








## Biocompósito biodegradável hidrofóbico a base de amido de banana verde associado à celulose bacteriana

### Biodegradable hydrophobic biocomposite based on green banana starch associated with bacterial cellulose

Rafaela Vargas Oliveira<sup>1</sup> , Sandro Rogério Kumineck Junior<sup>2</sup> , Michele Cristina Formolo Garcia<sup>3</sup> , Giannini Pasiznick Apati<sup>3</sup> , Tatiana da Cunha Gomes Leitzke<sup>3</sup> , Andrea Lima dos Santos Schneider<sup>1,2,3</sup> , Ana Paula Testa Pezzin<sup>1,2</sup> 

<sup>1</sup>Universidade da Região de Joinville, Departamento de Engenharia Ambiental e Sanitária. Rua Paulo Malschitzki, n.10, bloco A, CP 246, 89201-972, Joinville, SC, Brasil.

<sup>2</sup>Universidade da Região de Joinville, Programa de Mestrado em Engenharia de Processos. Rua Paulo Malschitzki, n.10, bloco A, CP 246, 89201-972, Joinville, SC, Brasil.

<sup>3</sup>Universidade da Região de Joinville, Departamento de Engenharia Química, Rua Paulo Malschitzki, n.10, bloco A, CP 246, 89201-972, Joinville, SC, Brasil.

e-mail: rafaelavargas04@gmail.com, sandrojkunior98@gmail.com, micheleformologarcia@gmail.com, gianni-ni.apati@univille.br, tatiana.cunha@univille.br, andrea.lima@univille.br, anapezzin@yahoo.com.br

#### RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um biocompósito biodegradável a base de amido de banana verde (ABV) associado à celulose bacteriana (CB) e glicerina (GL), visando aplicação em produtos de rápida descartabilidade. Para a extração do amido, bananas verdes foram lavadas, cortadas e submersas em bissulfito de sódio a 1%, armazenadas em geladeira por 24 h, trituradas em liquidificador com água destilada e peneiradas. O amido precipitado foi disposto em placas de Petri e seco em estufa a 37 °C. Para avaliação da melhor composição com características hidrofóbicas e hidrofílicas, foi realizado um planejamento fatorial 2<sup>3</sup> completo com 3 pontos centrais, totalizando 11 amostras, sendo avaliada a influência da concentração de farelo de CB nos níveis 10 e 30 g/L, GL nas concentrações de 0 e 16 g/L e metiltrietoxissilano (MTES) na etapa de silanização nas concentrações de 0 e 4% em solução alcoólica. A análise de ângulo de contato permitiu identificar a hidrofobicidade das amostras comprovando a eficácia da silanização. Com base nas medidas de ângulo de contato das amostras foram produzidos os corpos de prova para caracterização contendo 20 g/L de CB, 8 g/L de GL e 4% de silano, uma vez que quanto maior concentração de silano, maior foi a hidrofobicidade do material. A análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) apontou as bandas características de silano, comprovando a reação química com MTES, sendo também possível constatar a existência do amido, CB e GL. A análise termogravimétrica (TGA) demonstrou que a temperatura de degradação máxima da amostra ABV/FCB/GLcs silanizada (4%) se apresenta em  $T_{\max 3} = 310^{\circ}\text{C}$ . Com o teste de degradabilidade em solo foi possível identificar que as amostras funcionalizadas demoram mais para degradar em comparação com as não silanizadas devido à sua barreira a umidade, característica que desacelera a degradação por microorganismos.

**Palavras-chave:** Amido de banana verde; Celulose bacteriana; Biopolímero; Produtos descartáveis.

#### ABSTRACT

In this work, a biodegradable biocomposite was developed, the green banana starch (GBS) associated with bacterial cellulose (BC) and glycerin (GL), aiming for application in rapid disposability products. For starch extraction, green bananas were washed, cut and submerged in 1% sodium bisulfite, stored in the refrigerator for 24 h, crumbled in a blender with distilled and sieved water. The precipitated starch was disposed of on Petri dishes and dried in an oven at 37°C. A complete factorial planning was carried out to evaluate the best composition with hydrophobic and hydrophilic characteristics with 3 central points, totaling 11 samples, the influence of BC bran concentration at levels 10 and 30 g/L, concentrations of 0 and 16 g/L and methyltriethoxysilane (MTES)

in the silanization stage in concentrations of 0 and 4% in alcoholic solution. The contact angle analysis allowed identifying samples' hydrophobicity, proving silanization effectiveness. Based on the contact angle measurements of the samples, the proof bodies for characterization were produced containing 20 g/L of BC, 8 g/L of GL and 4% silane since the higher concentration of silane, the greater material hydrophobicity. The infrared spectroscopy analysis with Fourier transform (FTIR) pointed out the silane characteristics bands, proving the chemical reaction with MTES, and it is also possible to see the existence of starch, BC and GL. Thermogravimetric analysis (TGA) demonstrated that the maximum degradation temperature of the sample GBS /FBC/ GLs silanized (4%) is  $T_{\max 3} = 310$  °C. With the soil degradability test, it was possible to identify that the functionalized samples take longer to degrade than those not silanized because of their barrier moisture, a characteristic that slows down microorganisms' degradation.

**Keywords:** Green banana starch; Bacterial cellulose; Biopolymer; Disposable products.

## 1. INTRODUÇÃO

Desde os primórdios o meio ambiente foi tido como uma fonte inesgotável de recursos naturais, mas com o avanço mundial passou a ser também recipiente de resíduos gerados pelas atividades humanas, acarretando progressivamente em problemas ambientais [1]. Estes, por sua vez, decorrem do uso do meio ambiente de forma irregular para subsistência humana [2].

O uso de polímeros sintéticos na produção de utensílios de rápida descartabilidade e embalagens alimentares vêm crescendo gradativamente nos últimos anos, causando uma preocupação mundial por não serem biodegradáveis e estarem gerando problemas de contaminação ambiental [3].

Os impactos ambientais causados por estes materiais plásticos não biodegradáveis são as principais razões para abordagens mais verdes e sustentáveis. O petróleo bruto é o recurso mais importante para a fabricação de plásticos, porém este recurso sofre incontrolável variação de preço, além de ser uma fonte de recurso esgotável [4].

O aumento da sensibilidade ambiental é uma das principais causas da diminuição do uso deste recurso, tendo em vista o impacto cada vez mais negativo causado pela poluição ambiental e por estar gerando um problema proeminente no campo da gestão dos resíduos sólidos [5].

Recentemente, a Europa aprovou uma lei que proíbe o uso de 10 materiais de rápida descartabilidade, tais como pratos, copos, talheres, canudinhos plásticos e hastes flexíveis. Todos os anos são despejados 25 milhões de toneladas de lixo, dos quais 80% representam os plásticos, polímero que leva até 400 anos para se decompor [6].

Com o intuito de minimizar os impactos causados pelo descarte incorreto dos plásticos, os mesmos podem ser substituídos por plásticos biodegradáveis. Estes, por sua vez, são produzidos por materiais dos quais a degradação resulta a partir da ação de micro-organismos, tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural [7].

Neste contexto, diversos biopolímeros como proteínas e polissacarídeos vem se destacando com ampla gama de aplicações, da área da saúde a ambiental, passando pela área de alimentos. Polissacarídeos como amido, pectina, quitosana, alginato, celulose e seus derivados, tem ganhado notoriedade, por apresentarem excelentes propriedades mecânicas, ópticas e sensoriais, além de alto coeficiente de permeabilidade ao vapor de água, podendo ainda serem combinados entre si [8].

O amido é um homopolissacarídeo composto por cadeias de amilose e amilopectina, sendo que a amilose é formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4, e a amilopectina é formada por unidades de glicose unidas em  $\alpha$ -1,4 e  $\alpha$ -1,6, formando uma estrutura linear e ramificada, respectivamente [9].

O amido apresenta um custo menor em seu processo de extração quando comparado com polímeros sintéticos e apresenta característica única de poder ser usado na forma de grânulos intumescidos e na forma dispersa, além de facilitar o processamento e servir como espessante ou ligante. Os filmes biodegradáveis produzidos a partir do amido apresentam moderada permeabilidade ao oxigênio, baixa barreira à umidade e baixa resistência mecânica [10]. Este, quando aquecido na presença de um plastificante, como, por exemplo, a água, e exposto a forças de cisalhamento, formam o amido termoplástico (TPS) ou amido desestruturado [11].

Outros alimentos ricos em celulose e lignina são as frutas e vegetais, que apresentam propriedades comparáveis com a dos plásticos, o que os classificam também como bons materiais para produção de biopolímeros [12].

A banana é avaliada como o quarto produto alimentício mais produzido no mundo, sendo uma fruta muito rica e importante para economia. Quando verde, ela apresenta alto grau de amido resistente que lhe

proporciona substâncias como amilose e amilopectina, sendo perdido ao longo do tempo no seu processo de amadurecimento. Além disso, o amido de banana verde apresenta teor mais elevado de amilose quando comparado com amido de outras fontes, como por exemplo, da batata e milho [13].

Entretanto, se faz necessário o uso de um plastificante, como por exemplo, o glicerol, também conhecido como glicerina, que é um composto orgânico 1,2,3-propanotriol, solúvel em água, com natureza higroscópica devido a presença de três grupos hidroxila em sua estrutura. Ele é responsável por trazer ao material maior flexibilidade devido as suas ligações de hidrogênio intra e intermoleculares [14].

Existem ainda outras substâncias naturais para o desenvolvimento de plásticos biodegradáveis, tais como a quitosana, fécula de mandioca, farinha de aveia, farinha e amido de milho, chia, farinha de arroz, centeio, trigo, mel, vegetais, frutas etc. Alternativas para viabilizar o uso destas substâncias consistem na incorporação de outros materiais que melhorem suas propriedades, como por exemplo, a celulose [3].

A celulose ( $C_6H_{10}O_5$ ) é o biopolímero mais abundante no mundo, com uma produção estimada de 1014 t/ano, sendo de grande importância econômica. Sua estrutura é constituída por unidades de  $\beta$ -D-glicopiranosose que são unidas por ligações glicosídicas  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4). É um polissacarídeo extracelular sintetizado por plantas, sendo um componente da parede celular de plantas, algas e fungos. A celulose pode ser dividida em dois grupos: grupo da celulose pura e o grupo da celulose complexa [15].

A celulose pode ser produzida a partir de bactérias, denominada celulose bacteriana (CB) e apresenta-se no grupo das puras. A CB foi descoberta há dois séculos, despertando muito interesse em pesquisadores de diversas áreas devido à sua versatilidade [16]. É utilizada em vários segmentos, como na indústria de papel e têxteis, aditivos para tintas, revestimentos, produtos farmacêuticos e cosméticos, compósitos opticamente transparentes e tratamento de água [17].

Ainda que, semelhante à celulose vegetal, a CB é 100% pura, não possuindo lignocelulose, lignina e hemicelulose na sua composição e se diferencia por suas propriedades físicas, mecânicas e químicas únicas. Dentre essas propriedades, ressalta-se a alta resistência, alta capacidade de retenção de água e elevada porosidade [18]. Além dessas características, a CB pode ser comestível, biodegradável, atóxica, extremamente hidrofílica, com alta pureza, facilidade de sofrer modificações *in situ* e *ex situ*, facilidade de alterar sabor e cor, além da capacidade de formar várias formas e texturas [19]. A CB é sintetizada principalmente pela bactéria *Komagataeibacter hansenii* [20].

Dessa forma, para a produção de produtos de rápida descartabilidade a partir de polímeros biodegradáveis, é indispensável que o mesmo passe por um processo de modificação de sua superfície com o objetivo de transformar o material em hidrofóbico devido ao fato de que provavelmente entrará em contato com alimentos que possuem água em sua estrutura. Para tanto, se faz necessário incorporação de substâncias com princípios ativos hidrofóbicos, como por exemplo, os silanos [21]. De forma geral, os silanos podem ser representados pela fórmula  $R-(CH_2)_n-Si(OR')_3$  com  $n$  variando entre 0 e 3, em que  $OR'$  é o grupo facilmente hidrolisado e o  $R$  grupo orgânico que reage com a matriz [22].

Dentro deste contexto, a mistura de celulose bacteriana (CB) com outros compostos naturais e sintéticos, como por exemplo, o amido, que é um biopolímero de baixo custo e elevada disponibilidade, é de grande interesse para pesquisadores [23].

Diante do exposto acima, este trabalho teve como objetivo produzir um biocompósito biodegradável a base de amido de banana verde associado à celulose bacteriana com características hidrofóbicas, com o intuito de posteriormente ser utilizado na fabricação de utensílios poliméricos biodegradáveis de rápida descartabilidade.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

As sequências dos procedimentos metodológicos utilizados no trabalho estão representadas na Figura 1.

### 2.1. Produção de celulose bacteriana

O micro-organismo utilizado para a produção de CB foi a bactéria *Komagataeibacter hansenii* ATCC 23769, mantido em placas de Petri sob refrigeração. Os meios de cultivo foram preparados em frascos de Erlenmeyer, contendo manitol (20 g/L), peptona (5 g/L), extrato de levedura (5 g/L), ácido cítrico (1,15 g/L) e fosfato dissídeo (2,7 g/L).

As células foram ativadas em frasco Erlenmeyer de 500 mL contendo 100 mL de meio de cultivo, incubadas a 30 °C por 48 h. Após, o inóculo foi transferido para o meio de cultivo a uma taxa de 20% (v/v). Esta etapa foi conduzida em frascos de Erlenmeyer de 250 mL com 50 mL de meio de cultivo, incubados em estufa a 30 °C em condição estática durante 12 dias para a formação das mantas hidratadas de CB.

Para a purificação das membranas de CB, produzidas na superfície de cada meio de cultivo, foram lavadas com água corrente. Após, as membranas foram aquecidas em banho-maria com hidróxido de sódio 0,1 M a 80 °C por 60 min. Em seguida, as membranas foram submersas em água destilada, trocada diariamente até atingir o pH 7.

### 2.2. Obtenção de farelo de celulose bacteriana

Com o pH neutralizado, as membranas de CB foram secas em estufa com circulação de ar a 40 °C por 24 h. Após este processo, as membranas secas foram trituradas em Liquidificador da marca Philco, com a finalidade de se obter um farelo de CB.

### 2.3. Extração do amido de banana verde

Para a obtenção do amido de banana verde foi empregada a metodologia de Bello-Pérez *et al.* [24], com adaptações.

Após a coleta as bananas foram lavadas, descascadas e cortadas. Em seguida, foram submersas em bisulfito de sódio 1 %, para evitar o escurecimento enzimático e, mantidas sob refrigeração por 24 h. Após esse período, as bananas foram trituradas com água destilada em liquidificador por 30 s. Em seguida, a mistura foi filtrada com o auxílio de uma peneira de 180 mesh. A suspensão filtrada ficou em repouso em copos de Becker sob refrigeração por 24 h, após o processo de decantação, o sobrenadante foi descartado.

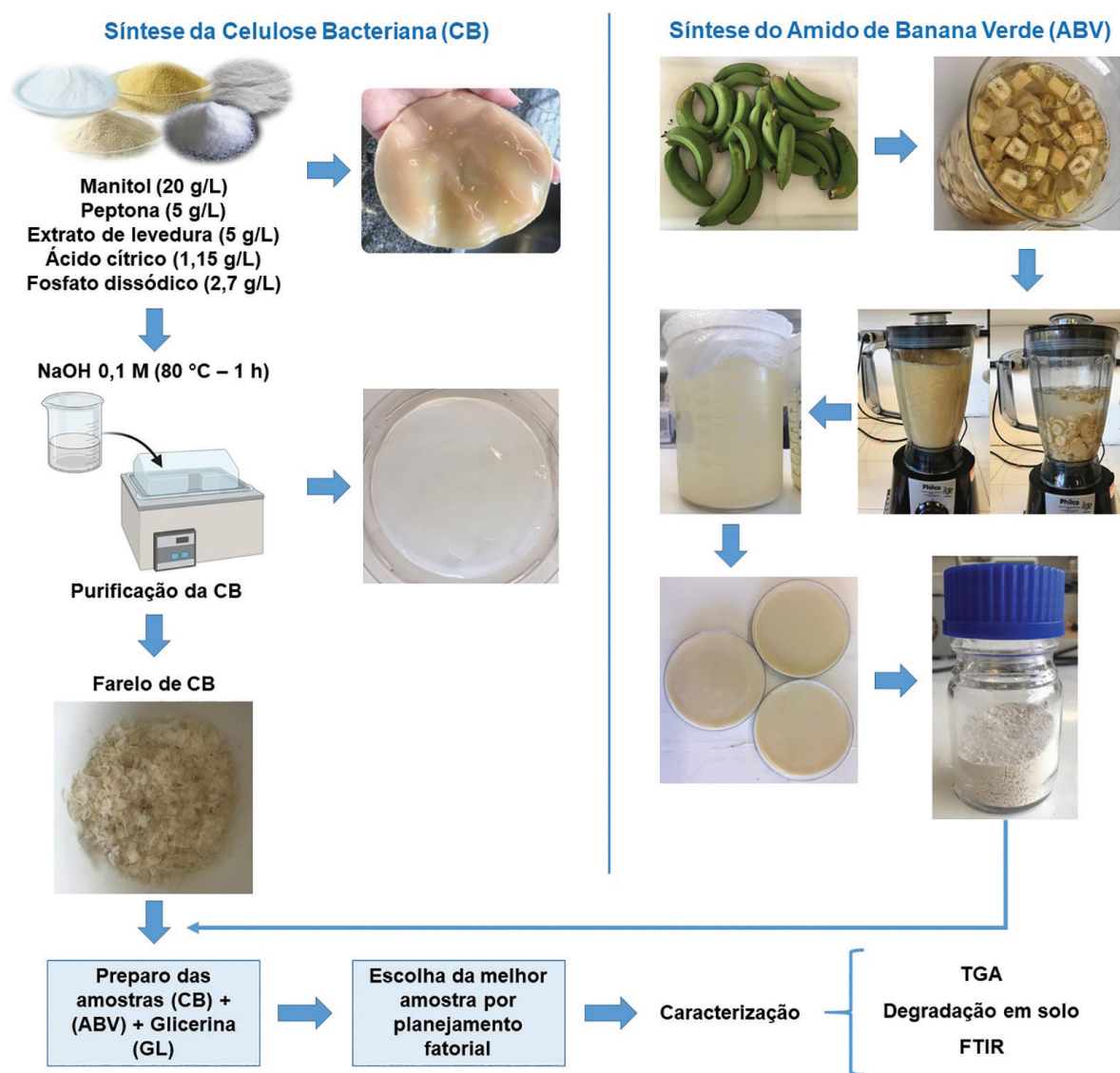


Figura 1: Sequência metodológica utilizadas no trabalho.

O precipitado foi transferido para placas de Petri e seco em estufa a 30 °C por 24 h, após o amido foi macerado com pistilo em almofariz de porcelana e armazenado para posterior produção do biopolímero.

#### 2.4. Influência do uso de glicerina na produção dos biocompósitos

Para a análise preliminar da influência de glicerina na produção dos biocompósitos biodegradáveis foram desenvolvidas duas amostras, variando concentrações de amido de banana verde (ABV) e glicerina (GL), conforme Tabela 1. A quantidade total de cada composição foi de 4 g para 50 mL de água destilada. A mistura foi aquecida até 70 °C sob agitação por 25 min. As amostras foram dispostas em placas de Petri e posteriormente, secas em estufa a 37 °C ± 2 °C por 24 h.

#### 2.5. Estudo comparativo da produção dos biocompósitos quanto a silanização variando concentrações de farelo de celulose bacteriana (FCB) e glicerina (GL).

##### 2.5.1. Preparo das amostras de biocompósitos

Para o desenvolvimento das amostras de biocompósitos biodegradáveis foi empregada a metodologia de Almeida; Woiciechowski; Wosiacki [25], com adaptações.

Para avaliação da influência das concentrações de farelo de celulose bacteriana (FCB) e glicerina (GL) na produção dos biocompósitos biodegradáveis a base de amido de banana verde (ABV) e do percentual de silano na etapa de silanização foi realizado um planejamento fatorial 2<sup>3</sup> completo com 3 pontos centrais, totalizando 11 experimentos. Como resposta utilizou-se o ângulo de contato para verificar se as amostras estavam hidrofóbicas, uma vez que para aplicação no desenvolvimento de produtos de alta descartabilidade é uma característica desejável, pois o percentual de água nos alimentos e bebidas é muito elevado e um material hidrofílico não resistiria a esta aplicação.

**Tabela 1:** Formulação das amostras para análise da influência de glicerina na produção dos biocompósitos biodegradáveis.

AMOSTRAS	COMPOSIÇÃO (g/L)	
	AMIDO DE BANANA VERDE (ABV)	GLICERINA (GL)
1 – ABV	80	0
2 – ABV/GL	66	14

**Tabela 2:** Variáveis estudadas no planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com 3 pontos centrais e seus níveis codificados.

AMOSTRAS	NÍVEIS CODIFICADOS		
	FCB	GL	SILANO
1 – ABV/FCB <sup>-</sup>	–	–	–
2 – ABV/FCB <sup>-</sup> /GL <sup>+</sup>	–	+	–
3 – ABV/FCB <sup>+</sup>	+	–	–
4 – ABV/FCB <sup>+</sup> /GL <sup>+</sup>	+	+	–
5 – ABV/FCB <sup>-s</sup>	–	–	+
6 – ABV/FCB <sup>-</sup> /GL <sup>+</sup> s	–	+	+
7 – ABV/FCB <sup>+</sup> s	+	–	+
8 – ABV/FCB <sup>+</sup> /GL <sup>+</sup> s	+	+	+
9 – ABV/FCB/GLcs	0	0	0
10 – ABV/FCB/GLcs	0	0	0
11 – ABV/FCB/GLcs	0	0	0

**Tabela 3:** Concentrações de FCB, GL e percentual de silano utilizadas na composição das amostras do planejamento fatorial.

NÍVEIS DESCODIFICADOS	FCB (g/L)	GL (g/L)	SILANO (%)
-1	10	0	0
1	30	16	4
0	20	8	2

Na Tabela 2 são apresentados os ensaios com seus níveis codificados e na Tabela 3 são mostradas as concentrações utilizadas em cada nível.

### 2.5.2. Processo de silanização

Para o processo de silanização foi empregada a metodologia de Baldin [26] com adaptações. Para este processo, foram preparadas soluções de metiltrietoxissilano (MTES) a 2 e 4% em álcool 70%, sendo que a hidrólise do silano ocorreu em meio ácido na temperatura de 30 °C sob agitação constante de 150 rpm por 2 h. A acidificação do meio foi realizada com ácido acético até atingir o pH 4. Após a hidrólise do silano, as amostras de polímeros foram imersas nesta solução por 24 h sob agitação constante. Após este período, foram acondicionadas em estufa a 60 °C por 24 h, com o objetivo de secar a amostra e fazer a cura do silano. As amostras foram silanizadas conforme as concentrações de silano indicadas no planejamento fatorial apresentado nas tabelas 2 e 3.

### 2.5.3. Análise de ângulo de contato

O método utilizado foi o da gota séssil [27], no qual uma gota de água deionizada foi depositada sobre as amostras por meio de uma microseringa. A gota foi observada com uma lente de baixo aumento e o ângulo de contato foi medido por meio de um goniômetro (Ramé-Hart Inst. Co. modelo 250-F1). Esta análise foi utilizada como resposta para o planejamento fatorial.

### 2.6. Caracterização das amostras

Após os processos descritos acima, foi selecionada uma amostra a partir do planejamento fatorial e posteriormente foi caracterizada por FTIR, TGA e avaliação da biodegradabilidade em solo.

O ensaio de FTIR para a amostra foi realizada no equipamento Perkin Elmer Spectrum, com o objetivo de caracterizar a estrutura química do polímero, identificando os grupos funcionais presentes. Foi realizado 16 varreduras em resolução 2 cm<sup>-1</sup>. Esta análise permitiu comprovar a reação de silanização.

A análise de TGA foi realizada a fim de avaliar a estabilidade térmica das amostras. Essa análise constitui em uma técnica destrutiva, que envolveu a medida da variação de massa da amostra em estado sólido em função da temperatura, em um determinado intervalo de tempo. O equipamento utilizado para a análise foi o TGA-Q50 (TA Instruments). A amostra foi aquecida de 25 a 1000 °C a 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>).

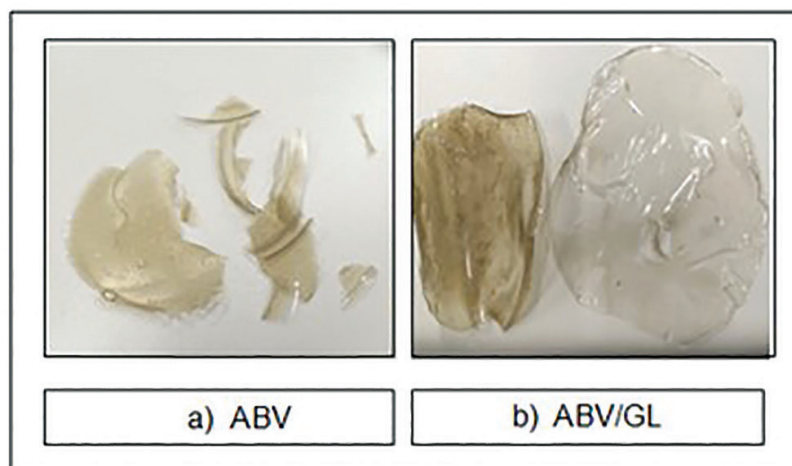
Para a avaliação de biodegradabilidade, o solo foi preparado misturando-se partes iguais de solo fértil com baixo teor de argila, areia de praia e esterco de cavalo seco ao sol por dois dias, com base na norma ASTM G-160-03 [28]. As amostras dos biopolímeros produzidos foram depositadas em copos de Becker contendo cerca de 2 cm de solo preparado e em seguida foi adicionado mais solo até completar 13 cm acima da amostra. Em seguida, foram mantidas em ambiente com umidade controlada, em torno de 80%, à temperatura de 30 °C (± 2 °C). As amostras foram retiradas após o período estipulado, a fim de conhecer o tempo, em dias, necessário para ocorrer a degradação total da amostra.

Para avaliar a viabilidade do solo, uma amostra de 10 g de solo foi dissolvida em 100 mL de água destilada sob agitação por 5 min. A solução com solo foi diluída em 10<sup>-2</sup> e 10<sup>-3</sup> em tubos de ensaios contendo 9 mL de solução salina a 0,9%. Após, foram retiradas alíquotas de 1 mL de cada tubo e disposto em placas de Petri, contendo meio Plate Count Agar (PCA) e de Potato Dextrose Agar (PDA), incubados em estufa a 28 °C e 32 °C, respectivamente por 24 h para contagem das colônias de fungos nas placas com PCA e bactérias nas placas contendo PDA.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Influência do uso de glicerina na produção dos biocompósitos

Na Figura 2 observa-se visualmente a influência do uso da glicerina nas características macroscópicas dos biopolímeros de amido. O biopolímero sem adição de glicerina (ABV) apresentou-se quebradiço, enquanto o



**Figura 2:** Influência do uso de glicerina na produção de polímeros biodegradáveis a base de amido: a) ABV; b) ABV/GL.

polímero com glicerina (ABV/GL) mostrou-se mais flexível, demonstrando que a adição deste plastificante ao produto pode promover uma melhoria nas propriedades mecânicas, como maior flexibilidade e características plásticas, entretanto ainda são necessários ensaios mecânicos para comprovação.

De acordo com Mali, Grossmann e Yamashita [29], os plastificantes mais empregados na produção de polímeros a base de amido são os polióis, por exemplo, o glicerol.

### 3.2. Estudo comparativo da produção de biocompósitos quanto a hidrofilição variando concentrações de farelo de celulose bacteriana (FCB) e glicerina (FL).

#### 3.2.1. Preparo das amostras de biocompósitos

Após o processo de preparo das amostras, foram obtidos os biocompósitos biodegradáveis. As amostras ABV/FCB<sup>-</sup>, ABV/FCB<sup>+</sup>, ABV/FCB<sup>-s</sup> e ABV/FCB<sup>+</sup>s, cuja composição foi feita apenas de amido de banana verde e farelo celulose bacteriana são visualmente mais rígidas e quebradiças. Já as demais amostras mostraram-se mais flexíveis, sendo que as amostras ABV/FCB<sup>-</sup>/GL<sup>+</sup>, ABV/FCB<sup>+</sup>/GL<sup>+</sup>, ABV/FCB<sup>-</sup>/GL<sup>+</sup>s, ABV/FCB<sup>+</sup>/GL<sup>+</sup>s, apresentaram maior elasticidade em decorrência de sua composição, onde havia maior concentração de glicerina, quando comparadas com as demais.

Isso ocorre devido ao fato que as moléculas da glicerina entram nas cadeias poliméricas aumentando o distanciamento entre as mesmas e atenuando a força de atração entre as cadeias, resultando na flexibilização do polímero [30] enquanto o FCB, por sua vez, trouxe maior resistência ao material, devido a dispersão obtida entre ABV e FCB [25].

#### 3.2.2. Processo de silanização das amostras

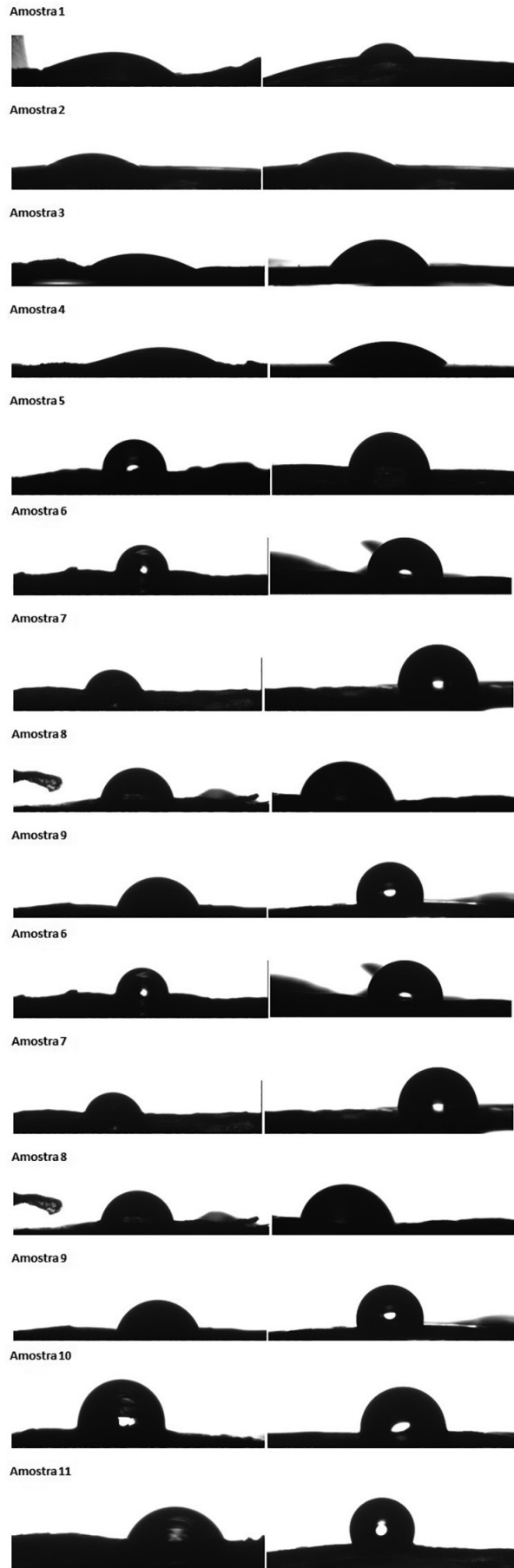
Considerando que o ABV e a GL são solúveis em água por terem características polares, a CB também é altamente hidrofílica devido ao elevado número de hidroxilas na sua estrutura [25], devido a isso, o biocompósito produzido a partir desses materiais resultou em um produto com alta afinidade com a água. Portanto, torna-se necessário alterar as propriedades deste produto buscando características hidrofóbicas, com vistas a aplicação para uso direto com alimentos. Diante disso, optou-se por funcionalizar os biocompósitos com metiltrietoxissilano (MTES).

A silanização introduz uma modificação da superfície das amostras, para isso é necessário a adição de grupos funcionais apolares à matriz polimérica para que ocorra uma reação química solvente-analito [31]. Dessa forma, os grupos hidroxila presentes no biocompósito serão substituídos por grupos Si, alterando as características hidrofílicas do produto [22].

Análises de ângulo de contato foram realizadas em todas as amostras para determinar a hidrofobicidade/hidrofílicidadenas amostras selecionadas.

#### 3.2.3. Ângulo de contato

O ângulo de contato é um indicador útil e conciso das características hidrofóbicas do material. Ângulos menores que 90° indicam que a gota se espalhou na superfície, classificando a amostra como hidrofílica, enquanto ângulos maiores que 90°, indicam que a gota não se espalhou bem, sendo assim, a amostra é classificada como hidrofóbica [32]. As imagens obtidas por meio desta análise estão demonstradas na Figura 3.



**Figura 3:** Análise ângulo de contato de todas as amostras do planejamento fatorial.



**Tabela 4:** Medidas obtidas para ângulo de contato das amostras das amostras produzidas.

Amostra	Ângulo de contato rugoso	Ângulo de contato liso	soma do rug + liso/2
ABV/FCB <sup>-</sup>	57,7	66,06	61,88
ABV/FCB <sup>-</sup> /GL <sup>+</sup>	30,55	30,55	30,55
ABV/FCB <sup>+</sup>	33,69	60,5	47,10
ABV/FCB <sup>+</sup> /GL <sup>+</sup>	44,69	42,82	43,75
ABV/FCB <sup>-</sup> s	98,51	87,32	92,92
ABV/FCB <sup>-</sup> /GL <sup>+</sup> s	89,9	89,9	89,9
ABV/FCB <sup>+</sup> s	47,41	86,98	67,19
ABV/FCB <sup>+</sup> /GL <sup>+</sup> s	84,37	73,42	78,89
ABV/FCB/GLcs	69,72	91,03	80,37
ABV/FCB/GLcs	80,1	91,63	85,86
ABV/FCB/GLcs	79,43	98,82	89,12

Foram realizadas medidas dos dois lados do material em pontos diferentes da amostra, sendo que a mesma tinha duas superfícies, uma mais rugosa, demonstrada nas fotos do lado esquerdo e uma mais lisa, demonstrada no lado direito. Na Figura 3, observa-se que as amostras ABV/FCB<sup>-</sup>, ABV/FCB<sup>-</sup>/GL<sup>+</sup>, ABV/FCB<sup>+</sup> e ABV/FCB<sup>+</sup>/GL<sup>+</sup> apresentaram um ângulo de contato menor, por não terem sido silanizadas e não terem ficado hidrofóbicas, o que comprova a afinidade do biofilme com a água.

Observa-se que na amostra ABV/FCB<sup>-</sup>/GL<sup>+</sup>, o ângulo de contato foi o menor obtido (30,55°) (Tabela 4) devido ao aumento da concentração de amido e pela presença da glicerina. De acordo com Mali *et al.* [33], uma maior concentração de amido pode estar relacionada a uma maior quantidade de grupos hidroxilas livres e pela glicerina ser um molécula hidrofílica relativamente pequena e com estrutura química semelhante à glicose, ela pode interagir com as cadeias de amido, reduzindo o acondicionamento entre as cadeias e facilitando a interação com a água. Isso foi evidenciado por Silva *et al.* [34] que observou que o ângulo de contato dos seus filmes diminuiu com o aumento da concentração de amido.

As amostras ABV/FCB<sup>-</sup>s, ABV/FCB<sup>-</sup>/GL<sup>+</sup>s, ABV/FCB<sup>+</sup>s, ABV/FCB<sup>+</sup>/GL<sup>+</sup>s e ABV/FCB/GLcs foram submetidas ao processo de silanização e apresentaram ângulo de contato maior (entre 87,32° e 98,82°) comprovando a modificação da superfície das amostras.

### 3.2.4. Análise do planejamento fatorial

Por meio da análise de variância com nível de confiança de 95%, apresentada na Tabela 5, é possível verificar que a silanização é a única variável significativa para tornar as amostras mais hidrofóbicas, a qual foi confirmada pelo valor de  $p < 0,05$ .

Como o percentual de silano foi a variável significativa, está apresentado na Figura 4 a superfície de resposta do percentual de silano *versus* a concentração de glicerina, a concentração de farelo de celulose bacteriana foi mantida no ponto central 20 g/L.

Uma vez que as variáveis ABV, FCB e GL não tiveram influência significativa, optou-se por utilizar as concentrações em seus valores intermediários, ou seja, o ponto central do planejamento fatorial (ABV/FCB/GLcs), mas a melhor concentração de silano foi estabelecida em 4%, devido aos resultados da análise do planejamento experimental apontarem o silano como significativo e os melhores resultados serem alcançados nesta concentração. Sendo assim, a amostra selecionada como corpo de prova para caracterização foi denominada ABV/FCB/GLcs silanizada (4%).

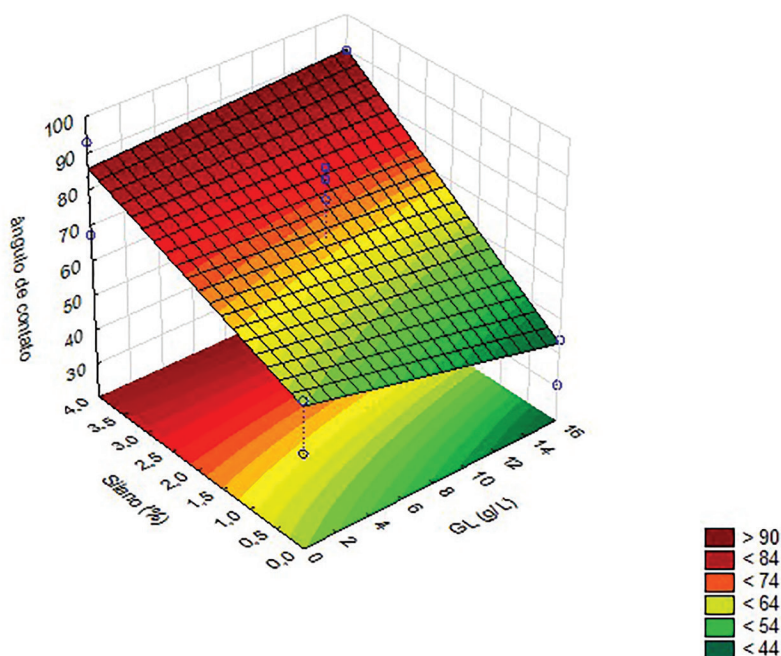
Como pode ser observado na Figura 4, o gráfico de superfície de resposta, independentemente da concentração de glicerina, quanto maior o percentual de silano na etapa de silanização, maior será a hidrofobicidade do biopolímero obtido.

Pereira [35] realizou silanização utilizando 2% de silano em aerogéis de nanocelulose e comprovou a hidrofobização das amostras a partir na análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) que apresentou picos atribuídos a ligações de silano, evidenciando a funcionalização.

**Tabela 5:** Análise de variância (ANOVA) para o ângulo de contato das amostras.

FATOR	SQ	gl	QM	F	P
GL (g/L)	84,403	1	84,403	0,32702	0,598019
FCB (g/L)	183,409	1	183,409	0,71063	0,446692
Silano (%)	2650,830	1	2650,830	10,27084	0,032750
Interação GL e FCB	227,965	1	227,965	0,88327	0,400520
Interação GL e Silano	234,957	1	234,957	0,91036	0,394050
Interação FCB e Silano	154,396	1	154,396	0,59822	0,482426
Erro	1032,371	4	258,093		
SQ Total	4568,331	10			

Onde: SQ = soma dos quadrados QM = quadrado médio gl = grau de liberdade F = valor de F calculado p = valor de p para o nível de significância de 0,05.



**Figura 4:** Superfície de resposta para o percentual de silano *versus* a concentração de glicerina, a concentração de farelo de celulose bacteriana está mantida no ponto central, 20 g/L.

Zhang *et al.* [36] formulou esponjas de nanocelulose com diferentes concentrações de silano, variando entre 2,1 a 38,1%, e pelas análises de ângulo de contato concluiu que todas as amostras eram altamente hidrofóbicas, apresentando ângulos maiores que 106°, independente do nível de concentração de silano. Entretanto, observou-se que a superfície se tornou cada vez mais hidrofóbica conforme as nanofibras eram cada vez mais cobertas pelo silano, até que a superfície celulósica fosse suficientemente coberta pelo composto a qual lhe conferiu a hidrofobicidade máxima de 136°, cujo qual correspondeu a porcentagem em massa de silano  $\geq 18,9\%$ .

Após realizar análise macroscópica das amostras, foi possível identificar que a melhor combinação obtida foi a do ponto central, uma vez que com concentrações de glicerina no nível inferior as amostras ficaram quebradiças, enquanto as amostras com concentrações de glicerina no nível superior ficaram muito flexíveis. Logo, optou-se por utilizar a concentração de 8 g/L de glicerina, por propiciar a amostra com a melhor característica para a produção de utensílios de rápida descartabilidade. Diante desta análise e a partir do planejamento fatorial, concluiu-se que a amostra conduzida para etapa de caracterização, por apresentar melhor hidrofobicidade,

associada às melhores características macroscópicas foi a amostra com 20 g/L de FCB, 8 g/L de GL, silanizadas com 4 % de MTS, uma vez que quanto maior o percentual de silano, mais hidrofóbica as amostras ficaram, conforme também foi identificado por Zhang *et al.* [36].

### 3.3. Caracterização das amostras

#### 3.3.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (FTIR/ATR)

Na Figura 5 estão apresentados os espectros de FTIR presentes na amostra ABV/FCB/GLcs silanizada (4%), do ABV, da CB e da GL, e as principais bandas estão discriminadas na Tabela 6. A análise de FTIR demonstrou as características estruturais das amostras no que se refere a grupos funcionais e ligações presentes nas amostras.

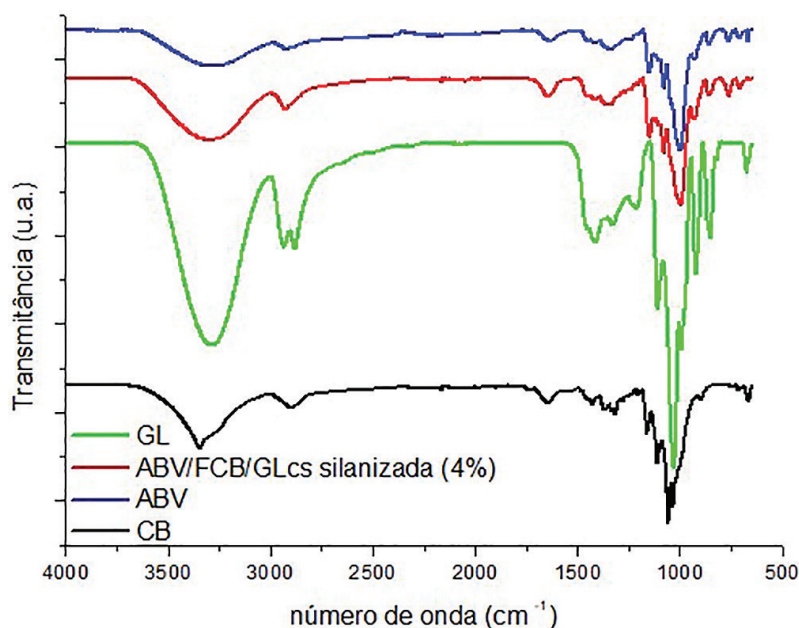
É possível identificar em todas as amostras a banda em torno de  $3300\text{ cm}^{-1}$ , caracterizada pela presença do estiramento de ligações O-H, associado à existência da molécula de água nas amostras [37].

Foi observada por Coimbra [16], a banda de  $1640\text{ a }1650\text{ cm}^{-1}$ , sendo esta uma característica das amidas em estado sólido do grupo amida I, correspondente a deformação axial  $\text{C}=\text{O}$  para filmes comestíveis de CB com amido. No espectro pode-se observar a amida I pelo número de onda  $1637\text{ e }1648\text{ cm}^{-1}$  do ABV e da amostra central silanizada (4%), respectivamente, entretanto também fica evidente a banda de  $1641\text{ cm}^{-1}$  presente na CB, sendo que está banda também pode estar ligada a deformação do ângulo de O-H ( $\text{H}_2\text{O}$ ) conforme evidenciado por Cruz *et al.* [40]. Segundo Meira [10] a banda  $1150\text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento da ligação glicosídica C-O, e as bandas  $1077, 996\text{ e }926\text{ cm}^{-1}$ , segundo Mahecha [37] é atribuída à deformação C-OH e modos vibracionais relacionados ao grupo  $\text{CH}_2$ , bandas que também são características do amido, porém observa-se que a banda de  $926\text{ cm}^{-1}$  não está presente no espectro do ABV, apenas na amostra central silanizada (4%), podendo estar relacionado ao pico  $922\text{ cm}^{-1}$  observado na caracterização da glicerina pura.

As bandas presentes em  $2881\text{ e }2929\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas à presença de glicerina na amostra devido ao grupo metino e ao estiramento C-H de grupos de metileno, respectivamente [37].

De acordo com Barud [21], as principais atribuições que caracterizam a CB são  $3500, 2900, 1640, 1370, 1340, 1320\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$ . Resultados semelhantes foram constatados por Meira [10]. Também foi observado por Almeida *et al.* [25], a banda entre  $700\text{ a }760\text{ cm}^{-1}$ , característica das formas cristalinas da forma  $\beta$  e  $\alpha$ , típicas da celulose bacteriana (CB).

Para comprovar a hidrofobização pelo processo de silanização, foram observadas as bandas em  $1272\text{ e }766\text{ cm}^{-1}$ , ambas atribuídas à ligação Si-C [35,39], o que comprova a modificação da superfície das amostras, indicando o sucesso do processo de silanização.



**Figura 5:** Espectros de FTIR para os polímeros puros amido de banana verde (ABV) e celulose bacteriana (FCB), plastificante Glicerina (GL) e do biocompósito selecionado ABV/FCB/GLcs silanizada (4%).

**Tabela 6:** Principais frequências vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas para o (ABV/FCB/GLCs), para o FCB, para o ABV e para a GL.

NÚMERO DE ONDA ( $\text{cm}^{-1}$ )				ATRIBUIÇÕES	REFERÊNCIAS
ABV/FCB/GLCs silanizada (4%)	ABV	FCB	GL		
3292	3268	3340	3290	Estiramento de ligações O-H	Mahecha [37]
2929	–		2934	Estiramento de ligações C-H	Mahecha [37]
–		2900	–	$\nu\text{C-H/CH}_2$	Barud [21]
–	–	–	2880	Grupo metino ( $\equiv\text{CH}$ )	Rocha [38]
1648	1637	1641	–	Estiramento C=O (Amida I) ou Deformação angular de O-H ( $\text{H}_2\text{O}$ )	Coimbra [16]
1337	1339	1369	–	Deformação angular da ligação C-H	Barud [21]
–	–	1335	–	OH ligação no plano	Barud [21]
1272	–	–	–	C-H ligado ao Si, deformação em plano	He <i>et al.</i> [39]
1150	1150	1159	–	Alongamento das ligações C-O, C-C	Meira [10]
1077	1077	–	–	Alongamento da ligação C-OH	Mahecha [37]
–	–	1029	–	$\nu\text{C-O/C-C}$	Barud [21]
996	996	–	994	Vibração de COH	Mahecha [37]
929	–	–	922	Deformação C-OH e modos relacionados ao grupo $\text{CH}_2$	Mahecha [37]
860	861	–	851	Deformação angular C-H	Meira [10]
764	–	–	–	Estiramento assimétrico Si-C	He <i>et al.</i> , 2018 [39]
–	–	750	–	$\delta\text{s CH}_2$ no plano	Barud [21]
708	–	710	–	Formas cristalinas da forma $\beta$ e $\alpha$	Almeida <i>et al.</i> [25]

### 3.3.2. Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas (TG) e as suas derivadas (DTG) da ABV/FCB/GLCs silanizada (4%), do ABV e da FCB estão representadas na Figura 6, enquanto os dados extraídos da mesma estão demonstrados na Tabela 7.

A perda de massa da ABV/FCB/GLCs silanizada (4%) e da CB pura ocorreu em três estágios, enquanto a do ABV foi observada em apenas dois. O primeiro estágio para ambas ocorreu em uma temperatura inferior a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , a qual está relacionada à saída de água das amostras [41]. Neste, houve a perda de massa do ABV de 11,8% e para a ABV/FCB/GLCs silanizada (4%) houve uma perda de 8,3%, perdas semelhantes foram evidenciadas por Viégas [42] para o amido puro e para filmes de amido e quitosana. O segundo estágio de perda na ABV/FCB/GLCs silanizada (4%) foi em  $T_{\text{máx}2} = 179\text{ }^\circ\text{C}$  e está relacionado à presença da glicerina no material, conforme constatado por Rocha [38] na caracterização da glicerina pura.

Machado [3] observou que seus filmes de amido de mandioca com glicerina e celulose se degradaram em 3 estágios, o primeiro relacionado a perda de água da amostra, o segundo entre  $190$  a  $220\text{ }^\circ\text{C}$  associado a decomposição do plastificante e o terceiro entre  $330$  a  $380\text{ }^\circ\text{C}$ , relacionado a decomposição do amido de mandioca.

O último estágio para a amostra ABV/FCB/GLCs silanizada (4%) foi em  $T_{\text{máx}3} = 310\text{ }^\circ\text{C}$  e para o ABV ocorreu em  $T_{\text{máx}2} = 319\text{ }^\circ\text{C}$ , o que está ligado a decomposição inicial dos polissacarídeos, com perda de massa de 72,4% e 77,6% respectivamente. Isso ocorre devido ao fato de que o amido é mais resistente a temperatura ao início da perda de massa, mas quando ocorre o pico de degradação a perda de massa do material corresponde a 72,5% [42].

Lima *et al.* [41] obtiveram resultados semelhantes ao deste estudo, onde avaliaram termicamente o amido de milho e apresentaram duas etapas de perda de massa, sendo a primeira em  $44\text{ }^\circ\text{C}$  relacionado a desidratação da amostra, e a segunda referente a decomposição dos polissacarídeos.

De acordo com Silva *et al.* [34], a perda de massa da CB é atribuída a um processo de decomposição a temperatura entre  $327$ – $370\text{ }^\circ\text{C}$ , a qual resulta em uma perda de massa entre (75–85%), e o restante da massa é

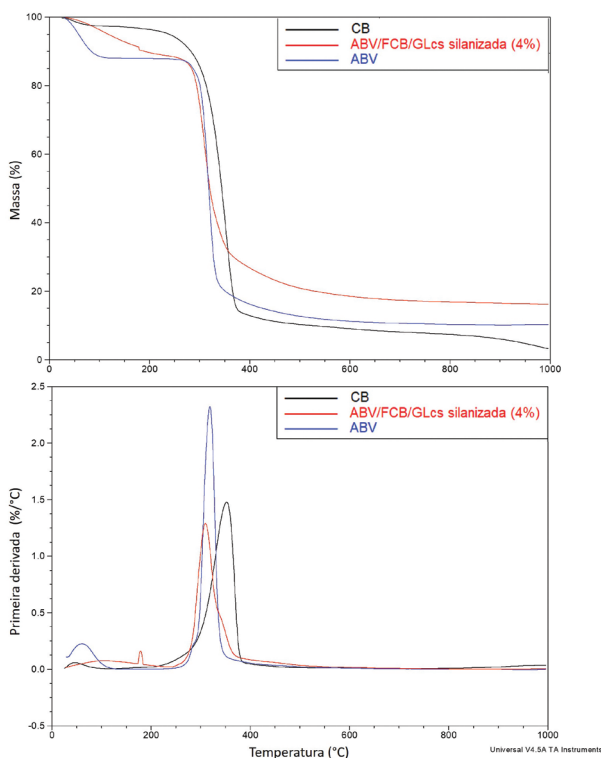


Figura 6: Curvas de TG e DTG da ABV/FCB/GLcs silanizada (4%), do ABV e da FCB.

Tabela 7: Dados obtidos por TGA para a amostra ABV/FCB/GLcs silanizada (4%), para o FCB, para o ABV e para a GL.

AMOSTRA	M <sub>1</sub> (%)	T <sub>máx1</sub> (°C)	M <sub>2</sub> (%)	T <sub>máx2</sub> (°C)	M <sub>3</sub> (%)	T <sub>máx3</sub> (°C)	M <sub>4</sub> (%)	T <sub>máx4</sub> (°C)	RESÍDUO (%)
ABV/FCB/GLcs silanizada (4%)	8,3	96	2,6	179	72,4	310	–	–	16,14
ABV	11,8	64	–	–	77,6	319	–	–	10,32
CB	3,9	78	–	–	71,3	355	7,4	519	13,01

\*T<sub>máx</sub>: Temperatura máxima de degradação térmica (°C)

\*M: perda de massa (%)

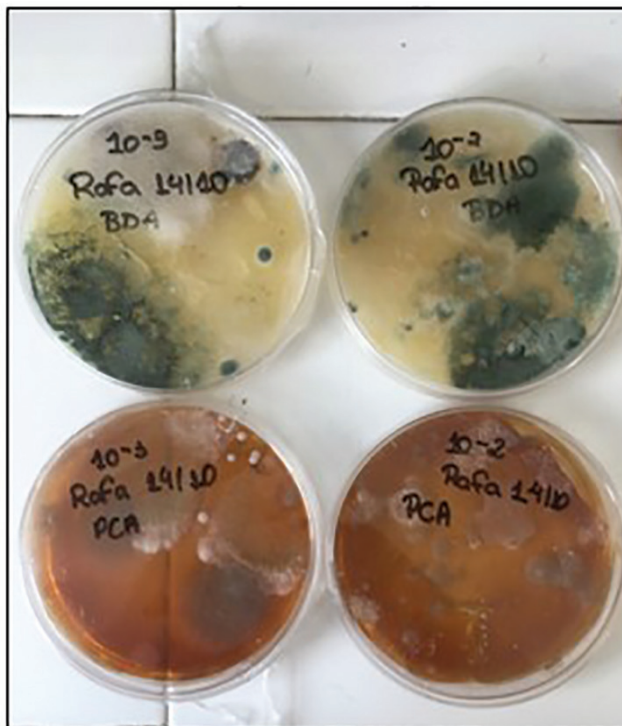
perdida em torno de 310–600 °C. Para Costa *et al.* [43], o perfil de degradação da CB ocorreu em três estágios, o primeiro estava relacionado a perda de água, o segundo evento causou uma acentuada perda de massa e foi atribuído a degradação da celulose bacteriana, que inclui despolimerização, decomposição das unidades de glicose e desidratação, ocorrendo em uma faixa de temperatura entre 302 a 338 °C, com perda de massa de 61,97% e o terceiro e último evento representou a degradação de resíduos carbonáceos, com temperatura próxima de 500 °C com uma perda de massa de 7,4%, conforme também podemos observar na curva da TG/DTG da FCB.

Baldin [26] observou que nas curvas de TGA houve a presença de três etapas para revestimento de MTES curado a 60 °C. O primeiro foi abaixo de 400 °C relacionado a remoção da água absorvida, o segundo entre 400 e 600 °C relacionado à volatilidade de oligômeros, especificamente a oxidação dos grupos metila presente na estrutura lateral do organoalcoxissilano MTES e, na terceira etapa, foi evidenciado um evento de menor intensidade entre 750 e 850 °C, que foi atribuído a desidratação dos grupos silanol, o que pode justificar a demora para estabilizar da curva de perda de massa na amostra central silanizada (4%).

Pode-se observar que os valores de temperatura máxima de degradação para amido, celulose bacteriana, filmes de amido e de celulose bacteriana e superfícies modificadas com MTES, estão muito próximos dos valores encontrados neste trabalho.

### 3.3.3. Teste de viabilidade do solo

A qualidade do solo é definida a partir de indicadores, que medem ou refletem as condições do solo. Esses indicadores são classificados como físicos, químicos e biológicos. No solo é indispensável a presença de



**Figura 7:** Teste de viabilidade do solo feito em meio PDA e PCA.

micro-organismos para que possa ocorrer a degradação [44]. Antes do uso do solo, foi realizado o teste de viabilidade, com o intuito de verificar as condições do solo para degradação da amostra.

Para essa análise foi realizado o meio PCA e PDA e como pode-se observar na Figura 7, houve o crescimento de micro-organismos como fungos e bactérias, o que comprova a sua viabilidade para o uso no presente trabalho.

### 3.3.4. Teste de biodegradabilidade

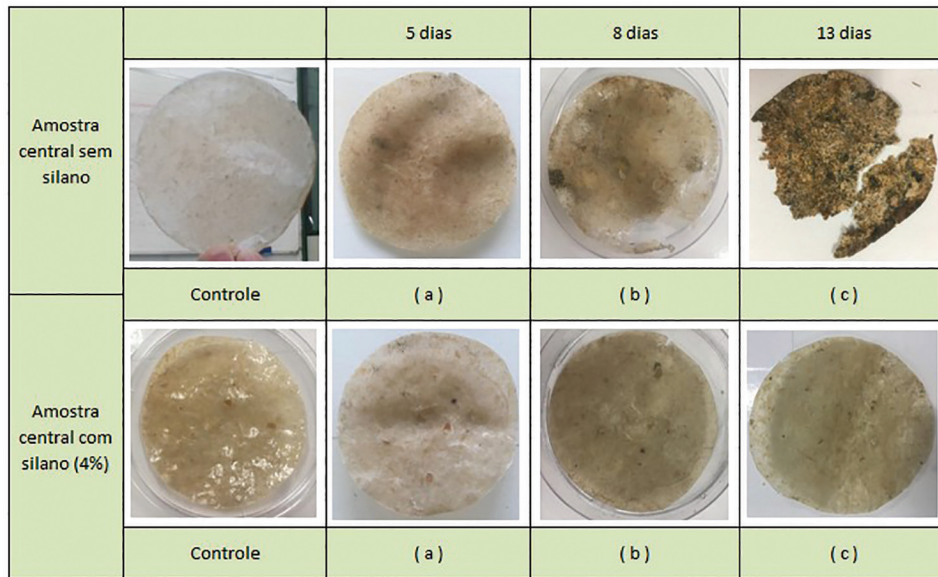
Na Figura 8 é apresentado o processo de degradação em solo durante 15 dias de amostras centrais, as quais apresentam em sua composição 1 g de FCB, 0,4 g de GL e 2,6 g de ABV, sem e com o processo de silanização (4%).

Após 5 dias de contato das amostras com o solo, foi possível observar um leve escurecimento. No oitavo dia verificou-se os primeiros sinais de degradação com o aparecimento de pequenas colônias de fungos e bactérias na superfície das amostras. Grigull *et al.* [45] também fez a mesma observação para degradação de blendas poliméricas, e isto está relacionado ao fato de que esses micro-organismos secretam enzimas do tipo despolimerases que possuem a capacidade de degradar o polímero, resultando na erosão da sua superfície e formando orifícios circulares ou esféricos como podem ser observados na imagem (b) da amostra central sem silano.

É possível identificar que a modificação da superfície do biopolímero com silano retardou o seu processo de biodegradação em solo, estando relacionado ao fato de que a membrana funcionalizada não permitiu a entrada de umidade o que dificultou a proliferação de micro-organismos e consequentemente o processo de degradação. Camargo [46] observou que suas membranas de celulose bacterianas úmidas se degradaram mais rápido do que as secas em estufa, concluindo que houve uma invasão mais profunda nas úmidas em função da umidade o que levou a uma degradação mais acelerada.

Nas amostras não funcionalizadas ocorre a entrada de água na sua superfície, resultando no intumescimento do componente amido que serve como suporte para o ataque dos micro-organismos. A celulose por sua vez atua como canais para promover a difusão da água no composto, promovendo a hidrólise do amido, conforme verificado por Franco *et al.* [47] para filmes de amido, celulose, PCL e aditivos.

Entretanto, é possível verificar na Figura 9 onde está representado uma amostra ABV/FCB/GLcs silanizada (4%) que ficou enterrada durante 23 dias, que o processo de degradação está ocorrendo, confirmando a biodegradabilidade do polímero. Porém o mesmo requer mais tempo no solo a fim de descobrir o período exato da sua degradação completa.



**Figura 8:** Imagens do processo de degradação em solo da amostra ABV/FCB/GLcs silanizada (4%) ao longo do tempo.



**Figura 9:** Amostra ABV/FCB/GLcs silanizada (4%) após 23 dias enterrada.

#### 4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados foi possível identificar a importância do uso da glicerina na produção de polímeros biodegradáveis visando a aplicação em produtos de rápida descartabilidade, uma vez que ele age como um plastificante evitando a quebra do material após seco.

As análises de ângulo de contato possibilitaram confirmar que as reações de silanização ocorreram e, portanto, a obtenção de amostras hidrofóbicas, sendo este um ponto crucial para a aplicabilidade desejada, devido ao fato de que certamente estarão em contato com alimentos de alto teor de umidade. Por meio da análise de variância, verificou-se que a concentração de silano é a única variável significativa para obtenção de um biocompósito hidrofóbico e devido a isto a concentração mais indicada para o MTS é de 4%, uma vez que quanto maior a sua concentração, maior será a cobertura das nanofibras pelo silano. Por meio de uma análise macroscópica foi possível identificar que as amostras com concentração de FCB e GL no ponto central foram as que apresentaram as melhores características, devido principalmente ao fato de que quando tem muita glicerina na composição a amostra fica muito flexível enquanto que quando não tem glicerina a amostra fica quebradiça.

Com a análise de FTIR foi possível identificar as bandas características pela ligação O-Si-CH<sub>3</sub>, evidenciando o sucesso do processo de modificação da superfície da amostra com MTES. Com a análise de TGA, foi possível identificar que a amostra contendo 20 g/L de CB, 8 g/L de GL e 4% de silano apresentaram a degradação máxima entre as temperaturas de 300 a 320 °C e a partir da análise de biodegradação em solo conclui-se que a modificação da superfície do biopolímero desacelera o processo de degradação, entretanto não anula o mesmo, apenas dificulta a entrada de micro-organismos na amostra necessitando de um maior período para a degradação completa da amostra.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundo de apoio à pesquisa da UNIVILLE pelo financiamento do projeto, ao CNPq pela bolsa PIBITI e ao Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies da UDESC pelas análises de Ângulo de Contato.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] BORGES, T.H., TACHIBANA, W.K., “A evolução da preocupação ambiental e seus reflexos no ambiente dos negócios: uma abordagem histórica”, In: *XXV ENEGEP – Encontro Nacional de Engenharia de Produção*, pp. 5235–5242, Porto Alegre, 2005.
- [2] BORGES, F.H., *O meio ambiente e a organização: um estudo de caso baseado no posicionamento de uma empresa frente a uma nova perspectiva ambiental*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- [3] MACHADO, B.A.S., *Desenvolvimento e caracterização de filmes flexíveis de amido de mandioca com nanocelulose de coco*. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.
- [4] PANAITESCU, D.M., FRONE, A.N., CHIULAN, I., “Nanostructured biocomposites from aliphatic polyesters and bacterial cellulose”, *Industrial Crops and Products*, v. 93, pp. 251–266, 2016.
- [5] GIGLI, M., NEGRONI, A., ZANAROLI, G., *et al.*, “Environmentally friendly PBS-based copolyesters containing PEG-like subunit: Effect of block length on solid-state properties and enzymatic degradation”, *Reactive and Functional Polymers*, v. 73, n. 5, pp. 764–771, 2013.
- [6] UOL. *Plástico descartável será banido da União Europeia*, 2019. <https://www.band.uol.com.br/videos/plastico-descartavel-sera-banido-da-uniao-europeia-16633938>
- [7] MÜLLER, R.L., TEIXEIRA, D.B., MÄHLMANN, C.M., *et al.*, “Compósito polimérico biodegradável a partir de amido, glicerol e fibras de rami”, In: *10º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Foz do Iguaçu, 2009.
- [8] SANTOS, V.S., SANTOS, V.S.D., FERNANDES, R.D.S., *et al.*, “Avaliação e caracterização de biofilme comestível de carboximetilcelulose contendo nanopartículas de quitosana e *Cúrcuma longa*”, *Matéria (Rio J.)*, v. 26, n. 1, e12926, 2021.
- [9] DENARDIN, C.C., SILVA, L.P. da, “Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas”, *Ciência Rural*, v. 39, n. 3, pp. 945–954, 2009.
- [10] MEIRA, V.C.R.S., *Preparação e caracterização de filmes de amido modificado por reticulação, acetilação e com adição de lipídio e celulose bacteriana*. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
- [11] CORRADINI, E., LOTTI, C., MEDEIROS, E.S., *et al.*, “Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose”, *Polímeros*, v. 15, n. 4, pp. 268–273, 2005.
- [12] BÁTORI, V., *Fruit wastes to biomaterials: Development of biofilms and 3D objects in a circular economy system*. Tese (Doutorado em Filosofia), University of Borås, Borås, 2019.
- [13] 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, pp. 210–219, 2016.
- [14] CALLAM, C.S., SINGER, S.J., LOWARY, T.L., *et al.*, “Computational analysis of the potential energy surfaces of glycerol in the gas and aqueous phases: Effects of level of theory, basis set, and solvation on strongly intramolecularly hydrogen-bonded systems”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 123, n. 47, pp. 11743–11754, 2001.
- [15] DONINI, Í.A.N., DE SALVI, D.T.B., FUKUMOTO, F.K., *et al.*, “Biossíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana”, *Eclética Química*, v. 34, n. 4, pp. 165–178, 2010.



- [16] COIMBRA, C.G.O., *Produção de celulose bacteriana por Gluconacetobacter xylinus e elaboração de filmes comestíveis*. Tese (Doutorado em Biotecnologia), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.
- [17] BARUD, H.S., REGIANI, T., MARQUES, R.F.C., *et al.*, “Antimicrobial bacterial cellulose-silver nanoparticles composite membranes”, *Journal of Nanomaterials*, v. 2011, 721631, 2011.
- [18] VOLOVA, T.G., PRUDNIKOVA, S.V., SUKOVATYI, A.G., *et al.*, “Production and properties of bacterial cellulose by the strain *Komagataeibacter xylinus* B-12068”, *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 102, n. 17, pp. 7417–7428, 2018.
- [19] SHI, Z., ZHANG, Y., PHILLIPS, G.O., *et al.*, “Utilization of bacterial cellulose in food”, *Food Hydrocolloids*, v. 35, pp. 539–545, 2014.
- [20] NEVES, E.Z., SEGAT, B., MARTINS, G.L., *et al.*, “Avaliação preliminar da otimização da produção de celulose bacteriana a partir de diferentes substratos”, In: *15º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Bento Gonçalves, 2019.
- [21] BARUD, H.S., *Novos Materiais Multifuncionais Baseados em Celulose Bacteriana*. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.
- [22] TAIPINA, M.O., *Nanocristais De Celulose: Obtenção, Caracterização E Modificação De Superfície*. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de Campinas, Campinas, 2012.
- [23] SUEIRO, A.C., FARIA-TISCHER, P.C.S., LONNI, A.A.S.G., *et al.*, “Biodegradable Films of Cassava Starch, Pullulan and Bacterial Cellulose”, *Química Nova*, v. 39, n. 9, pp. 1059–1064, 2016.
- [24] BELLO-PÉREZ, L.A., AGAMA-ACEVEDO, E., SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ, L., *et al.*, “Isolation and partial characterization of banana starches”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 47, n. 3, pp. 854–857, 1999.
- [25] ALMEIDA, D.M., WOICIECHOWSKI, A.L., WOSIACKI, G., *et al.*, “Propriedades Físicas, Químicas e de Barreira em Filme Formados por Blenda de Celulose Bacteriana e Fécula de Batata”, *Polímeros*, v. 23, n. 4, pp. 538–546, 2013.
- [26] BALDIN, E.K.K., *Efeito do processo de esterilização sobre as propriedades de revestimentos híbridos e sobre a diferenciação osteogênica de células-tronco mesenquimais*. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.
- [27] Baek, Y., Kang, J., Theato, P., Yoon J., “Measuring hydrophilicity of RO membranes by contact angles via sessile drop and captive bubble method: A comparative study”, *Desalination*, v. 303, pp. 23–28, 2012.
- [28] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). *G160-03: Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials by Laboratory Soil Burial*. Albany: ASTM, 2003.
- [29] MALI, S., GROSSMANN, M.V.E., YAMASHITA, F., “Starch films: Production, properties and potential of utilization”, *Semina: Ciências Agrárias*, v. 31, n. 1, pp. 137–156, 2010.
- [30] MADALENO, E., ROSA, D.D.S., ZAWADZKI, S.F., *et al.*, “Study of the use of plasticizer from renewable sources in PVC compositions”, *Polímeros*, v. 19, n. 4, pp. 263–270, 2009.
- [31] DUTRA, F.V.A., BORGES, K.B., *Materiais sorventes empregados em diferentes métodos de preparo de amostras*. Monografia (Bacharelado em Química), Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei, 2014.
- [32] SUSANA, L., CAMPACI, F., SANTOMASO, A.C., “Wettability of mineral and metallic powders: Applicability and limitations of sessile drop method and Washburn’s technique”, *Powder Technology*, v. 226, pp. 68–77, 2012.
- [33] MALI, S., GROSSMANN, M.V.E., GARCÍA, M.A., *et al.*, “Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films”, *Carbohydrate Polymers*, v. 56, n. 2, pp. 129–135, 2004.
- [34] SILVA, W.A.D., PEREIRA, J., DE CARVALHO, C.W.P., *et al.*, “Determination of color, topographic superficial image and contact angle of the biofilms of different starch sources”, *Ciência e Agrotecnologia*, v. 31, n. 1, pp. 154–163, 2007.
- [35] PEREIRA, A.L.S., *Aerogéis de nanocelulose funcionalizados para absorção funcionalizados para absorção seletiva de solventes orgânicos*. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.
- [36] ZHANG, Z., SÈBE, G., RENTSCH, D., *et al.*, “Ultralightweight and flexible silylated nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water”, *Chemistry of Materials*, v. 26, n. 8, pp. 2659–2668, 2014.

- [37] MAHECHA, M.M.A., *Microcompósitos, nanocompósitos e coberturas a base de materiais biodegradáveis obtidos a partir do biri (Canna indica L.)*. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, 2012.
- [38] ROCHA, E.D., *Síntese e caracterização de novos produtos a partir de glicerina para uso na agricultura*. Dissertação (Mestrado em Biocombustíveis), Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2016.
- [39] HE, J., ZHAO, H., LI, X., *et al.*, “Superelastic and superhydrophobic bacterial cellulose/silica aerogels with hierarchical cellular structure for oil absorption and recovery”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 346, pp. 199–207, 2018.
- [40] CRUZ, L.C., MIRANDA, C.S., DOS SANTOS, W.J., *et al.*, “Desenvolvimento de Biofilmes de amido utilizando como plastificantes diferentes ácidos carboxílicos”, In: *21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, pp. 6958–6965, Cuiabá, 2014.
- [41] LIMA, B.N.B., CABRAL, T.B., NETO, R.P.C., *et al.*, “Characterization of Commercial Edible Starch Flours”, *Polímeros*, v. 22, n. 5, pp. 486–490, 2012.
- [42] VIÉGAS, L.P., *Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de amido com quitosana para aplicação em embalagens de alimentos*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2016.
- [43] COSTA, J.F.D., GARCIA, M.C.F., APATI, G.P., *et al.*, “Nanocristais de celulose bacteriana: da obtenção, sob diferentes condições de hidrólise, à incorporação como reforço em poli(L-ácido láctico)”, *Matéria (Rio J.)*, v. 22, suppl. 1, 2017.
- [44] ARAÚJO, A.S.F., MONTEIRO, R.T.R., “Indicadores biológicos de qualidade do solo”, *Bioscience Journal*, v. 23, n. 3, pp. 66–75, 2007.
- [45] GRIGULL, V.H., MAZUR, L.P., GARCIA, M.C.F., *et al.*, Estudo da degradação de blendas de poli (Hidroxibutirato-co-Hidroxivalerato)/Poli (L-Ácido Láctico) em diferentes condições ambientais, *Engevista*, v. 17, n.4, pp. 444–462, 2015.
- [46] CAMARGO, M.S.A., *Avaliação da degradação de celulose bacteriana após exposição em diferentes meios abióticos e bióticos*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), Universidade da Região de Joinville, Joinville, 2018.
- [47] di FRANCO, C.R., CYRAS, V.P., BUSALMEN, J.P., *et al.*, “Degradation of polycaprolactone/starch blends and composites with sisal fibre”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 86, n. 1, pp. 95–103, 2004.