

Desenvolvimento e caracterização de compósitos bioplásticos à base de amido de milho com diferentes materiais de reforço

Development and characterization of bioplastic composites based on corn starch with different reinforcement materials

Desarrollo y caracterización de composites bioplásticos a base de almidón de maíz con diferentes materiales de refuerzo

Recebido: 22/09/2022 | Revisado: 04/10/2022 | Aceitado: 06/10/2022 | Publicado: 16/10/2022

Caroline Moreira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9911-1805>

Universidade Feevale, Brasil

E-mail: carolmoreira99.cm@gmail.com

Bianca Simone Schneider

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2406-3239>

Universidade Feevale, Brasil

E-mail: biancasimoneschneider@hotmail.com

Sandra Raquel Kunst

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8060-3981>

Projeto de Fixação de Recursos Humanos do CNPq, Brasil

E-mail: tessaro.sandra@gmail.com

Fernando Dal Pont Morisso

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9653-9857>

Universidade Feevale, Brasil

E-mail: morisso@feevale.br

Cláudia Trindade Oliveira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4472-5359>

Universidade Feevale, Brasil

E-mail: ctofeevale@gmail.com

Tiele Caprioli Machado

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3787-7976>

Universidade Feevale, Brasil

E-mail: tiele@feevale.br

Resumo

O uso de polímeros sintéticos como matéria-prima na indústria aumentou significativamente nas últimas décadas, devido às diversas vantagens que possuem. No entanto, considerando o impacto ambiental que estes materiais de fonte não renovável podem causar, iniciou-se a busca por alternativas mais sustentáveis, como os bioplásticos. Um destes materiais é o amido, de fácil obtenção e baixo custo, entretanto, possui propriedades térmicas e mecânicas inferiores aos polímeros. Neste sentido, este trabalho tem como objetivo desenvolver compósitos bioplásticos de amido, incorporados com diferentes materiais de reforço, e avaliar a influência da adição destes na matriz polimérica. Para isto, foram sintetizados compósitos à base de amido de milho por meio do método casting, incorporados com ZnO, TiO₂ e sílica. Então, estes foram caracterizados pela determinação do teor de umidade, ensaios de tração e alongamento, pelas análises de MEV, FTIR e TGA e teste de biodegradação no solo. A adição de ZnO e TiO₂ melhoraram as propriedades mecânicas dos bioplásticos, mas a amostra com sílica não obteve bom resultado, pois não apresentou uma boa dispersão na matriz polimérica, como pôde ser observado na análise morfológica. Todas as amostras apresentaram comportamento semelhante na análise de espectrometria de infravermelho e quanto à estabilidade térmica, no entanto o compósito contendo ZnO apresentou-se mais estável. No teste de biodegradação, o compósito com TiO₂ apresentou comportamento mais semelhante ao bioplástico sem carga. Desse modo, o ZnO e o TiO₂ mostraram-se interessantes como reforços a serem utilizados em bioplásticos de amido, sobretudo o ZnO, com potencial uso para diversas aplicações.

Palavras-chave: Polímeros; Amido; Bioplásticos; Compósitos.

Abstract

The use of synthetic polymers as raw material in industry has increased significantly in recent decades, due to the many advantages they have. However, considering the environmental impact that these non-renewable source

materials can cause, the search for more sustainable alternatives, such as bioplastics, began. One of these materials is starch, easy to obtain and low cost, however, it has thermal and mechanical properties inferior to polymers. In this sense, this work aims to develop bioplastic starch composites, incorporated with different reinforcement materials, and to evaluate the influence of their addition on the polymer matrix. For this, composites based on corn starch were synthesized through the casting method, incorporated with ZnO, TiO₂ and silica. Then, these were characterized by determination of moisture content, tensile and elongation tests, by SEM, FTIR and TGA analysis and soil biodegradation test. The addition of ZnO and TiO₂ improved the mechanical properties of the bioplastics, but the silica sample did not obtain good results, as it did not present a good dispersion in the polymer matrix, as could be seen in the morphological analysis. All samples showed similar behavior in the analysis of infrared spectrometry and in terms of thermal stability, however the composite containing ZnO was more stable. In the biodegradation test, the composite with TiO₂ showed a behavior more similar to the unfilled bioplastic. Thus, ZnO and TiO₂ proved to be interesting as reinforcements to be used in starch bioplastics, especially ZnO, with potential use for several applications.

Keywords: Polymers; Starch; Bioplastics; Composites.

Resumen

El uso de polímeros sintéticos como materia prima en la industria se ha incrementado significativamente en las últimas décadas, debido a las múltiples ventajas que presentan. Sin embargo, considerando el impacto ambiental que pueden causar estos materiales de origen no renovable, se inició la búsqueda de alternativas más sustentables, como los bioplásticos. Uno de estos materiales es el almidón, de fácil obtención y bajo costo, sin embargo, posee propiedades térmicas y mecánicas inferiores a los polímeros. En este sentido, este trabajo tiene como objetivo desarrollar compuestos bioplásticos de almidón, incorporados con diferentes materiales de refuerzo, y evaluar la influencia de su adición en la matriz polimérica. Para ello, se sintetizaron compuestos a base de almidón de maíz mediante el método de fundición, a los que se les incorporó ZnO, TiO₂ y sílice. Luego, estos fueron caracterizados mediante determinación del contenido de humedad, ensayos de tracción y elongación, mediante análisis SEM, FTIR y TGA y ensayo de biodegradación del suelo. La adición de ZnO y TiO₂ mejoró las propiedades mecánicas de los bioplásticos, pero la muestra de sílice no obtuvo buenos resultados, ya que no presentó una buena dispersión en la matriz polimérica, como se pudo apreciar en el análisis morfológico. Todas las muestras mostraron un comportamiento similar en el análisis de espectrometría infrarroja y en términos de estabilidad térmica, sin embargo, el compuesto que contenía ZnO fue más estable. En el ensayo de biodegradación, el composite con TiO₂ mostró un comportamiento más similar al bioplástico sin relleno. Por lo tanto, ZnO y TiO₂ demostraron ser interesantes como refuerzos para ser utilizados en bioplásticos de almidón, especialmente ZnO, con uso potencial para varias aplicaciones.

Palabras clave: Polímeros; Almidón; Bioplásticos; Composición.

1. Introdução

Os polímeros provenientes do petróleo possuem diversas propriedades térmicas, mecânicas e referente ao seu processamento, que tornam sua aplicação vantajosa para diferentes áreas da indústria (Tamimi et al., 2021). Assim, tendo em vista essas considerações, a produção e consumo desses materiais vem crescendo muito, desde sua ascensão durante a Segunda Guerra Mundial. Dessa forma, com a evolução em seus processos, a produção mundial de plásticos chegou a ultrapassar 400 milhões de toneladas por ano, sendo grande parte destinada para embalagens (Zamora et al., 2020).

Em 2019, somente no Brasil foram produzidas 8,2 milhões de toneladas de resinas termoplásticas e 7,1 milhões de toneladas de transformados plásticos, tendo, este último, representado um faturamento de 86,1 bilhões de reais no mesmo ano e 90,8 bilhões de reais em 2020. Entre os setores de consumo de transformados plásticos, os que mais se destacaram em 2018 foram a construção civil e o setor de alimentos, representando 23,1% e 20,4%, respectivamente. Já as principais resinas consumidas em 2020 foram o polietileno de alta densidade (PEAD) e o policloreto de vinila (PVC), que juntos representaram 26,3% do total (Abiplast, 2021).

No entanto, apesar da alta movimentação econômica e das vantagens que estes materiais apresentam, podendo substituir diversos outros, como até mesmo metais nas indústrias automobilísticas e aeroespaciais, o impacto ambiental negativo gerado tem causado uma preocupação mundial. Estima-se que, se a produção e descarte desses materiais continuar no mesmo ritmo que está, em 2050 cerca de 12 bilhões de toneladas métricas de resíduos plásticos estarão no ambiente ou em

aterros. Infelizmente, a reciclagem, que poderia ser uma solução parcial para esse problema, ainda é pouco realizada, de fato, apenas cerca de 10% do material plástico é reciclado (Geyer et al., 2017).

Nesse contexto, em virtude das preocupações citadas, buscam-se alternativas que possam amenizar o impacto causado pelo consumo e produção desenfreados de polímeros sintéticos no mundo. Portanto, o interesse por materiais chamados biopolímeros ou bioplásticos tem aumentado nas últimas décadas, sobretudo, nos últimos anos. Esses materiais compreendem plásticos de origem renovável e/ou biodegradáveis, e sua produção e utilização são considerados mais sustentáveis quando comparados aos plásticos convencionais (Jeremic et al., 2020; Abe et al., 2021).

Desse modo, um dos biopolímeros que se encontra entre os mais promissores é o amido, que quando passa por uma desestruturação de seus grãos pelo processo de gelatinização transforma-se em amido termoplástico (TPS) (Jacobs et al., 2020; Machado, 2020). Este polissacarídeo, obtido de fontes renováveis, é biodegradável e apresenta boas características de processamento, além de ser encontrado facilmente na natureza e apresentar baixo custo (Ali et al., 2017).

Entretanto, apesar das várias vantagens, este polímero natural apresenta algumas limitações, principalmente quanto às propriedades térmicas e mecânicas (Jeremic et al., 2020). Com isso, diversas pesquisas vêm sendo realizadas nos últimos anos, em busca de aprimorar as características de filmes à base de amido, a fim de torná-las mais próximas dos polímeros convencionais. Por conseguinte, materiais poliméricos reforçados com nanopartículas ou outros materiais podem apresentar grande diferencial quando comparados à matriz polimérica sem reforços, melhorando as suas propriedades (Amin et al., 2019; Azêvedo et al., 2020; Jacobs et al., 2020; Tamimi et al., 2021). Neste contexto, o presente estudo apresenta como objetivo geral desenvolver compósitos bioplásticos de amido, incorporados com diferentes materiais de reforço, e avaliar a influência da adição destes na matriz polimérica.

2. Metodologia

Na metodologia empregada será apresentada na sequência a síntese, sequência de passos do processo de elaboração bem como as caracterizações referentes as técnicas desenvolvidas (Pereira et al., 2018; Estrela, 2018; Severino, 2013).

Materials

Para o desenvolvimento das amostras de bioplásticos foram utilizados amido de milho comercial da marca Maizena e vinagre de álcool, da marca Weinmann, com acidez de 4,4%. Além disso, foram utilizados glicerol P.A. da marca Química Moderna, água ultrapura e os materiais de reforço: a sílica, obtida a partir da casca de arroz, que foi fornecida por uma empresa de Sílicas Naturais do Rio Grande do Sul, o dióxido de titânio P.A. da marca Dinâmica e o óxido de zinco P.A. da marca Êxodo Científica.

Estudo prévio dos parâmetros utilizados no processo de desenvolvimento das amostras

Inicialmente foram realizados testes com o objetivo de obter a melhor condição de temperatura e agitação de preparo, bem como para a secagem do material. Por fim analisou-se a influência do uso do vinagre e do percentual de plastificante na formulação da mistura.

Na primeira tentativa de desenvolver um bioplástico de amido, seguiu-se o procedimento citados por Amin et al. (2019), na qual utilizou-se a formulação descrita na Tabela 1. Inicialmente aqueceu-se a formulação com uma temperatura inicial de 40 °C aumentando gradativamente até 70 °C até a mistura ficar viscosa então desligou-se o equipamento, esta foi vertida em uma forma de plástico revestida com papel alumínio e deixada sob a bancada do laboratório para secar por 7 dias.

Tabela 1. Formulação usada na síntese do bioplástico de amido.

Componente	Formulação
Amido	12%
Glicerol	6%
Vinagre	8%
Água	74%

Fonte: Adaptado de Amin et al. (2019).

Posteriormente, preparou-se duas misturas de mesma composição, no entanto uma foi aquecida a uma temperatura de cerca de 65 °C e a outra em torno de 90 °C. Cada mistura foi dividida em três recipientes diferentes, revestidos com papel alumínio. O primeiro foi levado para uma estufa (marca DeLeo) em torno de 40 °C, sem controle de umidade, o segundo foi mantido em uma câmara climática (marca Quimis) com temperatura e umidade relativa controladas, de 24 °C e 40% respectivamente, enquanto o terceiro foi armazenado em um armário fechado, a temperatura ambiente.

Após executar os primeiros testes utilizando agitação magnética foi realizado um teste com o agitador mecânico da marca IKA, modelo RW 20 Digital, com hélice de 4 palas, a fim de garantir uma melhor homogeneização da mistura. Foram testadas diferentes velocidades de agitação, iniciando em torno de 250 rpm e aumentando gradativamente, até cerca de 360 rpm.

Em relação à avaliação da composição, foi realizado um teste seguindo o mesmo procedimento do primeiro, no entanto, com metade da quantidade dos componentes indicados pela referência, mantendo o mesmo percentual para composição, e uma amostra contendo vinagre e outra não. Ainda, foi realizado um teste com menor uso de plastificante, 50% do que estava sendo utilizado normalmente, este, porém à temperatura de 90 °C de aquecimento da mistura.

Por fim, iniciaram-se os testes para o desenvolvimento dos compósitos, ou seja, adicionando a carga à mistura. Primeiramente, preparou-se uma amostra com a proporção de 7% de sílica na fórmula. Então, definiu-se que o próximo teste seria utilizando 1% de sílica, baseado em uma referência que apresentou bons resultados apenas com 0,5% (Azêvedo et al., 2020) e, com o objetivo de comparar os resultados, as demais amostras foram preparadas também com 1% de TiO₂ e 1% ZnO.

Desenvolvimento dos bioplásticos

O método para o desenvolvimento dos bioplásticos foi adaptado do trabalho de Amin, et al. (2019). Inicialmente, foram pesadas cerca de 25 g de amido de milho e 12,5 g de glicerol, em balança analítica da marca OHAUS. Posteriormente, mediu-se 15 mL de vinagre de álcool, que foi adicionado ao béquer contendo o glicerol, então a mistura foi homogeneizada. Em seguida, mediu-se 150 mL de água ultrapura para juntar à mistura. A água foi utilizada para diluir o amido, que estava reservado, sendo em seguida adicionado na mistura de glicerol e vinagre.

A mistura final foi colocada sobre uma chapa aquecedora no nível máximo de aquecimento, sob agitação mecânica, com uma velocidade de cerca de 270 rpm, sendo aumentada de forma gradual até cerca de 350 rpm. Com o uso de um termômetro monitorou-se a temperatura da mistura, sendo que quando esta atingiu 30 °C iniciou-se a contagem do tempo de agitação. A temperatura do processo atingiu cerca de 90 °C e a mistura foi agitada sob alta temperatura durante 20 minutos.

As amostras com material de reforço seguiram o mesmo procedimento, no entanto foi pesada cerca de 1,25 g de cada carga em balança analítica, sendo acrescentadas aos poucos em sua respectiva mistura, enquanto iniciava o aquecimento e agitação.

Por fim, cada amostra foi homogeneizada com bastão de vidro e vertida sobre uma placa de vidro, revestida com papel alumínio. Para espalhar a mistura sobre a placa, utilizou-se um extensor, que consistia em um bastão de vidro, com 74

cm de fita crepe envolta nas duas extremidades, deixando uma largura de 18 cm livre. A solução era espalhada por todo o comprimento da base, cerca de 20 cm.

Após serem espalhadas sobre a base de papel alumínio, as amostras foram mantidas por 7 dias em uma câmara climática com condições controladas, sendo a temperatura cerca de 24 °C e a umidade relativa de 40%. Depois deste período, foram retiradas da câmara e armazenadas em um armário fechado, em temperatura ambiente. A Tabela 2 apresenta a relação das amostras dos bioplásticos desenvolvidos e suas respectivas abreviações.

Tabela 2. Amostras dos bioplásticos desenvolvidos.

Amostra	Carga
BAM	--
BAM-Si	Sílica
BAM-TiO ₂	Dióxido de titânio
BAM-ZnO	Óxido de zinco

Fonte: Autores.

É importante destacar que todos bioplásticos desenvolvidos apresentam as mesmas quantidades de amido de milho, glicerol, vinagre e água, por isso a abreviação BAM (bioplástico de amido), sendo as demais amostras dos compósitos com seus respectivos reforços, indicados na Tabela 2.

Caracterizações dos bioplásticos

A determinação do teor de umidade das amostras foi realizada por um equipamento determinador de umidade MB25 da marca OHAUS. Para isso, colocaram-se uma ou mais partes da amostra, com uma massa mínima de 0,5 g, recortadas sobre a balança do equipamento. Em seguida, após dar o comando inicial, o equipamento aqueceu até atingir a temperatura de 105 °C, então a água presente nas amostras evaporou até a estabilização de sua massa. Por fim, o equipamento forneceu os valores de massa restante da amostra, percentual da massa restante, percentual de umidade da amostra e o tempo que levou para realizar a análise.

Para realizar o ensaio de tração e alongamento dos bioplásticos foi utilizado o equipamento dinamômetro MAQTEST com software NS 354. Para isso, foram preparados 5 corpos de prova de cada amostra, em formato de “gravata”, os quais foram avaliados, sendo descartados 2 resultados de cada amostra, restando 3 para os cálculos de média aritmética e desvio padrão. Primeiramente, a espessura de cada corpo de prova foi medida com a utilização de um micrômetro da marca Mitutoyo, com precisão de 0,001 mm, em três pontos distintos, assim foi calculada a média aritmética para obter o valor de cada corpo de prova. Estas medidas foram consideradas posteriormente para obter o valor da tensão de ruptura das amostras. Após a determinação das espessuras, cada corpo de prova foi posicionado entre a pinça superior e inferior do equipamento, mantendo uma distância de 50 mm uma da outra, então o ensaio foi realizado utilizando uma célula de carga de 5 kgf com uma velocidade de deslocamento de 100 mm/minuto até o rompimento da amostra. O *software* mostrou o valor do pico máximo, que corresponde à tração ou força de ruptura (FR) e o alongamento do material. A força de ruptura é dada em Newtons (N), enquanto o alongamento é dado em percentual, pois representa o quanto o material foi alongado até a sua ruptura.

Com o objetivo de avaliar as propriedades morfológicas dos materiais, realizou-se a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um equipamento da marca JEOL (modelo JSM-6510LV). Inicialmente, as amostras foram metalizadas utilizando um equipamento da marca Denton Vacuum, sendo que para a obtenção das micrografias de corte transversal foram utilizadas as partes dos corpos de prova rompidos no ensaio de tração e alongamento. As análises ocorreram

sob uma tensão de 10 kV com ampliações de 100 e 2500 vezes para as amostras com visão de superfície e de 200 e 800 vezes para as vistas de corte transversal.

Para avaliar a estrutura química dos compósitos produzidos em comparação ao bioplástico sem as cargas, foram realizadas as análises de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). O intervalo utilizado para a leitura dos espectros foi de 4000 - 650 cm^{-1} , o equipamento utilizado foi o Espectrômetro FT-IR, modelo Frontier IR, da marca Perkin Elmer e o software SPECTRUM.

Para realizar as análises em relação à estabilidade térmica, foram utilizadas amostras de 10 a 25 mg de massa de cada bioplástico sintetizado. As análises foram realizadas no equipamento modelo TGA-51, da marca Shimadzu, em atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, na faixa de temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$ até 1000 $^{\circ}\text{C}$.

Os testes de biodegradação no solo foram baseados no trabalho de Amin et al. (2019), sendo recortados pedaços de 5 x 5 cm de cada amostra. Estes pedaços foram pesados e então enterrados, a uma profundidade de 10 cm, em um solo preparado com terra preta. O solo recebeu água uma vez por dia, durante 7 dias, então as amostras foram desenterradas, limpas com o auxílio de um pincel para tirar o excesso de terra, e pesadas. Os materiais foram enterrados novamente e o procedimento foi repetido ao completar 15 e 30 dias. Para obter o percentual de massa perdido (%MP) de cada amostra, foi utilizada a equação 1:

$$\%MP = (M_i - M_f) / M_i \times 100 \quad (1)$$

Sendo M_i = massa inicial e M_f = massa final, ambas expressas em gramas.

3. Resultados e Discussão

Análise dos testes preliminares

A realização de testes prévios para o desenvolvimento de materiais é de suma importância para a determinação das melhores condições dos parâmetros do processo estudado, tais como formulação usada na síntese e condições de temperatura, agitação e secagem do material. Assim, a cada teste executado, foram analisados seus resultados para definir o próximo parâmetro, até chegar no processo adequado.

Com o primeiro experimento executado, seguindo a formulação proposta por Amin et al. (2019), observou-se que a quantidade de solução foi muito para o tamanho da base, por isso definiu-se por utilizar metade das quantidades iniciais. Além disso, não formou filme, a amostra ficou totalmente partida em pedaços.

Assim, os testes realizados com o objetivo de identificar a melhor temperatura para o processo mostraram que esta deve ser acima de 70 $^{\circ}\text{C}$ para formação do filme. Os melhores resultados foram obtidos quando a mistura foi aquecida em torno de 90 $^{\circ}\text{C}$, pois a de menor temperatura não formou filme, 24 h depois da síntese. Brito e Costa (2019) também conseguiu sintetizar os bioplásticos de amido à temperatura de 90 $^{\circ}\text{C}$, quando observou a gelatinização do amido. A gelatinização refere-se ao rompimento das estruturas cristalinas do amido e, normalmente, ocorre a temperatura de 60 a 75 $^{\circ}\text{C}$ (Rodrigues, 2020), assim as soluções formaram filme quando preparadas acima da temperatura de gelatinização.

O experimento realizado a fim de identificar qual a influência do uso do vinagre de álcool na síntese, mostrou que a mistura sem a presença do vinagre ficou com alguns pontos “aglutinados”, enquanto com o vinagre a mistura obtida foi mais homogênea. Amin et al. (2019), Tunma (2017) e Samer et al. (2019) também utilizaram vinagre para o preparo de bioplásticos à base de amido, sendo que Samer et al. (2019) concluíram que o vinagre ajuda na quebra das cadeias de amido em partes menores, tornando-as, conseqüentemente, mais “manejáveis” ao sintetizar os bioplásticos, o que possivelmente explica o comportamento observado.

Outro ponto observado nos testes iniciais foi a influência das condições de secagem da solução, sendo que o material

armazenado na câmara climática, com temperatura de 24 °C e umidade relativa de 40%, foi o que apresentou melhor aspecto visual do filme comparado aos filmes deixados na estufa e no armário, onde ambos não tinham controle de umidade. Brito e Costa (2019) obteve filmes mais lisos quando a secagem ocorreu à umidade relativa por volta de 70%, enquanto os filmes que foram secos à umidade relativa de 50% ficaram mais enrugados. Desta forma, é importante ter o controle da umidade e temperatura na etapa de secagem do material, a fim de obter filmes mais lisos e homogêneos.

Após a definição da temperatura e condições de secagem das amostras, o teste utilizando apenas metade da quantidade inicial de plastificante, mostrou que a amostra ficou, visualmente, mais quebradiça. Este resultado era esperado, visto que Brito e Costa (2019) avaliou filmes de amido de milho preparados com e sem plastificante e verificou que o uso do plastificante aumenta a flexibilidade do material, enquanto o contrário deixa-o quebradiço, porém foi realizado o teste mesmo assim, a fim de avaliar se diminuindo a quantidade interferiria de forma significativa no material obtido. Por fim, definiu-se por manter a quantidade inicial de glicerol.

Como foi observada uma dificuldade em realizar a homogeneização da mistura somente com a agitação magnética, devido ao aumento da viscosidade ao iniciar a gelatinização do amido, foi realizado o teste com o agitador mecânico e com isso, tanto a solução quanto o filme após secagem mostraram-se mais homogêneos com o uso do agitador mecânico. Isso deve-se ao fato de que para desestruturar os grãos de amido e transformá-lo em TPS, é necessário um processamento térmico e mecânico e, possivelmente, a agitação magnética não estava sendo suficiente para ocasionar essa desestruturação por completo (Jacobs et al., 2020; Machado, 2020).

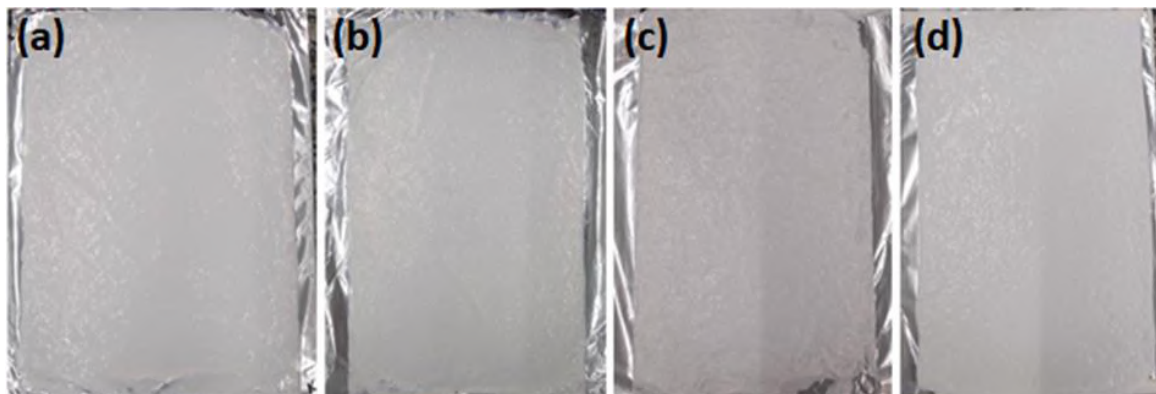
A primeira amostra com material de reforço foi preparada utilizando 7% de sílica em relação à quantidade total de materiais utilizados na solução, proporção indicada no trabalho de Amin et al. (2019). A referência citada utilizou nanopartículas de TiO_2 como carga, mas como o objetivo deste trabalho seria comparar todos os materiais de reforço com o mesmo percentual, testou-se diretamente esta proporção para a sílica. No entanto, a amostra não formou filme e o material partiu-se totalmente.

Como não formou filme e, considerando que Azêvedo et al. (2020) obtiveram resultados interessantes com apenas 0,5% de sílica, assim, foi definido o percentual de 1% de material de reforço para a produção dos compósitos bioplásticos, sendo utilizado para todos os compósitos desenvolvidos. As amostras preparadas com 1% de material de reforço formaram os compósitos bioplásticos, BAM-Si, BAM- TiO_2 e BAM-ZnO, as quais estão apresentadas e discutidas a seguir, juntamente com a amostra do bioplástico de amido, BAM.

Análise dos bioplásticos desenvolvidos

A Figura 1 demonstra o aspecto visual das amostras sintetizadas, logo após serem espalhadas sobre as placas revestidas com papel alumínio e antes da etapa de secagem.

Figura 1. Aspecto visual das amostras antes da etapa de secagem: (a) BAM, (b) BAM-Si, (c) BAM-TiO₂ e (d) BAM-ZnO.



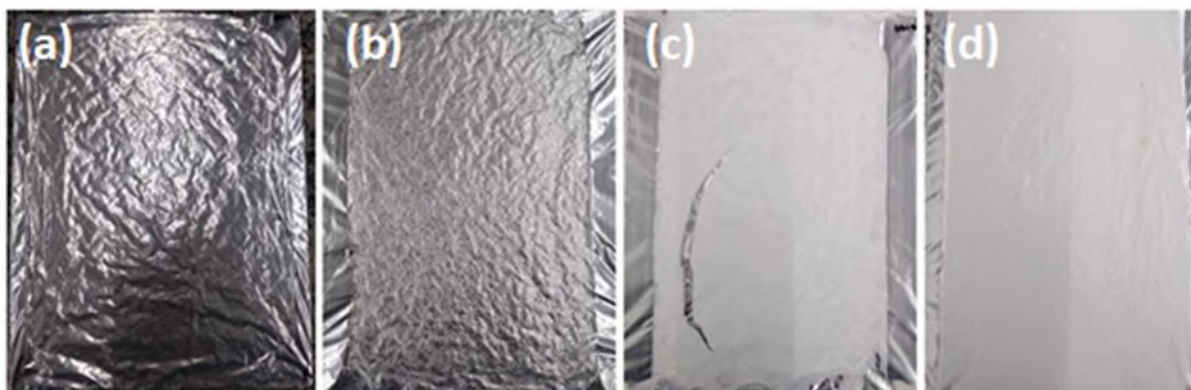
Fonte: Autores.

Na Figura 1, pode-se verificar que as amostras possuem aspecto visual semelhante, todas eram viscosas e não “escorriam” com facilidade, no entanto todas mostraram-se homogêneas e fáceis de espalhar com o uso do extensor, somente a mistura contendo dióxido de titânio apresentou-se com alguns pontos um pouco menos homogêneos comparada às demais.

Amin et al. (2019) obtiveram amostras de aspecto visual semelhante, entretanto não utilizaram um extensor para melhor controle da espessura. Já Brito e Costa (2019) obteve filmes de aspecto diferente, mais “lisos” e homogêneos, porém a composição de suas amostras era distinta, pois usou menor quantidade de glicerol e não utilizou vinagre, além de que as condições de secagem também não foram as mesmas.

A Figura 2 mostra o bioplástico de amido e os compósitos bioplásticos após 7 dias de secagem na câmara climática, a 24 °C e 40% de umidade relativa.

Figura 2. Aspecto visual das amostras de bioplásticos obtidas: (a) BAM, (b) BAM-Si, (c) BAM-TiO₂ e (d) BAM-ZnO.



Fonte: Autores.

A amostra do bioplástico de amido obtida possui aspecto transparente, bem como o compósito com sílica, no entanto é possível ver os grãos de sílica espalhados pela amostra, ou seja, não foi bem dispersa na matriz, o que será mais evidenciado e avaliado posteriormente na análise morfológica. Contudo, as amostras com TiO₂ e ZnO ficaram mais opacas, sendo que a primeira apresentou coloração branca e a segunda um pouco mais translúcida. Tunma (2017) também percebeu esta diferença na coloração ao produzir compósitos de amido com TiO₂ e ZnO.

O aspecto visual das amostras, do bioplástico de amido e do compósito bioplástico de amido com nanopartículas de

TiO₂, obtidas por Amin et al. (2019) após secagem, também foi semelhante ao observado neste trabalho, assim como as amostras obtidas por Azêvedo et al. (2020), que utilizaram amido de milho como base para algumas e de batata para outras, e a sílica como carga.

É possível observar que todas as amostras formaram filmes, que, ao manusear, apresentaram boa resistência e boa flexibilidade, o que é importante como característica de filmes de amido (Brito e Costa, 2019). Quanto à coesão dos filmes, somente um deles, o BAM-TiO₂, partiu-se em determinado ponto, o que, possivelmente, foi ocasionado por alguma falha no material no ponto determinado, pois, como já mencionado, essa amostra apresentou alguns pontos um pouco menos homogêneos do que as demais ao espalhar a mistura.

Para um melhor entendimento a respeito dos bioplásticos desenvolvidos frente às propriedades mecânicas e térmicas, às estruturas morfológicas e químicas, e à capacidade de biodegradação no solo, foram realizadas análises de determinação do teor de umidade, ensaios de tração e alongamento, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica, além do teste de biodegradação no solo.

Análise do teor de umidade

Os resultados obtidos do teor de umidade dos bioplásticos desenvolvidos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Teor de umidade dos bioplásticos.

Amostra	Umidade (%)
BAM	14,07
BAM-Si	11,11
BAM-TiO ₂	11,70
BAM-ZnO	10,34

Fonte: Autores.

Observou-se que a amostra produzida sem a adição de cargas foi a que apresentou maior teor de umidade em relação às demais amostras, de 14,07%. O valor encontrado foi menor do que o valor obtido por Brito e Costa (2019), de cerca de 17%.

Ademais, todos os compósitos analisados obtiveram valores muito semelhantes, sendo que o compósito com ZnO foi o que apresentou menor valor. Tamimi et al. (2021) obtiveram resultados similares para os bioplásticos a base de amido de tapioca, pois a amostra de controle apresentou 11,8% de umidade e todos os compósitos com diferentes nanoestruturas e percentuais de ZnO apresentaram um valor menor do que a amostra de controle, destacando-se a amostra com 2% de nanoesfera que apresentou 8,2% de umidade.

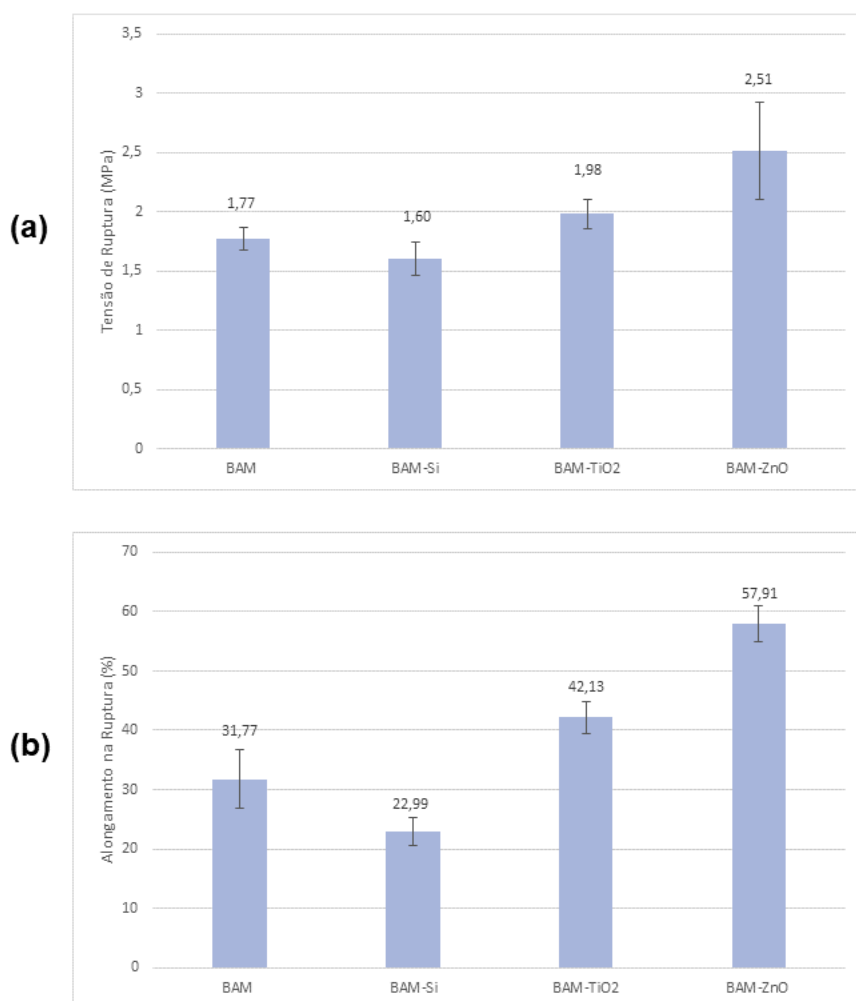
Entretanto, Azêvedo et al. (2020) obtiveram teores de umidade mais elevados, entre 23,72% e 32,51% para bioplásticos de amido de milho, sem carga e com sílica de 0,5% a 1,5%. Da mesma forma, os teores de umidade obtidos neste trabalho foram menores do que Brito e Costa (2019) encontraram para a maioria dos biofilmes de amido incorporados com fibras de mandioca e com fibras de agave, sendo que somente o biofilme com os dois tipos de fibra, sintetizado pelos autores, apresentou um valor mais baixo, em torno de 7%. O teor de umidade é importante, pois filmes que possuem teores muito baixos são mais difíceis de remover das placas de secagem e podem ser danificados mais facilmente. No entanto, também não é bom que o teor seja superior a 10%, para que tenha boas propriedades de barreira, considerando uma possível aplicação para embalagem, por exemplo. Neste sentido, a amostra que apresentou teor mais adequado foi o BAM-ZnO, com 10,34%.

Análise das propriedades mecânicas

A Figura 3 apresenta os gráficos com os valores da tensão de ruptura (a) e do percentual de alongamento na ruptura (b) para as amostras desenvolvidas. Para construção dos gráficos foram consideradas as médias dos resultados obtidos com três corpos de prova de cada amostra, conforme descrito na metodologia. Além disso, tanto para os resultados de tensão de ruptura quanto para alongamento na ruptura, foi calculado o desvio padrão, cujo é demonstrado na barra de erro nos gráficos.

Com os resultados obtidos pode-se identificar que o uso da sílica não influenciou de forma positiva nas propriedades mecânicas, pois quando comparada à amostra de referência observa-se que teve uma diminuição de cerca de 10% no valor de tensão de ruptura, assim como o percentual de alongamento, que passou de 31,77% para 22,99%. Por outro lado, tanto a adição de TiO₂ quanto de ZnO influenciaram de forma positiva, aumentando o valor de tensão na ruptura e o percentual de alongamento, sendo o BAM-ZnO o que apresentou o melhor resultado. Estas são características importantes para os bioplásticos, visto que a tensão indica a máxima força que o material suporta e o percentual de alongamento o quanto seu comprimento aumenta até romper (Tamimi et al., 2021).

Figura 3. Gráficos dos resultados de resistência mecânica: (a) tensão de ruptura e (b) alongamento na ruptura.



Fonte: Autores.

Azêvedo et al. (2020) utilizaram diferentes percentuais de sílica obtida a partir das cinzas da cana-de-açúcar e, também obtiveram resultados negativos em relação à tensão de ruptura das amostras, pois todas apresentaram um decréscimo quando comparadas às amostras de controle, tanto para os bioplásticos produzidos com amido de milho, quanto amido de batata. Entretanto, para o teste de alongamento na ruptura, a amostra de amido de milho com 0,5% de sílica e 5% de plastificante apresentou bom resultado, assim como as amostras com 1% de sílica.

Por outro lado, Zhang et al. (2018) obtiveram aumento nos valores de tensão das amostras de amido de batata incorporados com diferentes tamanhos de partículas de nano-SiO₂. No entanto, o processo de preparo das amostras foi diferente, utilizando ultrassom para o tratamento do amido de batata antes de preparar os filmes, além das quantidades serem diferentes também.

Em relação à amostra BAM-TiO₂, que apresentou bons resultados, pode-se comparar ao trabalho de Amin et al. (2019), pois obtiveram uma melhoria de 11,3% no valor de tensão com o uso de nanopartículas de TiO₂ como reforço, e neste trabalho, ao utilizar o TiO₂ como reforço, observou-se uma melhoria de 11,8% em relação ao material sem carga. No entanto, quanto ao alongamento, os autores obtiveram uma redução, pois o bioplástico apresentou um valor de 88,1% e o compósito 62,5%, enquanto os resultados obtidos neste trabalho mostraram um aumento no alongamento para o BAM-TiO₂ em relação à BAM.

Oleyaei et al. (2016) prepararam filmes de amido de batata com 0,5%, 1% e 2% de nanopartículas de TiO₂ em relação à quantidade de amido e tiveram um aumento na força de tensão para os dois primeiros filmes, enquanto o de 2% diminuiu o valor. Isso ocorreu devido ao efeito “antiplastificante” que as nanopartículas de TiO₂ podem apresentar ao interagir com a estrutura do material. Além disso, diferente do resultado obtido neste trabalho, todas as amostras apresentaram uma diminuição dos valores no teste de alongamento na ruptura.

O compósito contendo ZnO foi o que obteve o valor mais alto de tensão (2,51), representando um aumento de 41,8% em relação à amostra de referência, BAM. Babapour et al. (2021) também obtiveram aumento na tensão do material, com a incorporação de nanopartículas de ZnO e óleo essencial de funcho, sendo que quanto maior o percentual de ZnO mais alto foi o valor de tensão, mas o aumento do percentual do óleo acabou interferindo negativamente. A amostra com 1% de nanopartículas de ZnO e 1% de óleo obteve um valor de tensão cerca de 49% maior do que a amostra de referência. Por outro lado, o percentual de alongamento na ruptura, da mesma amostra avaliada pelos autores, apresentou uma redução quando comparada ao bioplástico sem carga, diferente do resultado obtido neste trabalho, que com 1% de ZnO apresentou um alongamento de 57,91%, enquanto o BAM, 31,77%.

Tamimi et al. (2021) incorporaram diferentes estruturas de nanopartículas de ZnO em filmes de amido de tapioca e obtiveram aumento da força de tensão em todas as amostras comparadas à amostra referência, sendo que a mais promissora apresentou um aumento de cerca de 17%. Entretanto, para o ensaio de alongamento na ruptura, os resultados não foram promissores, todas as amostras contendo nano-ZnO apresentaram valores menores do que a amostra de referência.

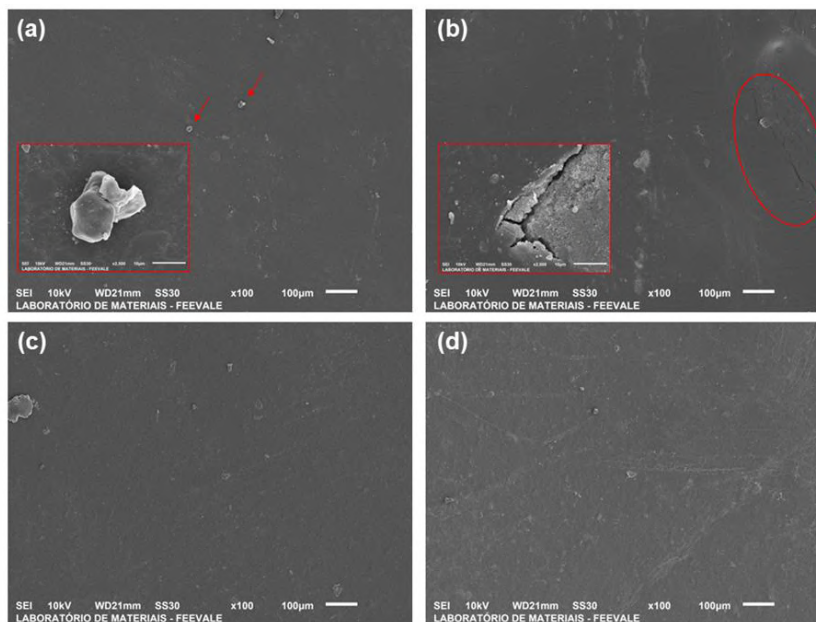
Dessa forma, neste trabalho, a amostra BAM-ZnO foi a que apresentou melhores propriedades mecânicas, de tensão e de alongamento, seguida pelo BAM-TiO₂. No entanto, a adição de sílica ao bioplástico de amido não mostrou bons resultados quanto a estas propriedades.

Análise da estrutura morfológica

A morfologia do bioplástico de amido e dos compósitos desenvolvidos foi avaliada pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura. A Figura 4 mostra as micrografias de superfície das amostras com ampliação de 100x, com detalhes das amostras BAM e BAM-Si destacados com ampliação de 2500x. As setas indicam grânulos de amido e a área circulada

indica rachaduras na amostra (b).

Figura 4. Micrografias de superfície das amostras: (a) BAM, (b) BAM-Si, (c) BAM-TiO₂ e (d) BAM-ZnO, com ampliação de 100x e detalhe das amostras (a) e (b) em 2500x.



Fonte: Autores.

As micrografias obtidas mostram que as amostras ficaram homogêneas em sua superfície, contendo alguns grãos de amido que não gelatinizaram completamente, indicados com setas vermelhas na amostra BAM, para melhor visualização, da mesma forma que observado por Amin et al. (2019). No entanto, as amostras ficaram mais homogêneas ainda do que as obtidas pelos autores, praticamente sem espaços vazios. Somente no BAM-Si observa-se algumas rachaduras, circulas em vermelho, e alguns pontos “esbranquiçados”, que possivelmente é um acúmulo de sílica.

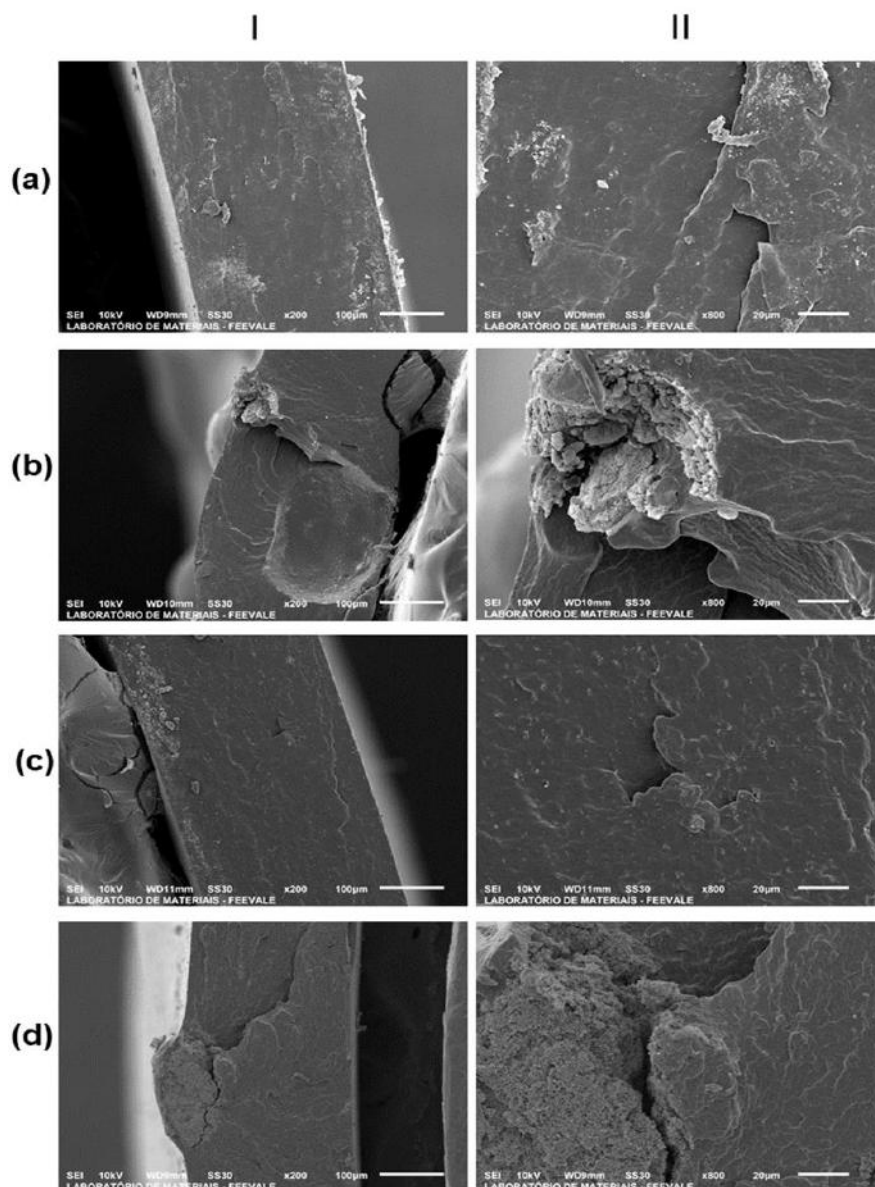
A fim de melhorar a identificação dos grãos de amido que não foram desestruturados, apresentou-se na figura o detalhe da amostra BAM, que não tem cargas, para observar o grão na ampliação de 2500 vezes. Da mesma forma, foi detalhada uma parte da amostra contendo sílica para observar os pontos comentados.

A Figura 5 apresenta as micrografias de corte transversal das amostras, com ampliação de 200 e 800 vezes. Nestas imagens pode-se observar que a amostra do bioplástico de amido e do BAM-TiO₂ mostraram-se mais homogêneas, o compósito com ZnO também se apresentou homogêneo, no entanto com uma rugosidade um pouco distinta dos demais. Por outro lado, o compósito contendo sílica apresentou aspecto mais distinto, com mais espaços vazios.

Zhang et al. (2018) também observaram que a amostra à base de amido de batata, sem carga, apresentou-se mais lisa e homogênea, enquanto nos compósitos formaram-se agregados de nano-sílicas. No entanto, o maior dos tamanhos de estruturas de nano-SiO₂ mostrou-se mais disperso na matriz, o que influenciou positivamente em outras propriedades avaliadas. Considerando as imagens obtidas neste trabalho para a amostra contendo sílica, verificou-se que esta foi a menos dispersa na matriz polimérica, o que é condizente com o fato de não ter melhorado as propriedades mecânicas. Esta diferença na morfologia da amostra BAM-Si em relação às demais interferiu nos resultados de resistência mecânica, como pôde ser observado na seção anterior, visto que foi a única amostra com valores inferiores ao material de referência e, segundo a literatura, quanto mais o reforço for distribuído pela matriz, mais difícil é de o material apresentar falhas (Loos, 2014; Lopes,

2017).

Figura 5. Micrografias de corte transversal das amostras: (a) BAM, (b) BAM-Si, (c) BAM-TiO₂ e (d) BAM-ZnO, com ampliação de I - 200x e II – 800x.



Fonte: Autores.

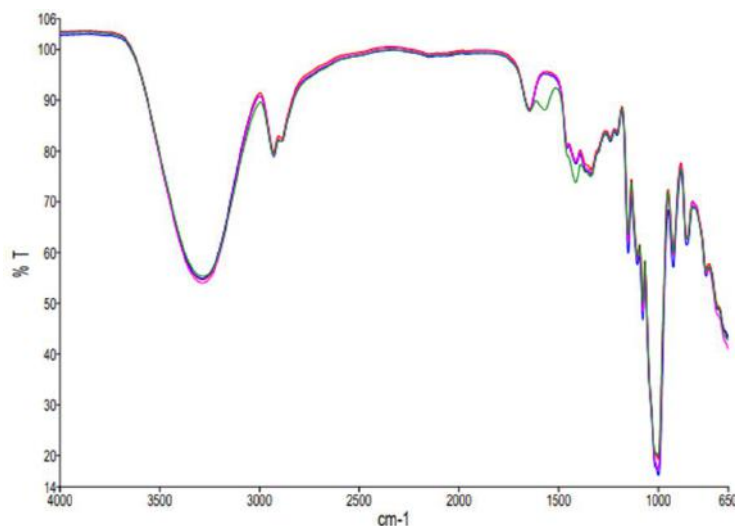
Ali et al. (2017) também observaram que a amostra de amido puro apresentou uma superfície lisa e tanto a amostra com incorporação de cascas de milho quanto com cascas de trigo mostraram-se homogêneas, com uma boa interface matriz e reforço, indicando boa compatibilidade, o que foi condizente com a boa influência das duas cargas nas propriedades mecânicas. Da mesma forma, neste trabalho tanto o TiO₂ quanto ZnO foram bem dispersos na matriz de amido, assim essa boa interação entre as fases está relacionada à melhora nas propriedades mecânicas discutidas anteriormente.

Análise da estrutura química

A estrutura química do bioplástico de amido e compósitos foi analisada pela espectroscopia no infravermelho. Dessa

forma, o comparativo dos espectros obtidos das amostras está apresentado na Figura 6.

Figura 6. Comparativo dos espectros de infravermelho obtidos das amostras: (a) BAM, (b) BAM-Si, (c) BAM-TiO₂, (d) BAM-ZnO.



Fonte: Autores.

Foi possível observar que, de forma geral, os espectros das amostras praticamente não apresentaram diferenças. No entanto, a amostra BAM-ZnO apresentou uma banda diferente das demais, no comprimento de onda $1571,41\text{ cm}^{-1}$ e, no comprimento de onda 1412 cm^{-1} apresentou-se mais expressiva do que nas demais amostras, ambas, segundo Tamimi et al. (2021), podem ser atribuídas a ligações C-H e do grupo hidroxila O-H. Ainda, os autores não observaram nenhum novo grupo funcional nos espectros dos filmes com as diferentes estruturas nano-ZnO.

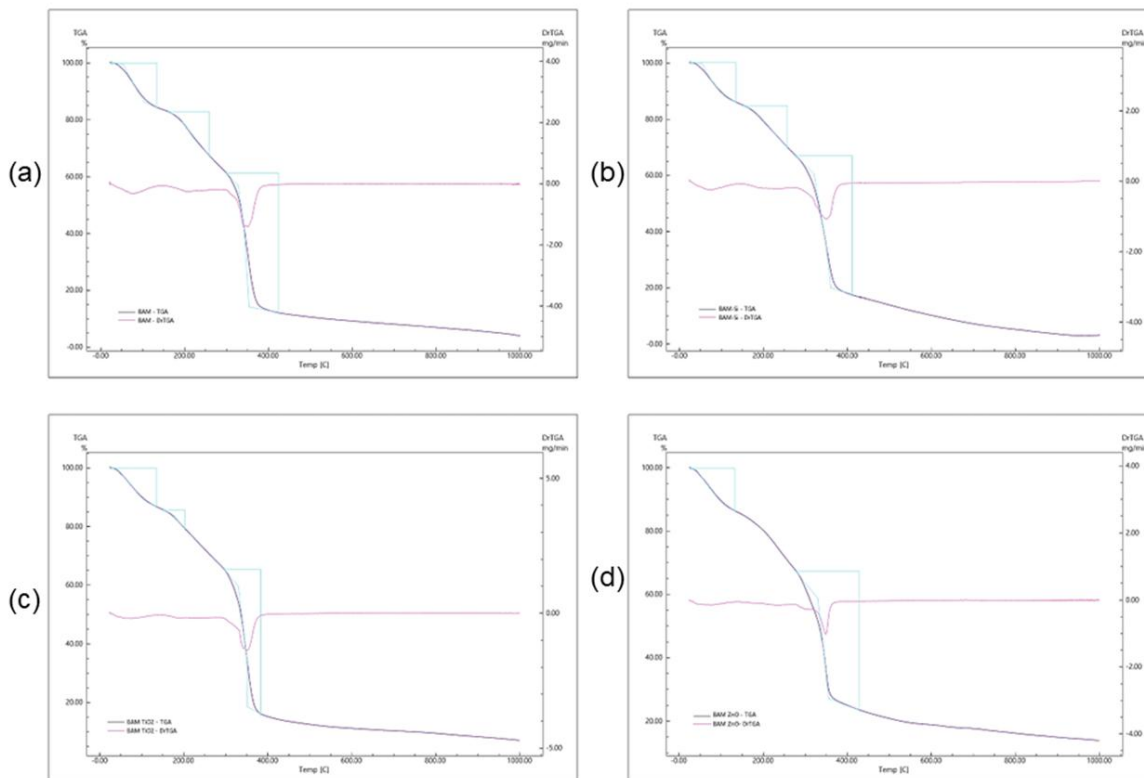
Zhang et al. (2018) obtiveram diferenças mais evidentes nos comprimentos de onda das bandas apresentadas nos espectros, sendo atribuídos às interações das nano-SiO₂, de diferentes tamanhos, com a matriz à base de amido. No entanto, neste trabalho não foi apresentada nenhuma diferença relevante entre os espectros do bioplástico de amido e do compósito BAM-Si. Da mesma forma, Amin et al. (2019) obtiveram diferenças entre o espectro do bioplástico de amido e do compósito com TiO₂. Porém, neste trabalho não foram observadas diferenças entre o espectro da amostra de referência e do BAM-TiO₂.

A análise dos espectros obtidos para as amostras pode ser realizada com base em trabalhos similares. Chia et al. (2022) atribuíram a banda 3286 cm^{-1} ao estiramento dos grupos hidroxilas (OH) presentes no amido, glicerol e na água adsorvida. Amin et al. (2019) atribuíram a banda em $2926,31\text{ cm}^{-1}$ ao estiramento C-H, da mesma forma que pode ser atribuído a banda em 2930 cm^{-1} obtida neste trabalho. A banda entre 1640 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} pode ser atribuída à forte ligação entre as moléculas de água e os grânulos de amido (Zhang et al., 2018). Ademais, Tamimi et al. (2021) atribuíram as bandas observadas entre 1306 cm^{-1} e 1570 cm^{-1} a ligações C-H e ligações do grupo O-H e a banda apresentada em 999 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento C-O-C, presente na estrutura do amido (Zhang et al., 2018).

Análise da estabilidade térmica

Na Figura 7 são apresentadas as curvas TGA e DTG para as amostras desenvolvidas.

Figura 7. Curvas TGA/DTG apresentadas pelas amostras: (a) BAM, (b) BAM-Si, (c) BAM-TiO₂, (d) BAM-ZnO.



Fonte: Autores.

Observa-se na Figura 7 que, de maneira geral, a perda de massa das amostras ocorreu em três estágios, cujas faixas de temperatura são semelhantes, com exceção da amostra BAM-ZnO, que apresentou somente dois estágios. Assim, na Tabela 4, estão discriminadas, para cada estágio, as seguintes informações fornecidas pelo software: a Tonset, temperatura referente ao início do evento térmico, e o percentual de perda de massa.

Tabela 4. Estágios de perda de massa das amostras na análise de TGA.

Amostra	1º Estágio		2º Estágio		3º Estágio	
	Tonset (°C)	Perda de massa (%)	Tonset (°C)	Perda de massa (%)	Tonset (°C)	Perda de massa (%)
BAM	53,38	15,7	185,8	15,4	327,92	49,2
BAM-Si	53,7	14,1	181,38	14,8	320,46	49,5
BAM-TiO ₂	41,58	13,2	172,53	6,3	329,69	49,3
BAM-ZnO	40,41	13,4	-	-	330,37	43,7

Fonte: Autores.

No primeiro estágio, que ocorreu na faixa de 25 a 135 °C como pode ser observado na Figura 7, no entanto com a Tonset de cada bioplástico entre 40 e 54 °C, conforme a Tabela 4, as amostras perderam de 13% a 16% de seu peso. Esta perda é referente à umidade presente na superfície e interior dos filmes, sendo que a alta umidade presente em filmes de amido pode ser explicada pela presença dos grupos hidroxilas da amilose e da amilopectina, como foi demonstrada na análise de FTIR, que interagem com as moléculas de água (Chia et al., 2022). Além da água, neste estágio também evaporou o componente mais volátil, o vinagre (Amin et al., 2019). Apesar de terem sido valores próximos, a amostra BAM apresentou o maior, o que está de acordo com a avaliação do teor de umidade.

No segundo estágio, que ocorreu entre 150 e 260 °C, enquanto as amostras BAM e BAM-Si perderam cerca de 15% de massa, a BAM-TiO₂ perdeu apenas 6% e a BAM-ZnO não apresentou perda. Pode-se observar ainda, que, a Tonset para o bioplástico de amido foi maior do que para as amostras contendo sílica e TiO₂ neste estágio. Nas análises de Zhang et al., (2018), o segundo estágio ocorreu de 200 a 330 °C e a perda de massa foi atribuída à perda dos grupos hidroxilas e ruptura das ligações glicosídicas da estrutura do amido. Amin et al. (2019) obtiveram somente dois estágios em suas análises, sendo que o segundo ocorreu a partir de 220 °C e a perda foi referente ao glicerol e ao amido. Assim, o segundo estágio deste trabalho pode ser atribuído ao início da decomposição do glicerol e do amido.

No terceiro estágio, de 280 a 430 °C, foi quando as amostras perderam a maior parte da sua massa. No entanto, a amostra BAM-ZnO perdeu 43,7% de massa, enquanto as demais perderam 49%, aproximadamente. Chia et al., 2022 indicaram que no terceiro estágio, de 277 a 292 °C, teria ocorrido a decomposição do glicerol e no quarto, 317 a 319 °C, do amido. Assim, esta perda pode ser atribuída ao restante decomposição da matriz de amido e glicerol. Além disso, neste estágio observa-se que a Tonset para o bioplástico contendo ZnO foi a maior, seguida do BAM-TiO₂, enquanto o BAM-Si apresentou menor Tonset, sendo inferior à amostra de referência.

Amin et al. (2019) observaram melhor estabilidade térmica do compósito com TiO₂ comparado ao bioplástico de amido, visto que o primeiro perdeu 50% de sua massa a 303 °C e teve a decomposição total em 410 °C, enquanto o segundo perdeu 50% da massa a 291 °C e decomposição total a 385 °C. Assim como Zhang et al. (2018), que encontraram diferenças na estabilidade térmica de compósitos de amido de batata com adição de diferentes tamanhos de nano-SiO₂, sendo que todas apresentaram melhores resultados do que a amostra de referência.

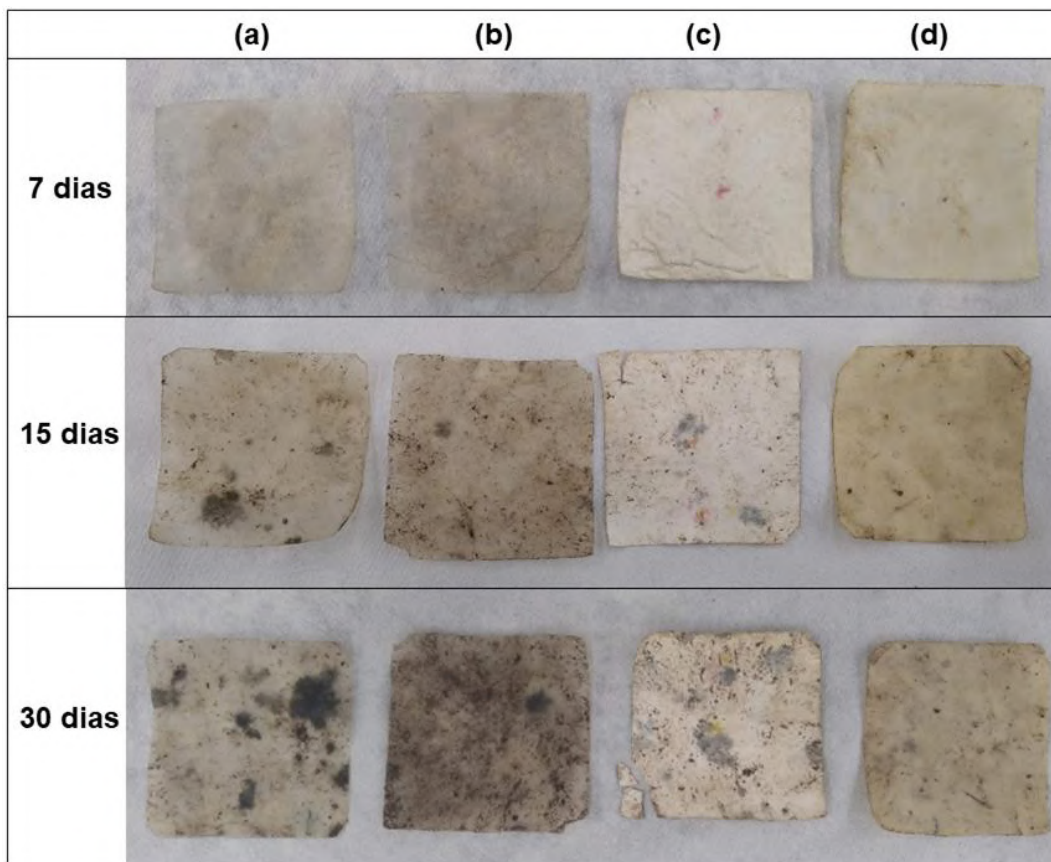
Contudo, em geral, o comportamento térmico das amostras desenvolvidas foi semelhante. Entretanto, levando em consideração a decomposição da matriz das amostras, o BAM-ZnO iniciou somente em torno de 330 °C, visto que não apresentou perda de massa em três estágios. Portanto, considera-se que o compósito contendo ZnO apresentou melhor estabilidade térmica em comparação com as demais.

Análise da biodegradação no solo

Os resultados obtidos referentes à análise de biodegradação no solo consideram, além do percentual de perda de massa perdida, o aspecto visual dos bioplásticos com o passar do tempo. Desta forma, estão apresentadas na Figura 8 o aspecto das amostras após 7, 15 e 30 dias de teste.

Após 7 dias as amostras estavam intactas, somente com a coloração um pouco alterada devido ao contato com a terra e a amostra BAM-TiO₂ apresentou algumas manchas rosadas. Após 15 dias, além da coloração, o BAM-Si e o BAM-TiO₂ estavam com alguns “rasgos”, todas estavam com algumas pontas gastas ou dobradas e apresentaram algum tipo de alteração possivelmente causada por fungos.

Figura 8. Amostras após 7, 15 e 30 dias enterradas: (a) BAM, (b) BAM-Si, (c) BAM-TiO₂, (d) BAM-ZnO.



Fonte: Autores.

Após 30 dias as amostras apresentaram-se mais sensíveis ao manuseá-las, sendo que o BAM-Si teve uma rachadura, mas não se partiu totalmente, e o BAM-TiO₂ teve uma ponta partida, que foi pesada junto com a maior parte da amostra para avaliar a perda de massa. Todas estavam com manchas possivelmente ocasionadas por fungos, sendo o BAM o que estava com manchas mais expressivas e foi mais difícil de tirar o excesso de resíduo de terra de todas, devido à umidade do solo. Os percentuais de massa perdidos em relação à massa inicial para cada período avaliado estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Perda de massa das amostras no teste de biodegradação.

Amostra	Perda de massa		
	7 dias	15 dias	30 dias
BAM	10,8%	14,7%	19,3%
BAM-Si	4,1%	4,7%	10,0%
BAM-TiO ₂	10,3%	10,4%	18,8%
BAM-ZnO	7,9%	9,9%	16,6%

Fonte: Autores.

Observou-se que o compósito que ficou mais próximo do bioplástico de amido em relação à característica de biodegradação foi o que contém TiO₂ como material de reforço. O compósito utilizando ZnO apresentou uma perda menor de

massa, no entanto não ficou tão distante. Já a amostra utilizando sílica foi a que apresentou característica mais distinta. Entretanto, todos os materiais mostraram-se capazes de biodegradar.

Ademais, assim como observaram Amin et al. (2019) com o bioplástico de amido e o compósito com TiO_2 , constatou-se que o percentual de perda de massa aumentou com o número de dias, isto é, as amostras continuam degradando com o passar do tempo. Os autores também tiveram resultados que mostraram que o compósito apresentou menor percentual de perda de massa do que o bioplástico para os mesmos períodos, isso se explica porque é mais difícil para os microrganismos atacar o TiO_2 do que a matriz de amido, o que possivelmente ocorre da mesma forma para ZnO e a sílica. Por outro lado, o percentual de massa perdido no trabalho citado foi maior do que o obtido neste trabalho, pois em 30 dias a amostra de bioplástico havia perdido 81% de sua massa e o compósito, 64%.

Tunma (2017) realizou um teste de biodegradação com filmes de amido de mandioca sem carga e reforçados com nanopartículas de ZnO e de TiO_2 . Em 7 dias os três filmes estavam se desfazendo, sendo que, visualmente, a amostra sem carga apresentava maior degradação do que os demais, como também ocorreu neste trabalho, porém todos os biofilmes degradaram totalmente em 14 dias. Assim, possivelmente o amido de mandioca degrada mais facilmente do que o de milho, além disso o percentual de carga utilizado foi abaixo de 1%, que também pode ter influenciado nesta diferença.

Dessa forma, apesar de o bioplástico de amido e os compósitos desenvolvidos neste trabalho terem apresentado capacidade de biodegradação com um teste de até 30 dias, um tempo maior seria necessário para comprovar a degradação total das amostras.

4. Considerações Finais

O presente trabalho avaliou a influência da adição de três diferentes reforços na matriz polimérica de bioplásticos de amido de milho, que foram sintetizados pelo método *casting* e caracterizados por análises do teor de umidade, das propriedades mecânicas e térmicas, das estruturas químicas e morfológicas, e da biodegradação no solo.

Desse modo, foi possível desenvolver os bioplásticos propostos, tanto a amostra de referência, quanto os compósitos, a fim de comparar suas características. Com este estudo, verificou-se a importância da determinação de parâmetros de temperatura, agitação e secagem do processo de síntese dos materiais. Além da avaliação da formulação a ser utilizada, dependendo do material que se deseja obter. Concluiu-se que é importante trabalhar a uma temperatura e agitação adequadas para completar o processo de gelatinização do amido e formar filmes flexíveis e resistentes, assim como é importante ter uma temperatura e umidade relativa do ar controladas ao deixá-los secar para formação do filme.

As análises de determinação de umidade dos filmes mostraram que a amostra sem carga apresentou o valor mais alto, assim a adição dos reforços diminuiu o percentual de umidade quando comparados à amostra de controle, sendo que o BAM- ZnO foi a que apresentou valor mais baixo, em torno de 10%, o que é indicado como positivo para biofilmes de amido, segundo a literatura. Da mesma forma, na análise das propriedades mecânicas de tensão de ruptura e percentual de alongamento, o compósito contendo ZnO também se apresentou como mais promissor, obtendo o valor mais alto para as duas características avaliadas. Assim como o BAM- TiO_2 que também apresentou valores mais altos comparado à amostra sem cargas, no entanto abaixo do BAM- ZnO . Por outro lado, a amostra contendo sílica apresentou resultados inferiores às demais, tanto para o valor de tensão, como para o percentual de alongamento.

Com a avaliação da estrutura morfológica dos bioplásticos verificou-se que as amostras apresentaram boa homogeneidade, contendo apenas alguns grãos de amido que não gelatinizaram por completo. Porém, com exceção do BAM- Si , que apresentou algumas rachaduras e espaços vazios, o que corrobora com os resultados inferiores de suas propriedades mecânicas. Nesse sentido, as amostras BAM- ZnO e BAM- TiO_2 mostraram-se homogêneas e sem rachaduras, ou seja, houve

uma boa sinergia entre matriz e reforço, o que também condiz com seus bons resultados na avaliação de tensão e alongamento na ruptura.

Ao analisar a estrutura química pela espectroscopia no infravermelho, verificou-se a presença das estruturas dos componentes, como por exemplo, a expressiva banda dos grupos hidroxilas, presentes na estrutura do amido. Entretanto, as amostras praticamente não apresentaram alterações quando comparados seus espectros, somente o BAM-ZnO apresentou bandas distintas. Em relação à estabilidade térmica, de forma geral, todas as amostras tiveram comportamento semelhante ao avaliar a curva TGA e a DTG. No entanto, a amostra BAM-ZnO foi a única que apresentou somente dois estágios, sendo que a decomposição da matriz foi depois de 300 °C, enquanto as demais tiveram um estágio intermediário entre a perda de umidade e o estágio de decomposição mais significativo. Dessa forma, pode-se considerar o compósito contendo ZnO mais estável termicamente.

Por fim, o teste de biodegradabilidade no solo mostrou que todas as amostras são capazes de biodegradar, sendo que o bioplástico sem cargas foi o que perdeu maior percentual de massa com o passar dos dias, seguido do BAM-TiO₂ e do BAM-ZnO. A amostra contendo sílica foi a que perdeu menor percentual de massa, porém também mostrou capacidade de biodegradação. Contudo, todas as amostras perderam menor percentual do que as referências bibliográficas que realizaram testes semelhantes.

Portanto, identificou-se que o ZnO e o TiO₂ apresentam-se como promissores materiais de reforço para bioplásticos de amido de milho, sobretudo o primeiro, formando compósitos com potencial para substituição de plásticos convencionais em alguma determinada aplicação. Concluiu-se, também, que a sílica utilizada como reforço neste trabalho não proporcionou melhores propriedades à matriz polimérica, por isso não seria um material indicado como reforço para bioplásticos de amido de milho.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), entidade do governo brasileiro focada na formação de recursos humanos. Os autores também agradecem ao apoio financeiro de agências brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

Referências

- Abe, M. M., Branciforti, M.C., & Brienza, M. (2021). Biodegradation of Hemicellulose-Cellulose-Starch-Based Bioplastics and Microbial *Polyesters*. *Recycling (MDPI AG)*, 6(1), p. 1–21.
- Abiplast - Associação brasileira da indústria do plástico (2021). *Perfil 2020: a indústria de transformação e reciclagem de plásticos no Brasil*. Edição especial. São Paulo: Abiplast. 50 p.
- Ali, A., Yu, L., Liu, H., Khalid, S., Meng, L., & Chen, L. (2017). Preparation and characterization of starch-based composite films reinforced by corn and wheat hulls. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(32), p. 45159.
- Amin, M. R., Chowdhury, M. A., & Kowser, M. A. (2019). Characterization and performance analysis of composite bioplastics synthesized using titanium dioxide nanoparticles with corn starch. *Heliyon*, 5(8), p. 02009.
- Azêvedo, L. C., Rovani, S., Santos, J. et al. (2020). Study of Renewable Silica Powder Influence in the Preparation of Bioplastics from Corn and Potato Starch. *Journal of Polymers and the Environment*, 29(3), p. 707-720.
- Babapour, H., Jalali, H., & Mohammadi N. A. (2021). The synergistic effects of zinc oxide nanoparticles and fennel essential oil on physicochemical, mechanical, and antibacterial properties of potato starch films. *Food Science & Nutrition*, 9(7), p. 3893–3905.
- Brito E. S., & Costa, D. M. A. (2019). Desenvolvimento de filmes biodegradáveis de amido incorporados com fibra de mandioca e de agave. *Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências – CONAPESC*, 2019, p. 1.

- Chia, M. R., Ahmad, I., & Phang, S. W. (2022). Starch/Polyaniline Biopolymer Film as Potential Intelligent Food Packaging with Colourimetric Ammonia Sensor. *Polymers*, 14(6), p. 1122.
- Estrela, C. (2018). *Metodologia científica: Ciência, Ensino e Pesquisa*. (3ª Ed.) Editora: Artes Médicas, Universidade Federal de Goiás (FO/UFG) – Goiás, 738p.
- Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), p. 1.
- Jacobs, V., Souza, F. S., Hamm, J. B. S., & Mancilha, F. S. (2020). Produção e caracterização de biofilmes de amido incorporados com polpa de acerola. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 21(3), p. 107-119.
- Jeremić, S., Milovanović, J., Mojićević, M., et al. (2020). Understanding bioplastic materials - Current state and trends. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 85(12), p. 1507–1538.
- Loos, M. R. (2014). *Nanociência e nanotecnologia: Compósitos Termofixos Reforçados com Nanotubos de Carbono*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 298 p.
- Lopes, B. L. S. (2017). *Polímeros reforçados por fibras vegetais uma visão sobre esses compósitos*. São Paulo: Blucher, 44 p.
- Machado, C. M., Benelli, P., & Tessaro, I. C. (2020). Study of interactions between cassava starch and peanut skin on biodegradable foams. *International Journal of Biological Macromolecules*, 147, p. 1343-1353.
- Oleyaei, S. A., Zahedi, Y., Ghanbarzadeh, B., & Moayedi, A. A. (2016). Modification of physicochemical and thermal properties of starch films by incorporation of TiO₂ nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 89, p. 256-264.
- Pereira, A. S., Shitsuka, D. M., Parreira, F. J., & Shitsuka, R. (2018). *Metodologia da pesquisa científica*. UAB/NTE/UFSM, Universidade Federal de Santa Maria – RS, 119p.
- Rodrigues, N. H. P., Souza, J. T., Rodrigues, R. L., Canteri, M. H. G., Tramontin, S. M. K., & Francisco, A. C. (2020). Starch-Based Foam Packaging Developed from a By-Product of Potato Industrialization (*Solanum tuberosum* L.). *Applied Sciences-Basel*, 10, p. 2235.
- Samer, M., Khalefa, Z., Abdelall, T. et al. (2019). Bioplastics production from agricultural crop residues. *CIGR Journal, Giza: Agricultural Engineering International*, 21(3), p. 190-194.
- Severino, A. J. (2013). *Metodologia do trabalho científico*. 3ª Edição, Cortez Editora, São Paulo – SP, 274p.
- Tamimi, N., Nafchi, A. M., Moghaddam, H. H., & Baghaie, H. (2021). The effects of nano-zinc oxide morphology on functional and antibacterial properties of tapioca starch bionanocomposite. *Food Science & Nutrition*, 9(8), p. 4497–4508.
- Tunma, S. (2018). Starch Based Nanocomposites in Active Packaging for Extended Shelf Life of Fresh Fruits. *Walailak Journal of Science & Technology*, 15(4), p. 273–281, 2018.
- Zamora, Andrea Maltchik (2020). *Atlas do Plástico: fatos e números sobre o mundo dos polímeros sintéticos*. Fundação Henrique Böll Stiftung, 62 p.
- Zhang, R., Wang, X., Cheng, M. (2018). Preparation and Characterization of Potato Starch Film with Various Size of Nano-SiO₂. *Polymers, Zibo: Shandong University of Technology*, 10(10), p. 1172.