a flexibilidade das fibras têxteis é qualificado para auxiliar no processamento do tabaco para consumo, sendo também empregado como lubrificante em máquinas de processamento de alimentos, além de ser usado em tintas e resinas (Mendes *et al.*, 2020).

3.5.2 Gelatinização e retrogradação

Em via de regra a gelatinização do amido ocorre quando o mesmo é aquecido em um meio aquoso, entretanto esse processo não é eficaz sem que haja plastificantes na reação. Isso ocorre porque a temperatura de transição vítrea e a de fusão do amido puro e seco excedem sua temperatura de degradação (Esmaeili *et al.*, 2019). A transformação da estrutura do amido durante o processamento por meio da gelatinização é considerada uma etapa crítica, uma vez que influencia diretamente o fenômeno subsequente da retrogradação (Chang *et al.*, 2021; Zhu; Liu, 2020).

Durante o processo de gelatinização do amido ocorrem mudanças em sua estrutura química devido ao calor e à umidade que interagem com suas moléculas, quando a temperatura é elevada acima de certo ponto as partes não cristalinas dos grânulos começam a se quebrar. Em temperaturas inferiores a 60 °C o amido não expande significativamente porque as ligações de hidrogênio presentes em sua estrutura não podem ser quebradas (Donmez *et al.*, 2021; Rodrigues *et al.*, 2018).

O inchaço só ocorre efetivamente quando o amido é aquecido em solução, o que permite a entrada da água nos grânulos e por conseqüência a dissociação da amilose. Após atingir a temperatura inicial de gelatinização, as estruturas granulares e cristalinas

iniciam sua decomposição, levando à degradação da amilose, causando possíveis variações nas propriedades da pasta de amido as quais são influenciadas de acordo com o grau de gelatinização (Rodrigues *et al.*, 2018).

A retrogradação do amido é considerada um processo inevitável durante o armazenamento e processamento de alimentos amiláceos, no qual o amido gelatinizado tende a se reorganizar de maneira mais ordenada. Esse processo pode ser dividido em retrogradação de curto e longo prazo, dependendo das condições e do tempo de armazenamento, sendo a recombinação das cadeias de amido, as quais forma dupla hélice que tende, a se compactar em cristais com o passar do tempo (Chang *et al.*, 2021; Santhosh; Nath; Sarkar, 2021).

2.5 Araruta

O termo "araruta" refere-se a diversas plantas do gênero *Marantha*, comumente associado ao amido extraído dos rizomas da espécie *Marantha arundinacea*. Planta nativa das florestas tropicais existentes na América do Sul, é amplamente cultivada nas Índias Ocidentais, incluindo a Jamaica, e também é encontrada em regiões da África, Sudeste Asiático e Austrália (Charles *et al.*, 2016; Barroso; Del Mastro, 2019).

A *Marantha arundinacea* se caracteriza como uma planta herbácea de caule articulado, com altura média de 1,20 metros, como ilustrado na Fig. 3. Seus rizomas, fusiformes e com casca brilhante e escamosa, são formados em tufos aderentes. A colheita ocorre entre 9 e 12 meses após o plantio, quando as folhas começam a murchar e adquirem coloração parda, que evolui para tons amarelo-palha ou esbranquiçado (Monteiro; Peressin, 2002; SOUZA *et al.*, 2019).

Figura 3 - A) Araruta, folhagem, parte vegetativa; B) Araruta, rizomas; C) Araruta, rizomas.



Fonte: Adaptado de Horto didático de plantas medicinais do HU/CCS. UFSC. 2015.

No Brasil, destacam-se três variedades de araruta: a creoula, a seta e a comum. A variedade comum é a mais reconhecida pela qualidade superior de sua fécula. Seus rizomas, com escamas e forma fusiforme, podem alcançar até 30 centímetros, embora o tamanho usual varie entre 10 e 25 centímetros, dependendo das condições do solo (Monteiro; Peressin, 2002; De Souza *et al.*, 2016; Souza *et al.*, 2019)

Os rizomas de *Marantha arundinacea* (Fig. 4) representam uma importante fonte de amido não convencional, com teor superior a 85%, sendo economicamente relevante em vários países (Gordillo *et al.*, 2014). A partir deles, obtém-se uma farinha fina e de coloração extremamente branca.

Figura 4 - Rizoma de Araruta (*Maranta arundinacea*). A - Variedade Comum; B - Variedade Seta.



Fonte: <https://www.livrariaepamig.com.br>. 2019.

O amido da *Marantha arundinacea* é promissor devido possuir elevado teor de amilose, sendo cerca de 35% (Nogueira; Fakhouri; De Oliveira, 2018), e 7,7% de proteína (Barroso; Del Mastro, 2019). Amidos ricos em amilose têm a vantagem de formar filmes com propriedades superiores de tração e resistência, devido à estrutura mais compacta da amilose linear, em comparação com a ramificada amilopectina.

No Recôncavo Baiano, a produção de araruta tem sido revitalizada por agricultores familiares, com o objetivo de incentivar o cultivo e o consumo da fécula em diversas preparações alimentícias. Apesar dos avanços, desafios como a melhoria nas práticas de beneficiamento, desenvolvimento de maquinário adequado e organização dos produtores ainda precisam ser superados. Além de promover a segurança alimentar, essa

atividade ajuda a fixar as famílias no meio rural e gera oportunidades de emprego e renda (Silveira *et al.*, 2013).

2.6 Amido de araruta

Sendo usualmente consumido como polvilho, o amido de Araruta é produzido a partir dos rizomas da planta por trituração, resultando em um composto extremamente fibroso contendo amido úmido, esse material é então peneirado e lavado para remover as fibras e a fécula é separada por meio da decantação. Sofrendo secagem posteriormente, a fécula então obtida pode ser utilizada na produção de biscoitos, bolos e outros alimentos (Silva, 2018).

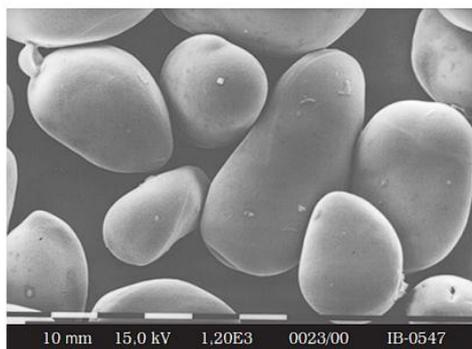
Detentor de notáveis propriedades como excelente digestibilidade, capacidade de formar géis e suas propriedades físico-químicas únicas (Villas-Boas; Franco, 2016; Charles *et al.*, 2016). O amido de Araruta também apresenta um elevado teor de amilose, o que o torna particularmente adequado para a fabricação de filmes com propriedades interessantes, especialmente com relação a sua resistência mecânica e capacidade de barreira (Fakhouri *et al.*, 2019; Romero-Bastida *et al.*, 2015).

A Araruta dispõe de um teor de amilose variando entre 17% e 25%, podendo atingir até 35 %, além de oferecer benefícios significativos para a formação de filmes, conferindo-lhe rigidez e uma textura lisa em sua superfície, o que facilita seu manuseio (Nogueira; Fakhouri; De Oliveira, 2018).

Segundo os autores Hermiati, Sondari e Sunarti (2023), o amido da araruta possui cadeias curtas e medias de amilopectinas, o que advêm do seu grau de polimerização (GP). No entanto como outros amidos, o amido de araruta nativo possui algumas limitações, incluindo solubilidade limitada, baixa processabilidade devido à alta viscosidade e incompatibilidade com certos polímeros hidrofóbicos.

Quanto a sua microestrutura, exhibe uma diversidade nos seus grânulos (Figura 5), os quais se apresentam em formas circulares e como elipsoides, possuem superfícies lisas, sem fissuras visíveis ou chamativas (Nogueira; Fakhouri; De Oliveira, 2018).

Figura 5: Micrografia de grânulos de amido de araruta.



Fonte: Magali Leonel, (2007).

Nogueira; Fakhouri; De Oliveira, (2018) em sua pesquisa, indica que o amido da araruta demonstra um grande potencial para substituir amidos convencionais, mediante suas propriedades tais como, versatilidade como hidrocoloide, espessante, gelificante, assim como agente encapsulante e de revestimento, além de ser uma excelente opção para a produção de embalagens biodegradáveis. Os dados obtidos por Nogueira; Fakhouri; De Oliveira, (2018) indicam que o teor de amilose da Araruta é de 35,20 % e amidos de outras fontes demonstraram serem inferiores ao atingirem valores de 17 % (Aipim), 26 % Arroz, 20 – 25 % (Batata), 26 – 28 % (Milho) e 25 % (Trigo). Estudos subsequentes de Mohd Nizam e colaboradores (2021), por sua vez confirmaram tais achados, evidenciando valores mais elevados de amilose na araruta quando comparada a outras fontes de amido, sendo possível visível visualizar os valores na tabela 1.

Tabela 1 - Composição de amilose e amilopectina em diferentes fontes de amido.

| Fontes | Amilose (%) | Amilopectina (%) |
|-----------------|-------------|------------------|
| Araruta | 20,5 | 79,5 |
| Banana | 17 | 83 |
| Mandioca | 18,6 | 81,04 |
| Milho | 28 | 72 |
| Batata | 17,8 | 82,2 |
| Arroz | 35 | 65 |
| Tapioca | 16,7 | 83,3 |
| Trigo | 20 | 80 |

Fonte: Mohd Nizam *et al.*, (2021).

2.7 Amido termoplástico de amido de araruta

A utilização de fécula de Araruta na fabricação de filmes destaca-se por sua capacidade de se decompor naturalmente, custo reduzido, fácil obtenção, caráter comestível, não alteração das propriedades organolépticas de alimentos significativamente e devido sua possibilidade de formação de termoplástico em condições brandas, apresentando propriedades eficientes de barreira contra gases e odores (Castro *et al.*, 2020).

No entanto, em comparação com os filmes de polímeros tradicionais, eles têm propriedades mecânicas inferiores, além de mostrarem alta permeabilidade ao entrar em contato com vapor d'água (Castro *et al.*, 2020). Para superar essas limitações, é necessário usar plastificantes ou combinar com outros polímeros, dando preferência aos biodegradáveis, que estão sendo estudados para melhorar as propriedades dos filmes de amido (Ahmed *et al.*, 2019).

Esta fase é crucial pois é durante o processo de secagem que as moléculas de amilose e amilopectina se reorganizam para criar uma estrutura contínua que resultará no filme final desejado (Mali *et al.*, 2010). Filmes termoplásticos feitos com base em amido podem ser produzidos a partir de várias fontes de amido. Alguns exemplos comuns incluem milho, pinhão, mandioca, quinoa e araruta, eles são utilizados na fabricação de filmes biodegradáveis (Nascimento *et al.*, 2021, Luchese *et al.*, 2015; Nogueira; Fakhouri; De Oliveira, 2018), todos necessitam da inclusão de plastificantes como glicerol ou sorbitol para garantir a flexibilidade dos filmes produzidos porque o amido sozinho tende a gerar filmes frágeis.

A formação dos filmes está intimamente relacionada à origem do amido, haja vista que os atributos dos filmes dependem diretamente de seu teor de amilose, deste modo, a utilização do amido de araruta, o qual é rico em amilose, oferece vantagens em relação a outros amidos, devido às suas boas propriedades físico-químicas desejáveis para a confecção de filmes (Gordillo *et al.*, 2014; Romero-Bastida *et al.*, 2015).

Sendo rotineiramente produzido por meio do método de "solution casting" ou evaporação por solvente. Nesse processo, o amido será dissolvido em água com o acréscimo do plastificante, e sob aquecimento e agitação mecânica constante, obtém-se uma solução filmogênica, que é então despejada sobre um molde ou placa de Petri, posteriormente ocorrendo então a desidratação do filme e evaporação do solvente em temperatura média de 45 °C.

Contudo os filmes com amido de Araruta (9,95% e 24,08% (m/m) de Glicerol), obtidos no estudo conduzido por Nogueira, Fakhouri e Oliveira (2018) chamam a atenção pois os resultados atingidos indicaram que o amido de araruta demonstrou maior resistência à tração, quando contraposto com os demais filmes à base de amido, como os de trigo, milho e batata. Estes achados sugerem que o amido de araruta tem um potencial mínimo para o uso industrial, como revestimentos ou embalagens.

2.8 Blendas poliméricas

O desenvolvimento e uso de blendas tem se caracterizado como uma opção economicamente viável na tentativa de obter materiais com propriedades físico-químicas superiores em relação a polímeros usados de maneira isolada. As blendas são criadas por meio da combinação física de dois ou mais polímeros ou copolímeros com o intuito de obter características específicas ou o aprimoramento das que possuem, e para que um sistema seja considerado uma blenda homogênea, é necessário que a concentração do segundo componente seja maior que 2% em massa em relação ao primeiro (Passador; Pessan; Rodolfo Jr., 2006).

Há um interesse crescente nas últimas décadas, no desenvolvimento de blendas poliméricas nas áreas de pesquisa e desenvolvimento tecnológico, assim como no meio indústria, principalmente em setores como o automotivo, eletrônico, na fabricação de embalagens e produtos para construção civil, conforme mencionado por Koning *et al.*, 1998. Sendo utilizadas frequentemente para reforçar polímeros amorfos ou vítreos que tendem a apresentar comportamento de fragilidade em sua estrutura.

As blendas podem ser categorizadas com base nos métodos empregados em sua fabricação, como exemplos temos a mistura por solução, a formação de redes poliméricas interpenetrantes (IPNs) e a mistura mecânica no estado fundido. No processo de mistura por solução são os polímeros que se dissolvem em um solvente e posteriormente evaporam para formar um filme polimérico. Mesmo sendo um processo de baixa eficiência produtiva, pode ser utilizado em laboratórios com equipamentos de tecnologia mais limitada (Luna *et al.*, 2015).

As blendas por IPN, por sua vez, são formadas quando dois polímeros apresentam reticulados que se interpenetram sem reação química entre eles. Este tipo de blenda é utilizado para melhorar a compatibilidade entre as fases e a interação entre os componentes, sendo frequentemente aplicado em processos de mistura por solução ou

mecânica (Silva, 2011). A mistura mecânica, que envolve aquecimento e alto cisalhamento, é o método industrial mais utilizado, devido à sua viabilidade econômica e à possibilidade de processar grandes volumes de material, sendo empregada em processos como extrusão, injeção e misturadores intermitentes (Viégas, 2016).

Apresentam diversas vantagens e se destacam pela facilidade em obter propriedades desejadas sem exigir grandes investimentos no desenvolvimento de novos polímeros individuais. Essas combinações permitem criar materiais com atributos específicos por um custo mais acessível ao aproveitar as vantagens únicas de cada componente para atender aos requisitos técnicos e de mercado (Silva, 2011). A capacidade variada dessa tecnologia é um dos principais pontos positivos das blendas pois possibilitam a junção de características mecânicas diferentes adaptando-se a várias finalidades tanto térmicas quanto químicas.

Além de trazer benefícios significativos em aspectos financeiros e ambientais e no mercado em geral; os custos para desenvolver uma mistura é relativamente menor quando comparado à criação de novos polímeros; o que se mostra como uma vantagem considerável para o setor industrial; na perspectiva ambiental; as misturas têm potencial para reciclagem; auxiliando em práticas vistas como mais sustentáveis ecologicamente. No mundo dos negócios a capacidade de personalizar as misturas permite adaptações de acordo com as necessidades dos potenciais clientes interessados. Isso faz com que sejam soluções altamente flexíveis às exigências do mercado (Fernandes *et al.*, 2012).

2.8.1 Miscibilidade de Blendas Poliméricas

Quando diferentes tipos de polímeros são combinados, podem surgir misturas que são classificadas como miscíveis (completamente misturadas), imiscíveis (não misturadas) ou parcialmente miscíveis (algo misturadas). A miscibilidade se refere à capacidade de dois ou mais polímeros se misturarem de forma homogênea em nível molecular. Uma maneira de avaliar essa miscibilidade é observar as transições vítreas (T_g) do material (Dash *et al.*, 2019).

Na maioria das misturas poliméricas é comum encontrar uma falta de mistura devido a diferenças termodinâmicas que geram uma falta de compatibilidade entre as fases do material plástico usado na produção dessas blendas poliméricas. Essas diferenças se manifestam pela má dispersão de uma fase dentro da matriz geral do material plástico usado na composição da blenda polimérica em questão; ou seja, pela fraca aderência

existente entre as diferentes fases presentes no material plástico final produzido (Viégas, 2016).

A maneira mais eficiente de melhorar a dispersão dos componentes presentes em cada fase do material plástico bem como melhorar a aderência entre estas fases é através da utilização de um agente compatibilizante específico, que normalmente se trata um copolímero como blocos ou enxertados que ajudam a atuar na interface entre as diferentes fases para redução da tensão superficial existente entre elas. Este copolímero pode ser produzido separadamente e em seguida, incorporado à mistura polimérica (Viégas, 2016).

Nas blendas miscíveis, os polímeros formam uma única fase homogênea, onde estão intimamente misturados em nível molecular, apresentando uma única Tg, que fica entre os valores de Tg dos polímeros individuais. Nesse caso, os polímeros estão dispersos de forma aleatória, e interações intermoleculares favoráveis entre os componentes da blenda são comuns.

Contudo nas blendas imiscíveis, os componentes mantêm suas independências moleculares, formando múltiplas fases. Em sistemas desse tipo que possuem polímeros individuais com transições vítreas distintas é provável que o valor de Tg da blenda seja semelhante ao das Tg dos polímeros separados (Sperling, 2001).

A pesquisa e desenvolvimento das misturas poliméricas são uma maneira efetiva de alterar as características dos materiais. As misturas miscíveis de polímeros têm o potencial para proporcionar propriedades mecânicas superiores àquelas dos polímeros individualmente. No entanto, quando as misturas possuem baixa miscibilidade podem apresentar separação em fases diferentes influenciando nas propriedades associadas às características particulares dessas fases individuais (Silva 2011).

A miscibilidade em sistemas poliméricos pode ser entendida através da equação de energia livre de mistura, ou equação de Gibbs, representada por:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Eq. (1)}$$

Em que: T é a temperatura na escala absoluta, ΔH_m e ΔS_m são a variação da entalpia e da entropia de mistura, respectivamente. ΔG_m é afetada pela composição e pela temperatura do sistema. Assim, para que a miscibilidade ocorra, ΔG_m deve ser menor que zero ($\Delta G_m < 0$).

A estatística termodinâmica permite calcular as contribuições da entalpia e da entropia à energia livre de mistura ΔG_m , usando um modelo tridimensional de rede em que cada ponto é ocupado por um segmento de cadeia do polímero (Akcelrud, 2007). A razão pela qual muitos pares de polímeros não formam sistemas miscíveis está ligada à pequena variação de entropia que ocorre quando dois polímeros de massa molar alta são misturados (Akcelrud, 2007).

2.8.2 Compatibilidade de Blendas Poliméricas

Conforme discutido anteriormente, a miscibilidade de blendas poliméricas é influenciada por aspectos termodinâmicos e representa uma característica fundamental do sistema. No entanto, existem muitos sistemas poliméricos que são imiscíveis, tanto na esfera acadêmica quanto na comercial, logo possuem múltiplas fases. Nesses cenários, a interface entre as fases desempenha um papel crucial no comportamento final do material.

Para aprimorar o desempenho dessas blendas de forma eficiente é essencial diminuir a tensão entre as interfaces e fortalecer tanto a dispersão quanto aderência entre as fases envolvidas. Essas variáveis têm um papel crucial na estabilização da combinação de elementos químicos empregada, dessa maneira a compatibilidade entre as fases é um aspecto técnico que pode ser alcançado por meio de ajustes e correções no sistema, permitindo a obtenção das propriedades desejadas (Silva, 2011).

De forma geral, o processo de compatibilização ocorre ao incluir um componente que atue como uma espécie de “agente intermediário” entre as diferentes etapas do sistema. Este componente, denominado compatibilizante, pode ser adicionado diretamente à mistura ou gerado *in situ* durante o processamento da blenda.

No segundo caso, que envolve a compatibilização reativa, os componentes da mistura são passíveis de reações químicas enquanto estão no estado fundido, formando um copolímero com segmentos de cadeia oriundos dos diferentes componentes da blenda (Visakh; Marković; Pasquini, 2016).

O compatibilizante gerado *in situ* tende a se posicionar preferencialmente na região interfacial, desempenhando um papel similar ao dos agentes emulsificantes de baixa massa molar usados em sistemas de líquidos imiscíveis (Visakh; Marković; Pasquini, 2016). As interfaces de blendas poliméricas não miscíveis apresentam um gradiente de concentração entre seus componentes, formando uma região interfacial

distintiva que pode ser vista como uma “fase terciária”, com atributos únicos que impactam diretamente as propriedades finais do sistema, conforme destacado por Sarath Chandra C., *et al.*, em 2014.

Existem vários elementos que influenciam a espessura desta camada de ligação: as interações entre os polímeros envolvidos no processo e a massa molar e concentração das diferentes fases presentemente atuantes são alguns exemplos significativos. Em termos gerais e a grosso modo declarado pela literatura científica (Stamm e Schubert em 1995), a extensão desta camada costuma oscilar entre 2 e 50 nm conforme a afinidade manifestada entre as distintas fases neste contexto específico e a resistência da interface é determinada pelas interações intermoleculares entre os componentes do sistema.

A adesão entre as fases pode ser fortalecida por meio de ligações químicas ou interações intermoleculares. Assim, dependendo da resistência desejada, a interface pode ser modificada com o uso de compatibilizantes que contenham grupos funcionais capazes de promover reações químicas ou que atuem na promoção da interação entre as fases (Visakh; Marković; Pasquini, 2016).

2.9 Carboximetilcelulose

A CMC (carboximetilcelulose) é um polímero extraído a partir da celulose, sendo um polissacarídeo essencialmente natural. Suas origens são a partir de uma modificação química da celulose extraída de fontes renováveis como madeira e algodão. A CMC é classificada como um éter derivado da celulose, amplamente vendido na forma de sal de carboximetilcelulose de sódio (NaCMC) (Leal 2014).

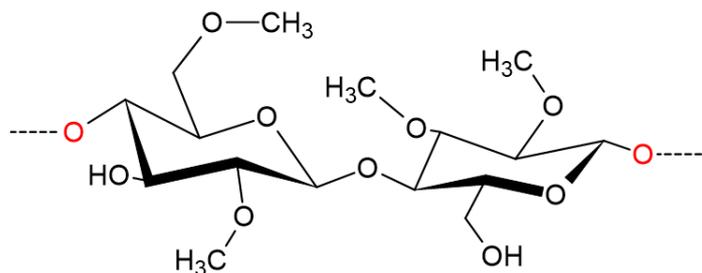
A técnica de carboximetilação envolve a adição de grupos carboximetil à estrutura da celulose para torna-la solúvel em água e resistente a diversas condições ambientais (Mikkonen *et al.*, 2017). Sua fabricação envolve o tratamento da celulose com monocloroacetato para substituir parcialmente os grupos hidroxilas nas posições 2, 3 e 6 da estrutura da celulose, resultando na criação de um novo composto com propriedades modificadas, tal procedimento é descrito como uma reação nucleofílica (Silva *et al.*, 2016).

A ilustração da reação na Figura 7 mostra como os grupos carboximetila são incorporados na estrutura da celulose no processo de carboximetilação para melhorar as propriedades de solubilidade e resistência mecânica do material. Com o aumento da busca por materiais ecológicos e biodegradáveis em mente, houve um grande interesse no

estudo e aplicação da CMC na produção de materiais biodegradáveis como biocompósitos, filmes e fibras que são usados para fortalecer matrizes poliméricas (Bochek, 2012 ; Kibar, 2013).

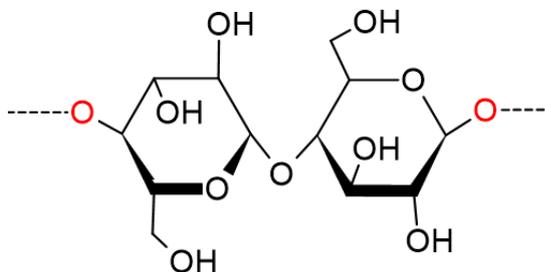
Estruturas à base de CMC feitas dos polímeros β -(1 \rightarrow 4) - glucopiranosose de celulose (fig. 6), mostram-se solúveis em água neutra, um contraste à celulose original que é insolúvel em água (Leal 2014). Além de ser economicamente viável, a CMC possui a capacidade de criar hidrogéis graças à sua notável capacidade de intumescimento, transparência, biocompatibilidade e excelente para formação de filmes (Almasi 2010; Rahmann *et al.*, 2021). O que a torna frequentemente utilizada como espessante, estabilizante, ou agente suspensor em uma variedade diversificada de produtos, deste modo expandindo significativamente sua aplicação na indústria alimentícia e farmacêutica, sendo encontrada em alimentos processados, bem como formulações medicinais como um agente espessante (Tarique; Sapuan; Khalina, 2021).

Figura 6 - Fórmula molecular da carboximetilcelulose.



Fonte: Leal, 2014, modificada.

Figura 7 - Fórmula molecular da celulose.



Fonte: Leal, 2014, modificada.

Contudo a carboximetilcelulose enfrenta desafios relacionados à sua sensibilidade a variações de pH, em ambientes ácidos ela tendem a perder suas propriedades de solubilidade e formação de géis o que limita sua utilização em determinadas circunstâncias. Para contornar essa restrição têm sido exploradas estratégias como a

reticulação da carboximetilcelulose com o intuito de aumentar sua estabilidade perante diferentes condições ambientais (Rahman *et al.*, 2021).

Sendo um agente reticulador conhecido, de vasta abundância, sendo um material renovável e de baixo custo, o ácido cítrico, o qual possui três grupos carboxilas em sua composição, os quais tendem a interagir com os grupos hidroxilas presentes na cadeia da carboximetilcelulose, formando reticulações entre a cadeia do polímero, então tendendo a reduzir sua hidrofiliabilidade (Capanema *et al.*, 2018).

Uma estratégia promissora para melhorar as propriedades da CMC é combiná-la com outros polímeros para formar blendas que aprimoram suas características físico-químicas. Exemplos disso são as blendas de amido com CMC (Kibar *et al.*, 2013), quitosana com CMC e PVA com CMC (El-Sayed, 2011), que evidenciam melhorias na estabilidade térmica e nas propriedades mecânicas alcançadas.

2.10 Nanocompósitos

Nanocompósitos poliméricos são materiais formados pela combinação racional de dois ou mais materiais de origem distinta, sendo um dos materiais, um polímero, homopolímero ou blenda, quando em maior quantidade atua como uma fase contínua ou matriz, enquanto o outro em menor quantidade atua como uma fase dispersa, sendo uma ou mais de suas fases em dimensões na escala nanométrica. Ambas as fases são insolúveis entre si e apresentam uma nítida interface de separação, a qual tem extrema influência nas propriedades do material (Bordes; Pollet; Avérous; 2009.; Jalan Mawar, 2022).

Para que o máximo incremento das propriedades seja alcançado em um nanocompósito cada fase constituinte (matriz, fase dispersa e interface) deve apresentar características apropriadas. As propriedades dos nanocompósitos dependerão então das características químicas e físicas das fases, da microestrutura e morfologia da matriz e da fase dispersa, da fração mássica ou volumétrica desta última, bem como da escolha das condições de processamento e conformação que assegurem uma microestrutura e interface finais adequadas para o nanocompósito (Gao Z., *et al.*, 2020).

Na grande maioria dos nanocompósitos a fase dispersa é um agente de reforço para a matriz, quando adicionado em pequenas quantidades, usualmente entre 0,5 e 5%, exibem diversas vantagens em relação a matrizes de polímeros puras ou materiais compósitos convencionais, como aprimoramento da resistência mecânica (tração, flexão

ou compressão), melhor estabilidade térmica e redução a permeabilidade à gases e vapor de água (Paul; Robeson, 2008., Jalan Mawar, 2022).

No contexto de reforço perante esforços mecânicos, as propriedades dos nanocompósitos irão depender em suma, da escolha da fase dispersa que atuará como agente de reforço. Em geral, nanocompósitos obtidos com agentes fibrosos tendem a apresentar propriedades superiores à materiais incorporados com agentes de outras geometrias. Isto porque a maior parte dos materiais apresenta maior resistência na forma fibrosa do que em qualquer outra (Eichhorn *et al.* 2010; Abdullah *et al.*, 2024).

2.11 Nanopartículas de Óxido de Zinco (ZnO)

A nanotecnologia vem se destacando devido às propriedades aprimoradas dos nanomateriais em comparação com os materiais convencionais. Na área da medicina, esses nanomateriais estão despertando grande interesse por suas propriedades de cicatrização, devido seu caráter anti-inflamatório, assim como antimicrobiano e serem altamente promissores para aplicações biomédicas (Jiang *et al.*, 2017).

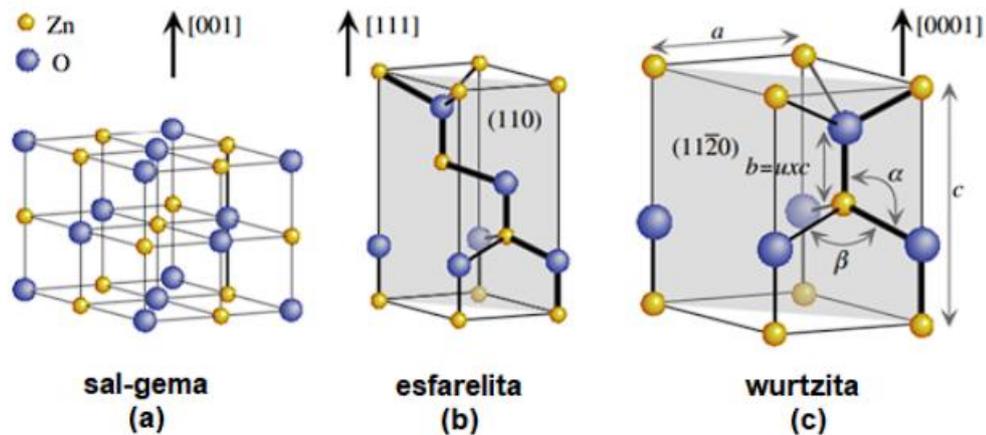
As nanopartículas (NPs) apresentam características físico-químicas únicas, como alto índice de superfície - volume e são altamente reativas. Além disso possuem morfologia favorável e boa estabilidade ambiental que as tornam versáteis (Zulfiqar *et al.*, 2019 e Singh; Handa; Manchanda, 2021).

Entre as NPs de óxidos metálicos existentes no campo da biomedicina destaca-se o óxido de zinco (ZnO), o qual atua como um semicondutor com diversas aplicações práticas. As nanopartículas de ZnO apresentam propriedades antimicrobianas eficientes que são intensificadas pela redução do tamanho das partículas e pelo aumento da área superficial do material, sendo reconhecido por sua versatilidade como um material sólido à base de elementos não-tóxicos, inorgânico e que é acessível economicamente no mercado atual (Shamsuzzaman *et al.*, 2017).

Na figura 8 são exibidas as três principais formas cristalinas do óxido de zinco: cúbica (sal-gema), uma combinação cúbica com zinco e a estrutura hexagonal wurtzita.

Sua ação antibacteriana ocorre quando as partículas interagem diretamente com a membrana celular das bactérias, afetando sua permeabilidade e induzindo a oxidação nas células bacterianas. Esse processo impede o crescimento das bactérias e pode resultar na morte delas em certos casos (Sabir *et al.*, 2014; Gunalan; Sivaraj; Rajendran, 2012).

Figura 8 - Ilustrações das diferentes estruturas cristalinas que o ZnO apresenta.



Fonte: Ozgur *et al.*, 2005.

Devido às tais características particulares, as NPs de ZnO, são consideradas eficientes como agentes sanitizantes e esterilizantes na indústria alimentícia, auxiliando a prevenir o desenvolvimento de bactérias prejudiciais à saúde pública e garantindo o padrão ótimo de consumo dos alimentos. Adicionalmente, essas nanoestruturas apresentam potencial para otimizar o rendimento e o crescimento de cultivos na agricultura (Molina; Ramos; Espinosa, 2006; Prasad *et al.*, 2012).

Pesquisas foram realizadas com o objetivo de alterar as características dos polímeros por meio da incorporação de cargas de nanopartículas inorgânicas como SiO₂, ZnO, CaCO₃, nanofibras e nanotubos de carbono (Yang *et al.*, 2010; Priyadarshi; Rhim, 2020).

O estudo realizado por Li em 2010, envolveu a produção de filmes compostos com nanopartículas de ZnO e PEAD por fusão e moldagem por compressão. Os testes revelaram que o compósito tratado apresentou maior resistência à tração e maior capacidade de estiramento na ruptura em comparação com o compósito sem tratamento, além disso teve uma eficaz ação antibacteriana contra *Staphylococcus*.

Na pesquisa conduzida por Priyadarshi e colaboradores em 2020, foram produzidos filmes usando uma combinação de carboximetilcelulose e nanopartículas de óxido de zinco em diferentes concentrações. Os filmes resultantes demonstraram melhorias em suas características mecânicas e exibiram uma notável capacidade antibacteriana contra as bactérias comuns em alimentos, como a *Listeria monocytogenes* e a *Escherichia coli*.

2.12 Embalagens de alimentos ativas e inteligentes

As embalagens convencionais de alimentos são projetadas em sua maioria para servir como barreiras passivas que retardam os efeitos negativos do ambiente sobre o alimento ou produto (Brody *et al.*, 2008; Biji *et al.*, 2015). Por outro lado, as embalagens modernas assumem um papel ativo de proteção ao contribuir para a conservação dos alimentos ao longo da cadeia de distribuição e assegurando a qualidade desde o processamento até o consumo do produto (Drago *et al.*, 2020; Salgado; Di Giorgio; Mauri, 2021).

A embalagem ativa de alimentos representa um avanço em relação à função convencional ao buscar prolongar a vida útil dos produtos por meio da interação com os alimentos ou o ambiente circundante. A ativação desse processo pode ser causada pelas características específicas do material de embalagem ou por agentes ativos adicionados à barreira passiva que desempenham funções como absorção ou liberação de compostos essenciais para a preservação dos alimentos. Assim sendo o principal propósito das embalagens ativas é evitar a contaminação microbiana, química e também manter as propriedades visuais e sensoriais dos alimentos preservadas (Muhammet; Caner, 2023; Salgado; Di Giorgio; Mauri, 2021).

O termo “embalagens inteligentes” abrange várias tecnologias diferentes como as “ativas”, “interativas”, “inteligentes” e “indicadoras” (Drago *et al.*, em 2020). A diferença principal reside no aspecto do monitoramento passivo das condições do produto pelas embalagens inteligentes em comparação com a intervenção direta no ambiente ao redor dos alimentos feita pelas embalagens ativas para prolongar sua vida útil (Alam *et al.*, 2021). Essas duas formas de embalagens inovadoras podem colaborar para aprimorar e trazer novidades ao setor (Vanderroost *et al.*, 2014).

O único regulamento totalmente dedicado aos materiais inteligentes e ativos para embalagens alimentares é o regulamento 450/2009 da Comissão Europeia (Regulamento CE nº 450/2009). Segundo essa normativa, os sistemas de embalagens inteligentes não devem liberar substâncias nos alimentos; logo, os componentes inteligentes podem ser posicionados externamente desde que haja uma barreira funcional impedindo o contato com os alimentos. Além disso, o regulamento trata do emprego de tecnologias como nanopartículas, reiterando a importância de uma

avaliação detalhada de sua utilização, (European Commission Regulation No. 450/2009).

2.12.1 Embalagem Ativa Antimicrobiana

A presença contínua de microrganismos impacta a durabilidade dos alimentos ao longo de sua vida útil, tornando-se um desafio em todas as etapas do processo de fornecimento de alimentos. Para lidar com esse dilema diversas tecnologias foram criadas, sendo as embalagens antimicrobianas destacadas como uma solução efetiva para aumentar a segurança alimentar, estender o tempo de conservação dos produtos e reduzir o desperdício econômico (Muhammet; Caner, 2023).

Tais embalagens possuem substâncias ativas que liberam compostos de maneira controlada para manter a umidade ideal e agir evitando a proliferação de microrganismos prejudiciais e possíveis danos causados por bactérias (Mangalassary, 2019). Nanopartículas metálicas, como prata, cobre, ouro, platina, e óxidos metálicos como TiO₂, ZnO, MgO e CuO, tem sido utilizada na produção de embalagens ativas (Vera *et al.*, 2016).

Essas partículas são introduzidas em substâncias adsorventes ou em filmes poliméricos, e atuam por meio de suas propriedades de combate a microrganismos, com à liberação de íons metálicos e à produção de espécies reativas de oxigênio que causam danos as paredes e membranas celulares dos mesmos (Nguyen; Joly; Dantigny, 2016; Otoni, 2016). No entanto é crucial escolher as nanopartículas com cautela ao considerar o tipo de alimento e as características da embalagem, como suas propriedades de barreira e transparência, que podem ser impactadas (Yildirim, 2018).

Além da preocupação quanto a potenciais efeitos nocivos para a saúde humana provocados pela possível migração das nanopartículas para os alimentos ou pelo contato com a pele e a sua inalação. Sendo os efeitos dessas características variáveis de acordo com a composição química das nanopartículas, incluindo seu tamanho e propriedades de superfície, os quais dependem da solubilidade e hidrofobicidade das nanopartículas (Basavegowda; Mandal; Baek, 2019; Rezghi; Forouzandehdel; Aalizadeh, 2024; Liu *et al.*, 2025).

Na pesquisa desenvolvida por Priyanka e colaboradores em 2024, produziram-se filmes nanocompósitos a base de amido, quitosana e mucilagem vegetal, reforçados com nanopartículas de óxido de zinco. Obtendo taxa de biodegradabilidade de 100%,

além de sucesso com testes antibacterianos contra *Bacillus* sp. e *Pseudomonas* sp., mostrando zonas de inibição significativas, demonstrando eficácia antibacteriana (Priyanka *et al.*, 2024).

Danaya e sua equipe em 2022 estudaram a produção de filmes nanocompósitos de ZnO (1–5%) misturados com adipato de polibutileno-co-tereftalato (PBAT) e amido termoplástico (TPS), os quais foram desenvolvidos por meio de extrusão soprada para embalagens ativas de carne. As embalagens produzidas reduziram a oxidação lipídica e retardaram o crescimento microbiano, resultando em uma contagem menor de bactérias lácticas, leveduras e mofo em carne de porco embalada (Danaya *et al.*, 2022).

O autor Nattinee e colaboradores em 2024 prepararam um biopolímero de poli(butileno-adipato-co-tereftalato) / amido termoplástico (PBAT/TPS), com reforço de nanopartículas de óxido de zinco. para aplicações de embalagem ativa de alimentos. Os quais revelaram limites para aplicação segura em embalagens ativas, sendo de 1% de NPs de ZnO, para contato com alimentos ácidos e até 5% para alimentos aquosos. Essas descobertas destacam o papel crítico dos fatores ambientais na estabilidade de NPs de ZnO e enfatizam a necessidade de otimização estratégica do teor de ZnO para atingir funcionalidade ótima e segurança (Nattinee *et al.*, 2024).

Araya e colaboradores em 2023 desenvolveram filmes de amido termoplástico modificados, preparados por fusão, pela mistura de amido de mandioca modificado catiônico, com glicerol 70/30%p/p., e com adição de carboximetilcelulose, 5%p foi incorporada com glicerol e óxido de zinco (ZnO) 0–5%p. Os resultados demonstraram valores significativos de resistência a tração, chegando de 7 a 14 MPa, com a adição das NPs (Araya *et al.*, 2023).

3 MATERIAIS E METODOLOGIA

3.1 Materiais

A descrição dos reagentes utilizados neste estudo está listada na tabela 2, assim como a composição dos reagentes e sua origem.

Tabela 2 - Reagentes utilizados nos procedimentos experimentais.

| Material | Fórmula química | Origem |
|--|---------------------------------|-------------------------------------|
| Araruta (<i>Maranta arundinacea</i>) | — | Torres Alimentos |
| Carboximetilcelulose sal sódico P.A | $[C_6H_7O_2(OH)_2OCH_2COONa]_n$ | ACS científica |
| Glicerina P.A ACS 97% | $C_3H_8O_3$ | Êxodo científica |
| Ácido Cítrico Anidro P.A | $C_6H_8O_7$ | Neon comercial reagentes analíticos |
| NPS óxido de zinco < 100 nm | ZnO | Sigma-Aldrich |
| Água destilada | H_2O | — |

Fonte: Autor, 2023.

3.2 Procedimento experimental

3.2.1 Obtenção dos filmes

Os filmes de nanocompósitos com diferentes teores de nanopartículas de ZnO (0%, 0,5%, 2% e 5%), quantidades essas estabelecidas a partir da quantidade de amido de Araruta mais CMC (2 g) utilizados nos filmes. Os mesmos foram obtidos através do método de evaporação por solvente (*casting solution*) conforme Fakhouri *et al.*, (2019), com algumas modificações.

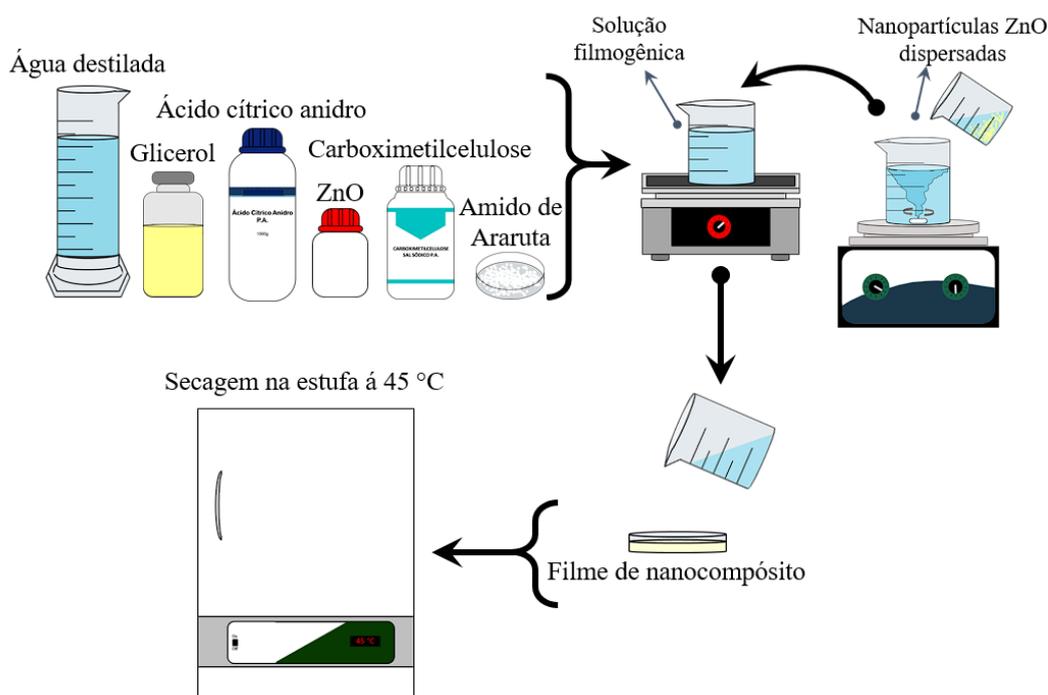
Inicialmente 60 mL de água destilada foi adicionada em um becker com 1g de carboximetilcelulose (CMC), a mistura foi agitada por 30 minutos, posteriormente 0,2 g de ácido cítrico ao becker com CMC com agitação por 30 minutos.

As quantidades previamente estabelecidas de nanopartículas de ZnO foram adicionadas em 20 mL de água destilada com posterior agitação por 30 minutos para facilitar sua dispersão.

Em seguida, o amido de araruta (1 g) e glicerol (0,6 g) foram homogeneizados em água destilada (20 mL) para serem adicionados junto com os demais reagentes e então aquecidos a 80 °C por 10 minutos com agitação constante em uma chapa de aquecimento.

As soluções filmogênicas foram vertidas em placas de Petri (140 x 15 mm) e o solvente foi removido em estufa a 45 °C com circulação de ar (marca: Solidsteel), por 24 horas. Os filmes secos foram removidos das placas de Petri e acondicionados em envelopes de polietileno e armazenados em dessecador contendo sílica para evitar contato com a umidade do ambiente. Tal procedimento de produção do filme se encontra ilustrado no fluxograma presente na figura 9.

Figura 9 - Fluxograma do processo de produção do filme de nanocomposito.



Fonte: Autor, 2024.

As quantidades dos reagentes exatas, detalhadas e a nomenclatura adotada para as amostras estão explicitas na tabela 3.

Tabela 3 - Formulações dos filmes com base na concentração de nano partículas de ZnO e identificação dos filmes.

| Amostra | CMC | Amido de Araruta | Glicerol | Ácido cítrico | Água destilada | NPs de ZNO |
|---------|-----|------------------|----------|---------------|----------------|------------|
|---------|-----|------------------|----------|---------------|----------------|------------|

| | | | | | | |
|------------------------|-----|-----|-------|-------|--------|--------|
| TPA-CMC | 1 g | 1 g | 0,6 g | 0,2 g | 100 mL | — |
| TPA-CMC/ZnO-0.5 | 1 g | 1 g | 0,6 g | 0,2 g | 100 mL | 0,01 g |
| TPA-CMC/ZnO-2.0 | 1 g | 1 g | 0,6 g | 0,2 g | 100 mL | 0,04 g |
| TPA-CMC/ZnO-5.0 | 1 g | 1 g | 0,6 g | 0,2 g | 100 mL | 0,1 g |

Fonte: Autor, 2023.

3.2.2 Aspecto visual dos filmes

A análise visual ocorreu através da observação e por meio tátil dos filmes, para estudar a cor, nível de transparência dos filmes e uniformidade com base na metodologia descrita por Tarique; Sapuan; Khalina, (2021).

3.2.3 Análise de transparência

A transparência foi determinada usando um espectrofotômetro UV-visível da marca SHIMADZU, modelo UV-1800. Inicialmente, os filmes foram cortados nas dimensões de 4 x 1 cm e aderidos à parede interna da cubeta de quartzo, em seguida, a transmitância no comprimento de onda de 600 nm foi medida. Seguindo a metodologia de Han e Floros (1997). Três réplicas de cada filme foram testadas e usadas para calcular a transparência, mediante a equação 2 (Souza *et al.*, 2024).

$$Transparência = \frac{\text{Log}(T\%)}{X} \quad \text{Eq. (2)}$$

Sendo: T a transparência, T% a transmitância em % e X a espessura média do filme (mm).

3.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Com a finalidade de avaliar a presença dos grupos funcionais presentes nos filmes, foram obtidos os espectros de absorção na região do infravermelho em um espectrofotômetro (FTIR), marca BRUKER referente ao modelo VERTEX 70v.

Os espectros no infravermelho das amostras requeridas foram obtidos por reflectância total atenuada (ATR) utilizando uma faixa espectral de 4000-300 cm⁻¹ a 100 scans e uma resolução de 8 cm⁻¹. Esta análise foi realizada no laboratório de Espectroscopia vibracional e altas pressões localizado no Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Pará (PPGF/UFPa).

3.2.5 Difração de raio X (DRX)

A análise de difração de raios-X foi empregada para identificar as fases cristalográficas presentes nos filmes analisados. As análises foram realizadas, no departamento de Física, da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), com um Difractômetro de raio x, da marca RIGAKU, modelo Smartlab, com tubos de raios-X, anodo de Cu-K α (1,54056 Å), configurado com um tubo alvo de cobre, operando com tensão de 40kV, corrente de 20 mA, com velocidade de goniômetro de 2 theta = 2 graus por minuto, e alcance angular de 5° a 80° com passo de 0,02/ min.

3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia superficial dos filmes, foram observadas por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), no Laboratório de Institucional de Microscopia Eletrônica de Varredura do Museu Paraense Emílio Goeldi, utilizando um microscópio eletrônico da marca TESCAN, modelo Mira3, com canhão de elétrons tipo FEG (field emission gun). As amostras foram metalizadas com ouro por tempo aproximado de 1 minuto no equipamento da marca EMITECH, modelo K550 e as imagens então foram geradas por detecção de elétrons secundários, utilizando aceleração de voltagem de 5kV.

3.2.7 Análise termogravimétrica (TGA)

A avaliação da estabilidade térmica, foi determinada via análise termogravimétrica (TGA) em um analisador simultâneo termogravimétrico da STA, modelo NEXTA STA 300 utilizando porta amostra de platina, contendo fluxo de 100 mL/min de Nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 800°C. Esta análise foi realizada no laboratório de Caracterização de Materiais da UFPA. As imagens foram processadas *softwares* Excel® e OriginPro®, versão 9.5.1.

3.2.8 Teste mecânico de tração

As propriedades mecânicas de resistência à tração dos filmes foram realizadas no laboratório de Caracterização dos Materiais (LABCMAT), da Universidade Federal do Pará, campus Ananindeua, seguindo os critérios da norma reguladora ASTM D882-18. Para a aplicação dos ensaios, será utilizada a máquina universal INTERMERIC eletromecânica iM50, com célula de carga de 5 kN, com taxa de carregamento com velocidade de 5 mm/min, com o objetivo de determinar a resistência à tração (σ Max) e

deformação na ruptura (ϵ) destes materiais. Os testes foram realizados em três corpos de prova para cada filme contendo diferentes teores de nano partículas de óxido de zinco (0%, 0,5%, 2%, e 5%).

3.2.9 Determinação das espessuras dos filmes

Analisou-se as espessuras dos filmes com o auxílio de um micrômetro digital com resolução de 0,001 mm. As medidas seguem a metodologia baseada em Nunes *et al.* (2018), na qual são medidos cinco pontos aleatórios ao redor dos corpos de prova (75x25 mm), três corpos de prova de cada composição amostral foram submetidos a essa avaliação.

3.2.10 Análise de solubilidade em água

Os filmes contendo medidas 1,5cm x 4cm foram secos em estufa com circulação de ar (SolidSteel) a 100 °C por 24 horas e pesados. As amostras secas então foram imersas em 50 mL de água destilada por 24 horas em temperatura ambiente. Após esse período, a água foi removida e as amostras secaram em estufa com temperatura de 105 °C por um período de 24 horas, seguindo a metodologia de Bruni *et al.*, 2023. Três corpos de prova de cada composição amostral foram submetidos a essa avaliação. A determinação da solubilidade expressada em termos de massa não dissolvida é calculada de acordo com a equação 3, na qual, $S\%$ = Percentual de solubilidade do material; m_i = Massa inicial da amostra e m_f = Massa final da amostra.

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

3.2.11 Determinação da umidade

As amostras foram cortadas em dimensões de 2cm x 2cm e pesadas inicialmente com precisão. A massa final foi registrada após a secagem dos filmes em estufa em 105 °C por 24 horas. Como descrito na metodologia de Bruni *et al.*, 2023. Para determinação da umidade, três corpos de prova de cada composição amostral foram submetidos. O teor de umidade foi determinado usando a equação 4, onde $U\%$ = Percentual de umidade; M_i = massa inicial da amostra e M_f = massa final da amostra.

$$U\% = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad \text{Eq. (4)}$$

3.2.12 Teste de intumescimento

Amostras contendo medidas de 2 cm x 2 cm foram pesadas e os valores da massa seca inicial irão ser obtidos. As amostras foram imersas em 100 mL de água destilada e mantidas em temperatura ambiente em tempos predeterminados (1 hora, 2 horas, 3 horas, 5 horas, 24 horas e 336 horas) respectivamente. De acordo com a metodologia de Bruni *et al.*, 2023, com pequenas modificações.

Ao atingir o tempo, as amostras foram retiradas e secas em papel adsorvente e pesadas novamente, afim de verificar a massa final atingida por cada amostra. Três corpos de prova de cada composição amostral foram submetidos a essa avaliação. A determinação do teor de intumescimento foi feito usando a equação 5, sendo $G_i\%$ = Grau de intumescimento; M_i = massa inicial seca da amostra e M_f = massa final intumescida da amostra.

$$G_i\% = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100\% \quad \text{Eq. (5)}$$

Amostras de filme medindo 2,5 cm × 2,5 cm foram enterradas em solo natural extraído da região de castanhal – PA, a uma profundidade de 10 cm, sendo a umidade relativa ambiental cerca de 83%. As amostras foram enterradas periodicamente em intervalo de tempo de 3, 5, 10, 16 e 18 dias. Ao fim de cada período as amostras foram desenterradas, retirou-se o excesso de terra de sua superfície e imagens foram feitas dos filmes. A metodologia desse experimento está baseada no estudo realizado por Rammak; Boonsuk; Kaewtatip em 2021.

3.2.13 Degradação em solo

Amostras de filme medindo 2,5 cm × 2,5 cm foram enterradas em solo natural extraído da região de castanhal – PA, a uma profundidade de 10 cm, em um recipiente plástico, conforme ilustrado na figura 10. As amostras foram enterradas periodicamente em intervalo de tempo de 3, 5, 10, 16 e 18 dias. Ao fim de cada período as amostras foram desenterradas, retirou-se o excesso de terra de sua superfície e imagens foram feitas dos filmes. A umidade relativa ambiental cerca de 83%. A metodologia desse experimento está baseada no estudo realizado por Rammak; Boonsuk; Kaewtatip em 2021.

Figura 10 - Montagem do experimento de degradação em solo.



Fonte: Autor, 2024.

3.2.14 Aplicação do filme como embalagem de pão

Os filmes (10 cm × 6 cm) foram utilizados para embalar fatias de pão nas dimensões 2 cm × 2 cm. As embalagens foram devidamente seladas nas bordas com calor, com o auxílio de uma seladora manual e armazenadas em temperatura ambiente (cerca de 30 °C). A avaliação do aspecto macroscópico dos pães foi realizada visualmente. O pão embalado foi monitorado semanalmente, observando-se qualquer alteração perceptível na cor, durante as 9 semanas de duração do teste (Araújo *et al.*, 2023). O pão testado foi da marca “Pangostoso ~ LTDA”, adquirido em supermercado local em Ananindeua - PA, com validade de 14 dias.

3.3 Análise estatística

O teste de Duncan foi utilizado para determinar possíveis diferenças estatísticas significativas com significância de 95% ($p < 0,05$).

4 RESULTADOS

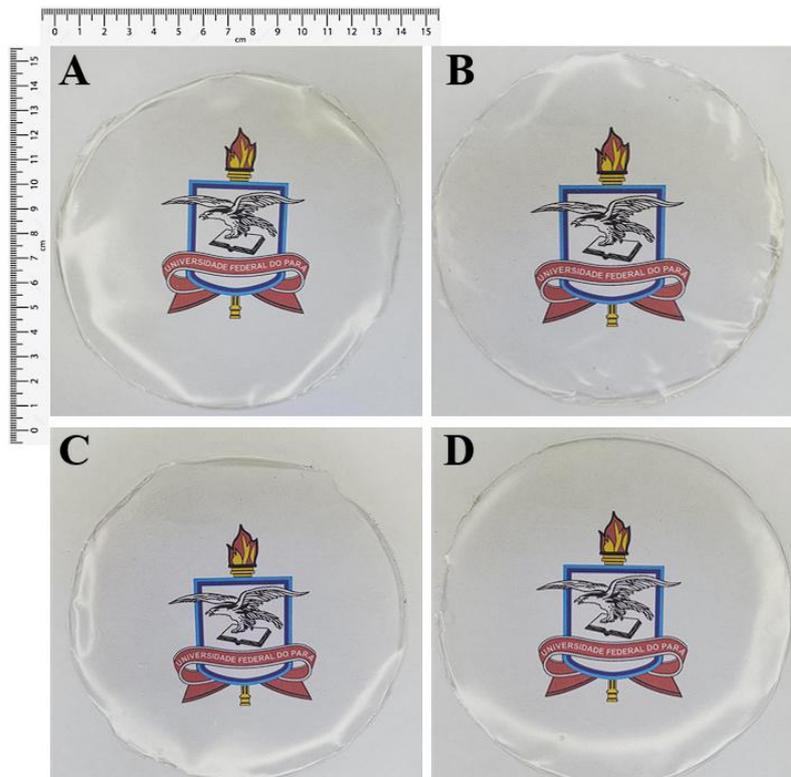
4.1 Aspectos visuais dos filmes

Na tabela 4 é descrito as características dos filmes as quais foram avaliadas por métodos sensoriais humanos, os filmes produzidos ao longo desse trabalho apresentaram superfícies homogêneas, com ausência de bolhas e rachaduras. Todos os filmes produzidos eram inodoros e possuíam relativa transparência nítida, conforme baseado nos estudos de Nogueira; Fakhouri; De Oliveira, (2018). Sendo possível visualizar os filmes produzidos na figura 10.

O filme sem a adição de nanopartículas de ZnO, apresentou consistência menos enrijecida que os demais, todavia os filmes com NPs de ZnO apresentaram-se mais translúcidos e com maior brilho a medida que a quantidade de NPs aumentou, contudo o filme TPA-CMC/ZnO-5.0, possuía uma superfície de tom fosco, mais opaco que os demais, além de uma estrutura menos flexível, algumas vezes sendo difícil a realização de cortes para desenvolvimento de experimentos.

Na figura 11 são representados os resultados obtidos quanto aos aspectos visuais dos filmes TPA-CMC; TPA-CMC/ZnO-0.5; TPA-CMC/ZnO-2.0; TPA-CMC/ZnO-5.0.

Figura 11 - Filmes de nanocompositos, respectivamente, A) TPA-CMC; B) TPA-CMC/ZnO-0.5; C) TPA-CMC/ZnO-2.0e D) TPA-CMC/ZnO-5.0.



Fonte: Autor, 2024.

A tabela 4 mostra aspectos dos filmes quanto a cor, uniformidade, presença ou ausência de bolhas e rachaduras, flexibilidade, aspectos quebradiços e remoção do suporte.

Tabela 4 - Descrição dos aspectos visuais dos filmes.

| Amostras | Aspecto visual dos filmes |
|-----------------|---|
| TPA-CMC | Translúcido, ausência de rachaduras e bolhas na superfície, inodor, não quebradiço, muito flexível em comparação aos outros filmes e com remoção dificultosa da placa de petri. |
| TPA-CMC/ZnO-0.5 | Translúcido, ausência de rachaduras e bolhas na superfície, inodor, não quebradiço, flexível e de fácil remoção. |
| TPA-CMC/ZnO-2.0 | Translúcido, ausência de rachaduras e bolhas na superfície, inodor, não quebradiço, flexível e de fácil remoção. |
| TPA-CMC/ZnO-5.0 | Translúcido, ausência de rachaduras e bolhas na superfície, inodor, menos flexível em comparação aos filmes com menores teores de NPs ZnO, e de fácil remoção. |

Fonte: Autor, 2024.

4.2 Análise de transparência

O aspecto visual dos filmes para a produção de embalagens se caracteriza como um fator de extrema relevância, haja vista que é a apresentação do produto frente ao consumidor e conseqüentemente, influencia na aceitação do mesmo em grau de competitividade de mercado. Prioritariamente no setor alimentícios, pois deseja-se filmes transparentes, com a finalidade do consumidor visualizar o produto.

A Figura 11 exhibe fotografias dos filmes produzidos, onde é possível observar que todos os filmes se mostraram visualmente transparentes, possuindo mais brilho o filme (TPA-CMC/ZnO-2.0) e com uma sutil coloração opaca o filme (TPA-CMC/ZnO-5.0). A fim de quantificar a intensidade da transparência os filmes foram analisados em espectrofotômetro UV-Vis na região visível do espectro (faixa de comprimento de onda de 600 nm), sendo obtidos valores entre 12,66 e 18,55 (Log %T/mm), conforme apresentado na tabela 5.

Conforme a quantidade de ZnO aumentou (TPA-CMC/ZnO-0.5 e 2.0), o filme tende a ficar mais brilhoso, sendo o filme TPA-CMC/ZnO-5.0 uma exceção, haja vista sua aparência

discreta em tom fosco, como observado na figura 11. Um efeito de clareamento semelhante também foi relatado em filmes compostos de polietileno de baixa densidade linear com a adição de NPs de ZnO (Ahmed *et al.*, 2017).

Logo os resultados sugerem que a adição de NPs de ZnO em filmes com amido e carboximetilcelulose, tende a produzir filmes mais transparentes e brilhosos, favorecidos devido a uma possível boa dispersão de caráter aleatória das nanopartículas na matriz, contudo a transparência foi reduzida nos filmes com 5% de reforço, devido à alta quantia dos agregados e uma má dispersão, além do efeito causado pela absorção de luz devido as NPs presentes na matriz dos filmes (Arfat *et al.*, 2016; A. Akhavan; Khoylou; Ataeivarjovi, 2017). Contudo após a inserção do ácido cítrico, ocorre a reticulação do CMC, diminuindo as interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas. Tal redução causa um aumento no volume livre que favorece a passagem de luz, assim garantindo a formação de filmes transparentes (Nascimento *et al.*, 2024; W. Hu *et al.*, 2022).

Perante os dados, surge uma possível nova aplicação para o material desenvolvido, sendo o aproveitamento do efeito de proteção contra luz UV e luz visível, o qual também foi encontrado em outros filmes nanocompósitos reforçados com NPs de ZnO, como em filmes de gelatina (Ejaz *et al.*, 2018) e filmes de amido de trigo sarraceno (Kim; Song, 2018). Haja vista que esse desempenho de proteção UV se deve as NPs de ZnO, que possuem forte capacidade de absorção de luz UV (Jayakumar *et al.*, 2019)

Tal propriedade manifesta principalmente em filmes opacos, beneficiaria o desenvolvimento de filmes de embalagem com proteção UV, os quais poderiam reduzir a deterioração oxidativa em alimentos mais sensíveis. Além de uma possível aplicação em cápsulas farmacêuticas, pois o fármaco das cápsulas pode ser protegido de raios indesejados que podem alterar suas propriedades ou causar danos sutis. Um efeito de proteção UV semelhante das NPs de ZnO foi catalogada em filmes de amido de trigo sarraceno (Kim; Song, 2018).

Tabela 5 - Parâmetros de transparência dos filmes.

| Amostras | Transparência (Log %T/mm) |
|-----------------|----------------------------------|
| TPA-CMC | 15.38 ± 1.35 ^a |
| TPA-CMC/ZnO-0.5 | 18.32 ± 1.82 ^a |
| TPA-CMC/ZnO-2.0 | 18.55 ± 1.79 ^a |
| TPA-CMC/ZnO-5.0 | 12.66 ± 0.30 ^a |

Fonte: Autor, 2024

Médias com a mesma letra na coluna, não possuem diferença estatística significativa (teste de Duncan $p > 0,05$).

4.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Analisou-se o perfil químico e as interações entre os polímeros e as nanopartículas de Zinco (ZNO). No espectro de FTIR do TPA-CMC, foram observadas bandas características do CMC e do amido. Os modos vibracionais centrados em 3300 cm^{-1} , são atribuídos aos grupos hidroxila, relacionados à presença de grupos OH no amido, CMC, glicerol, além de umidade residual (Tarique; Sapuan; Khalina, 2021).

O TPA-CMC também apresentou bandas em 2945 cm^{-1} e 2895 cm^{-1} , associadas a ligações C-H, e um estiramento de C-O a 1035 cm^{-1} e 872 cm^{-1} , evidenciando vibrações de estiramento simétrico e assimétrico de COO, situadas em 1600 cm^{-1} e 1440 cm^{-1} , respectivamente (Tarique *et al.*, 2022). Resultados semelhantes foram encontrados em filmes compostos por amido de semente de manga modificado, carboximetilcelulose e goma acácia (Adhikary *et al.*, 2024). Kodsangma *et al.*, 2023, também observaram modos vibracionais típicos de amido e CMC em filmes de amido modificado catiônico/CMC com ZnO NPs. A Figura 12 ilustra os espectros de FTIR dos filmes de TPA-CMC e TPA-CMC/ZNO NC. A tabela 6 apresenta a relação entre as bandas e grupos funcionais exibidos para os filmes.

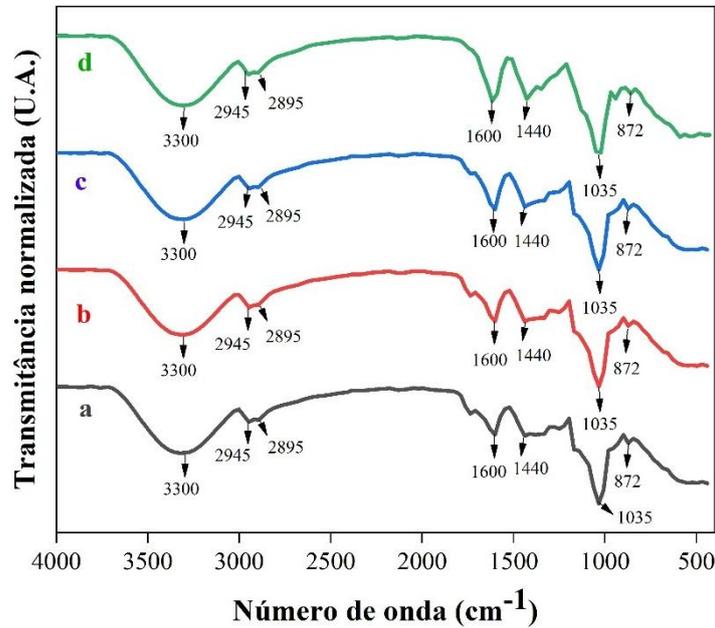
Quando comparamos os espectros de FTIR de TPA-CMC/ZnO NCs com os do TPA-CMC, não se notaram diferenças significativas nas bandas de adsorção após a adição de ZnO NPs. Entretanto, os espectros de FTIR dos filmes de TPA-CMC/ZnO mostraram pequenas alterações nas posições e intensidades das bandas de adsorção, o que é atribuído às interações interfaciais entre os polímeros e as nanopartículas de ZnO (Rajendran; Sengodan, 2017; Peres *et al.*, 2019). Dessa forma, pode-se concluir que a estrutura química dos polímeros é preservada mesmo após a incorporação das NPs de ZnO nos filmes de TPA-CMC.

Tabela 6: Relação entre bandas e grupos funcionais dos filmes TPA-CMC; TPA-CMC/ZnO-0.5; TPA-CMC/ZnO-2.0 e TPA-CMC/ZnO-5.0.

| Bandas cm^{-1} | Atribuições |
|-------------------------|--|
| 3300 | Vibração de estiramento dos grupos OH do amido, CMC e glicerol |
| 2945 e 2895 | Vibração de estiramento C-H |
| 1600 e 1440 | Vibração de estiramento de $-\text{COO}$ |

Fonte: Autor, 2024.

Figura 12 - Espectros FTIR para os filmes TPA-CMC (d); TPA-CMC/ZnO-0.5 (c); TPA-CMC/ZnO-2.0 (b) e TPA-CMC/ZnO-5.0 (a).



Fonte: Autor, 2024.

4.4 Difração de raio X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica notável para identificar três tipos principais de cristalinidade nos grânulos de amido, classificados como tipos A, B e C. Essa classificação é influenciada por aspectos como o comprimento das cadeias de amilopectina, a densidade de empacotamento dos grânulos e a quantidade de água presente. Além desses três tipos, existe o tipo V, que se forma pela cristalização da amilose associada a lipídios (Villas-Boas e Franco, 2016).

Em geral, o amido possui uma estrutura semicristalina composta por diferentes polimorfos, que são agrupados em várias categorias de alomorfos com base nos padrões de raios X e nas características observadas (Wang, Reddy e Xu, 2018).

O difratograma do amido revelou picos em 15°, 17°, 18° e 23°, conforme descrito por Sholichah, Purwono e Nugroho (2017), os autores também identificaram o amido de araruta como um amido nativo do tipo A, possuindo uma cristalinidade média de 20%, valor também observado por Villas-Boas e Franco (2016). Alguns picos no amido de araruta também se assemelham aos encontrados em amidos de cereais, como o pico em $2\theta = 15,42^\circ$ (Nogueira; Fakhouri; De Oliveira, 2018). O padrão cristalino tipo A está

relacionado às cadeias de amilopectina com ramificação curta (Franklin *et al.*, 2017), e esse mesmo padrão foi encontrado nos amidos de araruta, mandioca e inhame, como os autores indicam, Villas-Boas; Franco, 2016.

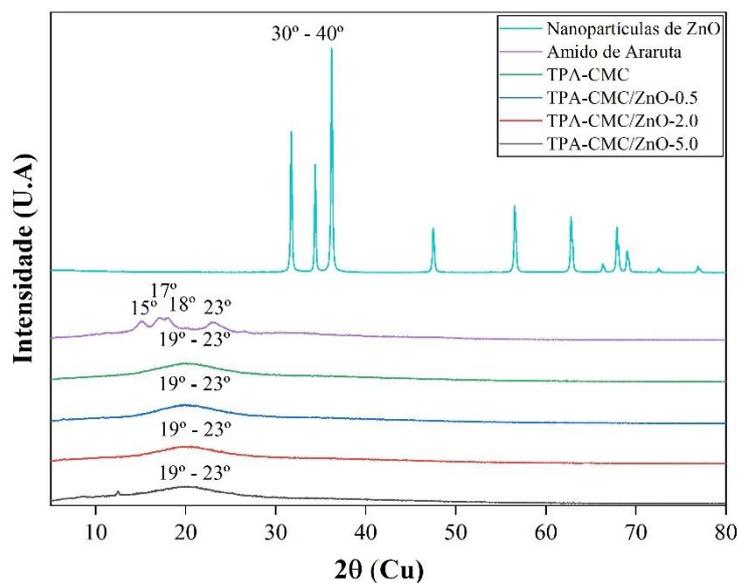
No entanto, durante o aquecimento do amido de araruta na preparação do filme, ocorre a gelatinização do amido, causando o inchaço dos grânulos e a absorção de moléculas de água. Esse processo resulta na destruição da estrutura cristalina, originando uma estrutura amorfa, como mostrado pelos resultados na Figura 13. Por sua vez, para as NPs de ZnO, os picos na faixa de $2\theta = 30^\circ$ a 40° correspondem aos planos cristalinos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) e (202), características da estrutura hexagonal da wurtzita (Yousefi *et al.*, 2024).

O padrão de DRX para TPA-CMC não apresentou os picos característicos para amido, devido à destruição dos grãos durante a plastificação com glicerol (Almeida *et al.*, 2021). Nos difratogramas dos filmes, foram observados picos de intensidade reduzida, indicando uma cristalinidade baixa e uma predominância de uma estrutura amorfa. Os padrões de difração de raios X dos filmes mostraram um pico amorfo amplo na faixa de $2\theta = 19^\circ$ a 23° , relacionados ao amido de araruta plastificado com glicerol e a presença de CMC (Yousefi *et al.*, 2024), em conformidade com os resultados obtidos por Sholichah, Purwono e Nugroho (2017)

Além disso, nos difratogramas dos filmes TPA-CMC/ZnO-0.5, TPA-CMC/ZnO-2.0 e TPA-CMC/ZnO-5.0, não foram identificados picos adicionais relacionados às nanopartículas de ZnO, o que sugere que, apesar de seu padrão cristalino, as nanopartículas estavam dispersas de maneira aleatória na matriz da blenda polimérica e devido a sua baixa quantidade. Como resultado, não houve diferenças notáveis entre as amostras dos filmes.

A figura 13 apresenta os difratogramas das nanopartículas de óxido de zinco, do amido de araruta (*Marantha arundinacea*) e dos filmes produzidos, TPA-CMC; TPA-CMC/ZnO-0.5; TPA-CMC/ZnO-2.0; TPA-CMC/ZnO-5.0, respectivamente.

Figura 13 - Difratoograma dos filmes TPA-CMC; TPA-CMC/ZnO-0.5; TPA-CMC/ZnO-2.0; TPA-CMC/ZnO-5.0.



Fonte: Autor, 2024.

4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A distribuição das ZnO NPs em diferentes concentrações na matriz do filme, a microestrutura do amido de araruta e os aglomerados de nanopartículas de óxido de zinco foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura. Sendo possível visualizar na figura 14 as micrografias obtidas.

A micrografia (A) apresenta a morfologia da superfície do filme da blenda polimérica (TPA-CMC), que revela a presença de poucos grânulos (pontos brancos e em tons de cinza) que não sofreram gelatinização, além do surgimento de pequenas fissuras.

Em (B), observa-se a morfologia da superfície do filme TPA-CMC/ZnO-0.5, que apresenta homogeneidade na maior parte do filme e apenas alguns agregados dispersos aleatoriamente na matriz.

Nas micrografias (C) e (D), referentes aos filmes com TPA-CMC/ZnO-2.0 e 5.0, respectivamente, é possível observar uma morfologia granular não uniforme, porém com a presença de maior rugosidade, microfissuras e agregados dispersos aleatórios na matriz. Esse agrupamento das nanopartículas ocorre devido à sua alta energia superficial e às fortes interações entre as partículas, o que dificulta sua dispersão na matriz polimérica (Lepot *et al.*, 2011).

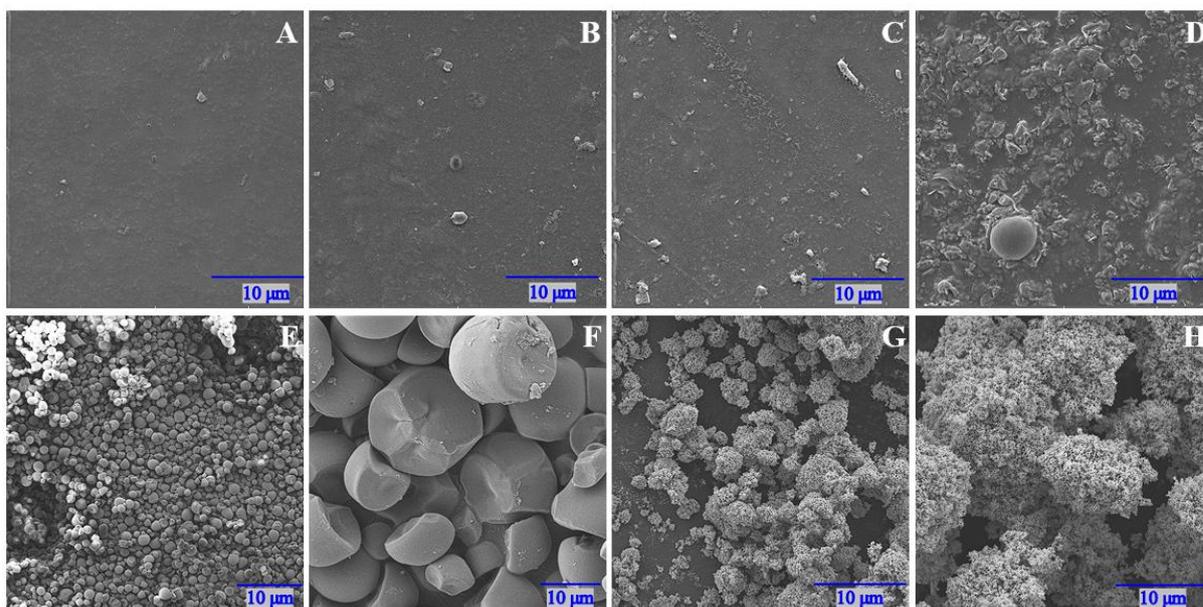
Foi observada uma superfície homogênea e sem separação de fases entre amido e CMC, o que está relacionado à boa compatibilidade química e adesão interfacial.

Comportamento similar foi encontrada para filmes comestíveis de amido de mandioca acetilado/carboximetilcelulose de sódio com extrato de antocianina de arroz preto (Gao *et al.*, 2024).

A similaridade na estrutura química contribuiu para uma boa interação, conforme visualizado na figura 14 (A, B, C e D), sendo uma provável consequência da ligação de hidrogênio entre grupos hidroxila (Pelissari *et al.*, 2017; Tarique *et al.*, 2022). Um comportamento similar foi encontrado na literatura para filmes compostos por amido de mandioca e CMC, que também apresentaram uma superfície homogênea sem separação de fases (Tavares *et al.*, 2019).

As imagens (E, F, G e H) revelam a distribuição aleatória dos grãos de amido de araruta seco, e aglomerados de nanopartículas de oxido de zinco, os quais ilustram suas fortes interações moleculares.

Figura 14 - Micrografia eletrônica de varredura dos filmes de nanocompositos, dos grãos de amido de araruta em pó e de aglomerados de nanopartículas de ZnO. Em (A), TPA-CMC, micrografia com aumento de 8,67 kx, em (B) TPA-CMC/ZnO-0.5, micrografia com aumento 8,65 kx, em (C) TPA-



CMC/ZnO-2.0, micrografia com aumento em 8,72 kx, em (D) TPA-CMC/ZnO-5.0, micrografia com aumento de 8,7 kx, em (E) grãos de amido de Araruta, micrografia com aumento em 600 x, em (F) grãos de amido de Araruta, micrografia com aumento de 5,53 kx, em (G) aglomerados de NPs ZnO, micrografia com aumento de 1,74 kx, e em (H) aglomerados de NPs ZnO, micrografia com aumento de 8,71 kx.

Fonte: Autor, 2024.

4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica utilizou de nitrogênio para criar uma atmosfera inerte afim de caracterizar o perfil de degradação térmica dos filmes TPA-CMC/ZnO NC. As curvas TGA e sua derivada (DTG) para as amostras são ilustradas na figura 15.

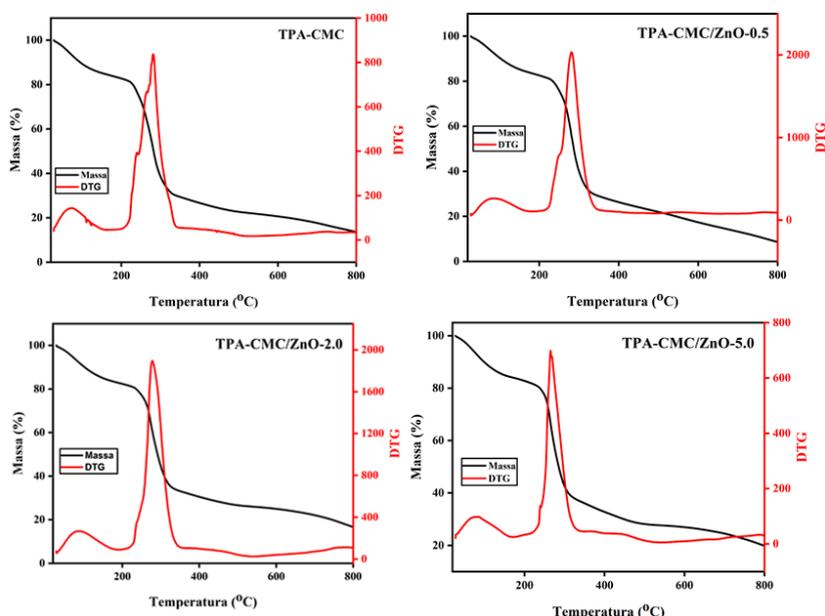
Os filmes apresentaram de modo geral dois eventos de perda de massa, sendo o primeiro evento presente na faixa de temperatura de 60-190 °C, atribuído à evaporação da água livre dos filmes e posteriormente a degradação do glicerol (Yousefi *et al.*, 2024).

O segundo evento está relacionado à degradação das cadeias do amido e subsequente o CMC, iniciando na faixa de temperatura de 225 °C, como afirmado por Y. Zhang e G. Zhang, 2019.

Os filmes TPA-CMC/ZnO-0.5, TPA-CMC/ZnO-2.0 e TPA-CMC/ZnO-5.0 apresentaram um padrão de decomposição similar ao do filme TPA-CMC, o qual apresenta comportamento característico da decomposição térmica do CMC e amido de araruta. Tal tendencia foi verificada similarmente na produção de hidrogéis de carboximetilcelulose-PEG reticulados superabsorventes utilizando água como solvente (Capanema *et al.*, 2018).

A Figura 15 indica que a adição das nanopartículas de ZnO à matriz polimérica não alterou significativamente a estabilidade térmica dos filmes em relação ao TPA-CMC. Ao final estima-se que a massa residual obtida dos filmes esteja possivelmente associada a resíduos de Na₂CO₃, Na₂O e ZnO, devido sua alta estabilidade térmica e à formação de uma rede física de reticulação proporcionada pelo óxido de zinco (Capanema *et al.*, 2018).

Figura 15 - Curva de análise termogravimétrica (TGA) dos filmes, TPA-CMC; TPA-CMC/ZnO-0.5; TPA-CMC/ZnO-2.0 e TPA-CMC/ZnO-5.0.



4.2 Teste mecânico de tração

Propriedades mecânicas, incluindo resistência à tração, deformação e o módulo de elasticidade, estão entre os parâmetros mais importantes na avaliação de filmes destinados a produção de embalagem de alimentos e são influenciados pelo tipo de matéria-prima para produção do filme e pelo ambiente ao redor da embalagem (Abedinia *et al.*, 2020). Buscando ter excelentes propriedades mecânicas, se faz necessário uma forte adesão interfacial entre as fases e uma dispersão uniforme de todos os componentes na matriz (Wu e Liao, 2017).

A figura 16 ilustra os resultados da resistência à tração média dos filmes produzidos, que variaram de 1,75 MPa para o filme TPA-CMC até 35,84 MPa para o TPA-CMC/ZnO-5.0. Sendo a resistência à tração dos filmes produzidos semelhante à do polietileno de baixa densidade (6,9-16 MPa), material amplamente utilizado em embalagens comerciais.

Esses resultados são atribuídos às fortes interações moleculares entre as NPs de ZnO e a matriz (Helmiyati *et al.*, 2021), indicando que possuem alta compatibilidade, que ocorreu boa dispersão das nanopartículas ao longo da sua matriz e que podem formar ligações de hidrogênio e ligações covalentes com os grupos hidroxila do amido catiônico, o que conseqüentemente, melhora as forças moleculares entre as nanopartículas e o biopolímero. No entanto, essas interações podem restringir a mobilidade das cadeias poliméricas, o que diminui sua capacidade de flexibilidade (fig. 17) (Shaili *et al.*, 2015).

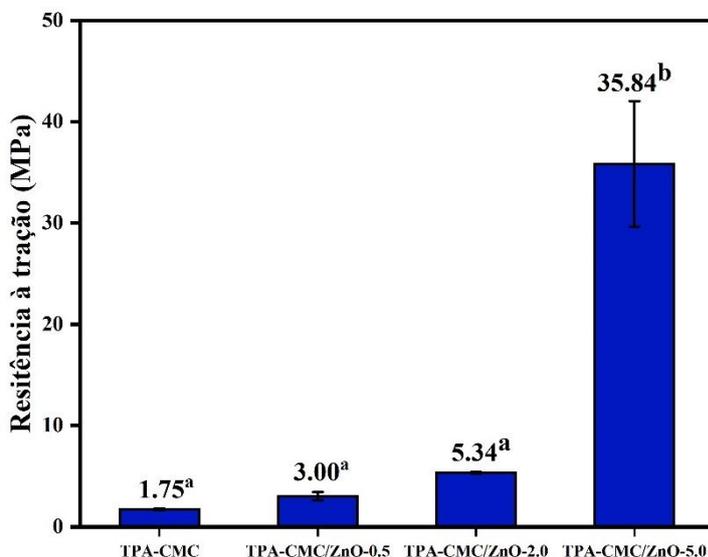
O aprimoramento da resistência à tração de blendas de CMC e amido, costuma ser atribuído à formação de interações intermoleculares entre o grupo hidroxila do amido e o grupo carboxila do CMC (Li *et al.*, 2008). Pois a interação intermolecular entre amido e CMC resulta em uma estrutura molecular mais compacta da mistura (Li *et al.*, 2008).

Como ilustrado na figura 16, a resistência a tração aumentou e os valores de deformação (fig.17) decaíram em função do acréscimo de nanopartículas, o que esclarece que ocorreu aumento significativo da rigidez no filme TPA-CMC/ZnO-2.0 e 5.0 (Alves *et al.*, 2024).

Os efeitos de aprimoramento das nanopartículas na resistência dos filmes nanocompósitos foram confirmados pelos pesquisadores Chahardehi Sirati e colaboradores em 2018 e Reddy e colaboradores também em 2018, em seus respectivos

estudos. Em filmes a base de celulose Jebel e Almasi (2016) também demonstraram que a incorporação de nanopartículas de ZnO, melhorou a resistência à tração das amostras.

Figura 16 - Resultados de resistência à tração na ruptura para dos filmes TPA-CMC; TPA-CMC/ZnO-0.5; TPA-CMC/ZnO-2.0 e TPA-CMC/ZnO-5.0.



Fonte: Autor, 2024.

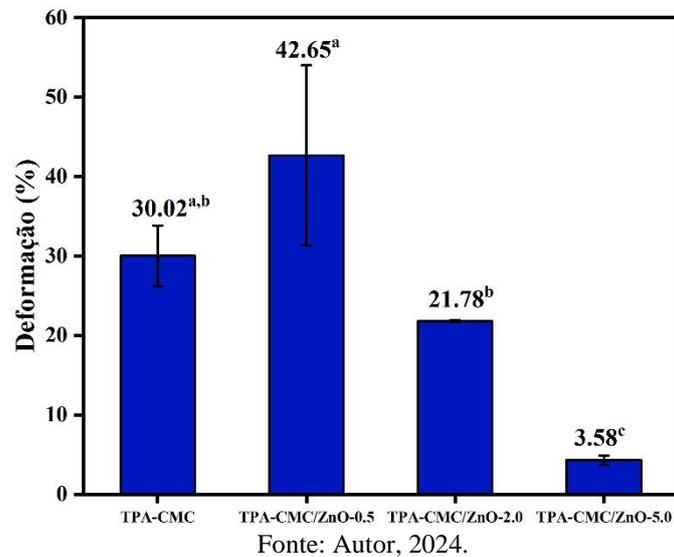
Médias com a mesma letra não possuem diferença estatística significativa (teste de Duncan $p > 0,05$).

A análise dos resultados de deformação dos filmes, apresentados na Figura 17, revelam que a adição de ZnO, afetou as propriedades mecânicas, especialmente a resistência à tração, no entanto, ocorreu uma redução em sua deformação. O valor da deformação no filme, TPA-CMC foi de 30,02 %, no filme TPA-CMC/ZnO-2.0 foi de 21,78% e reduziu significativamente para 3,58% no filme, TPA-CMC/ZnO-5.0.

Essa mudança nas propriedades mecânicas está relacionada à interação do ZnO com o amido e também com o glicerol como plastificante. Durante o processo de interação, as nanopartículas de ZnO darão suporte à tração do filme, portanto, reduzirão o estiramento devido à diminuição da plastificação da blenda de CMC com amido de Araruta (Marbun, 2012; Helmiyati *et al.*, 2021). Logo as nanopartículas de ZnO podem aumentar a resistência, mas não a flexibilidade dos filmes nanocompósitos.

Uma descoberta semelhante de aumento da resistência a tração e redução da deformação foi observada no filme à base de gelatina de nanorods de óxido de zinco (Ejaz *et al.*, 2018).

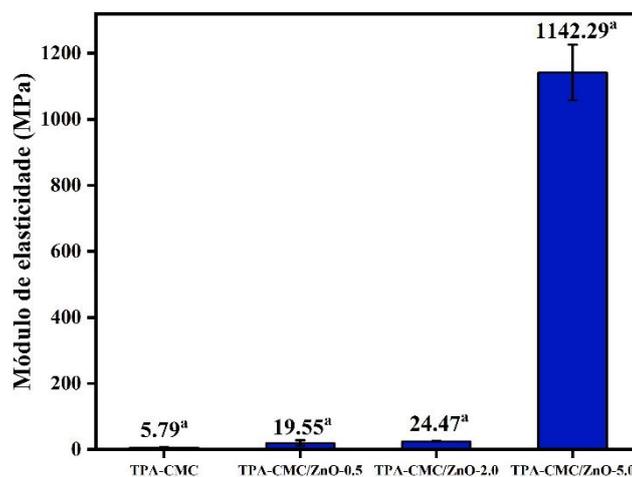
Figura 17 - Resultados de deformação dos filmes TPA-CMC; TPA-CMC/ZnO-0.5; TPA-CMC/ZnO-2.0 e TPA-CMC/ZnO-5.0.



Médias com a mesma letra não possuem diferença estatística significativa (teste de Duncan $p > 0,05$).

Os filmes analisados apresentaram valores para o módulo de elasticidade variando entre 1142,29 MPa e 5,79 MPa (Fig. 18), com diferenças estatísticas significativas entre as diversas formulações. O filme TPA-CMC/ZnO-5.0 se destacou, apresentando o maior valor de rigidez, seguido pelo filme TPA-CMC/ZnO-2.0. Em um estudo realizado por Alizadeh-Sani *et al.* (2020), os valores para o módulo de elasticidade de filmes nanocompósitos ativos, compostos por caseinato de sódio, nanopartículas de ZnO e óleo essencial de alecrim, variaram entre $10,71 \pm 0,02$ e $37,34 \pm 0,05$ MPa. Os autores sugeriram que a alta rigidez dos filmes poderia estar associada à estrutura compacta dos nanocompósitos, e que as melhorias nas propriedades mecânicas foram resultado da boa compatibilidade entre o biopolímero e as nanopartículas de ZnO.

Figura 18 - Gráfico do módulo de elasticidade dos filmes TPA-CMC; TPA-CMC/ZnO-0.5; TPA-CMC/ZnO-2.0 e TPA-CMC/ZnO-5.0.



Fonte: Autor, 2024.

Médias com a mesma letra não possuem diferença estatística significativa (teste de Duncan $p > 0,05$).

4.3 Determinação das espessuras dos filmes

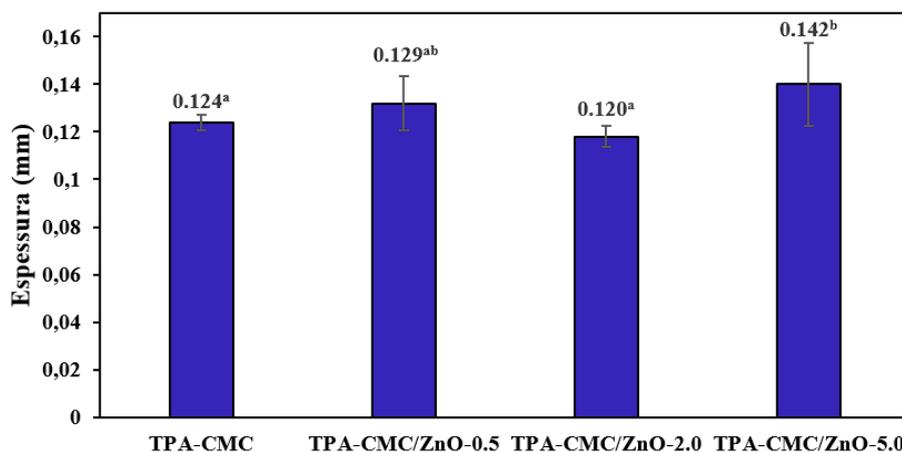
A espessura do filme é um parâmetro importante, ele será considerado para calcular o custo de produção, além de ser um parâmetro crucial na avaliação de sua homogeneidade. Um filme mais fino é desejado devido ao seu menor custo, desde que o material atinja as propriedades mecânicas necessárias. Além disso, a espessura do filme, também sofre influência devido a área do molde selecionado (Park, 2003).

Na figura 19, é possível visualizar que os valores de espessura variaram entre 0,120 mm para o filme (TPA-CMC/ZnO-2.0), 0,124 mm para TPA-CMC, 0,129 mm para o filme TPA-CMC/ZnO-2.0 e 0,142 mm para o filme (TPA-CMC/ZnO-5.0)

Notou-se que, com exceção do filme TPA-CMC/ZnO-5.0, as espessuras dos demais filmes não apresentaram diferenças estatísticas significativas. Resultados semelhantes foram encontrados por Wardana *et al.*, (2018) e Jafarian *et al.*, (2020), que relataram que a espessura total dos filmes nanocompósitos aumentou de forma não significativa com a adição de nanopartículas.

O pequeno aumento observado no filme TPA-CMC/ZnO-5.0 pode ser atribuído a possíveis variações experimentais, como a quantidade de solvente utilizada, o que pode ter gerado uma solução mais volumosa durante a preparação na placa de Petri em comparação com os outros filmes. Além disso, fatores como a distribuição da solução filmogênica na placa e o posicionamento na estufa durante o processo de secagem, também podem ter influenciado esses resultados.

Figura 19 - Resultados da espessura média (mm) para os filmes: TPA-CMC; TPA-CMC/ZnO-0.5; TPA-CMC/ZnO-2.0; TPA-CMC/ZnO-5.0.



Fonte: Autor, 2024.

Médias com a mesma letra não possuem diferença estatística significativa (teste de Duncan $p > 0,05$).

4.4 Análise de solubilidade em água

A solubilidade em água de materiais biodegradáveis, especialmente aqueles derivados ou que sejam biopolímeros naturais, sendo um parâmetro fundamental para determinar suas possíveis aplicações, principalmente em produtos de embalagem. Em filmes à base de amido, a resistência à água e a insolubilidade são características essenciais para garantir a integridade do produto embalado.

Conforme Basiak *et al.*, (2017), vários fatores influenciam a solubilidade desses materiais, como o teor de amilose, a origem do amido e, no caso de amidos modificados, o tipo de grupo de substituição. De forma geral, a solubilidade tende a aumentar com o aumento do teor de amilose. Por exemplo, Nogueira; Fakhouri; De Oliveira, (2018), ao desenvolverem filmes com amido de araruta usando água e glicerol como plastificante, observaram solubilidades variando de 6,46% a 16,71%.

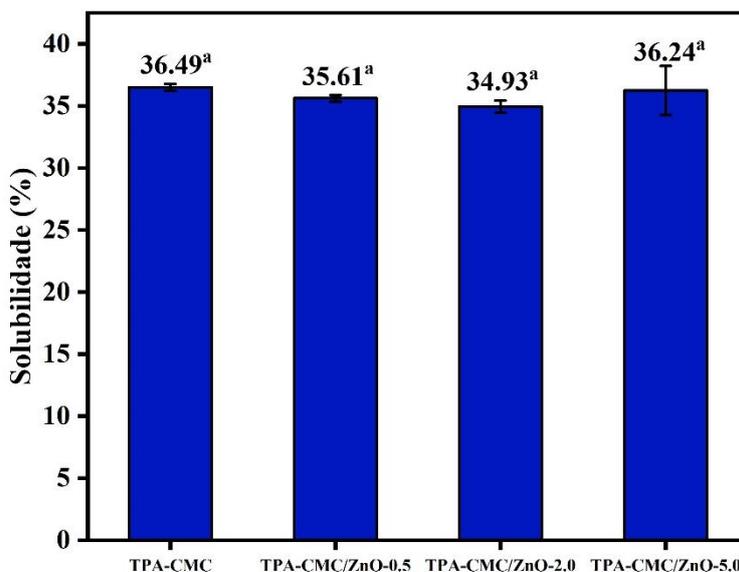
A inconstância nos teores de solubilidade se justifica possivelmente devido a presença e intensidade das interações moleculares entre os compostos da solução que compõe o filme. Com a presença de plastificante, tais interações serão modificadas, o que resultará no crescimento de volume livre do sistema e maior mobilidade das cadeias poliméricas. Esse fenômeno faz com que a rede polimérica se torne menos densa, o que facilita a permeação da água na sua microestrutura (Singh *et al.*, 2018; Nogueira; Fakhouri; De Oliveira, 2018).

O filme TPA-CMC apresentou um valor de solubilidade de 36,49% (fig. 20), o que é discretamente superior ao dos filmes reforçados com nanopartículas de ZnO. No filme TPA-CMC/ZnO-2.0, observou-se uma discreta redução da solubilidade, atingindo médias de 34,93% (fig.20), enquanto os filmes TPA-CMC/ZnO-0.5 apresentaram um valor médio de 35,61% (fig.20) e a amostra TPA-CMC/ZnO-5.0 atingiu valor médio de 36,24% (fig.20), o qual é similar ao da amostra TPA-CMC.

Em geral, as diferenças nos percentuais de solubilidade entre as amostras não atingiram variabilidade significativa, o que sugere que o uso das NPs de ZnO, não teve grande impacto sobre a solubilidade das mesmas. Os resultados atingidos indicam que, ao contrário do esperado, as NPs de ZnO não reduziram substancialmente a solubilidade dos filmes em meio aquoso. Esse comportamento sugere que o ZnO não interferiu de forma

marcante nas interações moleculares entre amido e água, como demonstrado por Babapour, Jalali e Nafchi em sua pesquisa em 2021, a qual indicou que, com o uso de óxidos metálicos, a solubilidade deveria ser menor, devido à redução das interações da água com as cadeias de amido.

Figura 20 - Percentual de solubilidade obtido para os filmes, TPA-CMC; TPA-CMC/ZnO-0.5; TPA-CMC/ZnO-2.0 e TPA-CMC/ZnO-5.0.



Fonte: Autor, 2024.

Médias com a mesma letra não possuem diferença estatística significativa (teste de Duncan $p > 0,05$).

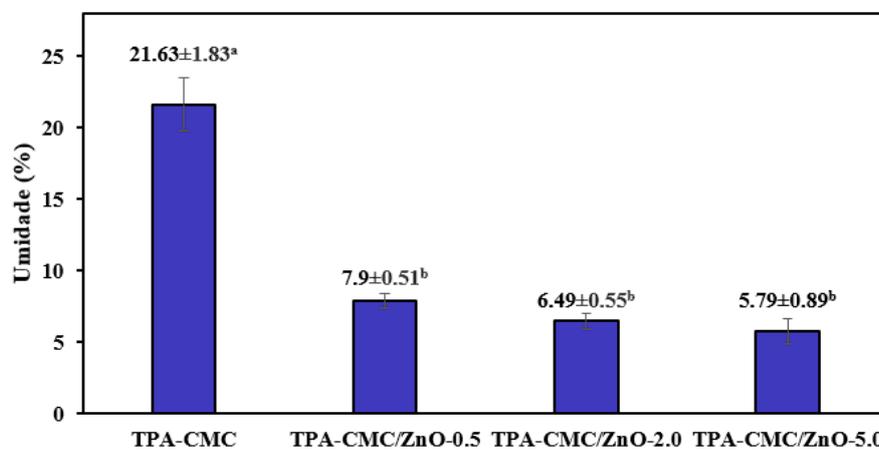
4.5 Determinação da umidade

A umidade presente nas embalagens desempenha um papel essencial na conservação de alimentos, especialmente naqueles cuja deterioração ocorre devido a presença ou ausência de água.

O filme TPA-CMC/ZnO-0.5 exibiu um teor de umidade de 7,9%, o filme TPA-CMC/ZnO-2.0 apresentou 6,49%, a amostra TPA-CMC/ZnO-5.0 atingiu valor de aproximadamente 6,79%, e o TPA-CMC apresentou o maior valor, atingindo média de 21,63%, conforme ilustrado na figura 21. Este crescimento do teor de umidade é atribuído ao caráter hidrofílico dos filmes produzidos, devido aos grupos de hidroxilas presentes em sua microestrutura, os quais facilitam sua absorção de água, conforme demonstrado por Helmiyati e colaboradores (2021).

Observou-se que os filmes reforçados com NPs de ZnO apresentaram uma redução quanto a sua porcentagem de umidade relativa em comparação ao filme controle, possivelmente causado devido as ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas e carboxilas do filme com as moléculas de água, causando uma menor interação entre a água e o nanocompósito. Além de que as ligações de hidrogênio formadas entre os plastificantes e as nanopartículas de ZnO podem reduzir a capacidade das moléculas de água de interagir com o filme, haja vista que o glicerol é hidrofílico (Helmiyati *et al.*, 2021).

Figura 21 - Percentual de umidade para os filmes TPA-CMC; TPA-CMC/ZnO-0.5; TPA-CMC/ZnO-2.0 e TPA-CMC/ZnO-5.0.



Fonte: Autor, 2024.

Médias com a mesma letra não possuem diferença estatística significativa (teste de Duncan $p > 0,05$).

4.6 Teste de intumescimento

A avaliação do intumescimento foi realizada para os filmes TPA-CMC, TPA-CMC/ZnO-0.5, TPA-CMC/ZnO-2.0 e TPA-CMC/ZnO-5.0, com o objetivo de analisar o comportamento de aumento de volume dos materiais quando imersos em água destilada. Os índices percentuais de intumescimento foram registrados após 1h, 2h, 3h, 5h, 24h e 336h, conforme apresentados na Figura 22 e na Tabela 7.

O filme TPA-CMC, ao ser imerso em água destilada, mostrou um acréscimo significativo em seu inchamento nas primeiras horas: 184,76% na 1ª hora, 211,15% na 2ª hora, 201,82% na 3ª hora e 204,24% na 5ª hora. Após 24 horas, o intumescimento diminuiu para 68,33%, mas, ao final de 336 horas, o índice voltou a subir, alcançando 587,23%.

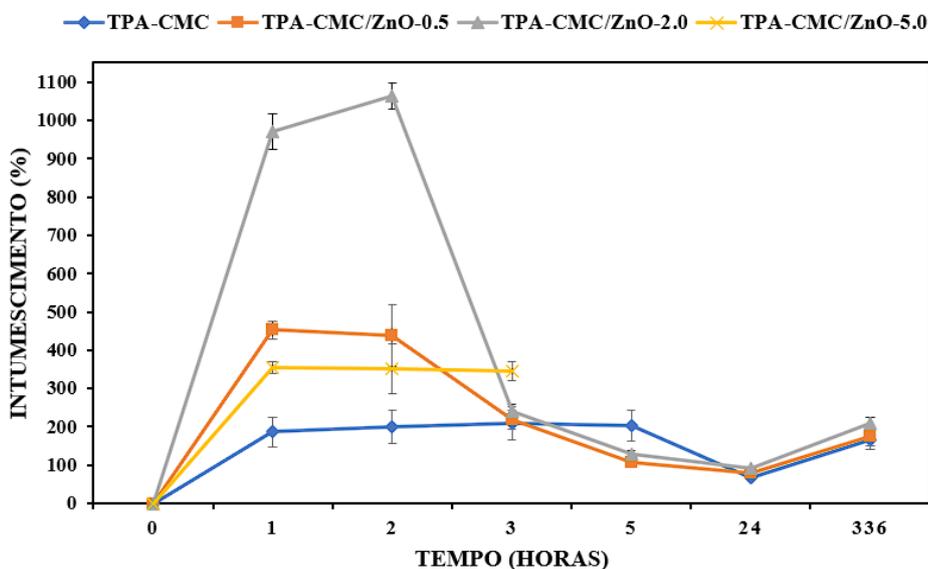
O filme TPA-CMC/ZnO-0.5 apresentou valores elevados nas duas primeiras horas, com índices de intumescimento de 451,19% e 423,03%, respectivamente. Em seguida, houve uma diminuição, atingindo 230,53% após 3 horas, 111,24% após 5 horas e 78,49% após 24 horas. Após 336 horas, o aumento foi de 175,10%.

O filme TPA-CMC/ZnO-2.0 também teve um aumento considerável nas duas primeiras horas, com índices de 965,95% na 1ª hora e 1062,11% na 2ª. Após essas horas iniciais, o intumescimento caiu para 239,77% após 3 horas, 124,80% após 5 horas e 93,24% após 24 horas. Após 336 horas, o índice finalizou em 210,58%.

No caso do filme TPA-CMC/ZnO-5.0, os valores de intumescimento nas primeiras horas foram de 348,92% e 366,09%. Após 3 horas, o valor foi de 350,91%. No entanto, após 5 e 24 horas, o filme sofreu um intumescimento excessivo, resultando em uma superfície fragilizada e quebradiça. Após 336 horas, o filme estava parcialmente solubilizado, com uma parte em estado gelatinoso e outra dissolvida, o que impossibilitou a medição do índice de intumescimento.

Esses resultados estão relacionados à natureza hidrofílica dos filmes, compostos por amido e carboximetilcelulose. A presença de grupos hidroxilas e a estrutura porosa facilitam a absorção de água, contribuindo para o aumento de volume dos filmes. Além disso, a retenção de água é intensificada pela estrutura dos materiais, como relatado por Malki *et al.*, (2023).

Figura 22 - Ilustração dos índices percentuais de intumescimento dos filmes em água destilada nos respectivos períodos de 1, 2, 3, 5, 24 e 336 horas.



Fonte: Autor, 2024.

Baseado nos resultados supracitados, realizou-se o teste de Duncan para verificar se houve variação estatística significativa entre as médias amostrais. A Tabela 7 apresenta a análise de variância e os valores atingidos com precisão dos filmes submetidos ao ensaio de intumescimento em água destilada.

Tabela 7 - Percentuais de intumescimento dos filmes em água destilada nos respectivos períodos de 1, 2, 3, 5, 24 e 336 horas.

| Amostras | 1 hora | 2 horas | 3 horas | 5 horas | 24 horas | 336 horas |
|------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| TPA-CMC | 184,7610 ± 38,31 ^a | 211,155 ± 43,25 ^b | 201,8283 ± 41,98 ^a | 204,2483 ± 41,42 ^b | 68,3337 ± 4,27 ^a | 167,7059 ± 22,71 ^a |
| TPA-CMC/ZnO-0.5 | 451,1969 ± 23,72 ^c | 423,030 ± 80,25 ^a | 230,5387 ± 24,28 ^{ab} | 111,2493 ± 13,22 ^a | 78,4915 ± 1,12 ^b | 175,1085 ± 25,53 ^a |
| TPA-CMC/ZnO-2.0 | 965,9571 ± 45,67 ^d | 1062,118 ± 34,19 ^c | 239,7714 ± 19,10 ^b | 124,8023 ± 8,95 ^a | 93,2436 ± 2,51 ^c | 210,5840 ± 16,26 ^b |
| TPA-CMC/ZnO-5.0 | 348,9221 ± 15,07 ^b | 366,090 ± 65,71 ^a | 350,9150 ± 24,11 ^c | | | |

Fonte: Autor, 2024.

Médias com a mesma letra nas colunas, não possuem diferença estatística significativa (teste de Duncan $p > 0,05$).

4.7 Degradação em solo

Neste estudo, foi realizado um teste de degradação por enterramento em solo para os filmes TPA-CMC, TPA-CMC/ZnO-0.5, TPA-CMC/ZnO-2.0 e TPA-CMC/ZnO-5.0, com avaliação da aparência física dos filmes ao longo dos períodos de 0, 3, 5, 10, 16, 18 e 20 dias, conforme ilustrado na Figura 23.

A análise visual da degradação dos filmes revelou nos primeiros dias, mudanças perceptíveis com os filmes se tornando mais enrugados e frágeis. Foi observada uma significativa deterioração macroscópica, provavelmente devido à ação da água presente no solo, que pode ter facilitado a perda de compostos solúveis e consequentemente a perda da integridade estrutural dos filmes, evidenciando a sua biodegradabilidade.

O filme TPA-CMC/ZnO-5.0, exibiu maior erosão e uma morfologia mais irregular

do que os demais filmes ao decorrer do experimento (Fig. 23, B, C e D). A aparência do filme TPA-CMC/ZnO-5.0, nos dias 3, 5 e 10, indicam que o processo de degradação havia avançado com maior velocidade, a ponto de que a amostra se degradou por total antes do decimo sexto dia de análise. À medida que os dias de teste avançavam, os filmes sofriam mais efeitos da umidade e dos microrganismos presentes no solo, como é possível visualizar na figura 23.

Os filmes TPA-CMC; TPA-CMC/ZnO-0.5, foram os filmes que ao fim do decimo oitavo dia de análise ainda estavam visíveis, mesmo que estivessem parcialmente degradados, em um estado parcialmente gelatinoso e com muita terra aderida em sua superfície. Ao fim do vigésimo dia de teste, todos os filmes haviam sido degradados em sua totalidade, não sendo possível registrar uma fotografia dos mesmos.

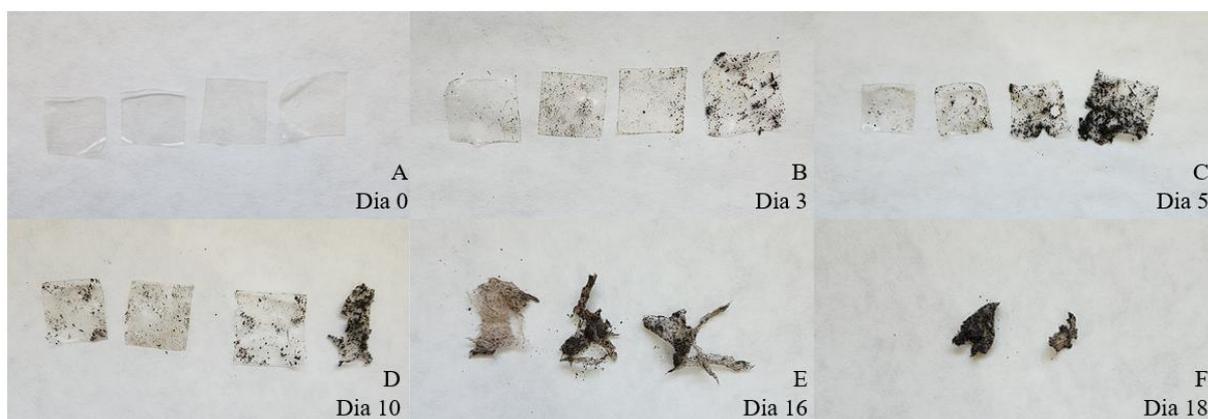
A presença de nanopartículas de ZnO na matriz de carboximetilcelulose (CMC) aumentou a hidrofiliabilidade dos filmes. Normalmente, filmes de amido no solo se degradam devido à umidade e à ação de microrganismos presentes no solo (W. Hu *et al.*, 2022). No entanto, a adição de nanopartículas de óxido de zinco dificulta a penetração de água e microrganismos na matriz de amido e CMC, Ji e colaboradores (2021) observaram comportamentos semelhantes em compósitos de amido com aditivos inorgânicos, como pó de talco e pó de casca de ovo (CaCO₃), sugerindo que a adição de tais componentes deve reduzir a taxa de degradação dos filmes.

Ji e colaboradores (2021) atribuem um fenômeno semelhante à relação entre o teor de umidade do filme e a ação microbiana do solo, ou seja, a taxa de degradação dos filmes é diretamente proporcional à medida do teor de água acumulado nos filmes.

As fotografias presentes na Fig. 23 confirmam que os filmes apresentam caráter biodegradável, esse processo ocorre devido as macromoléculas naturais, como proteínas, polissacarídeos, celulose e goma, as quais costumam ser degradadas em sistemas biológicos pelo processo de hidrólise e em seguida sofrem oxidação (Edhirej *et al.*, 2017).

Os fungos, as bactérias e outros microrganismos desempenham um papel fundamental na decomposição de materiais biodegradáveis. No início do ciclo o polímero começa a se decompor à medida que esses organismos interagem com o material, o qual por meio de processos enzimáticos ou metabólicos tende a levar à quebra dos polímeros em compostos menores conforme o experimento avança (Edhirej *et al.*, 2017).

Figura 23 - Fotografia dos filmes TPA-CMC; TPA-CMC/ZnO-0.5; TPA-CMC/ZnO-2.0 e TPA-CMC/ZnO-5.0, respectivamente da esquerda para a direita, antes de serem enterrados e após serem desenterrados do solo por 3, 5, 10, 16 e 18 dias.



Fonte: Autor, 2024.

4.8 Aplicação do filme como embalagem de pão

Realizou-se um teste para simular o armazenamento de pães em filmes TPA-CMC, TPA-CMC/ZnO-0.5, TPA-CMC/ZnO-2.0 e TPA-CMC/ZnO-5.0 ao longo de nove semanas, com avaliação semanal da coloração e presença de fungos ou outros microrganismos perceptíveis a olho humano. Durante a análise semanal, foi possível observar o início do processo de cômica (camada externa endurecida do pão que ocorre devido ao envelhecimento) a partir da 4ª semana. Esse fenômeno foi acompanhado pelo evento de escurecimento da superfície dos pães, devido a perda de umidade do mesmo (Figura 24, D). As amostras e suas alterações ao longo do período de análise estão ilustradas na Figura 24.

Durante o período de armazenamento, observou-se uma redução significativa provável no teor de umidade dos pães em todas as amostras, devido seu enrijecimento, o que pode ser atribuído às baixas propriedades de barreira à umidade dos filmes termoplásticos à base de amido.

O desenvolvimento de microrganismos está intrinsecamente ligado à atividade da água, uma vez que esses seres necessitam de água livre para sua sobrevivência (Dopazo *et al.*, 2023). Portanto, a durabilidade do pão pode ser acompanhada pelo aparecimento de mofo, conforme apontado por Chang *et al.*, (1993).

Os bolores que provocam a deterioração do pão podem pertencer a várias espécies distintas e são geralmente encontrados em alimentos durante o seu armazenamento. Entre os principais tipos de bolores que contaminam o pão estão o *Rhizopus Stoloniferum*, conhecido também como mofo preto, sendo um fungo filamentosos com distribuição

extensa que costuma se propagar onde se alimentam prejudicialmente à estrutura do alimento em questão, geralmente encontrado em pães armazenados de forma inadequada (Ciegler *et al.*, 2021).

Outra categoria importante é o *Penicillium* que é reconhecido pelo seu característico mofo azul-esverdeado e pode se desenvolver em várias superfícies como pães, frutas, grãos, vegetais e raízes. Esse grupo é famoso por suas espécies que produzem micotoxinas resultando não apenas em deterioração, mas também representando riscos para saúde (Samar *et al.*, 2020).

Outras espécies que podem contaminar o pão incluem, *Aspergillus*, *Fusarium* e *Mucor*, as quais são conhecidos por aparecer em pães e outros alimentos, desenvolvendo colônias que podem variar em cores, incluindo verde, amarelo, branco e preto. Esses fungos são geralmente denominados de “bolor de pão” devido à sua coloração e à sua capacidade de se espalhar de maneira rápida (Borchers *et al.*, 2019; Tchoumboungang *et al.*, 2017).

Esses fungos consomem os nutrientes contidos no pão, danificando suas estruturas e absorvendo os compostos nutritivos. A aparência do bolor pode diferir conforme o fungo e o estágio de desenvolvimento, apresentando características como regiões felpudas, que indicam a presença de colônias de esporos (Fahim *et al.*, 2021; Ogundele *et al.*, 2018).

Para minimizar o risco de desenvolvimento de mofo e deterioração do amido provocada por ataques de bactérias e fungos durante a análise das embalagens fabricadas, adiciona-se agentes antimicrobianos, que podem ser de origem orgânicas ou inorgânicas. As enzimas, polímeros e ácidos orgânicos estão entre os agentes orgânicos mais empregados, enquanto os agentes inorgânicos englobam óxidos metálicos e nanopartículas metálicas (Wang *et al.*, 2016).

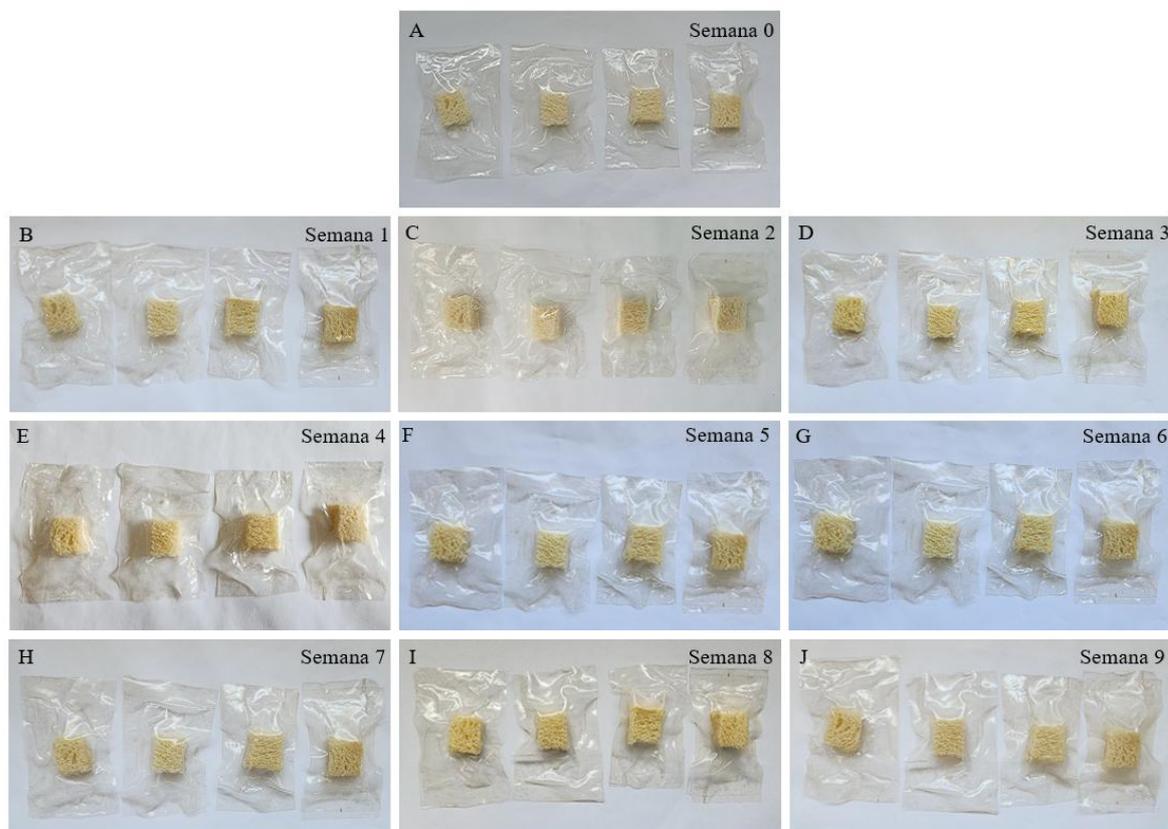
Neste cenário, o ácido cítrico se sobressai como um material ecologicamente correto, utilizado extensivamente como agente de esterificação e agente de reticulação, possuindo propriedades antifúngicas e antibacterianas. O ácido cítrico atua como um agente antibacteriano através da sua interação com a membrana celular bacteriana, causando danos na membrana extracelular e modificando o pH intracelular, levando à morte das células bacterianas (Aytac, 2020).

Este comportamento do ácido cítrico nos filmes examinados é demonstrado pela possível área inibitória formada nas superfícies interna e externa da embalagem,

confirmando sua eficácia na prevenção da contaminação por microrganismos. Portanto, a utilização do ácido cítrico não apenas auxilia na alteração estrutural dos filmes, como também intensifica sua função de proteção (Kim *et al.*, 2022). Descobertas semelhantes foram relatadas para pão fatiado armazenado em filmes de amido de milho com extrato de pectina e óleo essencial de cúrcuma *Longa Linn* (Araujo *et al.*, 2023).

Em geral, os pães embalados não mostraram indícios de contaminação durante as nove semanas de estudo. As únicas mudanças perceptíveis foram na amostra de pão que foram expostas diretamente ao ambiente, iniciando um processo discreto de escurecimento e a apresentar pequenos pontos pretos de mofo em sua superfície a partir da segunda semana de análise, no decimo nono dia de análise, exibiu uma região maior de mofo de coloração em tons de roxo e branco com pontos pretos, conforme ilustrado na figura 25. Os achados sugerem que os filmes elaborados nesta pesquisa foram eficientes na prevenção da proliferação de fungos, tais como *Rhizopus stolonifer*, *Penicillium*, *Hyphopichia* e *Endomyces*.

Figura 24 - Amostras de pães embaladas nos filmes TPA-CMC; TPA-CMC/ZnO-0.5; TPA-CMC/ZnO-2.0 e TPA-CMC/ZnO-5.0, respectivamente da esquerda, para a direita.



Fonte: Autor, 2024

Figura 25 - Amostras de pão exposta ao ambiente sem o uso de nenhum tipo de embalagem; (A) semana 0, (B) semana 2 e (C) dia 19.



Fonte: Autor, 2024.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente estudo, foram obtidos com sucesso, filmes de nanocompósitos poliméricos de amido de araruta termoplastificado com carboximetilcelulose e com diferentes teores de nano partículas de Oxido de Zinco (0%, 0,5%, 2% e 5%), através da técnica de evaporação por solvente.

Em relação ao aspecto visual não foi observado uma alteração significativa para a transmitancia da luz nos filmes estudados.

Os filmes com 0% e 0,5% de nanopartículas são mais flexíveis (analisando por meio do tato) em comparação aos filmes com maior quantidade de nanopartículas de ZnO.

As propriedades ópticas mostraram uma melhoria especialmente na absorção e transmissão de luz. Isso sugere que a presença de NPs de ZnO em polímero à base de amido pode fornecer possíveis propriedades de proteção UV.

Observou-se que houve pouca diferença significativa com relação as espessuras dos filmes, indicando boa homogeneidade e consistência no processo de produção dos filmes.

Com base nos dados obtidos nos espectros de FTIR, ficou claro que a adição de nanopartículas de ZnO à matriz polimérica não causou mudanças significativas na estrutura das cadeias poliméricas.

Nas análises termogravimétricas, notou-se a remoção de grupos funcionais de hidrogênio, além da degradação e despolimerização do polímero à base de carbono e amido.

Quanto à morfologia dos filmes, analisada por microscopia eletrônica de varredura, as imagens revelaram uma distribuição aleatória de aglomerados de nanopartículas de ZnO em escala nanométrica nos filmes de TPA-CMC/ZnO-0.5; TPA-CMC/ZnO-2.0 e TPA-CMC/ZnO-5.0, todos incorporados na matriz polimérica de araruta e carboximetilcelulose. Esses achados esclarecem melhor como as nanopartículas interagem com a matriz, contribuindo para o potencial dos materiais desenvolvidos.

Sendo as maiores limitações para aplicação de filmes à base de biopolímeros, a sua solubilidade em água, seu grau de inchamento quando em contato com a água e a alta permeabilidade ao vapor de água, devido a sua alta hidroflicidade.

Com relação aos resultados obtidos no teste de degradação em solo, com 20 dias dias de execução do teste, não foram encontradas nenhuma das amostras dos filmes submetidas a análise. Esse resultado demonstrou que os filmes produzidos apresentaram alta biodegradabilidade.

Sobre a aplicação dos filmes produzidos como embalagem de pão, notou-se uma possibilidade de caráter promissor, haja vista que, a vida útil do pão é estendida para uma estimativa conservadora de dias superior a atual, sem qualquer adição de conservantes químicos no alimento em específico.

A textura e a cor dos produtos alimentícios são fatores determinantes para a aceitação do consumidor. A cor inicial e firmeza das amostras de pão precisam ser monitoradas com cuidados, buscando estabelecer um padrão ótimo de qualidade com relação ao aumento de sua durabilidade, sem interferir em seu sabor, textura e aparência. Por fim, conclui-se que aplicações promissoras na indústria de embalagens de alimentos podem ser fornecidas por esses filmes nanocompósitos desenvolvidos.

6 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- I. Realizar teste de ângulo de contato;
- II. Realizar testes biológicos *in vitro* para avaliar a atividade antimicrobiana dos filmes produzidos;
- III. Elaborar análises de citotoxicidade como forma de avaliar a biocompatibilidade do material desenvolvido no presente estudo, com o objetivo de determinar se ele manifesta compatibilidade com sistemas biológicos, sem causar efeitos danosos à saúde humana.
- IV. Investigar a possibilidade de redução da solubilidade, a qual possibilita que o filme seja aplicado a produtos que tenham relativa umidade.
- V. Realizar testes de uso como embalagem de pão, os quais investiguem a proliferação e formação (cultura) de bactérias nos filmes e no pão após o armazenamento por longos períodos. Além de investigar a qualidade do produto (pão), sabor e textura, após o armazenamento nas embalagens ativas produzidas.

REFERÊNCIAS

A.R. DA SILVA BRUNI, J. DE SOUZA ALVES FRIEDRICHSEN, G.A.M. DE JESUS, E. DA SILVA ALVES, J.C.M. DA COSTA, P.R. SOUZA, O. DE OLIVEIRA SANTOS JUNIOR, E.G. BONAFE. Characterization and application of active films based on commercial polysaccharides incorporating ZnONPs. **International Journal of Biological Macromolecules**. 224, 1322–1336. 2023.

ABDILLAH, A. A.; CHARLES, A. L. Characterization of a natural biodegradable edible film obtained from arrowroot starch and iota-carrageenan and application in food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 191, 2021.

ABDULLAH S. ALSHAMMARI A, MUHAMMAD M. ALABDI A, ALAA ABD ALFATAH A, MANSOUR MOHAMED. Optimizing pollutant removal ability of GO/ZnO nanocomposites via controlled GO treatment and ZnO NPs content. **Materials Science and Engineering: B**, Volume 302. 2024.

ABEDINIA, A., MOHAMMADI NAFCHI, A., SHARIFI, M., GHALAMBOR, P., OLADZADABBASABADI, N., ARIFFIN, F., & HUDA, N. Poultry gelatin: Characteristics, developments, challenges, and future outlooks as a sustainable alternative for mammalian gelatin. **Trends in Food Science & Technology**, 104, 14–26. 2020.

ADEWALE, P.; YANCHESHMEH, M. S.; LAM, E. Starch modification for non-food, industrial applications: Market intelligence and critical review. **Carbohydrate Polymers**, v. 291, p. 119590, 1 set. 2022.

AHMED, I.; LIN, H.; ZOU, L.; BRODY, A. L.; LI, Z.; QAZI, I. M.; PAVASE, T. R.; LV, L. A comprehensive review on the application of active packaging technologies to muscle foods. **Food Control**, v. 82, p. 163-178, 2017.

AHMED, J.; MULLA, M.; JACOB, H.; LUCIANO, G.; ALMUSALLAM, A. Polylactide/poly(ϵ -caprolactone) / zinc oxide/clove essential oil composite antimicrobial films for scrambled egg packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 21, p. 1-9, 2019.

AHMED, J; ARFAT, Y.A; AL-ATTAR, H; AURAS, R; EJAZ, M. Rheological, structural, ultraviolet protection and oxygen barrier properties of linear low-density polyethylene films reinforced with zinc oxide (ZnO) nanoparticles. **Food Packag. Shelf Life**, 13, 20–26. 2017.

AKCELRUD, L. Fundamentos da ciência dos polímeros. Barueri: Manole, 2007.

ALAM AU, RATHI P, BESHAI H, SARABHA GK, DEEN MJ. Fruit Quality Monitoring with Smart Packaging. **Sensors (Basel)**. 21(4):1509. 2021.

ALASHEK, F.; KESHE, M.; ALHASSAN, G. Preparation of glycerol derivatives by entered of glycerol in different chemical organic reactions: A review. **Results in Chemistry**, v. 4, p. 100359. 2022.

ALIZADEH-SANI, M. *et al.* Preparation and characterization of functional sodium caseinate/guar gum/TiO₂/cumin essential oil composite film. **International journal of biological macromolecules**, v.145, p.835-844, 2020.

ALMASI, H.; GHANBARZADEH, B.; ENTEZAMI, A. A. Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 46, n. 1, p. 1–5, 2010.

ALVES, T. M.; KLOSOSKI, S. J.; MONTANHINI, M. T. M. Produção e caracterização de amidos de mandioca modificados. **AGROTEC - Revista Agropecuária Técnica**, v. 36, p. 58-64, 2015.

APRIYANTO, A.; COMPART, J.; FETTKE, J. A review of starch, a unique biopolymer – Structure, metabolism and in planta modifications. **Plant Science**, v. 318, p. 111223, 2022.

ARAYA KODSANGMA, NANTHICHA THAJAI, WINITA PUNYODOM, PATNARIN WORAJITTIPHON, PENSACK JANTRAWUT, WARINTORN RUKSIRIWANICH, SARANA ROSE SOMMANO, KORAWAN SRINGARM, SARINTHIP THANAKKASARANEE, PORNCHEI RACHTANAPUN, KITTISAK JANTANASAKULWONG. Mechanical properties and water resistance improvement of thermoplastic modified starch, carboxymethyl cellulose, and zinc oxide nanometal particles by reactive blending. **International Journal of Biological Macromolecules**, 253, 2023.

ARFAT, Y.A.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T.; SUMPAVAPOL, P.; SONGTIPYA, P. Physico-Mechanical Characterization and Antimicrobial Properties of Fish Protein Isolate/Fish Skin Gelatin-Zinc Oxide (ZnO) Nanocomposite Films. **Food Bioprocess Technol**, 9, 101–112. 2016.

BABAPOUR, H.; JALALI, H.; MOHAMMADI NAFCHI, A. The synergistic effects of zinc oxide nanoparticles and fennel essential oil on physicochemical, mechanical, and antibacterial properties of potato starch films. **Food Science and Nutrition**, v. 9, n. 7, p. 3893–3905, 2021.

BALAKRISHNAN, Preetha *et al.* Nanocellulose-Reinforced Starch Nanocomposites. In: **Nanocellulose: Synthesis, Structure, Properties and Applications**. p. 93-119. 2021.

BARROSO, Aline G.; DEL MASTRO, Nelida L. Physicochemical characterization of irradiated arrowroot starch. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 158, p. 194-198, 2019.

BASAVEGOWDA, N.; MANDAL, T.K.; BAEK, K.H. Bimetallic and trimetallic nanoparticles for active food packaging applications: A review. **Food Bioprocess Technol**. 2019.

BASIAK, E; LENART, A; DEBEAUFORT, F. Effect of starch type on the physicochemical properties of edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.98, p.348–356, 2017.

BATTISTI, R; FRONZA, N; JÚNIOR, A, V; SILVEIRA, S. M; DAMAS, M. S. P; QUADRI, M. G. N. Gelatin-coated paper with antimicrobial and antioxidant effect for beef Packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 11, p. 115-124, 2017.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J.; LIMA, D. P. 2011. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, Vol 34, No. 2, p. 306-319, 2011.

BEMILLER, J.N. and YONGFENG, A. Starches: Molecular and Granular Structures and Properties. **Carbohydrate Chemistry for Food Scientists**, 3rd Edition, AACI and Elsevier Inc., 159-182. 2019.

BIJI, K.B.; RAVISHANKAR, C.N.; MOHAN, C.O.; SRINIVASA GOPAL, T.K. Smart packaging systems for food applications: A review. **Journal of Food Science and Technology**. 2015.

BOCHEK, A.M., SHEVCHUK, I.L., GAVRILOVA, I.I., NESTEROVA, N.A., PANARIN, E.F., YUDIN, V.E., LEBEDEVA, M.F., POPOVA, E.N., KALYUZHNAJA, L.M., VOLCHEK, B.Z., VLASOVA, E. N. Compatibility of carboxymethyl cellulose ionized to various degrees with poly-N-vinylformamide in composite films. **Journal of Applied Chemistry**. 85 (9),1413–1421, 2012.

BORBA, V. S. DE *et al.* Modificações Do Amido E Suas Implicações Tecnológicas E Nutricionais. **Ciência e tecnologia de alimentos: pesquisa e práticas contemporâneas**. p. 428–457, 2021.

BORCHERS, A. T. *et al.* Fungal contamination in food products and methods for detection. **Fungal Biology Reviews**, v. 33, n. 1, p. 1-8, 2019.

BORDES, P., POLLET, E., AVÉROUS, L., Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**, 34,125–155, 2009.

BRODY, A.L.; BUGUSU, B.; HAN, J.H.; SAND, C.K.; MCHUGH, T.H. Innovative food packaging solutions. **Journal of Food Science**. 73, 2008.

CASTRO, M, V, B, S. **Desenvolvimento de filme ativo biodegradável de amido de araruta incorporado com óleo essencial de canela**. Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia química Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2020.

CHAHARDEHI SIRATI, Z., MOVAHEDI, F., & AMINIFAR, M. Improvement of the mechanical and barrier properties of potato starch-based films using ZnO nanoparticles & its application in iranian sour cherry packaging. **Iranian Journal of Food Science and Technology**, 14(72), 215–229. 2018.

CHANG, Q. *et al.* A comprehensive review of the factors influencing the formation of retrograded starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 186, p. 163– 173, 1 set. 2021.

CHANG, Y. H., CHANG, C. M., & CHUANG, P. T. Shelf-life assessment of bread partially substituted with soy protein isolate. **Applied Sciences** (Switzerland), 13(6), 2023.

CHARLES, Albert Linton *et al.* Functional properties of arrowroot starch in cassava and sweet potato composite starches. **Food Hydrocolloids**, v. 53, p. 187-191, 2016.

CIEGLER, A.; *et al.* Fungi in bread and their economic impact on food preservation. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 56, n. 5, p. 2259-2266, 2021.
CUI, C. *et al.* Bioactive and intelligent starch-based films: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 116, p. 854–869, 1 out. 2021.

CUNHA, A. L. **Caracterização do amido da Araruta tipos seta e redonda, visando utilização na indústria de alimentos.** Dissertação Lavras-MG: Universidade Federal de Lavras, 22 fev. 2016.

DANAYA POTHISARATTANA, PHANWIPA WONGPHAN, KHWANCHAT PROMHUAD, JUTHATHIP PROMSORN, NATHDANAI HARNKARNSUJARIT. Blown film extrusion of PBAT/TPS/ZnO nanocomposites for shelf-life extension of meat packaging. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 214, 2022.

DASH, K. K.; ALI, N. A.; DAS, D.; MOHANTA, D. Thorough evaluation of sweet potato starch and lemon-waste pectin based-edible films with nano-titania inclusions for food packaging applications. **International journal of biological macromolecules**, v. 139, p. 449- 458, 2019.

DE ANDRADE, M. F.; DE LIMA SILVA, I. D.; DA SILVA, G. A.; CAVALCANTE, P. V. D.; DA SILVA, F. T.; DE ALMEIDA, Y. M. B.; VINHAS, G. M.; DE CARVALHO, L. H. A. Study of poly (butylene adipate-co-terephthalate) / orange essential oil films for application in active antimicrobial packaging. **LWT**, v. 125, p. 109148, 2020.

DE SOUZA, DOUGLAS CORREA *et al.* Conservação pós-colheita de araruta em função da temperatura de armazenamento. **Magistra**, v. 28, n. 3/4, p. 403-410, 2016.

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

DONMEZ, D. *et al.* Characterization of starch–water interactions and their effects on two key functional properties: starch gelatinization and retrogradation. **Current Opinion in Food Science**, v. 39, p. 103–109, 1, 2021.

DOPAZO, V., ILLUECA, F., LUZ, C., MUSTO, L., MORENO, A., CALPE, J., & MECA, G. Evaluation of shelf life and technological properties of bread elaborated with lactic acid bacteria fermented whey as a bio-preservation ingredient. **LWT**, 174. 2023.

DRAGO, EMANUELA *et al.* Innovations in smart packaging concepts for food: **An extensive review.** **Foods**, v. 9, n. 11, p. 1628, 2020.

EDHIREJ, A. *et al.* Cassava/sugar palm fiber reinforced cassava starch hybrid composites: Physical, thermal and structural properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 75–83, 1 ago. 2017.

EDHIREJ, A., SAPUAN, S. M., JAWAID, M. & ZAHARI, N. I. Preparation and characterization of cassava bagasse reinforced thermoplastic cassava starch. **Fibers Polymers**. 18, 162–171 (2017).

EICHHORN, S. J., DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N. E.; CAPADONA, R.; ROWAN, S. J.; WEDER, C.; THIELEMANS, W.; ROMAN, M.; RENNECKAR, S.; RENNECKAR, GINDL, W.; VEIGEL, S.; KECKES, J.; YANO, H.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A. N.; MANGALAM, A.; SIMONSEN, J.; BENIGHT, A. S.; BISMARCK, A.; BERGLUND, L. A.; PEIJS, T., Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites, *Journal of Materials Science*, 45, 1-33, 2010.

EJAZ, M.; ARFAT, Y.A.; MULLA, M.; AHMED, J. Zinc oxide nanorods/clove essential oil incorporated Type B gelatin composite films and its applicability for shrimp packaging. **Food packag and shelf life**, 15, 113–121. 2018.

EL-SAYED, S., MAHMOUDA, K.H., FATAH, A.A., HASSEN, A. DSC, TGA and dielectric properties of carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol blends. **Physica B** 406(21), 4068–4076, 2011.

ESMAEILI, M. *et al.* Poly(lactic acid)/coplasticized thermoplastic starch blend: Effect of plasticizer migration on rheological and mechanical properties. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 30, n. 4, p. 839–851, 1 abr. 2019.

ESMAEILI, M.; PIRCHERAGHI, G.; BAGHERI, R. Optimizing the mechanical and physical properties of thermoplastic starch via tuning the molecular microstructure through co- plasticization by sorbitol and glycerol: Optimizing the properties of thermoplastic starch. **Polymer International**, v. 66, n. 6, p. 809–819, jun. 2017.

ESMAEILI, Mohsen; PIRCHERAGHI, Gholamreza; BAGHERI, Reza. Optimizing the mechanical and physical properties of thermoplastic starch via tuning the molecular microstructure through co-plasticization by sorbitol and glycerol. **Polymer International**, v. 66, n. 6, p. 809-819, 2017.

ESTEVEZ-ARECO, S. *et al.* Bioactive starch nanocomposite films with antioxidant activity and enhanced mechanical properties obtained by extrusion followed by thermo-compression. **Food Hydrocolloids**, v. 96, p. 518–528, 1 nov. 2019.

F.M. PELISSARI, M.M. ANDRADE-MAHECHA, P.J.A. SOBRAL, F.C. MENEGALLI. Nanocomposites based on banana starch reinforced with cellulose nanofibers isolated from banana peels. **Journal of Colloid and Interface Science**, 505, pp. 154-167. 2017.

FAHIM, N.; *et al.* Microbial contamination and spoilage in bakery products: **A review**. **Journal of Applied Microbiology**, v. 130, n. 6, p. 1982-1992, 2021.

FERNANDES, L. L.; FREITAS, C. A.; DEMARQUETTE, N. R.; FECHINE, G. J. M. Estudo do Efeito do Tipo de Polipropileno na Fotodegradação da Blenda Polipropileno /Poliestireno de Alto Impacto. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 22, n. 1, p. 61-68, 2012.

FERRI, J. M. *et al.* Plasticizing effect of biobased epoxidized fatty acid esters on mechanical and thermal properties of poly (lactic acid). **Journal of materials science**, v. 51, p. 5356-5366, 2016.

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

P.M, VISAKH & MARKOVIĆ, GORDANA & PASQUINI, DANIEL. Recent Developments in Polymer Macro, Micro and Nano Blends: Preparation and Characterisation. 2016.

GAO Z, YANG H, FENG J, JI F, NIU J, BRNIC J. Flux-Free Diffusion Joining of SiC_p/6063 Al Matrix Composites Using Liquid Gallium with Nano-Copper Particles in Atmosphere Environment. **Nanomaterials (Basel)**;10(3):437. 2020.

GORDILLO, C. A. S.; VALENCIA, G. A.; ZAPATA, R. A. V.; HENAO, A. C. A. Physicochemical characterization of arrowroot starch (*Maranta arundinacea* Linn) and glycerol/arrowroot starch membranes. **International Journal of Food Engineering**, v. 10, p. 727-735, 2014.

GOUDARZI, V.; SHAHABI-GHAHFARROKHI, I. Photo-producible and photodegradable starch/TiO₂ bionanocomposite as a food packaging material: Development and characterization. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 661-669, 2018.

GOYAL, S.; HERNÁNDEZ, N. B.; COCHRAN, E. W. An update on the future prospects of glycerol polymers. **Polymer International**, v. 70, n. 7, p. 911-917, 2021.

HADI ALMASIA, BABAK GHANBARZADEHA, ALI A. ENTEZAMIB. Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. **International Journal of Biological Macromolecules**, 46, 2010.

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

HAN, J.H.; FLOROS, J.D. Casting antimicrobial packaging films and measuring their physical properties and antimicrobial activity. **Journal of Plastic Film Sheeting**, v.13, n.4, p.287-298, 1997.

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

HEMAMALINI, T.; GIRIDEV, V.R. Comprehensive review on electrospinning of starch polymer for biomedical applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 712 – 718, 2018.

HERMIATI, EUIS; SONDARI, DEWI; SUNARTI. Titi Candra. Extraction and classification of starch from different sources: Structure, properties, and characterization. **Handbook of Natural Polymers**, Volume 1. Elsevier, p. 19-60. 2023.

I. KIM, K. VISWANATHAN, G. KASI, S. THANAKKASARANEE, K. SADEGHI, J. SEO. ZnO Nanostructures in Active Antibacterial Food Packaging: Preparation Methods, Antimicrobial Mechanisms, Safety Issues, Future Prospects, and Challenges. **Food Reviews International**, 38, 2022.

J. TARIQUE, S.M. SAPUAN, A. KHALINA, R.A. ILYAS, E.S. ZAINUDIN, Thermal, flammability, and antimicrobial properties of arrowroot (*Maranta arundinacea*) fiber reinforced arrowroot starch biopolymer composites for food packaging applications, **International Journal of Biological Macromolecules**, 213, 1–10. 2022.

J.A. DE ALMEIDA NASCIMENTO, A.F. DOS SANTOS, I.D. LIMA SILVA, E.H. LAGO FALCÃO, D. DE BRITTO, G.M. VINHAS, Physico-Chemical, Mechanical and Morphological Properties of Biodegradable Films Based on Arrowroot Starch and Poly(vinyl alcohol). **Journal of Macromolecular Science**, Part B 60 1045–1068. 2021.

J.F. do N. SOUZA, L.V.P. de ANDRADA, L.D.C. de S. MARTINS, A.M.S.S. BRITO, L.J.V. SILVA, I.D. de L. SILVA, G.M. VINHAS, T.G.F. da SILVA, A. do N. SIMÕES, Storage Potential of Cactus Mucilage Powder for Incorporation into Foods and Production of Biopolymeric Films. **ACS Omega** 9, 2024.

JAFARIAN, S. *et al.* Fabrication and characterization of an active bionanocomposite film based on basil seed mucilage and ZnO nanoparticles. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 14, n. 6, p. 3542-3550, 2020.

JALAN MAWAR. Nanocomposites: Nanoscience and Nanotechnology (Nanoscale Phenomena) in Advanced Composites. Singapore. **Nanomaterials** (Basel), 2022.

JAYARATHNA, Shishanthi; ANDERSSON, Mariette; ANDERSSON, Roger. Recent advances in starch-based blends and composites for bioplastics applications. **Polymers**, v. 14, n. 21, p. 4557, 2022.

JEBEL, F. S., & ALMASI, H. Morphological, physical, antimicrobial and release properties of ZnO nanoparticles-loaded bacterial cellulose films. **Carbohydrate Polymers**, 149, 8–19. 2016.

JEEVAHAN, J. Jeya *et al.* Scaling up difficulties and commercial aspects of edible films for food packaging: **A review. Trends in Food Science & Technology**, v. 100, p. 210-222, 2020.

JHA, PANKAJ. Effect of plasticizer and antimicrobial agents on functional properties of bionanocomposite films based on corn starch-chitosan for food packaging

applications. **International journal of biological macromolecules**, v. 160, p. 571-582, 2020.

KATIANY MANSUR TAVARES, ADRIANA DE CAMPOS, MILENE CORSO MITSUYUKI, BRUNO RIBEIRO LUCHESI, JOSÉ MANOEL MARCONCINI. Corn and cassava starch with carboxymethyl cellulose films and its mechanical and hydrophobic properties. **Carbohydrate Polymers**. Volume 223, 2019.

KIBAR, E.A.A., US, F. Thermal, mechanical and water adsorption properties of corn starch-carboxymethylcellulose/ methylcellulose biodegradable films. **International Journal of Food Engineering**. 114, 123–131, 2013.

KIM, S.; SONG, K.B. Antimicrobial activity of buckwheat starch films containing zinc oxide nanoparticles against *Listeria monocytogenes* on mushrooms. **International journal of food science technologies**, 53, 1549–1557. 2018.

KODSANGMA, Araya *et al.* Mechanical properties and water resistance improvement of thermoplastic modified starch, carboxymethyl cellulose, and zinc oxide nanometal particles by reactive blending. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 253, p. 126783, 2023.

KONING, C.; DUIN, M. V.; PAGNOULLE, C.; JEROME, R. Strategies for compatibilization of polymer blends. **Polymer Science**, v. 23, n. 4, p. 707-757, 1998.

KUNDURU, K. R. *et al.* Renewable polyol-based biodegradable polyesters as greener plastics for industrial applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 459, p. 141211, 1 mar. 2023.

L. GAO, H. SUN, M. NAGASSA, X. LI, H. PEI, S. LIU, Y. GU, S. HE. Edible film preparation by anthocyanin extract addition into acetylated cassava starch/sodium carboxymethyl cellulose matrix for oxidation inhibition of pumpkin seeds, **International Journal of Biological Macromolecules**, 267, 2024.

LAURENT, Eline; MARIC, Milan. Organic–Inorganic Hybrid Materials from Vegetable Oils. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 45, n. 23, p. 2400408, 2024.

LEAL, A. de S. *et al.* Desenvolvimento de filmes de carboximetilcelulose para encapsulamento de drogas: uma prospecção tecnológica. Revista **GEINTEC**, São Cristóvão, v. 4, n. 1, p. 467-479, 2014.

LEPOT, NADIA & VAN BAEL, MARLIES & VAN DEN RUL, HEIDI & D’HAEN, JAN & PEETERS, R. & FRANCO, D. & MULLENS, J. Influence of incorporation of ZnO nanoparticles and biaxial orientation on mechanical and oxygen barrier properties of polypropylene films for food packaging applications. **Journal of Applied Polymer Science**. 120. 1616 - 1623. 2011.

LI Y, SHOEMAKER CF, MA J, SHEN X, ZHONG F: Paste viscosity of rice starches of different amylose content and carboxymethylcellulose formed by dry heating and the physical properties of their films. **Food chemistry**, 109:616-623. 2008.

LI, C.; LI, Y. N. Mechanical and antibacterial properties of modified nanoZnO/high-density polyethylene composite films with a low doped content of nanoZnO. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 5, p. 2965-2969, 2010.

LI, J. *et al.* The location of octenyl succinate anhydride groups in high-amylose maize starch granules and its effect on stability of pickering emulsion stability. **LWT**, v. 169, p. 113892, 1 nov. 2022.

LIU X, XU F, YONG H, *et al.* Recent advances in chitosan-based active and intelligent packaging films incorporated with flavonoids **Food chemistry X**. 2025.

LUCHESE, C. L.; FRICK, J. M.; PATZER, V. L.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C. Synthesis and characterization of biofilms using native and modified pinhão starch. **Food Hydrocolloids**, v. 45, p. 203–210, 2015.

LUNA, C.B. B.; DA SILVA, D. F.; BASÍLIO, S. K. T.; ARAÚJO, E. M.; DA SILVA, A. L.; BEZERRA, A. F. C. Desenvolvimento de blendas poliméricas visando a tenacificação dos polímeros: uma revisão. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 36, n. 1, p. 67-80, 2015.

M.L.D. DE PERES, R.D.A. DELUCIS, S.C. AMICO, D.A. GATTO, Zinc oxide nanoparticles from microwave-assisted solvothermal process: photocatalytic performance and use for wood protection against xylophagous fungus, *Nanomater. Nanotechnol.* 9, 2019.

M.N.P. ARAÚJO, C.V.B. GRISI, C.R. DUARTE, Y.M.B. DE ALMEIDA, G.M. VINHAS. Active packaging of corn starch with pectin extract and essential oil of Turmeric *Longa Linn*: Preparation, characterization and application in sliced bread. **International Journal of Biological Macromolecules**, 226. 1352–1359. 2023.

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

MALKI, M. K. S. *et al.* Characterization of arrowroot (*Maranta arundinacea*) starch as a potential starch source for the food industry. **Heliyon**, v. 9, n. 9, 2023.

MANGALASSARY, SUNIL. Advances in Packaging of Poultry Meat Products. **Food Safety in Poultry Meat Production**, p. 139-159, 2019

MANI, R. O novo normal dos Plásticos. *Plástico Moderno*. [Internet]. 2020. Disponível em: <https://www.plastico.com.br/o-novo-normal-dos-plasticos-coluna-abief/>. Acesso em: 20 de janeiro de 2025;

MARBUN ES. *Bioplastic Synthesis From Tuber Root Starch Using ZnO and Cellulose as Natural Filler*. Jakarta. Universitas Indonesia. 2012.

MATTA FAKHOURI *et al.* Bioactive edible films based on arrowroot starch incorporated with cranberry powder: Microstructure, thermal properties, ascorbic acid content and sensory analysis. **Polymers**, v. 11, n. 10, p. 1650, 2019.

MIKKONEN, KS, PARIKKA, K., GHAFAR, A., TENKANEN, M., & PITKÄNEN, L. Carboximetilação da polpa em dissolução em um líquido iônico miscível em água. **Carbohydrate polymers**, 157, 1101–1108. 2017.

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

MOHD NIZAM, N. H. *et al.* Physical, thermal, mechanical, antimicrobial, and physicochemical properties of starch-based film containing aloe vera: a review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 15, p. 1572–1589, 1 nov. 2021.

MOLINA, M. A.; RAMOS, J. L.; ESPINOSA-URGEL, M. A two-partner secretion system is involved in seed and root colonization and iron uptake by *Pseudomonas putida* KT2440. **Environmental Microbiology**, vol. 8, no. 4, pp. 639–647, 2006.

MONTEIRO, D. A.; PERESSIN, V. A. Cultura da araruta. In: CEREDA, M. P. (Coord.). Agricultura: tuberosas amiláceas Latino Americanas. São Paulo: Fundação Cargill. v.2, p. 440-447. 2002.

MOSTAFAVI FS, ZAEIM D. Agar-based edible films for food packaging applications - A review. **International Journal of Biological Macromolecules**. V. 159: 1165-1176. 2020.

YÜCEER, MUHAMMET AND CENGİZ CANER. “Intelligent packaging and applications in the food industry.” **Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi**, 2023.

N. YOUSEFI, Y. ZAHEDI, A. YOUSEFI, G. HOSSEINZADEH, M. JEKLE, Development of carboxymethyl cellulose-based nanocomposite incorporated with ZnO nanoparticles synthesized by cress seed mucilage as green surfactant, **International Journal of Biological Macromolecules**, 265, 2024.

N.D. ADHIKARY, A. BAINS, M.M. TOSIF, P. CHAWLA, N. ALI, M.A. ANSARI, S.B. DHULL, G. GOKSEN. Development of ternary polymeric film based on modified mango seed kernel starch, carboxymethyl cellulose, and gum acacia to extend the shelf-life of bun-bread. **International Journal of Biological Macromolecules**, 273, 2024.

N.S.V. CAPANEMA, A.A.P. MANSUR, A.C. DE JESUS, S.M. CARVALHO, L.C. DE OLIVEIRA, H.S. MANSUR, Superabsorbent crosslinked carboxymethyl cellulose-PEG hydrogels for potential wound dressing applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, 106, 1218–1234, 2018.

NASCIMENTO MENDES, WILKER & ROA, JUAN & DOS SANTOS FILHO, EDIVALDO. Preparação e caracterização de materiais Absorventes a base de glicerina e caulim de Carai - Minas Gerais - Brasil. **Matéria** (Rio de Janeiro). 2020.

NASCIMENTO, NATALY MIRANDA *et al.* Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis de araruta com própolis vermelha de Alagoas. 2021.

NATTINEE BUMBUDSANPHAROKE, RINETA PERTIWI NURHADI, BUSARIN CHONGCHAROENYANON, SEONGYOUNG KWON, NATHDANAI

HARNKARNSUJARIT, SEONGHYUK KO. Effect of migration on the functionality of zinc oxide nanoparticle in polybutylene adipate terephthalate/thermoplastic starch films: A food simulant study. **International Journal of Biological Macromolecules**, 263, 2024.

NGUYEN VAN LONG, N.; JOLY, C.; DANTIGNY, P. Active packaging with antifungal activities. **International Journal of Food Microbiology**, 220, 73–90, 2016.

NOGUEIRA, G. F.; FAKHOURI, F. M.; OLIVEIRA, R. A. DE. Extraction and Characterization of arrowroot (*Maranta arundinaceae* L.) starch and its application in edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 186, p. 64–72, 15 abr. 2018.

NORDIN, ABU & NGADI, NORZITA & R.A., ILYAS & NABGAN, WALID & A. S., NORFARHANA. Starch-based plastics: A bibliometric analysis. *Materials Today: Proceedings*. v. 74, p. 519–523, 2022

NUNES, J. C.; MELO, P. T. S.; AOUADA, F. A.; MOURA, M. R. 2018. Influência da nanoemulsão de óleo essencial de limão em filmes à base de gelatina. **Química Nova**, Vol. 41, No. 9, p.1006-1010, 2018.

OGUNDELE, O. M.; *et al.* Fungal spoilage of bakery products and control strategies: A review. **Journal of Food Protection**, v. 81, n. 4, p. 567-576, 2018.

CAIO G. OTONI, PAULA J.P. ESPITIA, ROBERTO J. AVENA-BUSTILLOS, TARA H. MCHUGH. Trends in antimicrobial food packaging systems: Emitting sachets and absorbent pads. **Food Research International**, Volume 83, Pages 60-73, 2016.

ÖZEREN, H. D. *et al.* Role of hydrogen bonding in wheat gluten protein systems plasticized with glycerol and water. **Polymer**, v. 232, p. 124149, 12 out. 2021.

ÖZGÜR, Ü., ALIVOV, Y. I., LIU, C., TEKE, A., RESHCHIKOV, M. A., DOĞAN, S., AVRUTIN, V., CHO, S.-J., & MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, 98(4), 041301. 2005.

P. SALGADO, LUCIANA DI GIORGIO, A. MAURI., Recent Developments in Smart Food Packaging Focused on Biobased and Biodegradable Polymers. **Frontiers in Sustainable Foods**, vol. 5, 2021.

P.G.C. NAYANATHARA THATHSARANI PILAPITIYA, AMILA SANDARUWAN RATNAYAKE. The world of plastic waste: A review, **Cleaner Materials**, Volume 11, 100220, 2024.

PARK H, LEE W, PARK C, CHO W, HA C. Environmentally friendly polymer hybrid. Part 1. Mechanical, thermal, barrier properties of thermoplastic starch nanocomposite. **Journal of Material Science**, 38: 909-915. 2003.

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO JR, A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 174-181, 2006.

D.R. PAUL, L.M. ROBESON. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, Volume 49, Issue 15, 2008.

PRASAD, T. N. V. K. V.; SUDHAKAR, P.; SREENIVASULU, Y. *et al.* Effect of nanoscale zinc oxide particles on the germination, growth and yield of peanut. **Journal of Plant Nutrition**, vol. 35, no. 6, pp. 905–927, 2012.

PRIYADARSHI, R., & RHIM, J. W. Chitosan-based biodegradable functional films for food packaging applications. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, 62, Article 102346, 2020.

RAHMAN, MD SAIFUR *et al.* Recent developments of carboxymethyl cellulose. **Polymers**, v. 13, n. 8, p. 1345, 2021.

RAN, JIANHUA *et al.* Growing ZnO nanoparticles on polydopamine-templated cotton fabrics for durable antimicrobial activity and UV protection. **Polymers**, v. 10, n. 5, p. 495, 2018.

REDDY, J. P., RAJULU, A. V., RHIM, J.-W., & SEO, J. Mechanical, thermal, and water vapor barrier properties of regenerated cellulose/nano-SiO composite films. **Cellulose**, 25(12), 7153–7165. 2018.

REZGHI RAMI M, FOROUZANDEHDEL S, AALIZADEH F. Enhancing biodegradable smart food packaging: Fungal-synthesized nanoparticles for stabilizing biopolymers. **Heliyon**; 10(18), 2024.

ROCHA, M. DA *et al.* Effects of agar films incorporated with fish protein hydrolysate or clove essential oil on flounder (*Paralichthys orbignyanus*) fillets shelf-life. **Food Hydrocolloids**, v. 81, p. 351–363, 1 ago. 2018.

RODRIGUES, CAMILA *et al.* Mechanical, thermal and antimicrobial properties of chitosan-based-nanocomposite with potential applications for food packaging. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, p. 1216-1236, 2020.

RODRIGUES, L. B. O. *et al.* Rheological and textural studies of arrowroot (*Maranta arundinacea*) starch–sucrose–whey protein concentrate gels. **Journal of Food Science and Technology**, v. 55, n. 8, p. 2974–2984, 1 ago. 2018.

ROMERO-BASTIDA, C. A.; BELLO-PÉREZ, L. A.; VELAZQUEZ, G. J.; ALVAREZRAMIREZ, J. Effect of the addition order and amylose content on mechanical, barrier and structural properties of films made with starch and montmorillonite. **Carbohydrate Polymers**, v. 127, p. 195-201, 2015.

S. PRIYANKA, S. KARTHICK RAJA NAMASIVAYAM, JOHN F. KENNEDY, MEIVELU MOOVENDHAN. Starch-chitosan-Taro mucilage nanocomposite active food packaging film doped with zinc oxide nanoparticles – Fabrication, mechanical properties, anti-bacterial activity and eco toxicity assessment. **International Journal of Biological Macromolecules**, 277, 2024.

RAJENDRAN, SORNA & SENGODAN, KANDASAMY. Synthesis and Characterization of Zinc Oxide and Iron Oxide Nanoparticles Using Sesbania grandiflora Leaf Extract as Reducing Agent. **Journal of Nanoscience**, 1-7. 10.1155, 2017.

SABIR, S.; ARSHAD, M.; CHAUDHARI, S. K. Zinc Oxide Nanoparticles for Revolutionizing Agriculture: Synthesis and Applications. **The Scientific World Journal**, vol. 2014, Article ID 925494, 8 pages, 2014.

SAMAR, A.; *et al.* Penicillium species in food spoilage: A review of the characteristics and risks. **Food Control**, v. 114, p. 107240, 2020.

SANCHEZ-SALVADOR, J. L. *et al.* Chitosan grafted/cross-linked with biodegradable polymers: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 178, p. 325–343, 2021.

SANTHOSH, R.; NATH, D.; SARKAR, P. Novel food packaging materials including plant-based byproducts: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 118, p. 471–489, 1 dez. 2021.

SARATH CHANDRAN C., ROBERT A. SHANKS, S. THOMAS. Polymer Blends. **Nanostructured Polymer Blends**. Pages 1-14. 2014.

SARTORI, T.; MENEGALLI, F. C. Development and characterization of unripe banana starch films incorporated with solid lipid microparticles containing ascorbic acid. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 210-219, 2016.

SEUNG, D. Amylose in starch: towards an understanding of biosynthesis, structure, and function. **New Phytologist**, v. 228, n. 5, p. 1490–1504, 9 dez. 2020.

SHAILI, T.; ABDORREZA, M.N.; FARIBORZ, N. Functional, thermal, and antimicrobial properties of soluble soybean polysaccharide biocomposites reinforced by nano TiO₂. **Carbohydrate Polymers**, 134, 726–731. 2015.

SHAMSUZZAMAN, ASHRAF MASHRAI, HENA KHANAM, REZQ NAJI ALJAWFI. Biological synthesis of ZnO nanoparticles using *C. albicans* and studying their catalytic performance in the synthesis of steroidal pyrazolines. **Arabian Journal of Chemistry**, Volume 10, Supplement 2, Pages S1530-S1536, 2017.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeito plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Ciências Agrárias**, v. 28, p. 79-88, 2007.

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

SILVA, D. F. **Desenvolvimento de Blendas de Poliamida 6/Composto de Borracha Reciclada**. 89f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB. 2011.

SILVA, FABIANA THAYSE DOS SANTOS. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes ativos de amido de araruta aditivados com óleo essencial de *Thymus vulgaris***. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2018.

SILVA, GÉSSICA TEIXEIRA DA. **Blendas poliméricas de poli (álcool vinílico) e carboximetilcelulose com aplicação em sistemas de liberação controlada de fármacos**. 2016. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

SILVEIRA, JORGE RAIMUNDO SILVA *et al.* 14363-Resgate da cultura da araruta junto aos agricultores familiares no Território do Recôncavo da Bahia. **Cadernos de Agroecologia**, v. 8, n. 2, 2013.

SINGH, R.P., HANDA, R. AND MANCHANDA, G. Nanoparticles in Sustainable Agriculture: An Emerging Opportunity. *Journal of Controlled Release*, 329, 1234-1248. 2021.

SINGH, S.; GUPTA, B. Physicochemical characteristics of glycerol-plasticized dextran/soyprotein isolate composite membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v.133, p.43847 (1-9), 2016.

SINGH, T.P; CHAUHAN, G; AGRAWAL, R.K; MENDIRATTA, S.K. Response surface modeling and optimization of tomato puree–casein bio-composite films. **Iranian Polymer Journal**, v.27, p.861–879, 2018.

SOUZA, DOUGLAS CORREA de *et al.* Characterization of arrowroot starch in different agronomic managements. **Revista Ceres**, v. 66, p. 323-332, 2019.

SPERLING, L. H. *Polymeric multicomponent materials: an introduction*. New York: John Wiley & Sons, 2001.

STAMM, M.; SCHUBERT, D. W. Interface between incompatible polymers. *Annual Review Materials Science*, v. 25, n. 3, p. 325-356, 1995.

SUDERMAN, N.; ISA, M. I. N.; SARBON, N. M. The effect of plasticizers on the functional properties of biodegradable gelatin-based film: A review. **Food Bioscience Elsevier Ltd**, 2018.

T. RAMMAK, P. BOONSUK, K. KAEWTATIP. Mechanical and barrier properties of starch blend films enhanced with kaolin for application in food packaging, **International Journal of Biological Macromolecules**, 192, 1013–1020. 2021.

TARIQUE, J.; SAPUAN, S. M.; KHALINA, A. Effect of glycerol plasticizer loading on the physical, mechanical, thermal, and barrier properties of arrowroot (*Maranta arundinacea*) starch biopolymers. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, 1 dez. 2021.

TCHOUMBOUGNANG, F.; *et al.* Occurrence of *Fusarium* and *Aspergillus* species in bakery products and their role in food spoilage. **Food Control**, v. 81, p. 265-272, 2017.

TEIXEIRA, S. C. *et al.* Glycerol and triethyl citrate plasticizer effects on molecular, thermal, mechanical, and barrier properties of cellulose acetate films. **Food Bioscience**, v. 42, 1 ago. 2021.

VANDERROOST, M.; RAGAERT, P.; DEVLIEGHERE, F.; DE MEULENAER, B. Intelligent food packaging: The next generation. **Trends in Food Science & Technology**, 39, 47–62. 2014.

VERA, P.; ECHEGOYEN, Y.; CANELLAS, E.; NERÍN, C.; PALOMO, M.; MADRID, Y.; CÁMARA, C. Nano selenium as antioxidant agent in a multilayer food packaging material. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 2016.

VIÉGAS, L. P. **Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de amido com quitosana para aplicação em embalagens de alimentos**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Centro de Ciência e Tecnologia. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, 2016.

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

W. HU, Z. ZOU, H. LI, Z. ZHANG, J. YU, Q. TANG, Fabrication of highly transparent and multifunctional polyvinyl alcohol/starch based nanocomposite films using zinc oxide nanoparticles as compatibilizers. **International Journal of Biological Macromolecules**, 204, 284–292. 2022.

W.J. DO NASCIMENTO, J.C.M. DA COSTA, E.S. ALVES, M.C. DE OLIVEIRA, J.P. MONTEIRO, P.R. SOUZA, A.F. MARTINS, E.G. BONAFE. Zinc oxide nanoparticle-reinforced pectin/starch functionalized films: A sustainable solution for biodegradable packaging, **International Journal of Biological Macromolecules**, 257, 128461. 2024.

QING-CHI WANG, XIA ZHAO, JIANG-HUA PU, XIAO-HONG LUAN. Influences of acidic reaction and hydrolytic conditions on monosaccharide composition analysis of acidic, neutral and basic polysaccharides, **Carbohydrate Polymers**, Volume 143, Pages 296-300, 2016.

WANG, J. *et al.* Thermoplastic starch plasticized by polymeric ionic liquid. **European Polymer Journal**, v. 148, p. 110367, 5 abr. 2021.

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

WARDANA, A. A. *et al.* Influence of ZnO nanoparticles and stearic acid on physical, mechanical and structural properties of cassava starch-based bionanocomposite edible films. **International Food Research Journal**, v.25, n.5, 2018.

WENSEN JIANG, DANA RUTHERFORD, TIFFANY VUONG, HUINAN LIU. Nanomaterials for treating cardiovascular diseases: A review, **Bioactive Materials**. Volume 2, Issue 4, Pages 185-198. 2017.

WU, C. S.; LIAO, H. T. Interface design and reinforced features of arrowroot (*Maranta arundinacea*) starch/polyester-based membranes: Preparation, antioxidant activity, and cytocompatibility. **Materials Science and Engineering C**, v. 70, p. 54–61, 2017.

Y. ZHANG, G. ZHANG, Starch content and physicochemical properties of green wheat starch. **International Journal of Food Properties**, 22. Pag 1463–1474, 2019.

YANG, R.; CHRISTENSEN, P. A.; EGERTON, T. A.; WHITE, J. R. Degradation products formed during UV exposure of polyethylene-ZnO nano-composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 9, p. 1533-1541, 2010.

YILDIRIM, S.; RÖCKER, B.; PETTERSEN, M.K.; NILSEN-NYGAARD, J.; AYHAN, Z.; RUTKAITE, R.; RADUSIN, T.; SUMINSKA, P.; MARCOS, B.; COMA, V. Active packaging applications for food. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, 17(1), 165–199, 2018.

Z. ALVES, P. BRITES, N.M. FERREIRA, G. FIGUEIREDO, G. OTERO-IRURUETA, I. GONÇALVES, S. MENDO, P. FERREIRA, C. NUNES. Thermoplastic starch-based films loaded with biochar-ZnO particles for active food packaging, **Journal of Food Engineering**, 361, 2024.

ZDANOWICZ, M.; SAŁASIŃSKA, K. Characterization of Thermoplastic Starch Plasticized with Ternary Urea-Polyols Deep Eutectic Solvent with Two Selected Fillers: Microcrystalline Cellulose and Montmorillonite. **Polymers**, v. 15, n. 4, p. 972, 16 fev. 2023.

ZEYNEP AYTAC, RUNZE HUANG, NACHIKET VAZE, TAO XU, BRIAN DAVID EITZER, WALTER KROL, LUKE A. MACQUEEN, HUIBIN CHANG, DOUGLAS W. BOUSFIELD, MARY B. CHAN-PARK, KEE WOEI NG, KEVIN KIT PARKER, JASON C. WHITE, PHILIP DEMOKRITOU. Development of Biodegradable and Antimicrobial Electrospun Zein Fibers for Food Packaging. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**. Vol 8/40. 2020.

ZHU, F.; LIU, P. Starch gelatinization, retrogradation, and enzyme susceptibility of retrograded starch: Effect of amylopectin internal molecular structure. **Food Chemistry**, v. 316, 30 jun. 2020.

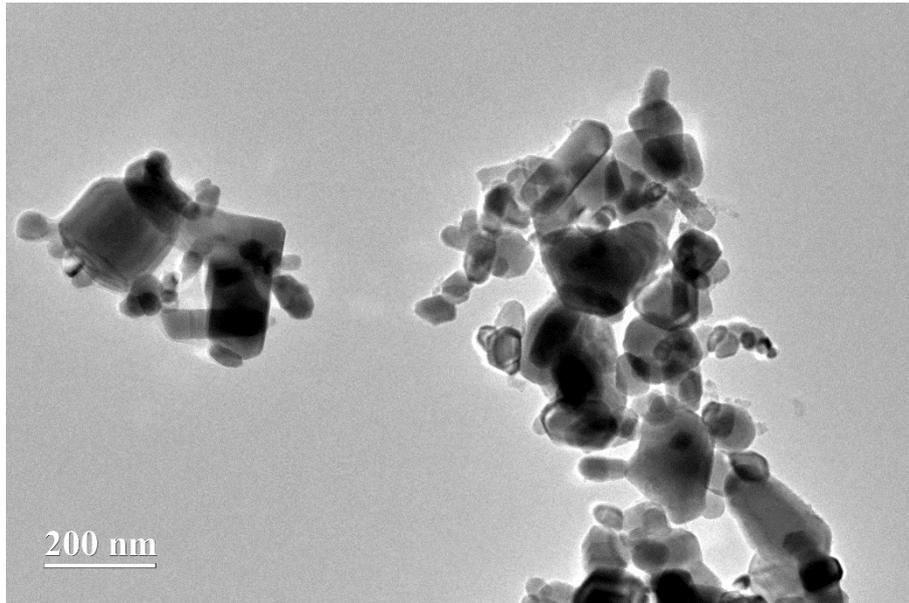
ŻOLEK-TRYZNOWSKA, Z.; KAŁUŻA, A. The Influence of Starch Origin on the Properties of Starch Films: Packaging Performance. **Materials**, 14, 1146. 2021.

ZULFIQAR, Hina *et al.* Synthesis of silver nanoparticles using *Fagonia cretica* and their antimicrobial activities. **Nanoscale advances**, v. 1, n. 5, p. 1707-1713, 2019.

APÊNDICE

O apêndice 1 contém a microscopia eletrônica de transmissão do filme nanocompósito. A imagem foi obtida utilizando um microscópio eletrônico de transmissão da marca Jeol, modelo JEM-2100, operando com voltagem de 200 kV.

Apêndice 1: Microscopia eletrônica de transmissão do filme nanocompósito com ênfase na observação das nanopartículas presentes na matriz.



Fonte: Autor, 2024.