

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

AMANDA MARTINELLO NERES DE SOUZA

**BIODEGRADAÇÃO EM SOLO E EM ÁGUA DOCE DE MEMBRANAS DE
DIFERENTES BASES BIOPOLIMÉRICAS**

**Bagé
2023**

AMANDA MARTINELLO NERES DE SOUZA

**BIODEGRADAÇÃO EM SOLO E EM ÁGUA DOCE DE MEMBRANAS DE
DIFERENTES BASES BIOPOLIMÉRICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Caroline Costa Morais

Coorientadora: Profa. Dra. Gabriela Silveira da Rosa

**Bagé
2023**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

S729b Souza, Amanda Martinello Neres de
Biodegradação em solo e em água doce de membranas de diferentes bases biopoliméricas / Amanda Martinello Neres de Souza

109 p. : il.

Orientadora: Caroline Costa Moraes
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pampa, Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Campus Bagé, 2023.

1. Biodegradação. 2. Polímero natural. 3. Biofilme. I.Título.

AMANDA MARTINELLO NERES DE SOUZA

**BIODEGRADAÇÃO EM SOLO E EM ÁGUA DOCE DE MEMBRANAS DE
DIFERENTES BASES BIOPOLIMÉRICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Dissertação defendida e aprovada em: 04/09/2023.

Banca examinadora:

Prof.^a Dr.^a Caroline Costa Moraes
Orientador
(Unipampa)

Prof.^a Dr.^a Thamiris Renata Martiny
(Prefeitura de Pinhais)

Prof. Dr. Catarina Motta de Moura
(Unipampa)

Prof.^a Dr.^a Gabriela Silveira da Rosa
(Unipampa)



Assinado eletronicamente por **CAROLINE COSTA MORAES, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 25/10/2023, às 10:40, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Thamiris Renata Martiny, Usuário Externo**, em 25/10/2023, às 10:51, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **CATARINA MOTTA DE MOURA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 25/10/2023, às 10:51, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **GABRIELA SILVEIRA DA ROSA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 26/10/2023, às 13:38, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1282364** e o código CRC **FFAF76A0**.

Este trabalho é a materialização da minha coragem de mudar e da perseverança empregadas na construção do conhecimento e, também, na minha própria enquanto ser humano.

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a Deus por me guiar pelos caminhos da vida e nunca me deixar só, colocando pessoas especiais em meu destino.

À minha mãe, Sonia, por sempre me incentivar, apoiar e me dar forças para seguir o meu caminho. As minhas irmãs pelo carinho e incentivo. E a minha família pelo apoio.

As minhas amigas que me deram espaço para ser eu mesma, me ouviram quando eu precisava desabafar, me ajudaram a desestressar e descansar e sempre me lembravam da minha capacidade. Anie, Carmen, Cintia, Fran, Lucimar, Nicole e Tati, serei sempre grata pelo apoio e carinho de vocês.

À equipe do Laboratório de Microbiologia e Toxicologia de Alimentos por todo suporte a este trabalho, conselhos e incentivos. Especialmente ao técnico e colega Luciano, a Camila, e às bolsistas de iniciação científica que me acompanharam nessa jornada: Maria Eduarda e Ana Paula. Agradeço também aos colegas do Grupo de Pesquisa em Engenharia de Processos em Sistemas Particulados, aqui representados pelos colegas Luisa Avila e Douglas.

A todos os técnicos e demais profissionais da Universidade Federal do Pampa, em especial a Thays, Ricardo, Valéria, Anderson e Vanessa que acompanharam os meus experimentos e sempre traziam uma palavra de incentivo.

A Prof. Dra. Sabrina Neves da Silva por me incentivar a trilhar este novo caminho, por todo apoio que me deu ao longo dele, e por todos os ensinamentos e conselhos que levarei por toda a minha vida.

Aos professores do PPCEM por todos os conhecimentos compartilhados e suporte, em especial aos professores Wladimir, André Gundel, Flávio Pavan e Alexandre Gálio. Agradeço também aos meus colegas, em especial a Deise e Gisleine pelas conversas, cafés e amizade.

Em especial às minhas orientadoras Caroline Costa Moraes e Gabriela Silveira da Rosa que aceitaram o desafio de me guiar nessa jornada, muito obrigada por toda a paciência, ensinamentos e apoio.

Agradeço também a minha banca examinadora pelas valiosas contribuições na minha qualificação e agora na defesa do mestrado.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

RESUMO

Este trabalho visa produzir e caracterizar filmes biopoliméricos a base de quitosana, ágar e a sua blenda dando ênfase na análise da biodegradabilidade. Para tal foram elaborados filmes e blendas pelo método de *casting*, utilizando três diferentes formulações. Os filmes foram caracterizados através de análises físicas, químicas, de barreira, mecânicas e morfológicas. Após foram realizadas as análises de biodegradabilidade em solo e em água doce. O filme de ágar apresentou uma espessura de $0,07 \pm 0,01$ mm, gramatura de $0,75 \pm 0,20$ g/cm², intumescimento de $57,12 \pm 2,08\%$ até $73,87 \pm 1,39\%$, solubilidade em água de $28,29 \pm 0,55\%$, ângulo de contato de $43,46 \pm 6,74^\circ$, permeabilidade a vapor de água de $2,18 \times 10^{-12}$ a $2,26 \times 10^{-15}$ kg.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹, tensão máxima de ruptura de $10,84 \pm 0,81$ MPa, alongamento de $24,44 \pm 4,55\%$, uma taxa de biodegradação em solo de $62,82\%$ em 112 dias e em água doce apresentou fragmentação após 90 dias. A blenda apresentou espessura de $0,07 \pm 0,00$ mm, gramatura de $0,83 \pm 0,03$ g/cm², intumescimento de $47,61 \pm 2,89\%$ até $106,74 \pm 2,76\%$, solubilidade em água de $30,93 \pm 0,86\%$, ângulo de contato de $38,56 \pm 6,58^\circ$, permeabilidade a vapor de água de $5,23 \times 10^{-14}$ a $7,89 \times 10^{-16}$ kg.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹, tensão máxima de ruptura de $9,61 \pm 0,57$ MPa, alongamento de $19,63 \pm 2,26\%$, uma taxa de biodegradação em solo de $43,18\%$ em 112 dias e não apresentou fragmentação na degradação em água doce. O filme de quitosana apresentou espessura de $0,07 \pm 0,01$ mm, gramatura de $0,98 \pm 0,13$ g/cm², intumescimento de $320,84 \pm 8,87\%$ até $440,32 \pm 2,76\%$, solubilidade em água de $34,03 \pm 0,90\%$, ângulo de contato de $36,07 \pm 2,56^\circ$, permeabilidade a vapor de água de $6,07 \times 10^{-14}$ a $4,57 \times 10^{-15}$ kg.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹, tensão máxima de ruptura de $4,99 \pm 0,38$ MPa, alongamento de $45,97 \pm 5,76\%$, sendo completamente degradadas em 112 dias no solo e não apresentando fragmentação na degradação em água. As análises de microscopia eletrônica de varredura e força atômica demonstraram que houve alterações na superfícies das amostras, o que também foi ressaltado pela análise EDS. Conclui-se então que os três filmes estudados apresentam características satisfatórias para o uso como embalagens, além de os filmes de quitosana serem biodegradáveis de acordo com a EN 13432.

Palavras-Chave: blenda; polímeros; biodegradabilidade, quitosana, ágar.

ABSTRACT

This work aims to produce and characterize biopolymer films based on chitosan, agar and their blends, with an emphasis on biodegradability analysis. For this purpose, films and blends were prepared by the casting method, using three different formulations. The materials were characterized through physical, chemical, barrier, mechanical and morphological analyses. Afterwards, biodegradability analyses were performed in soil and freshwater. The agar film presented a thickness of 0.07 ± 0.01 mm, grammage of 0.75 ± 0.20 g/cm², swelling from $57.12 \pm 2.08\%$ to $73.87 \pm 1.39\%$, water solubility of $28.29 \pm 0.55\%$, contact angle of $43.46 \pm 6.74^\circ$, water vapor permeability of $2.18 \times 10^{-12} \pm 2.26 \times 10^{-15}$ kg. m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹, maximum tensile strength of 10.84 ± 0.81 MPa, elongation of $24.44 \pm 4.55\%$, a biodegradation rate in soil of 62.82% in 112 days and in fresh water showed fragmentation after 90 days. The blend had a thickness of 0.07 ± 0.00 mm, a weight of 0.83 ± 0.03 g/cm², a swelling of $47.61 \pm 2.89\%$ to $106.74 \pm 2.76\%$, a water solubility of $30.93 \pm 0.86\%$, a contact angle of $38.56 \pm 6.58^\circ$, a water vapor permeability of $5.23 \times 10^{-14} \pm 7.89 \times 10^{-16}$ kg. m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹, maximum tensile strength of 9.61 ± 0.57 MPa, elongation of $19.63 \pm 2.26\%$, a biodegradation rate in soil of 43.18% in 112 days and showed no fragmentation on degradation in fresh water. Chitosan film showed thickness of 0.07 ± 0.01 mm, grammage of 0.98 ± 0.13 g/cm², swelling from $320.84 \pm 8.87\%$ to $440.32 \pm 2.76\%$, water solubility of $34.03 \pm 0.90\%$, contact angle of $36.07 \pm 2.56^\circ$, water vapor permeability of $6.07 \times 10^{-14} \pm 4.57 \times 10^{-15}$ kg. m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹, maximum tensile strength of 4.99 ± 0.38 MPa, elongation of $45.97 \pm 5.76\%$, being completely degraded in 112 days in soil and showing no fragmentation on degradation in water. Scanning electron microscopy and atomic force microscopy analyses showed that there were changes in the surfaces of the samples, which was also highlighted by EDS analysis. In conclusion, the three films studied present satisfactory characteristics for use as packaging, and the chitosan films is biodegradable according to EN 13432.

Keywords: blende; polymers; biodegradability; chitosan; agar.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de polímeros biodegradáveis a partir de duas fontes.....	17
Figura 2 - Estrutura química da quitina (A) e quitosana (B).....	20
Figura 3 - Fórmula estrutural da agarose.	23
Figura 4 - Ciclo biológico de biopolímeros.....	29
Figura 5 - Selo aditivo oxi-biodegradável.	36
Figura 6 - Selo produto biodegradável.	38
Figura 7 - Selo I'm Green.	38
Figura 8 - Câmara de condicionamento e aparato experimental.....	45
Figura 9 - Biodegradação em água com e sem agitação.	46
Figura 10 - Aparência dos filmes de ágar, blenda e quitosana.....	49
Figura 11 - Redução de espessura dos filmes ao longo do tempo para filmes de ágar.....	58
Figura 12- Redução de espessura dos filmes ao longo do tempo para a blenda.....	62
Figura 13 - Espectro FTIR da blenda de ágar e quitosana.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formulações dos filmes.	40
Tabela 2 - Caracterização física dos filmes.....	50
Tabela 3 - Intumescimento dos filmes.....	52
Tabela 4 - Caracterização física dos filmes.....	52
Tabela 5 - Permeabilidade ao vapor de água dos filmes.....	55
Tabela 6 - Caracterização mecânica dos filmes.....	56
Tabela 7 - Redução da espessura ao longo do tempo para os filmes de ágar.....	58
Tabela 8 - Redução de espessura ao longo do tempo para a blenda.	61
Tabela 9 - Redução de espessura ao longo do tempo para o filme de quitosana.....	64
Tabela 10 - Caracterização do solo.....	67
Tabela 11 - Análise microbiológica do solo.	68
Tabela 12 - Análise microbiológica do solo esterilizado.	68
Tabela 13 - Caracterização da água.	72
Tabela 14 - Rugosidade quadrática média das amostras.	77
Tabela 15 - Análise elementar das amostras por EDS.....	90

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Exemplos do uso de quitosana em filmes bioplásticos na literatura.....	22
Quadro 2 - Exemplos de uso do ágar em filmes bioplásticos para embalagem de alimentos.....	25
Quadro 3 - Pesquisas utilizando matrizes de ágar e quitosana.....	27
Quadro 4 - Duração da biodegradação de exemplos de materiais de embalagens. .	30
Quadro 5 - Resultados para a biodegradabilidade de filmes biopoliméricos (continua).	31
Quadro 6 - Normas para a certificação Biodegradable Products Institute (BPI).....	33
Quadro 7 - Normas internacionais para plásticos biodegradáveis (continua).....	33
Quadro 8 - Exemplos de selos verdes utilizados no Brasil.....	35
Quadro 9 - Filmes de ágar antes e após a degradação em solo natural (continua). .	59
Quadro 10 - Filmes de ágar antes e depois da degradação em solo esterilizado.	60
Quadro 11 - Blendas de ágar e quitosana antes e depois da degradação em solo natural.	63
Quadro 12 - Blendas de ágar e quitosana antes e depois da degradação em solo esterilizado (continua)	63
Quadro 13 - Filmes de quitosana antes e depois da degradação em solo natural....	65
Quadro 14 - Filmes de quitosana antes e depois da degradação em solo esterilizado.	66
Quadro 15 - Degradação dos filmes em água ao longo do tempo (continua).	70
Quadro 16 - Imagens 3D dos filmes de antes e após a degradação (continua).....	73
Quadro 17 - Análises microscópicas do filme de ágar.....	79
Quadro 18 - Análises microscópicas da blenda de ágar e quitosana.....	81
Quadro 19 - Análises microscópicas do filme de quitosana.	84
Quadro 20 - Espectro EDS para os filmes de ágar puro, para a blenda de quitosana e ágar e o filme de quitosana puro, antes e após a degradação.....	87

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1 Polímeros	16
2.1.1 Polímeros para embalagens de alimentos	18
2.2 Filmes a base de quitosana e ágar	19
2.2.1 Quitosana	20
2.2.2 Ágar	22
2.3 Blenda de polímeros	26
2.4 Aspectos da biodegradação	28
2.5 Normas e Certificações para materiais biodegradáveis	33
3 METODOLOGIA	39
3.1 Materiais	39
3.2 Preparação dos filmes	39
3.3 Caracterização dos filmes	40
3.3.1 Espessura e Gramatura	40
3.3.2 Tensão Máxima de Ruptura e Elongação	40
3.3.3 Permeabilidade a Vapor de Água	41
3.3.4 Solubilidade em água	41
3.3.5 Ângulo de contato	42
3.3.6 Intumescimento	42
3.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura	42
3.3.8 Microscopia de Força Atômica	43
3.3.9 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR)	44
3.4 Biodegradação	44
3.4.1 Taxa de biodegradação em solo	44
3.4.2 Taxa de biodegradação em água doce	46

3.5 Caracterização do solo.....	47
3.5.1 Teor de Matéria Orgânica.....	47
3.5.2 Teor de Umidade.....	47
3.5.3 Análise Microbiológica.....	47
3.6 Caracterização da Água	48
3.6.1 pH.....	48
3.6.2 Análise Microbiológica.....	48
3.7 Análise Estatística	48
4 ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1 Preparação e caracterização dos filmes.....	48
4.2 Biodegradação	57
4.2.1 Taxa de biodegradação em solo.....	57
4.2.1.1 Caracterização do solo.....	67
4.2.2 Degradação em água doce	69
4.2.2.1 Caracterização da água.....	72
4.5 Análises de microscopia e espectroscopia.....	72
REFERÊNCIAS.....	94

1 INTRODUÇÃO

O mundo como conhecemos hoje dificilmente seria o mesmo sem a presença dos materiais poliméricos no dia a dia. Esses materiais podem ter tanto origem não renovável, como o polietileno tereftalato (PET), quanto renovável, como é o caso do ácido polilático (PLA). Suas aplicações são as mais diversas, porém um setor onde sua participação é mais expressiva refere-se ao de embalagens de alimentos (NUNES, LOPES, 2014).

Embalagens alimentícias desempenham um papel fundamental na preservação e proteção dos alimentos, facilitando também o seu transporte e armazenamento. Porém, atualmente, grande parte das embalagens utilizadas é feita de polímeros provenientes de fontes não renováveis e que levam centenas de anos para se decomporem (IAHNKE, 2015).

Com o aumento da preocupação em relação a quantidade de materiais plásticos que são utilizados e principalmente descartados, diversas pesquisas vêm surgindo com o intuito de desenvolver novas embalagens que provenham de fontes renováveis e possuam um tempo de degradação menor. Além dessas características, as pesquisas também procuram por novas propriedades como ação antibacteriana, entre outras que possam estender o tempo de prateleira dos alimentos (FILIPINI, 2019; IAHNKE, 2015).

Uma alternativa para a produção destes novos materiais é a blenda de polímeros, pois a mesma possibilita que se faça um ajuste de composição de acordo com a necessidade do produto final. De uma maneira geral a blenda trata-se da mistura física de dois ou mais materiais poliméricos de modo a criar um composto polimérico (BIZI, 2007).

Nesse cenário, polímeros como a quitosana e ágar vêm levantando o interesse dos pesquisadores por suas características e diversas possibilidades de aplicações. Esses polímeros têm em comum o fato de serem de origem renovável e biodegradável, existindo assim a possibilidade de que os novos materiais feitos a partir de suas combinações também possam ser biodegradáveis (FILIPINI, 2019).

A biodegradação trata-se de um dos processos de degradação onde o material sofre profundas mudanças de características físicas e/ou químicas (ASTM, 2001). Na biodegradação, esse processo ocorre pela ação de microrganismos,

podendo acontecer tanto de forma anaeróbica, ou seja, na ausência de oxigênio, quanto em aeróbia, quando há presença de oxigênio (GRIMA *et al.*, 2000). Instituições como a *American Society for Testing and Materials* (ASTM), *International Organization for Standardization* (ISO) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) possuem normas técnicas para diferentes tipos de testes de degradação de materiais, entre elas os de biodegradação.

Apesar da literatura reportar crescente número de estudos de materiais biopoliméricos, nem todos realizam análises referentes à biodegradação para comprovar a sua biodegradabilidade, mesmo que muitas vezes estes produtos sejam divulgados como biodegradáveis. Podemos citar como exemplos os trabalhos de Fonseca-Garcia, Jiménez-Regalado, Aguirre-Lore (2020), Soares *et al.* (2021) e Guo *et al.* (2021), que se utilizam de matrizes biopoliméricas em seus filmes e por isso utilizam-se do termo "biodegradável" mas não apresentam estudos que comprovem essa característica dos filmes.

Os Grupos de Pesquisa "Bioengenharia aplicada à obtenção, recuperação e purificação de biocompostos" e "Engenharia de Processos em Sistemas Particulados" têm realizado avanços no desenvolvimento de filmes biopoliméricos para serem utilizados como embalagem de alimentos. Dentre estes trabalhos, destaca-se o desenvolvido por Contessa *et al.* (2021) que elaboraram um filme bioplástico utilizando quitosana e ágar em conjunto com extrato de bacteriocina produzida por *Lactobacillus sakei* para obter uma embalagem ativa com propriedade antimicrobiana. Martiny *et al.* (2020) e Avila *et al.* (2022) desenvolveram filmes de carragenana aditivados com extratos de folhas de oliveira e casca de jabuticaba, respectivamente, para serem utilizados como embalagens de alimentos. Embora esses avanços estejam relacionados com matrizes de biopolímeros biodegradáveis, nenhum desses trabalhos reportou análises que comprovem essa característica.

Conforme o exposto, é notório que o desenvolvimento de pesquisas que comprovem a biodegradabilidade de filmes biopoliméricos com potencial para serem utilizados como embalagens alimentícias se faz necessário. Dessa forma, o presente estudo teve como objetivo geral avaliar o impacto do uso de diferentes polímeros (ágar e quitosana) nas propriedades de biofilmes, em especial na biodegradabilidade destes em solo e em água doce.

Como objetivos específicos estipulou-se: elaborar filmes a base de quitosana, ágar e blenda destes dois polímeros; caracterizar os filmes através de análises

físicas, químicas, de barreira, mecânicas e morfológicas e estudar o impacto da composição dos filmes na biodegradabilidade em solo e em água doce.

2 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo dedica-se a explorar os conceitos teóricos de interesse deste trabalho, onde os conceitos a serem abordados são: polímeros, degradação, legislação, filmes a base de quitosana e ágar e suas aplicações.

2.1 Polímeros

Materiais poliméricos desempenham um papel de grande importância na sociedade atual, sendo utilizado em diversos setores da indústria e fazendo parte do dia a dia da população. O termo polímero foi utilizado pela primeira vez por J. Berzelius (1779-1848) em 1832 o qual buscava um nome diferente para referenciar-se a moléculas orgânicas que possuíam elementos químicos iguais, porém não compartilhavam das mesmas propriedades. Entretanto, foi apenas em 1922 quando o cientista alemão Hermann Staudinger (1881-1965) desenvolveu a teoria de macromolécula, que o termo começou a ser utilizado da forma que conhecemos hoje (NUNES, LOPES, 2014).

O termo polímeros tem origem no idioma grego, onde '*poli*' significa 'muitos' e '*meros*' significa partes, desta forma o termo foi criado para significar 'muitas partes' (CALLISTER JR, 2016). Define-se então polímero como um material orgânico ou inorgânico que possui uma massa molar elevada devido a repetição de pequenas unidades, conhecidas por *meros* (NUNES, LOPES, 2014).

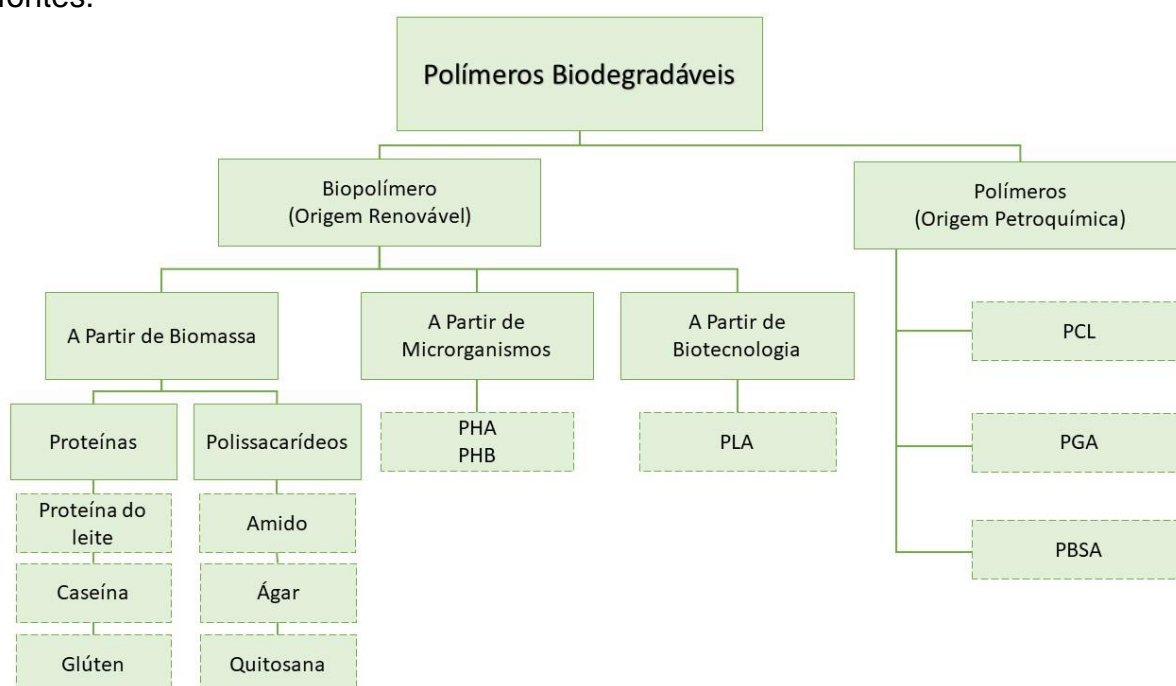
Dentro da natureza, os polímeros exercem diversas funções, estando presentes nas paredes celulares de vegetais como, por exemplo, a celulose e a pectina, nas paredes celulares de animais, como é o caso da quitina e mucopolissacarídeos ou ainda sob a forma de amido e glicogênio, onde atuam como reserva metabólica (MANO, MENDES, 2013).

Atualmente existem diversas matérias-primas que podem ser utilizadas para a obtenção de polímeros, sejam elas renováveis ou não, porém os polímeros biodegradáveis vêm recebendo grande destaque devido a crescente preocupação pela utilização de materiais mais sustentáveis. Porém, para ser considerado um

polímero biodegradável, o material precisa ter a sua degradação causada por uma atividade biológica (em geral enzimática) de forma que haja modificações significativas em sua estrutura química (NUNES, LOPES, 2014).

Pode-se ter polímeros que são biodegradáveis tanto de origem renovável (biomassa, microrganismos, biotecnologia) quanto de origem petroquímica. Vale ressaltar que outros processos como fotodegradação, oxidação e hidrólise também podem afetar a estrutura e as cadeias de polímeros antes ou durante a biodegradação (ZHONG *et al.*, 2019). Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados em diferentes categorias de acordo com o seu processo de síntese e da origem de suas fontes, conforme é apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Representação esquemática de polímeros biodegradáveis a partir de duas fontes.



Fonte: Adaptado de Zhong *et al.* (2019)

Polímeros que são obtidos de fontes renováveis comumente são chamados de biopolímeros. Esses podem ser obtidos diretamente de biomassas como proteínas e polissacarídeos, podendo também serem sintetizados a partir de microrganismos ou ainda através de biotecnologia (ZHONG *et al.*, 2019).

Uma das principais aplicações dos polímeros está na indústria de alimentos, onde em sua maioria utiliza-se em específico materiais plásticos. O setor de alimentos brasileiro foi responsável em 2019 por 21,6% do consumo total de

transformados plásticos do país. Os transformados de plástico englobam toda a fabricação de produtos e artefatos plásticos que empreguem como matéria prima resinas petroquímicas. Além da origem petroquímica, estes materiais dentro do setor alimentício possuem ainda um ciclo de vida curto, ou seja, em até um ano deixarão de ser utilizados e se tornarão um resíduo (ABIPLAST, 2022).

Mesmo parte desses plásticos podendo ser reciclada, existe uma discrepância entre o número de transformados plásticos que são produzidos e a quantidade que é reciclada. No Brasil, apenas no ano de 2021, foram produzidas cerca de 7,1 milhões de toneladas de transformados plásticos, porém o índice de reciclagem de plástico pós consumo do país para o mesmo ano foi de apenas 23,1% (ABIPLAST, 2022).

De acordo com a World Wide Fund (WWF), um volume de 10 milhões de toneladas de plástico escoam para os oceanos todos os anos. No Brasil, de acordo com o Banco Mundial, 11,3 milhões de toneladas de lixo plásticos são geradas, fazendo com o que Brasil seja o 4º maior produtor de lixo no mundo (WWF, 2019). Sabe-se que muitos desses plásticos levam mais de 100 anos para que ocorra a sua degradação total, o que gera um grande acúmulo de material no ambiente (FRANCHETTI, MARCONATO, 2006).

Dos 11,3 milhões de toneladas de lixo plástico gerados, 91% são coletados, porém apenas 1,28% são efetivamente reciclados, sendo um total de apenas 145 mil toneladas. Os motivos para este baixo valor de reciclados são por grande parte estar contaminada, serem de multicamadas ou de baixo valor, o que faz com que 7,7 milhões de toneladas de plásticos sejam depositados em aterros sanitários. Porém, outros 2,4 milhões de toneladas nem chegam a aterros ou são coletados pois são indevidamente descartados em lixões a céu aberto (WWF, 2019).

2.1.1 Polímeros para embalagens de alimentos

As embalagens utilizadas para produtos alimentícios podem ser divididas em três categorias principais: primária, onde o produto fica em contato direto com a embalagem; secundária, utilizada para armazenar os produtos já embalados primariamente e terciária, que engloba todas as embalagens utilizadas no transporte de grandes quantidades (DAVIS, SONG, 2006). Essas embalagens além de fornecerem informações importantes sobre o produto e otimizar os custos de

armazenamento e distribuição, ainda preservam e protegem os alimentos tanto da deterioração oxidativa quanto de ação microbiana (IAHNKE, 2015).

Dentre todos os materiais envolvidos na produção dessas embalagens, o plástico corresponde a maior parte, tendo em 2015 sido responsável por 47% de todas as embalagens do setor (ALL4PACK, 2016 *apud* CONTESSA, 2021b). No ano de 2020 a produção de embalagens plásticas para alimentos cresceu 6,8% e foi responsável por 39,6% do valor bruto total da produção física de embalagens no Brasil (ABRE, 2021).

Os plásticos mais usados como embalagens são o polietileno (PE), polipropileno (PP), polietileno tereftalato (PET), cloreto de polivinila (PVC) e poliestireno (PS), juntos eles somam mais de 90% do volume total de plástico destinado a embalagens. Outro ponto em comum destes materiais é que são provenientes de fontes não renováveis e em sua grande maioria não são biodegradáveis (EQUIPE ECYCLE, s.d.; IAHNKE, 2015).

Uma alternativa para essa questão é a utilização de polímeros biodegradáveis. As possibilidades de melhorias que esses filmes podem trazer em relação às embalagens convencionais vão desde as propriedades físicas e mecânicas, passando também por barreiras seletivas de umidade, solutos e gases (IAHNKE, 2015).

Em busca de alternativas para o uso dos polímeros não renováveis, pesquisas vêm sendo desenvolvidas para a substituição dos mesmos por materiais de base biológica, dentre os mais promissores pode-se citar embalagens a base de celulose, quitosana, amido, ácido polilático (PLA), poli- β -hidroxitirato (PHB), PCL que é um poliéster sintetizado da ϵ -caprolactone, agar, pectina, alginato (KANEKAR *et al.*, 2015; KATIYAR *et al.*, 2014; PAN *et al.*, 2014; ZHONG *et al.*, 2019).

2.2 Filmes a base de quitosana e ágar

Nos últimos anos vem aumentando a busca por novas embalagens para alimentos com características e propriedades melhoradas, surgindo assim um interesse expressivo no desenvolvimento de filmes e blendas com biopolímeros que combinados visam ter essas melhorias (FILIPINI, 2019). Esses estudos combinam, por exemplo, quitosana e ágar (CONTESSA *et al.*, 2021a), ágar e lignina alcalina

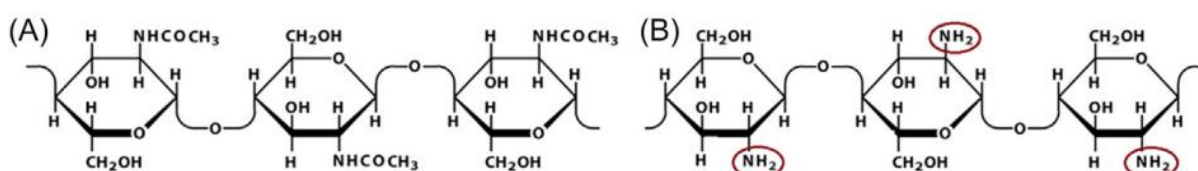
(SHANKAR, REDDY, RHIM, 2015), ágar e melanina (ROY, RHIM, 2019), quitosana e gelatina (HAGHIGHI *et al.*, 2019).

2.2.1 Quitosana

A quitosana trata-se de um derivado da quitina, um polissacarídeo presente em moluscos, anelídeos, artrópodes e celenterados além da parede celular de alguns fungos e da membrana celular de algumas algas e que possui uma estrutura semelhante à de celulose. Foi descoberta em 1859 por Rouget, quando o mesmo cozinhou a quitina em uma solução de hidróxido de potássio e percebeu que a mesma era solúvel em ácidos orgânicos (GOMES, 2008). A quitina está amplamente disponível na natureza pois trata-se do segundo polímero natural mais abundante, e, por ser um componente no exoesqueleto de crustáceos como camarões e caranguejos, pode-se utilizar os resíduos da indústria de frutos do mar para a sua obtenção (BAKSHI *et al.*, 2018 *apud* CONTESSA, 2021b).

A estrutura química da quitina ($C_6NO_5H_{13}$)_n (Figura 2A) é semelhante a estrutura da celulose, divergindo no grupo OH em C2 onde é substituído por um grupo acetamida (NHCOCH₃). Por seu alto nível de cristalização e das ligações de hidrogênio presentes nos grupos acetamida, a quitina é insolúvel na maioria dos solventes. Por sua vez a quitosana ($C_6H_{11}NO_5$)_n (Figura 2B) é obtida através da omissão dos grupos acetil, se tornando solúvel em soluções ácidas (SAHRAEE, MILANI, 2020).

Figura 2 - Estrutura química da quitina (A) e quitosana (B).



Fonte: El-Knidri, Laajeb, Ahsini (2020)

Em natureza, a quitina pode apresentar três formas polimórficas diferentes, α -quitina, β -quitina e γ -quitina, dependendo da sua fonte. A α -quitina é o polímero mais abundante e estável dos três, podendo ser extraída do exoesqueleto de

crustáceos, paredes celulares de leveduras e cutículas de artrópodes em geral, sendo comercialmente obtida principalmente do esqueleto externo de crustáceos como camarões e caranguejos, através do tratamento ácido seguido por um tratamento alcalino para que se possa remover carbonatos de cálcio e proteínas, respectivamente. Sendo realizado também com frequência uma purificação de impurezas e descoloração com o intuito de se obter um produto de alta qualidade (EL-KNIDRI, LAAJEB, LAHSINI, 2020).

A diferença de nomenclatura entre quitina e quitosana foi criada com base no grau de N-desacetilação, desta forma quando o grau de acetilação é superior a 50% o polímero recebe o nome de quitina, enquanto para ser denominado quitosana o grau de acetilação precisa ser inferior a 50% (EL-KNIDRI, LAAJEB, LAHSINI, 2020).

A quitosana apresenta uma variedade de características que tem a tornado alvo de diversas pesquisas, dentre essas características podemos citar a sua ação antibacteriana e propriedades mucoadesivas. Seus ramos de aplicações incluem áreas como a medicina, meio ambiente, nutrição, agricultura, entre outros (GOMES, 2008).

Uma aplicação de interesse da quitosana são os filmes bioplásticos desenvolvidos para a proteção de alimentos como banana, romã, cenoura, manga, tomate, peixe, mamão etc. Além de ter uma estabilidade de armazenamento melhorada com o uso de filmes de quitosana, também foi observado que os filmes são capazes de retardar mudanças de características qualitativas e nutracêuticas, prevenir o crescimento de microrganismos, manter a atividade antioxidante e prolongar a vida útil destes alimentos (WANG, QIAN, DING, 2018). Porém, devido a sua baixa solubilidade em água, para algumas aplicações, a mesma pode não ser atraente como fonte única de polímeros para a obtenção do filme, sendo necessário a combinação com outros polímeros, gerando assim filmes com características excelentes (BAKSHI *et al.*, 2018 *apud* CONTESSA, 2021b).

O Quadro 1 apresenta um compilado de artigos que podem ser encontrados na literatura e que trazem a quitosana na matriz de filmes para embalagens de alimentos.

Quadro 1 – Exemplos do uso de quitosana em filmes bioplásticos na literatura.

Matriz	Plastificante	Referência
Quitosana + casca de banana	glicerol	Zhang, Li, Jiang (2019)
Quitosana + <i>Herba lophatheri</i>	não informado	Wang, <i>et al.</i> , (2019)
Quitosana + curcumina	glicerol	Rachtanapun, <i>et al.</i> , (2021)
Quitosana + gelatina + nanopartículas de prata	polietileno glicol	Kumar, <i>et al.</i> , (2018)
Quitosana + <i>quercus</i>	glicerol	Oberlintner, <i>et al.</i> , (2020)

Fonte: Autora (2023)

A combinação da quitosana com outros biopolímeros têm apresentado diversas vantagens como o aprimoramento de propriedades antioxidantes e antimicrobianas. Em conjunto com os bons resultados na proteção da qualidade de alimentos, expressam que esses filmes merecem maiores otimizações para que se possa ter a sua industrialização no mercado (WANG, QIAN, DING, 2018).

Devido a sua ampla possibilidade de aplicação, a quitosana apresenta estudos na área de biomedicina e degradação no corpo humano (MATICA, MENGHIU, OSTAFE, 2017), em ambientes aquáticos (BONILLA, *et al.*, 2020) e em ambientes terrestres (OBERLINTNER, *et al.*, 2020). Estes estudos mostram que em ambientes terrestres os testes realizados apresentaram uma completa fragmentação e degradação das amostras em 7 dias para solos de composto industrial e de jardinagem, e 10 dias para solo de vinhedo (OBERLINTNER, *et al.*, 2020). Já em ambientes aquáticos, as amostras apresentaram completa degradação dentro de 3 dias BONILLA, *et al.*, 2020. Apesar de já se ter materiais neste assunto, os próprios autores apontam que ainda se precisa de mais estudos que aprofundem os conhecimentos sobre os mecanismos de degradação da quitosana, principalmente em relação aos filmes para embalagens.

2.2.2 Ágar

O ágar trata-se de um polissacarídeo obtido de algas marinhas vermelhas, em específico às que pertencem a família Rhodophyceae, sendo que as que possuem ágar-ágar são chamadas de agarófitas, tendo *Gelidium* sp. e *Gracilaria* sp. como suas duas principais fontes comerciais. A concentração de ágar presente nessas algas difere de acordo com as condições do mar, tendo como fatores influentes a

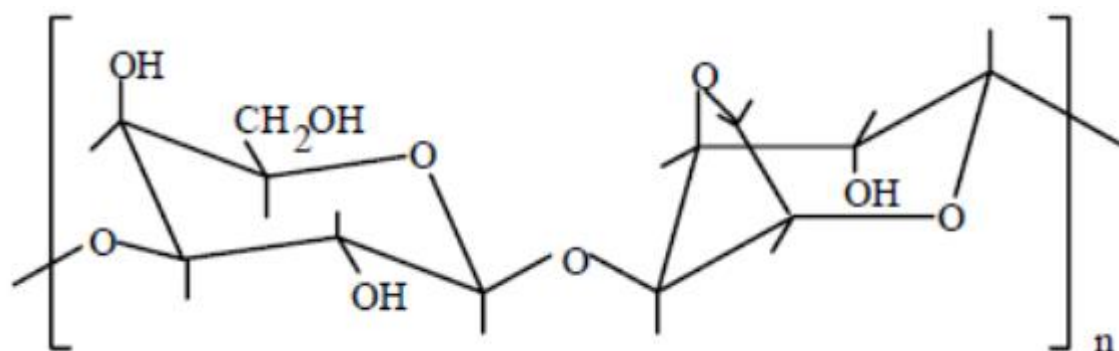
concentração de dióxido de carbono, tensão de oxigênio, temperatura do mar e a intensidade de radiação solar (AGARGEL, s.d; MOSTAFAVI, ZAEIM, 2020).

A obtenção das algas é comumente feita de forma manual por pescadores, em zonas onde se tem uma baixa profundidade e maré baixa, ou ainda por mergulhadores utilizando-se materiais adequados; depois de coletadas as algas são secas ao sol até que se atinja o nível de umidade necessário para o processamento. Pode-se encontrar as algas *Gelidium* em bancos naturais do Marrocos, Espanha, Japão e Coréia do Sul. As tentativas de cultivo em escala comercial dessa espécie não obtiveram resultados satisfatórios. Em contrapartida, as algas *Gracilaria* vêm sendo amplamente cultivadas em escala comercial em países como China, Indonésia e Chile (AGARGEL, s.d).

Uma das principais características do ágar é o seu alto poder gelificante em baixas concentrações, destacando-se também a sua baixa viscosidade em solução e alta transparência. O ágar é solúvel em água quente e em pequenas concentrações já apresenta a formação de um gel firme (RAPHAEL, 2010).

É composto principalmente por agarose (Figura 3) e agarpectina, sendo a agarose o principal constituinte do ágar, responsável por 70% (m/m) do total de composição. A Figura 3 mostra a fórmula estrutural da agarose que tratando-se de um polissacarídeo neutro apresenta uma estrutura linear de unidades repetitivas do dissacarídeo agarobiose (dímero constituído de D-galactose e 3,6-anidro-L-galactose) (ARVIZU-HIGUERA *et al.*, 2007). Além disso, a agarose também é o componente responsável pela característica gelificante do ágar (ONOFRE, 2014).

Figura 3 - Fórmula estrutural da agarose.



Fonte: Garcia, Vidal, Rinaudo (2000)

É possível encontrar diferentes tipos de ágar disponíveis cujas propriedades e aplicações específicas irão divergir de acordo com a origem da alga e da tecnologia utilizada para a sua produção. Geralmente o processo industrial de produção de goma de ágar divide-se em cinco passos: 1) lavagem, secagem e tratamento químico; 2) imersão de algas secas em água fervente, de modo a separar a goma do agar da parede celular e sendo dissolvido em água; 3) filtração para remover os resíduos das algas marinhas; 4) a separação do gel de ágar utilizando-se técnicas de congelamento e descongelamento e 5) lavagem, branqueamento e dessecação do ágar sólido formado. Pode-se ainda realizar um tratamento alcalino com o intuito de melhorar a habilidade de gelificação do ágar, porém este tratamento pode ter efeitos negativos para os filmes feitos a partir deste agar (LEE *et al.*, 2017; MOSTAFAVI, ZAEIM, 2020).

O processo de gelificação do ágar ocorre pela formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de agarose. Nesse gel é formado uma rede de hélices duplas de agarose que é estabilizada por moléculas de água. Essa agregação é devido aos grupos de hidroxilas externos e graças a este poder de gelificação que o gel de ágar consegue manter uma quantidade considerável de água dentro da sua rede (MOSTAFAVI, ZAEIM, 2020).

No processo de produção de filmes utilizando o método de *casting*, a temperatura de fundição deve ser maior que a temperatura de gelificação do ágar para prevenir que aconteça uma gelificação precoce da solução. O ágar solubiliza em uma temperatura geralmente acima de 80°C e a sua temperatura de gelificação está na faixa entre os 32°C e 45°C. Após o processo de *casting*, enquanto a solução evapora, a estrutura não iônica e linear da agarose consente que suas moléculas interagem através de ligações de hidrogênio acarretando na formação de filmes resistentes e contínuos, podendo ser retirados pedaços inteiros. A quantidade necessária de ágar para a produção de filmes irá depender da origem do material, do método utilizado para a produção e também dos outros componentes que serão incorporados na matriz do filme (AGARGEL, s.d; LEE *et al.*, 2017; MOSTAFAVI, ZAEIM, 2020).

Os filmes de ágar apresentam como características uma alta taxa de retração, serem transparentes, “*heat-sealable*” e biodegradável. Outra característica de interesse é que os filmes de ágar são biologicamente inertes e possibilitam interagir

com facilidade com diversas substâncias bioativas para revestir a superfície de produtos alimentícios (MOSTAFAVI, ZAEIM, 2020).

Entretanto, filmes puramente de ágar são relativamente frágeis (quebradiços), apresentam uma baixa elasticidade, alta sensibilidade à água e alta permeabilidade ao vapor de água, estes fatores acabam por limitar a aplicação de filmes puramente à base de ágar. De modo a superar essas limitações tem se tornado comum a combinação do ágar com outras substâncias tais como biopolímeros, materiais hidrofílicos, plastificantes, nanopartículas e também agentes antimicrobianos (MOSTAFAVI, ZAEIM, 2020).

Na literatura é possível encontrar diversos exemplos do uso do ágar e da agarose para fins diversificados, conforme exposto no Quadro 2 apresenta um compilado com o uso de ágar na produção de filmes para embalagem de alimentos.

Quadro 2 - Exemplos de uso do ágar em filmes bioplásticos para embalagem de alimentos.

Matriz	Plastificante	Referência
Ágar + Extrato de bacteriocina	glicerol	Contessa <i>et al.</i> , (2021a)
Ágar + CuSO ₄	glicerol	Radovanović <i>et al.</i> , (2019)
Ágar + ZnONPs	glicerol	Kumar <i>et al.</i> , (2019)
Extrato de ágar não purificado	glicerol	Martínez-Sanz, Martínez-Abad, López-Rubio (2019)
Ágar + extrato de semente de toranja	glicerol	Kanmani, Rhim (2014)

Fonte: Autora (2023)

Em um estudo onde filmes de ágar foram expostos ao intemperismo natural em um clima tropical úmido por 90 dias com o intuito de observar o seu comportamento de biodegradação, foi possível notar que as amostras apresentaram uma diminuição no tamanho molecular que por sua vez causava uma redução das propriedades mecânicas já nos estágios iniciais do experimento, entre 30 e 45 dias. Por conta dessas alterações, aconteceu uma alteração na cristalinidade do ágar, o que causou uma contração, formação de microfaturas e fragilização das amostras, o que promoveu o ataque de microrganismos. Essa exposição ao intemperismo demonstrou que os parâmetros externos são fatores importantes na degradação dos filmes de ágar (FREILE-PELEGRÍN *et al.*, 2007).

2.3 Blenda de polímeros

Normalmente, filmes obtidos de um único polímero tendem a apresentar propriedades tecnológicas insatisfatórias para a aplicação como embalagem. Essas propriedades como baixa resistência à tração e propriedades de barreira limitantes ao seu uso podem ser melhoradas com a utilização de blendas poliméricas (FILIPINI, 2019).

Blendas são uma forma de liga onde tipos diferentes de moléculas poliméricas já formadas são misturadas, sendo essa mistura semelhante à de ligas metálicas (SHACKELFORD, 2008). Desta forma, blendas são misturas físicas de dois ou mais materiais na produção de filmes que resultam em um novo filme, não havendo a necessidade de uma reação química para tal (BIZI, 2007; FILIPINI, 2019).

Em uma blenda polimérica tem-se a mistura física de dois ou mais polímeros, o processo ocorre através da solução dos polímeros em um solvente comum. Na sequência, acontece a evaporação do solvente ou a mistura mecânica dos componentes. O próximo passo se refere à fusão e, por fim, o resfriamento. (SUBRAMANIAN, 2017).

De maneira geral, a escolha dos polímeros a serem utilizados na blenda leva em consideração critérios como o custo e a processabilidade. Além destes, também as propriedades dos polímeros como sua estrutura molecular, a sua morfologia, a sua natureza química do aditivo, as suas condições de mistura, o seu sistema de solventes e os equipamentos necessários (SUBRAMANIAN, 2017).

A utilização de blendas é considerada uma maneira eficaz de melhorar as propriedades de filmes, aumentar a estabilidade dimensional, melhorar a processabilidade, reduzir o custo dos produtos, ajustar a composição de acordo com as necessidades do produto final e ainda possibilitar o reaproveitamento de resíduos na produção dos filmes (BIZI, 2007). Abaixo, no Quadro 3, estão as principais pesquisas e seus avanços utilizando como matrizes ágar e quitosana.

Quadro 3 - Pesquisas utilizando matrizes de ágar e quitosana.

Polímero	Plastificante	Concentrações	Referência
Quitosana+ ágar	não informado	quitosana:ágar 0-50%	El-Hefian, Nasef, Yahaya (2011)
Quitosana+ ágar	não informado	quitosana : ágar 0%, 20%, 40%, 60%, e 80%	Hu <i>et al.</i> , (2016)
Quitosana+ ágar+haloisita	glicerol	ágar : quitosana 80%:20%, 60%:40%, 40%:60%; ágar/quitosana: haloisita 0%, 4%, 8% (w/w)	Huang <i>et al.</i> , (2020)
Quitosana+ ágar	glicerol	ágar: 0-100% quitosana: 0-100% glicerol: 10-50%	Contessa, Rosa, Moraes (2021)
Quitosana+ ágar	glicerol	ágar : quitosana 65%: 0% (F0/controle), 52%: 13% (F1), 39%: 26% (F2) e 26%: 39% (F3)	Agusman <i>et al.</i> , (2022)

Fonte: Autora (2023)

De maneira geral, todos estudos apresentados no Quadro 3 utilizaram a blenda de quitosana e ágar, sendo que alguns fizeram usos de outros aditivos. Huang *et al.* (2020) usaram a haloisita e Contessa, Rosa e Moraes (2021) adicionaram extrato de bacteriocina. Observa-se nos estudos que, principalmente, as propriedades mecânicas dos filmes como a resistência à tração e alongamento na ruptura tendem a ser melhores do que as de quitosana pura passando por exemplo, na resistência à tração

Contessa, Rosa e Moraes (2021) observaram um aumento de $3,11 \pm 0,18$ MPa no filme de quitosana pura para $13,57 \pm 2,17$ MPa na blenda, enquanto Huang *et al.* (2020) observaram que o alongamento na ruptura passava de 15% no filme de quitosana pura para 22% na blenda. Outro ponto observado pelos autores foi a boa ação antimicrobiana que esses filmes apresentam. Dessa forma, os resultados obtidos indicam potencialidades para o uso da blenda de quitosana e ágar principalmente para embalagens alimentícias.

Embora tanto o ágar quanto a quitosana sejam materiais de origem renovável e que sozinhos sejam biodegradáveis (MOSTAFAVI, ZAEIM 2020; PRIYADARSHI, RHIM, 2020), poucos trabalhos trazem o aspecto da degradabilidade dos filmes produzidos com estes polímeros.

2.4 Aspectos da biodegradação

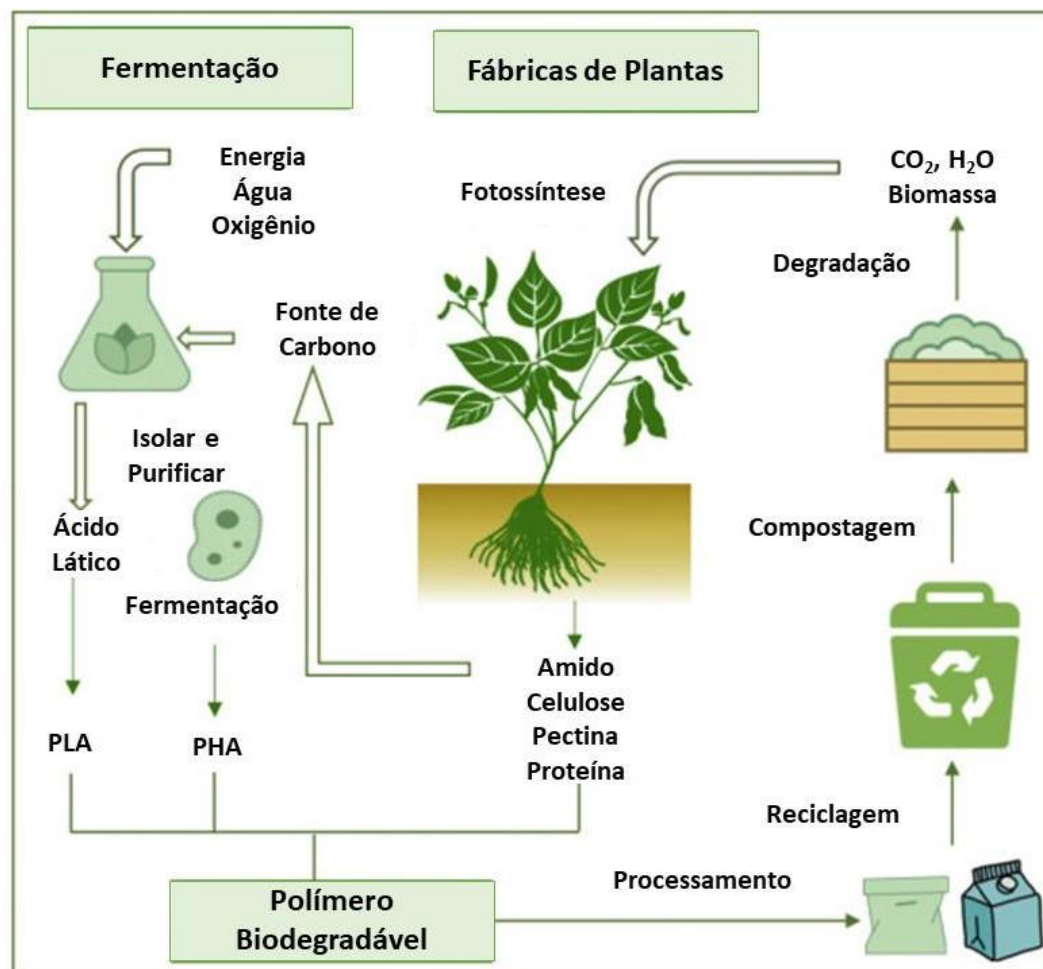
Conforme apresentado anteriormente, os materiais biodegradáveis são por definição materiais que podem ser degradados através de organismos vivos como bactérias, leveduras, fungos, algas etc. Estes materiais não produzem nenhuma substância nociva ao meio ambiente durante ou após a sua degradação, apresentando como produtos finais substâncias como CO₂, H₂O e biomassa em condições aeróbicas e hidrocarbonetos, como metano (CH₄) e biomassa em condições anaeróbicas (HUANG, CHUEH, CHEN, 2020).

O processo de degradação de polímeros em ambientes como aterros sanitários, geralmente é induzida por microrganismos através de processos de catálise enzimática, podendo ainda ocorrer a quebra das cadeias por processos como hidrólise química. Além do CO₂, CH₄ e biomassa já citados, a biodegradação também pode gerar água e outras substâncias naturais que possuem potencial relevante para balanços de gases de efeito estufa entre outros impactos ambientais (ZHONG *et al.*, 2019).

A Figura 4 apresenta esquematicamente um exemplo de ciclo de vida de polímeros biodegradáveis. O ciclo começa com a obtenção do polímero a partir de uma fonte renovável. Neste caso, uma planta passa pelo processo de produção dos materiais, após o seu uso o mesmo é encaminhado para a reciclagem e compostagem para, então, através da biodegradação, completar o ciclo ao servir de nutrientes para novas plantas.

Esses materiais já fazem parte do nosso dia a dia, sendo amplamente utilizados em três setores principais: embalagens, agricultura e medicina. Dentre as opções disponíveis, o ácido polilático (PLA) tem se destacado ao ser utilizado na fabricação de copos, garrafas e sacolas de lixo (HUANG, CHUEH, CHEN, 2020). A aplicação de polímeros biodegradáveis para a produção de embalagens vem sendo apontada como a mais simples e principal alternativa para a redução do volume de resíduos gerados no nosso dia a dia (ZHONG, *et al.*, 2019).

Figura 4 - Ciclo biológico de biopolímeros.



Fonte: Adaptado Zhong *et al.* (2019).

Pressupõe-se que polímeros compostos de *backbones* hidrolisáveis apresentem tendências à biodegradação, tendo-se então poliésteres, poliamidas, poliureias, poli(amida-enamida) e polianidridos como polímeros biodegradáveis e normalmente utilizados (HUANG, CHUEH, CHEN, 2020). Sendo assim, a análise de biodegradação é uma das mais importantes quando se trata de filmes biopoliméricos.

De acordo com a ASTM-D-883 (2000), a degradação é uma profunda alteração na estrutura química, nas propriedades físicas ou na aparência de um plástico. A norma ainda traz definições diferentes para plásticos degradáveis e plásticos biodegradáveis, onde no primeiro o plástico é projetado para sofrer mudanças significativas em condições ambientais específicas; já para plásticos biodegradáveis essa alteração das propriedades deve decorrer da ação de microrganismos naturais como bactérias, fungos e algas (ASTM, 2001).

Existem cinco mecanismos de interação pelos quais polímeros podem ser degradados: fotodegradação pela luz natural, oxidação por aditivos químicos, degradação térmica por calor, mecanismos de degradação por efeitos naturais e biodegradação por microrganismos (GRIMA *et al.*, 2000). A biodegradação pode ocorrer por dois meios: anaeróbio (sem a presença de oxigênio) e aeróbio (na presença de oxigênio). Com esses dois meios ainda é possível realizar o processo em meio aquoso ou sólido (GRIMA *et al.*, 2000).

Para estimar a degradação de uma amostra pode-se analisar as mudanças físicos ou químicas da mesma, podendo ser utilizado microscopia eletrônica de transmissão (MET) ou de varredura (MEV), cromatografia gasosa e cromatografia líquida, espectroscopia de ultravioleta visível, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), dentre outras (GOMES, 2008).

A origem do polímero bem como as suas propriedades, como a sua massa molar e cristalinidade, irão influenciar qual será o grau de degradação e também em quanto tempo o processo ocorrerá. Além disso, os microrganismos presentes no ambiente em que se dará o processo, a umidade, temperatura, pH, luz e a concentração de oxigênio daquele ambiente também afetarão o processo (FRANCHETTI, MARCONATO, 2006).

No Quadro 4 são apresentados os tempos estimados de biodegradação de alguns polímeros. Observa-se que os filmes citados em sua maioria apresentam uma decomposição de alguns meses, com exceção dos filmes a base de celulose, sendo essa uma das principais vantagens no uso destes materiais.

Quadro 4 - Duração da biodegradação de exemplos de materiais de embalagens.

Material	Duração (dias)
Bioplástico à base de amido	Aproximadamente 40 - 60
Filmes à base de ácido polilático (PLA)	Aproximadamente 150-240 (à 60°C)
Filmes à base de quitosana	Aproximadamente 90 - 150
Filmes à base de celulose	Superior a 365
Filmes para embalagens plásticas	Nunca degradado

Fonte: Adaptado de Srinivasa, Tharanathan (2007).

A análise da degradação em solo é uma importante ferramenta na avaliação do potencial de uso de novas embalagens. Para que essas possam ser consideradas biodegradáveis existem algumas diretrizes que devem ser seguidas, dentre elas está a EN 13432 (*European Norm*), onde é descrito que para ser

considerada biodegradável a embalagem precisa sofrer uma degradação por agentes biológicos de até 90% dos seus componentes em 6 meses.

No Brasil, para uma embalagem ser considerada biodegradável e compostável ela precisa atender a norma NBR 15448 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), a qual estipula que para ser biodegradável todos os materiais e seus constituintes devem ter no mínimo 90% do seu carbono orgânico convertido em dióxido de carbono em até seis meses. Além disso para ser compostável, é preciso que no máximo 10% da massa seca original da embalagem fique retida em uma peneira de malha 2mm após no máximo 12 semanas. Da mesma forma, nenhum item da embalagem deve ser nocivo ao processo de compostagem (ABNT, 2008).

Nos últimos anos diversos estudos se dedicaram a estudar filmes a partir de biopolímeros e se estes podem ser considerados biodegradáveis. O Quadro 5 apresenta um compilado de alguns desses estudos.

Quadro 5 - Resultados para a biodegradabilidade de filmes biopoliméricos (continua).

Material	Forma de Degradação e Duração	Resultados	Autor(es)
Amido de milho e <i>Phoenix dactylifera</i>	Degradação em solo (10 dias)	Diminuição drástica de peso, perdendo totalmente a forma inicial.	Alqahtaniil <i>et al.</i> (2021)
<i>Syzygium cumini</i> e metilcelulose	Degradação em solo (15 dias) e em água do mar (2 dias)	Amostras apresentaram início de degradação após 5 dias; totalmente degradadas em 15 dias; Água: amostras completamente solubilizadas e degradadas após 2 dias.	Filipini, Romani, Martins (2020)
Amido, <i>Camellia sinensis</i> e <i>Ocimum basilicum</i> L.	Degradação em solo (12 dias)	Após 6 dias houve uma perda de massa significativa porém os resultados visíveis de degradação foram mais significativos após 12 dias, o uso dos extratos levou a uma rápida degradação em solo.	Medina-Jaramillo <i>et al.</i> , (2017)

Fonte: Autora (2023)

Quadro 5 - Resultados para a biodegradabilidade de filmes biopoliméricos (conclusão).

Material	Forma de Degradação e Duração	Resultados	Autor
Poli (álcool vinílico) com Folhas de <i>Cissampelos pareira</i>	Degradação em solo (28 dias)	Nos primeiros dias foi notado uma perda de peso entre 50-75%, pelo ATR-FTIR foi observado que pectina tinha sido removida dos filmes após 28 dias e os espectros se assemelhavam ao do PVA puro.	Linn <i>et al.</i> , (2020)
Casca de banana, amido enriquecido com folhas de <i>Eriobotya japonica</i>	Degradação em solo (10 dias)	Os filmes se degradaram quase que inteiramente, perdendo sua forma original.	Silva <i>et al.</i> , (2020)

Fonte: Autora (2023)

Dentre os artigos citados no Quadro 5, todos apresentam estudos com duração de até 30 dias, onde seus protótipos apresentaram altos graus de degradação; as diferenças entre os tempos de degradação estão relacionadas tanto aos polímeros utilizados quanto também aos enriquecimentos realizados.

Muitos trabalhos utilizam-se de termos como 'biodegradáveis' porém não trazem informações sobre os estudos que comprovem esta características de seus materiais, por exemplo o artigo “*Preparation of a novel biodegradable packaging film based on corn starch-chitosan and poloxamers*” (FONSECA-GRACIA, JIMÉNEZ-REGALADO, AGUIRRE-LOREDO, 2021), apresenta em seu título e ao longo do texto o uso do termo porém não apresenta nenhum dado que comprove a efetiva biodegradabilidade do produto desenvolvido. “*Active Biodegradable Film Based on Chitosan and Cenostigma Nordestinum’ Extracts for Use in the Food Industry*” (SOARES *et al.*, 2022) usam como base a característica biodegradável da quitosana para alegar que o seu produto também possui essa propriedade, porém nenhum experimento é feito para comprovar. Guo *et al.* (2021) em “*Plasticized Starch/Agar Composite Films: Processing, Morphology, Structure, Mechanical Properties and Surface Hydrophilicity*”, utilizam o termo para justificar ao longo do artigo o uso do seu produto além de concluir que o uso de agarose e amido são um meio viável para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis de baixo custo.

2.5 Normas e Certificações para materiais biodegradáveis

O *Biodegradable Products Institute* é uma instituição que promove a produção, uso e fim de vida adequado de produtos biodegradáveis, ou seja, uma correta finalização de uso e descarte. Para tal, possui uma certificação para materiais que atendam às suas especificações. As duas principais normas utilizadas para certificação de materiais biodegradáveis pelo instituto são apresentadas no Quadro 6.

Quadro 6 - Normas para a certificação Biodegradable Products Institute (BPI).

Normas	Título
ASTM D6400	<i>Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities</i>
ASTM D6868	<i>Standard Specification for Labeling of End Items that Incorporate Plastics and Polymers as Coatings or Additives with Paper and Other Substrates Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities</i>

Fonte: BPI (2021)

Outras organizações também possuem processos padronizados para determinar a biodegradabilidade de um material. No Quadro 7 são mostradas algumas das normas internacionais para plásticos biodegradáveis.

Quadro 7 - Normas internacionais para plásticos biodegradáveis (continua).

Organização	Norma - Ano	Título
BSI Standards Publication	EN 13432 - 2000	<i>Packaging. Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation. Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging</i>
German Institute for Standardisation	DIN V 54900 - 1998	<i>Testing of the compostability of plastics - Part 2: testing of the complete biodegradability of plastics in laboratory tests</i>

Quadro 7- Normas internacionais para plásticos biodegradáveis (conclusão).

Organização	Norma - Ano	Título
International Organization for Standardization	ISO 14851 - 1999	<i>Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium — Method by measuring the oxygen demand in a closed respirometer</i>
International Organization for Standardization	ISO 14855 - 1999	<i>Determination of the ultimate aerobic biodegradability and disintegration of plastic materials under controlled composting conditions — Method by analysis of evolved carbon dioxide</i>
International Organization for Standardization	ISO/DIS 20200 -2001	<i>Plastics — Determination of the degree of disintegration of plastic materials under simulated composting conditions in a laboratory-scale test</i>
Japanese Standards Association	JIS K 6953 - 2000	<i>Determination Of The Ultimate Aerobic Biodegradability And Disintegration Of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions - Method By Analysis Of Evolved Carbon Dioxide</i>
Associação Brasileira de Normas e Técnicas	NBR 15448 - 2008	<i>Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis - Parte 1: Terminologia</i>
Associação Brasileira de Normas e Técnicas	NBR 15448 - 2008	<i>Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis - Parte 2: Biodegradação e compostagem - Requisitos e métodos de ensaio</i>


Fonte: Adaptado Innocentini-Mei, Mariani (2005).

Das seis instituições citadas que possuem normas para analisar a biodegradabilidade de materiais, todas levam em consideração também se os plásticos são compostáveis. Além disso, a ISO também traz um material para que seja analisada a biodegradabilidade em meio aquoso. Outro ponto importante é que a maioria das normas leva em consideração a análise do dióxido de carbono evoluído como parâmetro determinante.

No Brasil, a ABNT possui o material técnico NBR 15448 (2008) com as definições e os padrões de teste para atestar a biodegradabilidade de materiais plásticos; a norma cita como referência a ISO 14855 para os procedimentos o ensaio de biodegradação aeróbia, a EN 154045 para o de desintegração e a EN 13432:2000 para o ensaio de impacto no processo de compostagem. A norma menciona também que ao menos uma espécie vegetal de cada categoria deve ser selecionada de acordo com a OECD 208 (ABNT, 2008).

Existem também os chamados 'selos verdes', estes selos existem por todo o mundo em diferentes formas, sendo utilizados como forma de comunicar ao cliente que aquela empresa é ecologicamente correta e conseqüentemente apresenta um diferencial em relação às empresas concorrentes (AMA, 2023). O Quadro 8 apresenta alguns exemplos de selos verdes que podem ser encontrados nas embalagens brasileiras.

Quadro 8 - Exemplos de selos verdes utilizados no Brasil.

		
<p>Este selo sinaliza um produto feito com matéria prima reciclada, além de garantir que a origem é uma floresta certificada.</p>	<p>Este selo certifica empresas que realizam uma gestão socioambiental. Pode ocorrer em três categorias: gestão socioambiental responsável, produto sustentável e ação/case socioambiental responsável.</p>	<p>Esta é uma certificação voluntária que atesta o desempenho ambiental de produtos ou serviços brasileiros, levando em consideração diversos critérios.</p>

Fonte: AMA (2023)

Um selo recente que surgiu no Brasil é o selo de plástico oxi-biodegradável (Figura 5). O selo contém a aprovação da ABNT e está vinculado a empresa Res Brasil. Desta forma, materiais que forem produzidos com d2w de forma correta, podem receber a logomarca do Programa de Qualidade Ambiental da ABNT (89 EMBALAGENS, 2021).

Figura 5 - Selo aditivo oxi-biodegradável.



Fonte: Funverde (2015)

O d2w trata-se de um aditivo oxi-biodegradável que de acordo com a empresa responsável foi certificado pela ABNT, está em conformidade com a norma PE-308.01 e com o programa de qualidade ambiental do INMETRO. A aplicação deste aditivo na indústria está na produção de embalagens e artigos recicláveis e biodegradáveis, ainda de acordo com a empresa o resultado final do processo de “biotransformação” dos produtos que levam o aditivo em sua composição, na presença de oxigênio seriam água, biomassa e dióxido de carbono. (“RES d2w™ Biodegradável - RES Brasil”, 2016).

Embora o selo tenha a aprovação da ABNT e portanto o passou pelo processo de testes que a norma brasileira prevê, ainda existem discussões quanto a vantagem desta tecnologia, visto que mesmo passando pelo processo de oxidação o plástico perde características e se fragmenta, porém não extingue. Outra questão levantada é a forma como os resíduos sólidos são tratados no país, a maioria das sacolas plásticas, por exemplo, são reutilizadas como sacos de lixo, logo vão parar em aterros sanitários e lixões onde podem não receber as condições necessárias para o processo de oxidação como a incidência de oxigênio, luz e calor, logo podendo as sacolas permanecerem intactas. Por fim, ainda existe a questão de órgãos internacionais que são referências na área não reconhecerem e certificarem os oxibiodegradáveis, como é o caso do BPI e US Composting Council (USCC) (89 EMBALAGENS, 2021).

Um estudo independente realizado pela *California State University*, a pedido do governo da Califórnia, comparou os plásticos oxibiodegradáveis aos bioplásticos e ao papel, tendo como resultado que em um período de 6 meses os produtos oxibiodegradáveis não sofriram nenhuma biodegradação, ao contrário dos bioplásticos e do papel de desapareciam antes mesmo do fim do período. Mesmo assim, já existem algumas normas internacionais que se referem aos materiais oxibiodegradáveis, como é o caso da americana ASTM D-6954-4, da inglesa BS 8472 e da francesa AFNOR ACT51-808, e reúnem critérios para os ensaios de degradação, biodegradação e ausência de resíduos nocivos (89 EMBALAGENS, 2021).

Ao pesquisar por selos biodegradáveis na internet é possível encontrar o selo apresentado na Figura 6, que significa que o produto possui como fonte matérias primas biológicas e que com um descarte correto passa pelo processo de degradação por microrganismos e se reintegra à natureza (BILLA GLOBAL LIMITED, 2015). Porém, até o presente, não foi possível encontrar nenhuma instituição responsável pela certificação.

Figura 6 - Selo produto biodegradável.



Fonte: BILLA GLOBAL LIMITED (2015)

Ao longo dos últimos anos a produção de plásticos sintéticos vem crescendo consideravelmente, tendo por característica serem materiais duráveis. Ao término do seu uso são descartados e os efeitos negativos do seu acúmulo podem ser observados (AVIO; GORBI; REGOLI; 2017). Paralelamente, diversas pesquisas dedicam-se à procura de substitutos provenientes de matrizes renováveis e que possuam uma duração menor quando descartados, como é o caso dos trabalhos de Martiny *et al.* (2020), Avila *et al.* (2022) e Contessa *et al.* (2021a), onde os principais componentes são renováveis e biodegradáveis. Os trabalhos citados demonstraram através características físicas e químicas e o potencial de substitutos. Embora esses estudos apresentem resultados animadores, ainda se demonstra necessário estudar como estes materiais se comportam e como se degradam no meio ambiente.

Outro exemplo de selo que vem sendo encontrado em produtos no Brasil é o *I'm Green*, conforme é apresentado na Figura 7. O selo foi criado em 2010 Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem e representa um plástico de fonte renovável, sendo um polietileno que tem a cana-de-açúcar como matéria prima (PAMPLASTIC EMBALAGENS, 2021).

Figura 7 - Selo I'm Green.



Fonte: PAMPLASTIC EMBALAGENS (2021)

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais

Para a composição dos filmes foi utilizado Quitosana (Oakwood Chemical), com massa molar de 170,7 - 198,5 kDa e grau de desacetilação 95% de acordo com os dados do fabricante, e ágar-ágar (Himedia). Para melhorar a flexibilidade da matriz foi utilizado como agente plastificante foi utilizado o Glicerol (Alphatec). Para a diluição da quitosana foi utilizado ácido acético (Synth).

Para a análise de biodegradabilidade foi utilizado solo natural (Bagé, RS, Brasil) gentilmente cedido pela empresa Macsul Terraplanagem (-31.32850330385889, -54.09143894201339). Para a análise de biodegradabilidade em água foram coletadas amostras de água doce de um corpo d'água próximo ao campus Bagé (-31.306130, -54.066851).

3.2 Preparação dos filmes

Os filmes foram obtidos utilizando-se o método de *casting* e variando as formulações (Tabela 1), baseando-se em testes preliminares e nos resultados obtidos por Contessa, Rosa, Moraes (2021), sendo o ágar dissolvido em água destilada a 80°C, enquanto a quitosana foi dissolvida em uma solução de ácido acético 1M a temperatura ambiente.

Tabela 1 - Formulações dos filmes.

Filme	Quitosana (g)	Ágar (g)	Glicerol (g)
Ágar	-	1	0,30
Blenda	0,5	0,5	0,30
Quitosana	1	-	0,30

Fonte: Autora (2023)

As soluções foram espalhadas em placas Petri de acrílico de 15cm de diâmetro e secas em estufa com convecção por 24h a temperatura de $40 \pm 2^\circ\text{C}$. Os filmes e blendas foram acondicionados em um dessecador com solução de ácido sulfúrico para garantir umidade relativa de 50% por 48h.

3.3 Caracterização dos filmes

Foram realizadas análises para a determinação das suas propriedades físicas, químicas, de barreira, mecânicas e morfológicas.

3.3.1 Espessura e Gramatura

Para a espessura foi utilizado um paquímetro digital em dez locais aleatórios dos filmes. A gramatura foi aferida pela pesagem de amostras com área de 9 cm^2 e os resultados expressos em g.cm^{-2} .

3.3.2 Tensão Máxima de Ruptura e Elongação

Para a tensão de ruptura e capacidade de alongação foi utilizado um texturômetro (TA.XP2i,SMD,GBR) conforme a metodologia de *American Society for Testing and Materials D 882-12* (ASTM, 2014). As amostras foram preparadas em formato retangular com 10 cm por 2,5 cm, mantidas a 25°C em umidade relativa de 50% por 48h antes das análises. A separação inicial da garra foi fixada em 50 mm e a velocidade em 50 min/mm, sendo realizadas 3 medidas e calculado a sua média.

O cálculo para a obtenção da resistência à tração foi utilizando a Equação 1, enquanto a capacidade de alongação foi calculada pela Equação 2:

$$TS = FM/A \quad (1)$$

onde TS é a tensão de ruptura (MPa), FM é a força máxima no momento de ruptura (N) e A é área da seção transversal (m²).

$$EB = (DR/DI) \times 100 \quad (2)$$

onde EB representa a capacidade de alongação (%), DR é a distância no momento de ruptura (cm) e DI é a distância de separação inicial (cm).

3.3.3 Permeabilidade a Vapor de Água

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada gravimetricamente pela metodologia E96/E96M-14 (ASTM, 2015), onde os filmes foram depositados em cápsulas contendo cloreto de cálcio anidro (CaCl₂). As cápsulas serão colocadas em um ambiente com umidade relativa de 50% sendo pesada após 10 dias para determinar a permeabilidade dos filmes ao vapor de água pela Equação 3:

$$wvp = (MP \cdot L) / (t \cdot A \cdot \Delta P) \quad (3)$$

onde, *wvp* é a permeabilidade ao vapor de água (g.m⁻¹ .Pa⁻¹ .s⁻¹), *MP* é a massa absorvida (kg), *L* é a espessura do filme (m), *t* é o tempo de análise (s), *A* é a área de superfície exposta (m²) e ΔP é a diferença de pressão parcial da água através do filme (Pa).

3.3.4 Solubilidade em água

Para determinar a solubilidade foram cortadas amostras de 2,5 x 2,5 cm dos filmes. Primeiramente foi determinada a massa seca das amostras em estufa a 60°C por 24 h. As amostras foram então imersas em 100 mL de água destilada e submetidas a agitação de 100 rpm por 24 h a uma temperatura de 28 °C, filtradas e

secas em estufa a 60 °C por 24 h. Após este período foi registrado a massa seca e a solubilidade foi então expressa conforme a Equação 4:

$$SA = ((MI - MF)/MI) \times 100 \quad (4)$$

onde, SA é a solubilidade em água (%), MI é a massa seca inicial (g) e MF a massa seca final (g).

3.3.5 Ângulo de contato

Para determinar a hidrofiliabilidade dos filmes foi realizada a análise de ângulo de contato utilizando-se um tensiômetro óptico (One Attention - Theta Instrument) através do método de gota séssil. Neste método uma gota de água destilada é cuidadosamente empregada em cima do filme com o auxílio de uma microseringa, a gota é então registrada e ampliada por uma lente e uma imagem com o ângulo formado entre a gota e o filme é calculado. O experimento foi realizado a temperatura ambiente e repetido quatro vezes e uma média dos valores foi calculada (LI, TANG, HE, 2021).

3.3.6 Intumescimento

O Intumescimento dos filmes foi determinado utilizando amostras de 2,5 x 2,5 cm, que foram pesadas e então imersas em água destilada por 2, 10, 15 e 30 min. As amostras foram então retiradas, secas com papel toalha para retirar o excesso de água e pesadas novamente. O experimento foi realizado em triplicata e a quantificação do índice de intumescimento foi calculada pela Equação 5:

$$\text{Intumescimento (\%)} = (100(M2 - M1))/M1 \quad (5)$$

onde M1 e M2 são a massa (g) das amostras secas e úmidas respectivamente.

3.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), seguiu-se a metodologia de Rosa *et al.* (2020), onde os corpos de provas foram presos com uma fita adesiva de dupla face de carbono e colocados no porta amostra. Para obter as imagens foi utilizado uma voltagem do feixe acelerador de 10 kV, e ampliações de 500 x, 2500 x e 5000 x e o equipamento utilizado foi o MEV JSM - 6610LV, sendo também realizado a microanálise química elementar através da espectroscopia por dispersão de energia (EDS) das amostras. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG) em Rio Grande - RS.

Para uma melhor comparação entre as amostras também foram obtidas imagens no microscópio óptico com os aumentos de 100 x e 400 x no Laboratório de Microbiologia e Toxicologia de Alimentos da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) em Bagé, RS.

3.3.8 Microscopia de Força Atômica

As medidas foram realizadas no Laboratório de Microscopia de Força Atômica (LabAFM) da UNIPAMPA, campus Bagé, utilizando o microscópio Agilent 5500. Foram realizadas imagens topográficas de alta resolução através da Microscopia de Força Atômica (AFM) de acordo com a metodologia utilizada por Hirdes (2021), sendo realizadas à temperatura ambiente e realizadas no modo contato (*contact mode*), pontas PPP-Cont da Nanosensors, sendo utilizado constante de mola de 0,2 N/m para adquirir simultaneamente a topografia da superfície e imagens de fase. Fragmentos de cada filme foram fixados ao porta amostras usando fita adesiva dupla face, sendo varridas áreas de 20 x 20 μm^2 das amostras.

Foi utilizado o *software* Picoview 1.14.4 para o controle do microscópio, aquisição e edição dos dados digitalizados, em conjunto utilizou-se o *software* Gwyddion 2.54 para processar os dados da imagem.

Foram também obtidos os valores da rugosidade média da raiz quadrática (RMS), que abrange a média dos desvios de alturas medidos, ou seja, as medidas dos picos e vales que se afastam da média, podendo ser expressa matematicamente através da Equação 6.

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L |z^2(x)| dx}$$

(6)

onde, RMS é a rugosidade média quadrática, L é o comprimento de avaliação e z(x) é a altura para cada ponto da linha do perfil utilizado (PETROPOULOS, PANDAZARAS, 2010).

3.3.9 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

Para a identificação dos grupos químicos presentes na superfície dos filmes de blenda entre o ágar e a quitosana foi realizada utilizando o espectrofotômetro Spectrum-Two FTIR (Perkin Elmer, EUA) combinado com o acessório refletância total atenuada (FTIR-ATR). Para tal foi cortado uma pequena amostra dos filmes antes e depois do processo de degradação, os espectros foram obtidos na região de número de onda de 400 - 4000 cm⁻¹, com 32 varreduras por espectro e resolução de 4 cm⁻¹. As análises foram realizadas no Laboratório de Meio Ambiente, localizado na UNIPAMPA, campus Bagé.

3.4 Biodegradação

3.4.1 Taxa de biodegradação em solo

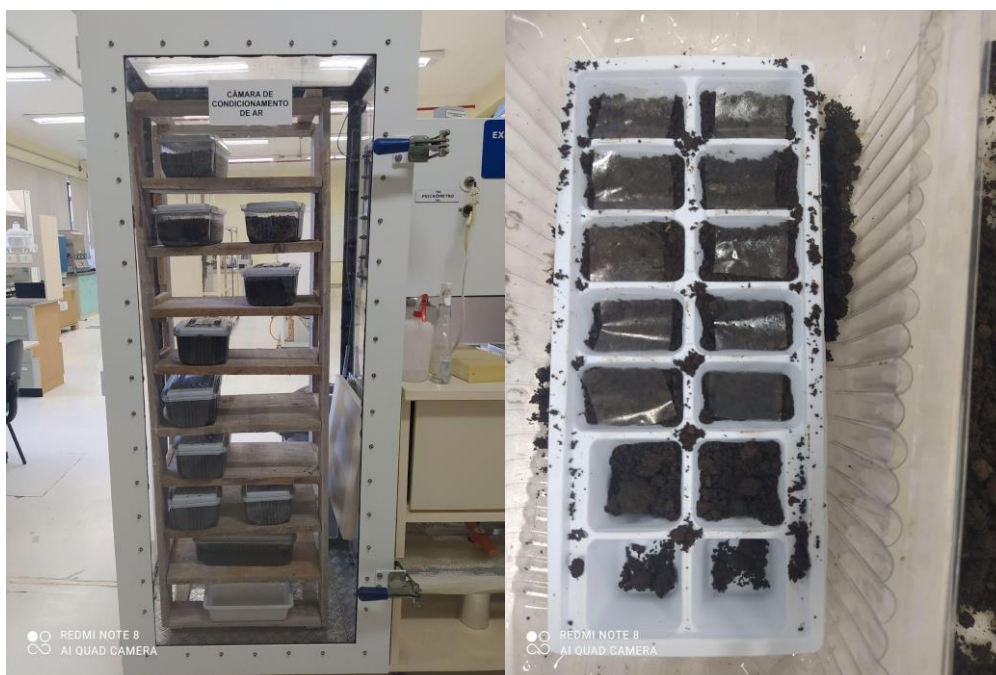
Para analisar a decomposição dos filmes, foi utilizado o método de degradação em solo conforme metodologia utilizada por Silva *et al.* (2020) com adaptações. As amostras foram cortadas em formato retangular de tamanho 2x3cm.

Após este processo, as amostras foram depositadas em um recipiente plástico de 441cm² contendo solo natural (Bagé, RS, Brasil) e cobertas por cerca de 4cm de solo. O experimento foi então mantido em temperatura ambiente, dentro de uma câmara climática com sensores de temperatura e umidade do ar; e uma vez por semana foi borrifado água para manter a umidade do solo.

Após sete dias a primeira amostra foi retirada, retirado o excesso de terra com um pincel macio, fotografada e registrada a sua espessura. Este procedimento se repetiu inicialmente a cada semana até que se completasse um mês de

experimento. Após esse período, as amostras foram retiradas a cada 15 dias até 112 dias. A Figura 8 apresenta a câmara onde o experimento foi realizado, juntamente com o recipiente em que as amostras foram acondicionadas.

Figura 8 - Câmara de condicionamento e aparato experimental.



Fonte: Autora (2023)

A análise visual foi realizada através do registro fotográfico das amostras já cortadas, antes de serem depositadas no solo, e novamente registradas após serem retiradas nos tempos determinados. Para os registros foram mantidos o mesmo padrão de fundo, iluminação e distância do equipamento fotográfico. Foi realizado ainda um registro da diminuição da espessura das amostras com o auxílio de um paquímetro digital, determinando-se os valores iniciais e finais de cada amostra, comparando-se então os valores obtidos e calculando-se a porcentagem de perda de espessura através da Equação 7.

$$pe(\%) = \frac{e_i - e_f}{e_i} \times 100$$

(7)

onde $pe(\%)$ significa a perda de espessura em porcentagem, e_i a espessura inicial (mm) e e_f a espessura final da amostra (mm).

Para melhor compreensão dos fenômenos de degradação e em termos de comparação, dividiu-se o solo em duas porções e uma delas foi esterilizada através de calor úmido, em autoclave por 30 minutos a 121°C. Nominou-se solo natural, ao que não foi dado o tratamento e solo autoclavado, à amostra que recebeu a esterilização. Os testes de degradação seguiram a metodologia descrita acima, com adição da água, para umidificar a terra. Os experimentos aconteceram concomitantemente, sendo realizada a manutenção e obtenção dos resultados nos mesmos dias.

3.4.2 Taxa de biodegradação em água doce

Para simular a decomposição em corpos d'água foi utilizada a metodologia adaptada de Filipini, Romani e Martins (2020) onde as amostras foram cortadas em tamanhos de 2x3 cm e colocadas em um Erlenmeyer para serem submersas com 250ml de água. Uma parte das amostras foi colocada em *shaker* com agitação de 130 rpm a 25°C, enquanto um segundo grupo de amostras foi mantido estático em incubadora a 25°C.

A análise dos filmes ocorreu uma vez ao mês, em um período total de 90 dias. Para tal, registros fotográficos das amostras foram realizados à cada 30 dias, mantendo sempre o mesmo padrão de fundo, iluminação e distância das fotos. A Figura 9 ilustra os ensaios.

Figura 9 - Biodegradação em água com e sem agitação.

Com Agitação



Sem agitação



Fonte: Autora (2023)

3.5 Caracterização do solo

3.5.1 Teor de Matéria Orgânica

Primeiramente foi separado cerca de 50g de solo, o qual posteriormente foi peneirado em uma malha de 0,25 mm. Em seguida foi colocado 2g de amostra em cadinhos de porcelana. O aparato foi então disposto em forno mufla à 550°C por cinco horas. A determinação do teor de matéria orgânica foi estimada pela diferença de massa após o processo através da Equação 8:

$$T_{mat} = ((M_i - M_f) * 100) / M_i \quad (8)$$

onde T_{mat} é o teor de matéria orgânica em %, M_i é a massa inicial em g e M_f a massa final em g.

3.5.2 Teor de Umidade

Para a determinação do teor de umidade, amostras do solo foram colocadas em cadinhos de porcelana com massa conhecida, o aparato foi então colocado em estufa a 105°C por 24h. O teor de umidade foi determinado através da Equação 9:

$$U_m = 100(a - b) / b \quad (9)$$

Onde U_m é a umidade em base úmida, a é a massa da amostra úmida e b a massa da amostra seca (SILVA, 2018).

3.5.3 Análise Microbiológica

Foram realizadas também análises microbiológicas do solo com contagem total de heterotróficos e contagem de bolores e leveduras seguindo o método de contagem total de aeróbios mesófilos em placas da *American Public Health Association* (APHA) e o método de contagem total de bolores e leveduras em placas também da APHA (*apud* DA SILVA *et al.* 2010).

3.6 Caracterização da Água

3.6.1 pH

A análise de pH foi adaptada a partir da metodologia descrita por Parron, Freitas e Pereira (2011) com um pHgâmetro digital, onde foram colocados 250 ml da água em um Becker, em seguida foi realizada a calibração do equipamento e após o eletrodo foi inserido no Becker e realizada a medida.

3.6.2 Análise Microbiológica

Foram realizadas também análises microbiológicas na água com contagem total de heterotróficos e contagem de bolores e leveduras seguindo o método de contagem total de aeróbios mesófilos em placas da *American Public Health Association* (APHA), e o método de contagem total de bolores e leveduras em placas também da APHA (*apud* DA SILVA *et al.* 2010).

3.7 Análise Estatística

Todos os dados coletados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), posteriormente submetidos ao teste de Tukey com um nível de confiança de 95% e apresentados com média \pm desvio padrão.

4 ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparação e caracterização dos filmes

Para observar as características visuais dos filmes foi realizado um registro fotográfico de cada um (Figura 10).

Figura 10 - Aparência dos filmes de ágar, blenda e quitosana.



Fonte: Autora (2023)

Os filmes de ágar caracterizaram-se por serem transparentes, conforme pode ser observado na Figura 9. Este aspecto também foi observado por Kumar *et al.* (2019), Roy, Rhim (2019) e Freile-Pelegrin *et al.* (2007). Por sua vez os filmes de quitosana apresentam uma cor levemente amarelada, porém ainda translúcidos, o que também foi observado por Kumar *et al.*, (2018). Já Oberlintner *et al.*, (2020) e Zhang, Li e Jiang (2019) observaram que os filmes feitos puramente com quitosana eram transparentes, porém com a adição de extratos os filmes apresentavam uma coloração mais amarelada. Este resultado vai ao encontro com o observado nos filmes de blenda entre a quitosana e o ágar, onde os mesmos apresentavam uma coloração ainda mais amarelada do que os de quitosana pura e também menos transparentes que os de ágar. Contessa, Rosa e Moraes (2021) observaram um comportamento semelhante com a blenda de ágar e quitosana, onde a adição de extrato de pele de banana diminuiu a transparência do filme e a cor ficou levemente amarelada. Dentre os três filmes, o de quitosana apresentou uma tendência ao aparecimento de bolhas que permaneciam após a secagem.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos na caracterização física dos filmes.

O valor observado da espessura dos filmes de ágar é igual ao valor encontrado por Contessa *et al.* (2021a), onde obtiveram uma espessura de $0,07 \pm 0,01$ mm. Por outro lado Kanmani e Rhim (2014) obtiveram uma espessura de $0,037 \pm 0,005$ mm, enquanto Kumar *et al.* (2019) obtiveram $0,055 \pm 0,003$ mm. É importante ressaltar que enquanto neste trabalho foram utilizados 1 g de polímero, Kanmani e

Rhim (2014) utilizaram 3 g e placas de 24 x 30 cm, e Kumar *et al.* (2019) utilizaram 2,5 g e placas de 10 x 1,5 mm.

Tabela 2 - Caracterização física dos filmes.

Filme	Espessura (mm)	Gramatura (g/cm ²)
Ágar	0,07± 0,01 ^a	0,75±0,20 ^b
Blenda	0,07± 0,00 ^a	0,83±0,03 ^b
Quitosana	0,07±0,01 ^a	0,98±0,13 ^a

Os valores são apresentados como média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$).

Fonte: Autora (2023)

Para a blenda, Contessa, Rosa e Moraes (2021) obtiveram uma espessura de $0,048 \pm 0,009$ mm utilizando 1 g de polímero, enquanto Fathiraja *et al.*, (2021) obtiveram $0,095 \pm 0,001$ mm utilizando 4,5% massa/volume (m/v) de polímero. Por sua vez Roy e Rhim (2021) observaram $0,06 \pm 0,004$ mm para a blenda de ágar e pectina utilizando 2g de ágar e 2 g de pectina e placas de 24 x 30 cm, enquanto Li, Tang e He (2021) observaram $0,043 \pm 0,001$ mm para a blenda de quitosana e gelatina de pele de peixe utilizando uma concentração 2% m/v e placas de 14 cm de diâmetro.

Zhang, Li e Jiang (2019), observaram uma espessura de $0,05 \pm 0,01$ mm para os filmes de quitosana com uma massa de 2% por volume e placas de 9 cm de diâmetro, Rachtanapun *et al.*, (2021) obtiveram uma espessura de $0,047 \pm 0,004$ mm utilizando 1,5% de m/v de quitosana e placas de 14,5 x 24,5 cm, por sua vez Kumar *et al.* (2018) registram uma espessura de $0,083 \pm 0,003$ mm para a blenda de quitosana e gelatina utilizando 2 g de quitosana e 2 g de gelatina em uma proporção Q:G de 90:10 e placas de 10 cm de diâmetro.

Propriedades como a permeabilidade a vapor de água, tensão de ruptura e alongamento levam em consideração a espessura dos filmes, e esta é influenciada pelos parâmetros de composição e processamento dos filmes. Desta forma as diferenças nas espessuras observadas na literatura são resultantes das diferenças nas metodologias e procedimentos aplicados durante a realização dos experimentos, bem como na composição e formulação das soluções dos filmes. Outro fator que influencia a diferença na espessura é a quantidade de glicerol

utilizado, devido ao fato que as moléculas de glicerol ocupam os espaços vazios dentro da matriz e interagindo com os polímeros dos filmes (SUDARYATI, MULYAN, HANSYAH, 2010).

Observa-se que a espessura se mantém próxima para os três filmes e não foi observado diferenças significantes estatisticamente entre os três ($p > 0,05$), porém o mesmo comportamento não foi observado para a gramatura. O filme de quitosana apresenta a maior gramatura, enquanto o de ágar apresenta o menor valor, por sua vez a blenda dos dois polímeros se apresenta próxima à média dos dois valores. Além disso, houve uma diferença significativa estatisticamente apenas para a gramatura da quitosana. Considerando-se que o plastificante utilizado nos três filmes é o mesmo, assim como as áreas das amostras e a quantidade de polímero utilizados, supõe-se que as diferenças venham do peso molecular das amostras. Enquanto o ágar apresenta um peso molecular de 336,33 g/mol a quitosana apresenta um peso molecular de 1526,5 g/mol, sendo um valor 4,5 vezes maior do que o do ágar (NCBI, 2023).

Para a gramatura, poucos trabalhos foram encontrados. Estudos de Queirós *et al.*, (2017) demonstraram uma gramatura de $0,89 \pm 0,03$ g/cm² para filmes de carboximetil xylan e ágar, sendo interessante observar como o valor se aproxima com o da blenda do ágar com a quitosana. Porém, alguns trabalhos trazem uma análise da densidade dos filmes, neste caso ao invés de se calcular a massa pela área, calcula-se a massa pelo volume.

O intumescimento é uma importante análise na caracterização da resistência dos filmes à água, este parâmetro indica a capacidade de um material em absorver água dentro de um tempo estabelecido. Demonstra-se uma análise importante pois dependendo da aplicação da embalagem, o filme pode ser submetido a um ambiente de alta umidade relativa ou ainda estando em contato com um alimento de alta umidade (GALUS; KADZIŃSKA, 2016). Na Tabela 3 é apresentado o resultado obtido para o intumescimento dos filmes.

Dentro dos três filmes analisados, a quitosana foi a mais suscetível à água, enquanto a blenda demonstrou a maior resistência dos três. Porém, estatisticamente os únicos tempos que apresentaram uma diferença significativa ($p < 0,05$) foram os tempos 2 e 60 min e para o filme de quitosana. Isso demonstra que a junção destes dois polímeros trouxe melhorias na resistência à água para o filme.

Tabela 3 - Intumescimento dos filmes.

Intumescimento (%)			
Tempo (min)	Ágar	Blenda	Quitosana
2	57,12 ± 2,08 ^b	47,62 ± 2,89 ^c	320,84 ± 8,87 ^a
15	60,18 ± 0,95 ^b	51,04 ± 1,94 ^b	371,16 ± 7,62 ^a
30	68,84 ± 1,09 ^b	52,25 ± 0,16 ^b	381,43 ± 11,71 ^a
60	73,87 ± 1,39 ^c	106,74 ± 18,97 ^b	440,32 ± 2,76 ^a

Os valores são apresentados como média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa ($p < 0,05$).

Fonte: Autora (2023)

Roy e Rhim (2019) obtiveram um intumescimento de $1282,7 \pm 21,7$ % em 60 min para filmes de ágar, enquanto Contessa, Rosa e Moraes (2021) relataram $67,455 \pm 0,967$ para 2 min em blendas de quitosana e ágar. El-Hefian *et al.* (2012) observaram um intumescimento de 400% para a blenda de ágar e quitosana, 620% para o filme de ágar e 89% para o filme de quitosana em um tempo de 10 h. Por sua vez, Hu *et al.* (2016) observaram um intumescimento de 450% para o filme de quitosana e 825% para a blenda com 60% de massa de agarose. Estudos de Huang *et al.* (2019) observaram um intumescimento de 2744 ± 46 % para filmes de quitosana em 24h.

Existe uma certa divergência nas metodologias para a análise do intumescimento dos filmes. Enquanto alguns trabalhos seguem tempos entre 2 e 60 min, outros consideram um período maior de horas, além disso outros fatores como o grau de desacetilação da quitosana, peso molecular e a quantidade de plastificante utilizados também podem influenciar no resultado final (WANG *et al.*, 2019).

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos para a solubilidade e ângulo de contato dos filmes.

Tabela 4 - Caracterização física dos filmes.

Filme	Solubilidade (%)	Ângulo de Contato
Ágar	28,29 ± 0,55 ^c	43,46 ± 6,74 ^a
Blenda	30,93 ± 0,86 ^b	38,56 ± 6,58 ^a
Quitosana	34,03 ± 0,90 ^a	36,07 ± 2,56 ^a

Os valores são apresentados como média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$).

Fonte: Autora (2023)

Dentre os filmes estudados o que apresentou uma maior tendência a solubilização com a água foi o filme de quitosana. Por sua vez, o filme de ágar demonstrou uma maior resistência à solubilização e a blenda dos dois polímeros apresentou um resultado intermediário. Além disso, estatisticamente os filmes apresentaram diferenças significativas nos valores ($p < 0,05$).

Contessa *et al.* (2021) obtiveram uma solubilidade de $23,80 \pm 0,42\%$ para filmes de ágar, enquanto Roy e Rhim (2021) obtiveram $36,1 \pm 4,1\%$. Outros trabalhos como de Contessa, Rosa e Moraes (2021) obtiveram uma solubilidade de $10,281 \pm 1,038$ para a blenda, enquanto Huang *et al.* (2019) observaram que enquanto a solubilidade do filme de ágar era de 21%, para a blenda de ágar e quitosana este valor subiu para 27%. Em contrapartida, Li, Tang e He (2021) obtiveram uma solubilidade de $32,11 \pm 1,25\%$ para a blenda de quitosana e gelatina de pele de peixe, enquanto Roy e Rhim (2021) obtiveram $23,4 \pm 2,6\%$ para a blenda de ágar e pectina.

Para filmes de quitosana, Wang *et al.* (2019) observaram uma solubilidade de $61,95 \pm 1,48\%$, enquanto Zhang, Li e Jiang (2019) obtiveram $17,52 \pm 0,91$ e Sun *et al.* (2017) observaram $16,68 \pm 0,47\%$. Observa-se que o valor encontrado para a solubilidade do ágar se encontra próximo ao da literatura, porém os filmes de quitosana e a blenda apresentaram uma solubilidade maior do que a literatura apresenta. Uma hipótese para este resultado pode estar na influência do glicerol, em um estudo realizado por Fundo, *et al.* (2015), os autores observaram que a quitosana influenciou os valores de solubilidade apenas nos filmes com baixa quantidade de glicerol (10%), este resultado pode estar relacionado com a alta solubilidade do glicerol proveniente dos três grupos hidroxila hidrofílicos presentes (CHILLO, *et al.*, 2008). Além disso diversos fatores influenciam na solubilidade da quitosana, tais como a temperatura, concentração alcalina, tempo de desacetilação, tamanho da partícula, entre outros (SHRINIVAS RAO, *et al.*, 2007).

A solubilidade trata-se de um parâmetro importante na caracterização de filmes para embalagens de alimentos, visto que os mesmos devem servir como uma camada protetora para os alimentos e em alguns casos o alimento pode conter um alto teor de umidade tornando-se necessário que a camada protetora apresente uma alta resistência à água (CONTESSA, ROSA, MORAES, 2021; HUANG *et al.*, 2019). Além disso a biodegradabilidade de um filme também é influenciada pela sua

solubilidade em água, visto que a solubilização do filme disponibiliza os componentes do mesmo para os microrganismos presentes no solo (CARISSIMI, FLÔRES, RECH, 2018).

O ângulo de contato dos filmes indica informações quanto a sua afinidade com a água e a molhabilidade da sua superfície, de maneira geral um ângulo de contato mais alto ($>90^\circ$) denota uma natureza mais hidrofóbica, com uma menor afinidade com água, enquanto ângulos menores ($<90^\circ$) caracterizam superfícies hidrofílicas e com alta molhabilidade (KANMANI, RHIM, 2013; YUAN, LEE, 2013). Neste quesito, observa-se que os três filmes apresentam afinidade com água, sendo o ágar o com a natureza menos hidrofílica. Este resultado conversa com os valores obtidos para a solubilidade, onde o ágar também foi o menos solúvel, enquanto isso a quitosana apresentou o maior valor para solubilidade e o menor ângulo, demonstrando afinidade com água.

Na literatura Kanmani e Rhim (2013) obtiveram um ângulo e contato de $66,54 \pm 1,4^\circ$ para filmes de ágar, por sua vez Roy e Rhim (2021) obtiveram $52,1 \pm 5,2^\circ$, um resultado superior ao trabalho anterior que foi de $43,1 \pm 3,3^\circ$ (ROY, RHIM, 2019). Já para a blenda El-Hefian, Nasef e Yahaya (2012) observaram uma variação entre $88,41 \pm 2,90$ à $72,03 \pm 0,52$ conforme a quantidade de ágar no filme aumentava de 10% para 50%, observando também que o ângulo de contato para o filme de quitosana puro era de $88,12 \pm 1,91^\circ$ e aproximadamente 75° para o filme de ágar puro. Li, Tang e He (2021) obtiveram um ângulo de contato de $65,79 \pm 3,35^\circ$ para filmes de gelatina de pele de peixe e quitosana.

Desta forma, nota-se que de maneira geral o valor observado neste trabalho para o filme de ágar se encontra próximo ao da literatura, porém a blenda e o filme de quitosana tiveram valores diferentes, notando-se que os valores deste trabalho demonstram filmes com uma afinidade com a água maior do que os da literatura, além de não apresentarem uma diferença estatisticamente significativa ($p > 0,05$) entre si.

A permeabilidade ao vapor de água refere-se a capacidade da embalagem alimentícia de controlar a transferência de umidade da atmosfera para o alimento ou vice e versa, sendo uma das principais propriedades físico-químicas de um material para esta aplicação. Em geral, filmes a partir de polissacarídeos estão sujeitos a uma maior transmissão de vapor de água devido à sua natureza hidrofílica (SHAIK *et al.*, 2018; NIETO, AKINS, 2010). Em filmes para embalagens, o valor da

permeabilidade a vapor de água pode ser atribuído a diferentes fatores tais como a mobilidade das cadeias dos polímeros, a integridade dos filmes, a proporção de componentes hidrofílicos e hidrofóbicos, entre outros (FATHIRAJA *et al.*, 2019).

Na Tabela 5 são apresentados os resultados da permeabilidade ao vapor de água dos filmes.

Tabela 5 - Permeabilidade ao vapor de água dos filmes.

Filme	PVA ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)
Ágar	$2,18 \times 10^{-12} \pm 2,26 \times 10^{-15}$ a
Blenda	$5,23 \times 10^{-14} \pm 7,89 \times 10^{-16}$ c
Quitosana	$6,07 \times 10^{-14} \pm 4,57 \times 10^{-15}$ b

Os valores são apresentados como média \pm desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa ($p < 0,05$).

Fonte: Autora (2023)

Nesta análise o filme de ágar foi o mais propenso a permeabilidade de vapor de água, enquanto os filmes de quitosana e a blenda demonstram uma maior resistência. Também foi possível perceber que houve diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) entre os filmes.

Radovanovic *et al.*, (2019) observaram uma permeabilidade de $3,17 \times 10^{-13} \pm 0,17 \times 10^{-13} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ para o filme de ágar, enquanto Contessa *et al.* (2020) obtiveram $1,06 \times 10^{-10} \pm 1,07 \times 10^{-10} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Martinez-San, Martínez-Abad e López-Rubio (2019) observaram $1,28 \times 10^{-13} \pm 0,06 \times 10^{-13} \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$, por sua vez Roy, Rhim e Jaiswal (2019), obtiveram $1,07 \times 10^{-12} \pm 0,02 \times 10^{-12} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

Contessa, Rosa e Moraes (2021) registraram uma permeabilidade de $1,498 \pm 0,97 \times 10^{-13} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ para a blenda de ágar e quitosana, enquanto Fathiraja *et al.*, (2021) obtiveram $5,37 \times 10^{-13} \pm 0,16 \times 10^{-13} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, por sua vez, Roy e Rhim (2021) observaram uma permeabilidade de $0,92 \times 10^{-12} \pm 0,1 \times 10^{-12} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ para a blenda de ágar e pectina, enquanto Li, Tang e He observaram $1,31 \times 10^{-14} \pm 0,08 \times 10^{-14} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ para a blenda de quitosana e gelatina de pele de peixe.

Para os filmes de quitosana, Zhang *et al.*, (2018) observaram uma permeabilidade de $9,07 \times 10^{-13} \pm 0,60 \times 10^{-13} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$, enquanto Alirezalu *et al.*, (2021) obtiveram $3,32 \times 10^{-13} \pm 0,19 \times 10^{-13} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$, e por sua vez,

Zhang, Li e Jiang (2019) obtiveram uma permeabilidade de $16,78 \times 10^{-14} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$.

Os valores obtidos neste trabalho demonstram uma baixa permeabilidade ao vapor de água. Comparando-se este resultado com os valores da solubilidade, supõe-se que os filmes apresentam uma resistência satisfatória ao vapor de água e uma possível aplicação para embalagens de alimentos.

Para aplicações em embalagens as análises mecânicas são de extrema importância, visto que de acordo com estas propriedades é possível sugerir a aplicação mais adequada de cada material, de modo que quanto maior a resistência do material maior a sua gama de aplicabilidade (DIAS *et al.*, 2013). A Tabela 6 apresenta os resultados para a caracterização mecânica dos filmes e blenda.

Tabela 6 - Caracterização mecânica dos filmes.

Filme	Tensão Máxima de Ruptura (MPa)	Elongamento (%)
Ágar	$10,84 \pm 0,81^a$	$24,44 \pm 4,55^b$
Blenda	$9,61 \pm 0,57^a$	$19,63 \pm 2,26^b$
Quitosana	$4,99 \pm 0,39^b$	$45,97 \pm 5,76^a$

Os valores são apresentados como média \pm desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa ($p < 0,05$).

Fonte: Autora (2023)

A análise mecânica dos filmes mostrou que a blenda dos dois polímeros melhora a tensão de ruptura em comparação ao filme de quitosana, visto que o valor da tensão de ruptura da blenda é maior que o da quitosana. Porém, o alongamento dos filmes puros se mostrou melhor do que a blenda. Esta diminuição no alongamento também foi observado por Agusman *et al.* (2022), também foi notado no estudo que o maior valor para esta propriedade foi o de filme puro de quitosana ($78,26 \pm 1,83\%$) enquanto o menor foi da blenda com 39% de massa de quitosana ($11,57 \pm 0,39\%$). A tensão máxima de ruptura dos autores também apresentou uma diminuição conforme a adição de quitosana, novamente tendo a blenda com 39% de quitosana apresentando o menor valor ($2,37 \pm 0,03 \text{ MPa}$) e o maior valor sendo do filme puro de ágar ($22,33 \pm 1,21 \text{ MPa}$).

A literatura também traz para a tensão máxima de ruptura e alongação valores como os de Contessa *et al.* (2021a), que obtiveram respectivamente $3,25 \pm 0,39 \text{ MPa}$ e $25,9 \pm 0,40 \%$ para os filmes de ágar, observando que enquanto o

elongamento da autora foi próximo ao deste estudo, a tensão máxima de ruptura apresentou um resultado inferior. Kumar *et al.* (2019) por sua vez também apresentaram resultados superiores em ambas as análises, obtendo $51,02 \pm 1,5$ MPa para a tensão máxima de ruptura e $27,90 \pm 0,6$ % de alongamento; por sua vez Kanmani e Rhim (2014) obtiveram uma tensão máxima de ruptura de $34,6 \pm 2,7$ MPa e um alongamento de $25,6 \pm 2,9$ %, também demonstrando um resultado superior na tensão de ruptura e próximo no alongamento. De acordo com a literatura o glicerol é um plastificante comumente utilizado em filmes de ágar e pode trazer melhorias na elasticidade dos filmes, porém pode afetar negativamente a tensão de ruptura, sendo uma hipótese para a diferença de valores encontrados se relacionar com a quantidade de plastificante utilizada em cada filme (MOSTAFAVI, ZAEIM, 2020).

Por sua vez para a blenda de quitosana e ágar Contessa, Rosa e Moraes (2021) obtiveram uma tensão máxima de ruptura de $13,57 \pm 2,17$ MPa e um alongamento de $15,51 \pm 2,87\%$. Os autores apresentaram um resultado superior para a tensão de ruptura porém inferior para o alongamento, enquanto Huang *et al.* (2020) obteve 40 MPa para tensão máxima de ruptura e 21% para alongamento, observando-se novamente um valor superior na tensão de ruptura porém um resultado próximo ao deste estudo no alongamento.

Para os filmes de quitosana, Rachtanapun *et al.* (2021) observaram uma tensão máxima de ruptura de 12,76 MPa e um alongamento de 17,74%, enquanto Kumar *et al.* (2018) obtiveram $28,87 \pm 0,49$ MPa para a força máxima de tração e $17,99 \pm 0,68\%$ de alongamento. Ambos os autores apresentam uma tensão de ruptura superior ao deste trabalho, porém observa-se que houve uma melhora no alongamento do filme de quitosana estudado. É importante ressaltar que os filmes de quitosana deste estudo apresentaram bolhas após a secagem, o que interfere com esta análise podendo ser esta a razão da divergência nos valores.

4.2 Biodegradação

4.2.1 Taxa de biodegradação em solo

Foram feitos testes de biodegradação nos quais amostras foram colocadas no solo, conforme descrito no item 3.4.1. Optou-se por observar a redução de espessura dos filmes durante o processo ao invés da redução de massa, uma vez

que a massa das amostras sofre interferência do solo, o qual não consegue se separar completamente através de limpeza com pincel. A Tabela 7 apresenta os valores observados da espessura inicial e final para o experimento em solo natural e em solo esterilizado para os filmes de ágar.

Tabela 7 - Redução da espessura ao longo do tempo para os filmes de ágar.

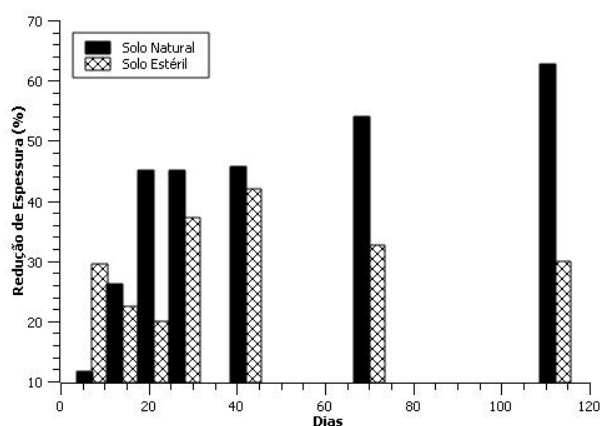
Biodegradação				
Dias	Solo Natural		Solo estéril	
	Média Inicial (mm) ± DP	Média Final (mm) ± DP	Média Inicial (mm) ± DP	Média Final (mm) ± DP
7	0,103±0,033	0,091±0,013	0,098±0,022	0,069±0,012
14	0,103±0,033	0,076±0,018	0,098±0,022	0,076±0,030
21	0,071±0,012	0,039±0,006	0,105±0,025	0,084±0,018
28	0,071±0,012	0,039±0,010	0,105±0,025	0,066±0,014
42	0,083±0,017	0,045±0,018	0,105±0,025	0,061±0,020
70	0,063±0,015	0,029±0,007	0,104±0,020	0,070±0,008
112	0,078±0,024	0,029±0,001	0,100±0,010	0,070±0,001

Os valores são apresentados como média ± desvio padrão (DP).

Fonte: Autora (2023)

A Figura 11 apresenta o monitoramento da espessura dos filmes de ágar em que é possível observar que, com exceção da primeira semana, os filmes controle que ficaram em terra autoclavada apresentam uma redução de espessura inferior aos filmes adicionados em solo natural.

Figura 11 – Porcentagem de redução de espessura dos filmes ao longo do tempo para filmes de ágar.



Fonte: Autora (2023)

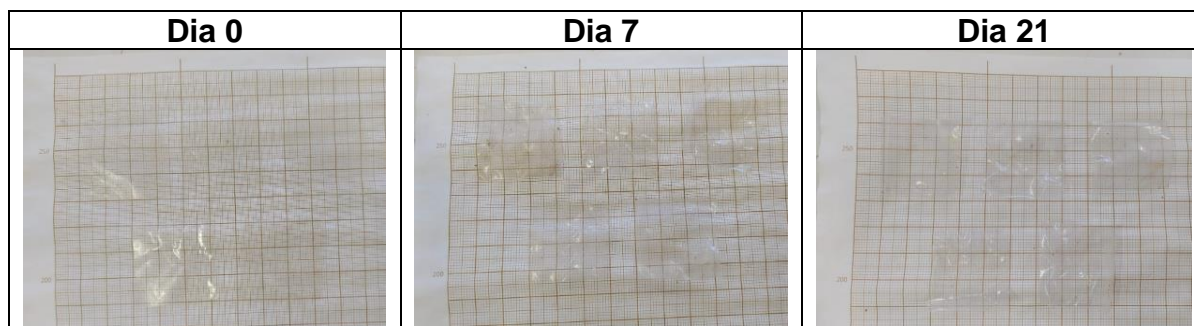
Nota-se que para o experimento em solo natural, existe uma tendência do filme diminuir a sua espessura. Já para o solo que foi esterilizado, na primeira semana, houve uma redução da espessura do filme de 29,59% e ao longo do tempo esse valor diminuiu e depois voltou a ser maior. É importante ressaltar que o solo foi esterilizado em autoclave, ou seja, com calor, porém, durante o andamento do experimento, não foram mantidas condições de assepsia. Logo, os microrganismos que posteriormente podem ter entrado em contato com solo através do ar, obtiveram condições propícias a se desenvolver, auxiliando na degradação do filme.

Observa-se que existe uma tendência no aumento da redução de espessura do filme com o passar do tempo. Salienta-se que o processo de biodegradação acontece pela ação de microrganismos que sofrem influência de outros fatores como a temperatura, umidade do solo, quantidade de nutrientes disponíveis, entre outros, e que conseqüentemente afetam também a degradação do material.

O papel desses parâmetros também foi observado por Freile-Pelegrin *et al.* (2007) ao realizarem a degradação de filmes de ágar em um clima tropical úmido. Os autores observaram que a exposição dos filmes ao intemperismo sugere que os parâmetros climáticos extremos tenham uma forte influência no processo de degradação, visto que essas alterações impactam na cristalinidade do ágar e conseqüentemente faz com que o mesmo se contraia formando microfaturas e fragilização do polímero.

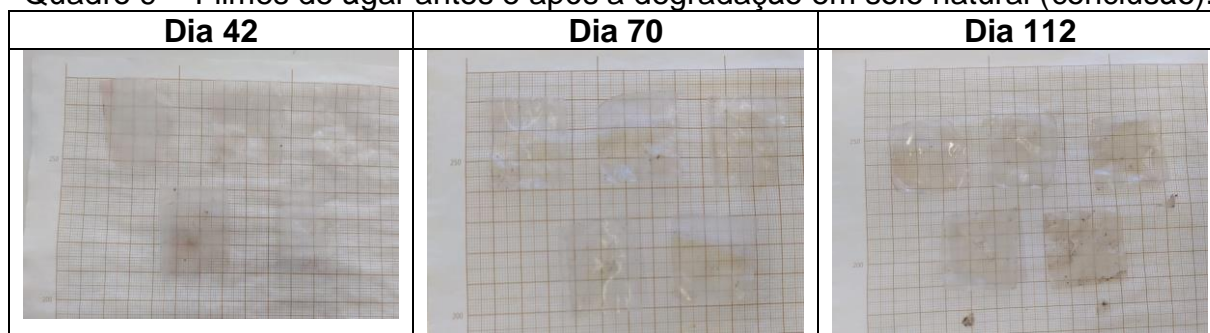
O Quadro 9 apresenta um comparativo visual dos filmes antes da degradação e ao longo do processo.

Quadro 9 - Filmes de ágar antes e após a degradação em solo natural (continua).



Fonte: Autora (2023)

Quadro 9 - Filmes de ágar antes e após a degradação em solo natural (conclusão).

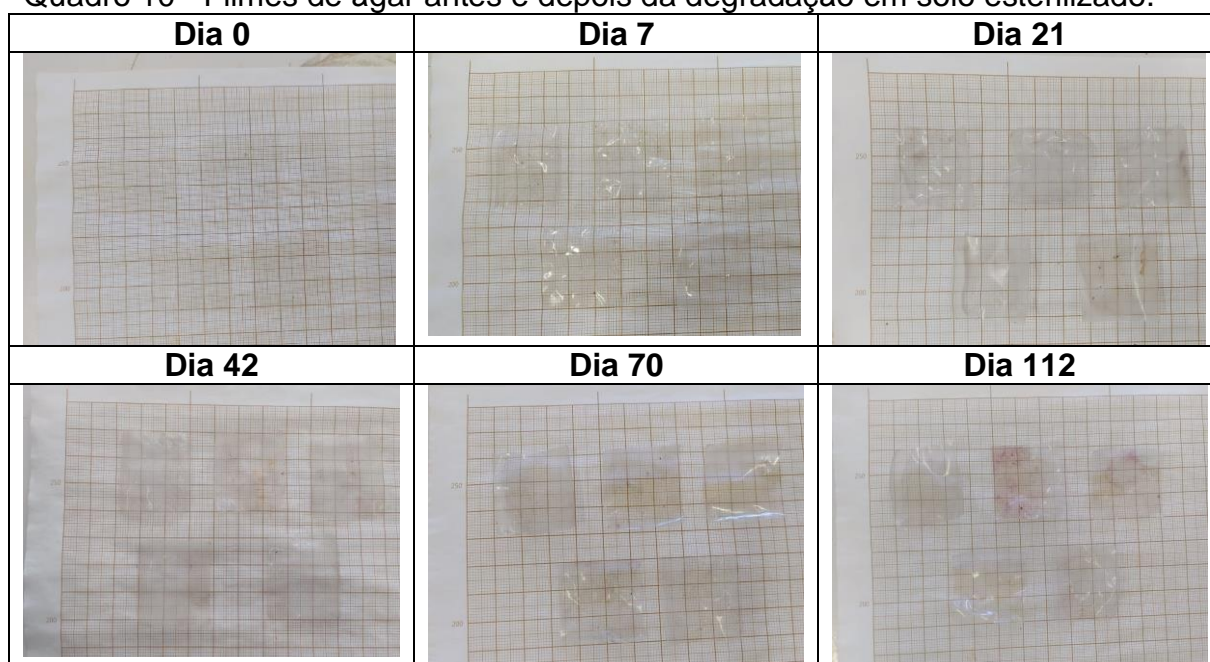


Fonte: Autora (2023)

Freile-Pelegrin *et al.* (2007), ao descreverem a mudança na superfície dos filmes de ágar devido a degradação, atribuem que os mesmos mudaram de superfícies lisas e translúcidas para irregular e áspero com bordas dobradas. Este comportamento também pode ser visto nos filmes do presente trabalho, onde no dia zero são transparentes e lisos e, após o processo de degradação, se tornam mais opacos e enrugados, comportamento observado já desde o sétimo dia. Os filmes também apresentam pequenos rasgos e/ou fissuras com o passar dos dias, porém nem sempre são possíveis de identificar nos registros fotográficos.

O Quadro 10, por sua vez, apresenta o registro fotográfico dos filmes que foram colocados em solo esterilizado.

Quadro 10 - Filmes de ágar antes e depois da degradação em solo esterilizado.



Fonte: Autora (2023)

Os filmes que foram acondicionados em solo esterilizado e umidificados com água esterilizada também apresentaram mudanças nas suas características físicas. Observou-se que o processo se deu de forma menos acentuada sendo um comportamento também observado na redução da espessura, ocorrendo uma alteração na opacidade dos filmes e até mesmo na cor daqueles retirados no dia 90. Ao se observar se existiam fissuras, poucas amostras foram registradas com essa mudança. Outra característica que não foi notada de maneira tão expressiva nos filmes foi a aparência de amarrotamento das amostras.

A Tabela 8 apresenta os valores observados da espessura inicial e final para o experimento em solo natural e em solo esterilizado para a blenda.

Tabela 8 - Redução de espessura ao longo do tempo para a blenda.

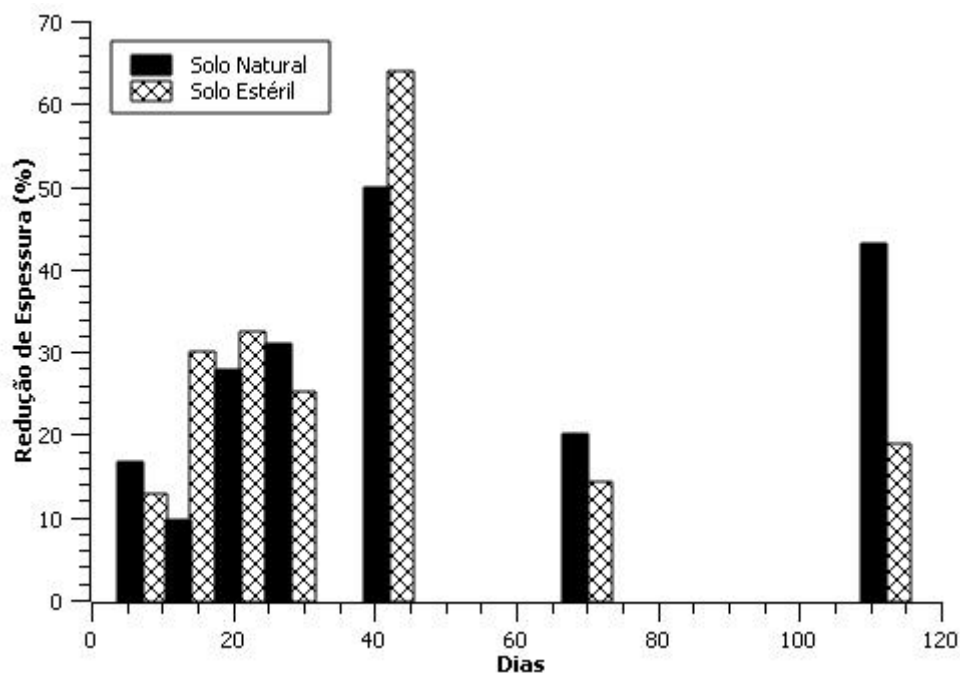
Biodegradação				
Dias	Solo Natural		Solo estéril	
	Média Inicial (mm) ± DP	Média Final (mm) ± DP	Média Inicial (mm) ± DP	Média Final (mm) ± DP
7	0,07±0,01	0,06±0,01	0,07±0,01	0,06±0,01
14	0,07±0,01	0,07±0,01	0,07±0,01	0,05±0,01
21	0,07±0,01	0,05±0,01	0,08±0,01	0,07±0,01
28	0,07±0,01	0,05±0,01	0,08±0,01	0,06±0,01
42	0,07±0,01	0,04±0,01	0,08±0,01	0,03±0,01
70	0,08±0,01	0,06±0,01	0,08±0,02	0,06±0,01
112	0,09±0,02	0,05±0,01	0,07±0,01	0,06±0,01

Os valores são apresentados como média ± desvio padrão (DP).

Fonte: Autora (2023)

A Figura 12 apresenta o monitoramento da espessura dos filmes de ágar. Nesta figura, possível observar que, diferentemente dos filmes de ágar, a degradação das blendas em termos de espessura não apresentou um padrão.

Figura 12 – Porcentagem de redução de espessura dos filmes ao longo do tempo para a blenda.

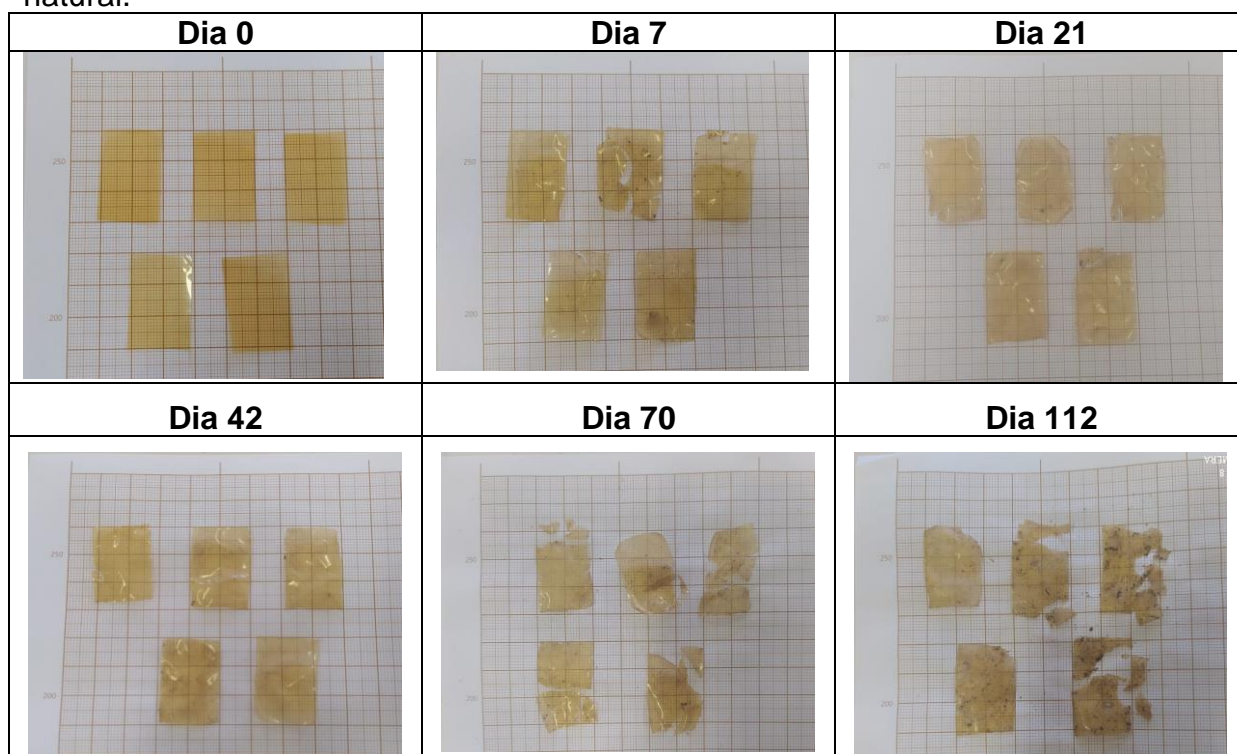


Fonte: Autora (2023)

Nota-se que no caso da blenda, os filmes em solo esterilizado apresentaram uma maior redução da espessura no início do experimento, porém ambos apresentaram a maior redução no dia 42, onde obteve-se 63,86% em solo esterilizado e 50% nos filmes em solo natural. Porém, ao final do experimento as amostras em solo natural demonstraram uma maior degradação com uma perda de espessura de 43,18% enquanto as em solo esterilizado apresentaram apenas 18,92% de redução.

O Quadro 11 apresenta um comparativo visual dos filmes de blenda antes da degradação e durante o processo.

Quadro 11 - Blendas de ágar e quitosana antes e depois da degradação em solo natural.



Fonte: Autora (2023)

As primeiras alterações visíveis são em relação a cor das amostras. É possível observar um aumento da opacidade conforme o tempo vai passando, depois as fissuras começam a se tornar visíveis após 21 dias de experimentos. A partir do dia 70, as amostras já apresentam uma pequena fragmentação, aumentando gradualmente até o fim do experimento aos 112 dias.

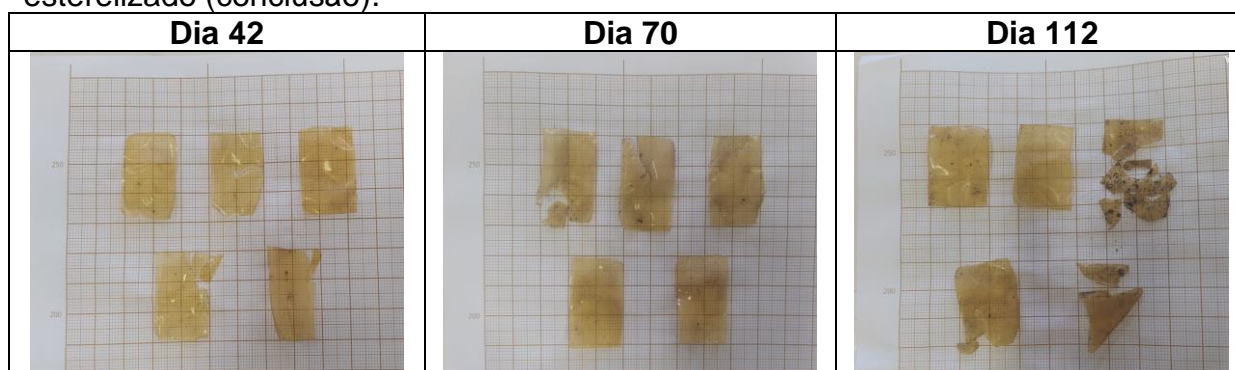
O Quadro 12 apresenta o registro fotográfico das amostras de blenda que foram colocadas em solo esterilizado e umedificadas com água também esterilizada.

Quadro 12 - Blendas de ágar e quitosana antes e depois da degradação em solo esterilizado (continua)



Fonte: Autora (2023)

Quadro 12 - Blendas de ágar e quitosana antes e depois da degradação em solo esterelizado (conclusão).



Fonte: Autora (2023)

Para as amostras em solo estéril, o comportamento se mostrou um pouco diferenciado. As primeiras alterações visíveis continuam sendo em relação a cor das amostras, onde foi possível observar um aumento da opacidade conforme o tempo. As fissuras apareceram após 21 dias de experimento, já a partir do dia 42, as amostras apresentaram uma pequena fragmentação, aumentando gradualmente até o fim do experimento, aos 112 dias.

Na Tabela 9 são apresentados os valores observados da espessura inicial e final para o experimento em solo natural e em solo esterilizado dos filmes de quitosana.

Tabela 9 - Redução de espessura ao longo do tempo para o filme de quitosana.

Biodegradação				
Dias	Solo Natural		Solo estéril	
	Média Inicial (mm) DP	Média Final (mm) DP	Média Inicial (mm) DP	Média Final (mm) DP
7	0,08±0,01	0,07±0,01	0,08±0,01	0,08±0,01
14	0,08±0,01	0,14±0,01	0,08±0,02	0,13±0,02
21	0,08±0,01	0,13±0,02	0,08±0,01	0,13±0,02
28	0,08±0,01	0,12±0,02	0,08±0,01	0,13±0,01

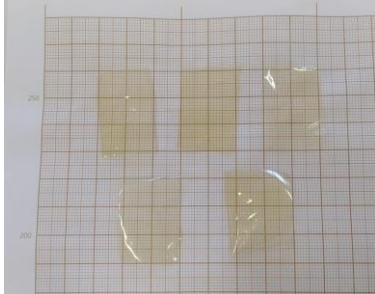




Fonte: Autora (2023)

Durante a realização deste experimento notou-se que partículas do solo se incorporavam às amostras de quitosana e não era possível limpar as mesmas, o que ao realizar as medidas para a espessura, resultaram em um valor superior à espessura inicial. Com o decorrer do experimento, se tornava cada vez mais difícil

retirar a terra sem danificar as amostras, visto que ao menor toque do pincel de limpeza as amostras se desintegraram. Sendo assim, optou-se por não realizar mais as medidas de espessura e limpar as amostras sem atrito. Devido a esse fator, também não foi possível realizar uma análise gráfica da redução de espessura pelo tempo de experimento.

O Quadro 13 apresenta um comparativo visual dos filmes de quitosana antes da degradação e durante o processo.

Quadro 13 - Filmes de quitosana antes e depois da degradação em solo natural.

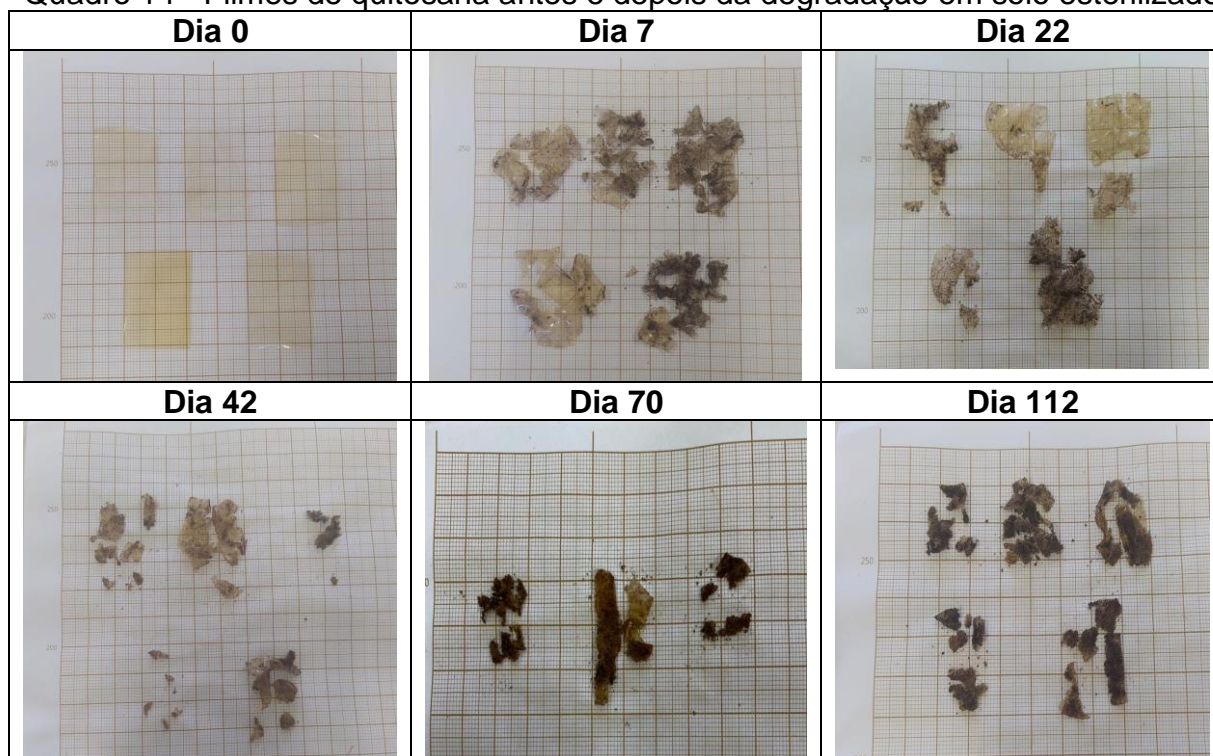
Dia 0	Dia 7	Dia 22
		
Dia 42	Dia 70	Dia 112
		Não foram encontrados vestígios de filme.

Fonte: Autora (2023)

Observa-se que já na primeira semana as amostras apresentaram fortes sinais de degradação, algumas amostras já estão fragmentadas e também houve alteração na opacidade das mesmas. A partir do dia 22, as amostras apresentaram alteração na cor, alteração na opacidade e maior fragmentação. No dia 70 já não foi possível encontrar uma das amostras do grupo, apenas pequenos fragmentos das outras. Ao fim do experimento no dia 112, já não foi possível encontrar nenhuma amostra, porém já desde o dia 98 também não era mais possível encontrar as amostras no solo. Para confirmar a fragmentação, os solos do dia 98 e 112 foram passados por peneiras onde se comprovou não haver mais fragmentos dos filmes.

O Quadro 14 apresenta o registro fotográfico das amostras de quitosana que foram colocadas em solo esterilizado e umidificadas com água também esterilizada.

Quadro 14 - Filmes de quitosana antes e depois da degradação em solo esterilizado.



Fonte: Autora (2023)

As amostras expostas ao solo esterilizado apresentaram alterações já na primeira semana de experimento, havendo uma fragmentação das amostras, alteração na cor e na opacidade. Este comportamento seguiu se intensificando com o passar do tempo, chegando a não ser possível encontrar fragmentos de duas amostras no dia 70. Ao término do experimento, aos 112 dias, ainda foi possível recuperar alguns fragmentos. Vale ressaltar que esses fragmentos estavam bastante frágeis e com uma cor bem mais escura.

Deshmukh *et al.* (2021) observaram que em geral os filmes de quitosana apresentavam aparência de regiões de erosão e fissuras. Oberlintener *et al.* (2020) observaram que filmes de quitosana em solo industrial já apresentavam rugas e pequenas perdas de fragmentos após três dias de experimento, enquanto em solo de jardim, as amostras se transformaram em uma estrutura tipo gel, o que segundo os autores pode ser atribuído a ruptura das ligações cruzadas dos componentes do filme, levando à uma maior degradação e também aumento da absorção de água.

Após sete dias de exposição, as amostras apresentaram completa fragmentação e degradação tanto no solo industrial quanto no de jardim. Os autores observaram também que a adição de água ao solo desacelerava o processo de degradação.

Uma hipótese para a elevada degradação dos filmes de quitosana pode ser uma possível presença de microrganismos como bactérias *Pseudomonas aeruginosas*, pois as mesmas são produtoras de enzimas capazes de degradar a quitosana (quitosanase) (Zhang *et al.*, 2000; Cheng *et al.*, 2000). Outro ponto a se observar é a afinidade dos filmes com a água. Os três filmes apresentaram características hidrofílicas o que, combinado com a umidade do solo, pode estar relacionado à degradação pelas seguintes formas: a) havendo um favorecimento a degradação química pela quebra de ligações ou b) sendo fornecidas as condições necessárias para um crescimento da população microbiana. Esta hipótese também foi levantada por Gomes (2008). Outro ponto a ser considerado é a afinidade dos filmes de quitosana com a água deste estudo apresentaram, podendo-se supor que a degradação tenha acontecido por conta das quebras das pontes de hidrogênio e interações hidrofóbicas, o que resulta em uma desaminação da molécula (BYARUHANGA *et al.*, 2005).

4.2.1.1 Caracterização do solo

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos para a caracterização do solo realizados antes do experimento de degradação.

Tabela 10 - Caracterização do solo.

Teor de Matéria Orgânica (%)	Teor de Umidade (%)
12,36 ± 0,53	25,03 ± 1,01

Fonte: Autora (2023)

Oberlintner *et al.* (2020) realizaram a caracterização de solos de jardim, vinhedo e industrial, onde obtiveram respectivamente um teor de umidade de 59,7%, 57,9% e 25%; enquanto o teor de matéria orgânica foi de 16,7% para solo de jardim, 26,35 % para solo industrial e 71,5% para solo de vinhedo

Para a análise microbiológica foi realizado o experimento na primeira semana de testes, e depois nos dias 45 e 115. A Tabela 11 traz os resultados obtidos para o solo natural, enquanto a Tabela 12 reúne os resultados para o solo esterilizado.

Tabela 11 - Análise microbiológica do solo.

Dia	Bactérias (UFC/g)	Bolores e leveduras (UFC/g)
7	$1,57 \times 10^6$	$9,60 \times 10^4$
45	$4,09 \times 10^5$	$1,29 \times 10^3$
115	$7,70 \times 10^3$	$5,20 \times 10^3$

Fonte: Autora (2023)

Tabela 12 - Análise microbiológica do solo esterilizado.

Dia	Bactérias (UFC/g)	Fungos e leveduras (UFC/g)
7	$1,00 \times 10^3$	$3,00 \times 10^4$
45	$3,60 \times 10^6$	$2,86 \times 10^5$
115	$8,60 \times 10^4$	$7,00 \times 10^3$

Fonte: Autora (2023)

É possível observar que existe um declínio em ambas as populações microbiológicas conforme o tempo. Este comportamento pode estar atrelado a uma possível diminuição de nutrientes disponíveis para consumo destes microrganismos e a manutenção do seu ciclo de vida (MADIGAN, MARTINKO, PARKER, 2010).

Por outro lado, o solo esterilizado passa por um processo diferente. Este, apresenta um pico de crescimento dos microrganismos próximo à metade dos dias de experimentos e decaindo novamente ao final do experimento, porém o valor ainda é superior ao observado na primeira semana.

O fato de manusear as caixas para umidificá-las, acaba por expor a terra ao ambiente externo durante alguns minutos, o que pode fazer com que alguns microrganismos presentes no ar se depositem na terra. Supõe-se que o tratamento térmico empregado na esterilização do solo, pode ter de alguma forma degradado alguns macronutrientes, aumentando a disponibilidade dos micronutrientes necessários para o ciclo de vida dos microrganismos e degradação (MADIGAN,

MARTINKO, PARKER, 2010). Nos três experimentos foi notada a aparição de bolores ao decorrer dos dias nas caixas com solo esterilizado.

Filipini, Romani e Martins (2020) obtiveram resultados melhores para a sua análise microbiológica do solo, tendo 7×10^6 UFC/g total de bactérias e 9×10^6 UFC/g total de fungos e leveduras. A diferença nos valores obtidos pode estar tanto na diferença de quando o experimento foi realizado, como também na diferença dos solos utilizados visto que o solo natural utilizado pelos autores era da cidade de Rio Grande (RS), Brasil.



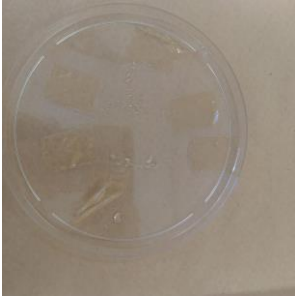
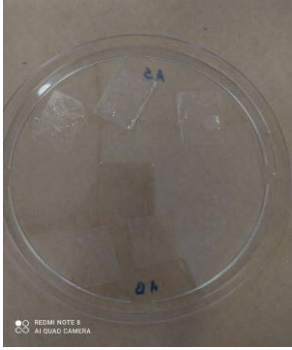

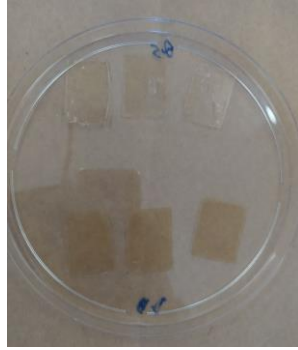


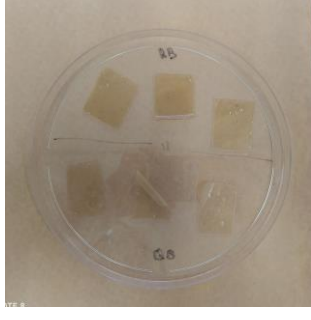
Com o resultado positivo para a presença de microrganismos no solo esterilizado, explica-se o comportamento de degradação que os filmes apresentaram neste solo. No início do experimento, quando provavelmente a presença desses microrganismos era menor, a redução de espessura também era menor, conforme os mesmos se desenvolvem no solo as amostras também são degradadas e voltam a perder espessura.

4.2.2 Degradação em água doce

Com o intuito de analisar a degradação dos filmes em ambientes aquáticos, realizou-se uma degradação simulada de acordo com o explicado no item 3.4.1. O Quadro 15 traz o acompanhamento das amostras conforme o tempo de experimento.

Ao longo do experimento foi possível observar que as amostras mantidas estáticas apresentavam a formação de fungos e bolores, porém este aspecto se mostrou difícil de registrar visualmente, sendo possível a visualização deste fenômeno apenas no grupo de filmes de ágar aos 90 dias (Quadro 15C). Por sua vez, as amostras mantidas sob agitação, foram as que apresentaram fragmentação, com duas das amostras de ágar sendo reduzidas aproximadamente mais da metade do seu tamanho original, e também só podendo ser registrado após os 90 dias (Quadro 15C).

Quadro 15 - Degradação dos filmes em água ao longo do tempo.

(A) Ágar 30 dias	(D) Blenda 30 dias	(G) Quitosana 30 dias
		
(B) Ágar 60 dias	(E) Blenda 60 dias	(H) Quitosana 60 dias
		
(C) Ágar 90 dias	(F) Blenda 90 dias	(I) Quitosana 90 dias
		

Amostras na parte superior das imagens correspondem às amostras mantidas estáticas, enquanto as inferiores correspondem as sob agitação. Fonte: Autora (2023)

Filipini (2019) realizou um estudo de degradação de diferentes filmes poliméricos em água do mar, onde o autor observou que todos os seus filmes se degradaram em até 15 dias na água, porém algo importante de se observar neste estudo é a alta solubilidade que os filmes apresentavam, com valores entre 22,9% até 100%, combinados com um alto intumescimento e ângulos de contato em geral hidrofílicos. Os filmes do autor levavam em sua composição diferentes misturas entre colágeno, metilcelulose e proteínas do soro do leite.

Por sua vez Ho, Gan e Tan (2002), degradaram polihidroxialcanoato de cadeia média em água do rio Kayu Ara (Malásia) obtendo uma desintegração completa dos filmes em 86 dias. Zahir *et al.* (2021) também observaram a degradação dos copolímeros poli(L-lactideo)-b-poli(2-metil-1,3-propanodiol adipato)-b-poli(L-lactideo) (PLLA-b-PMPA-b-PLLA)s em água do mar. Neste experimento foi observado que esses copolímeros apresentavam uma perda de massa de até 50% em 28 dias de experimento.

Já Bonilla *et al.* (2020) realizaram a degradação de materiais finos a base de quitosana em um meio aquoso mineral inoculado a partir de lodo ativado. Os autores observaram que a degradação do biopolímero (quitosana) foi superior do que do polímero sintético utilizado (tereftalato de polibutileno adipato) pela análise respirométrica baseada na OECD 301D, de acordo com a análise a quitosana apresentou uma degradação de 87,4% em três dias. Porém, os próprios autores trazem que este resultado é diferente do encontrado na literatura, onde compararam com o estudo de Ikejima e Inoue (2000) que analisaram a degradação em água do rio Tama (Japão) de filmes puro de quitosana e blendas com ácido poli(3-hidroxi-butírico) e quitina, e observaram que os filmes de quitosana foram os que apresentaram uma degradação mais lenta, com um percentual de degradação de apenas 15% em 30 dias, enquanto o de quitina apresentou 56% e o de ácido poli(3-hidroxi-butírico) 70%, já blenda de ácido poli(3-hidroxi-butírico) com quitosana teve uma degradação de 60%.

Comparando-se com os resultados deste estudo é possível observar que a degradação em água do filme de quitosana tende a ser lenta, assim como o observado por Ikejima e Inoue (2000). Para o ágar e a blenda não foi possível encontrar uma referência que se pudesse comparar. Outro detalhe importante a se ressaltar é o que Carissimi, Flôres e Rech (2018) trazem sobre a solubilidade do filme, é a relação com a sua biodegradabilidade, algo que pode ser observado no estudo de Filipini (2019) onde a solubilidade variava em uma faixa de 22,9% indo até 100%, além de terem uma molhabilidade em geral elevada. Porém, no estudo deste trabalho o ágar apresentou a maior degradação em água, o que se contrapõe ao resultado da solubilidade onde a quitosana demonstrou maior solubilidade. Além disso, os valores da solubilidade mesmo apresentando uma diferença significativa estatisticamente, ainda estão próximos entre si e são relativamente baixos. Quando se compara os dois métodos de degradação, observa-se que a quitosana demonstra

uma degradação maior no solo, enquanto o ágar demonstra uma maior degradação na água.

4.2.2.1 Caracterização da água

Os resultados para a caracterização inicial da água são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Caracterização da água.

pH inicial	Bactérias (UFC/mL)	Fungos e leveduras (UFC/mL)
6,28	$1,52 \times 10^3$	$2,8 \times 10^3$

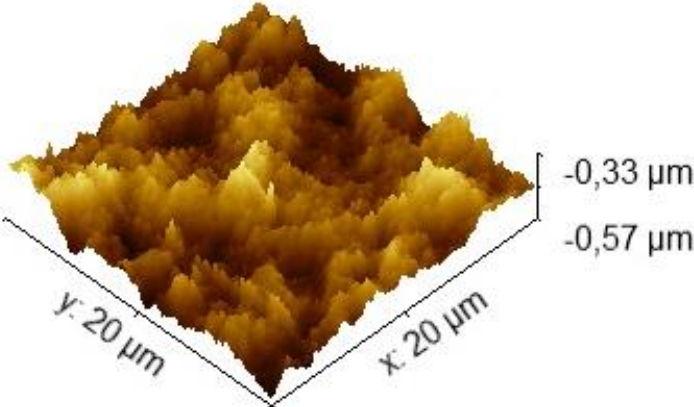
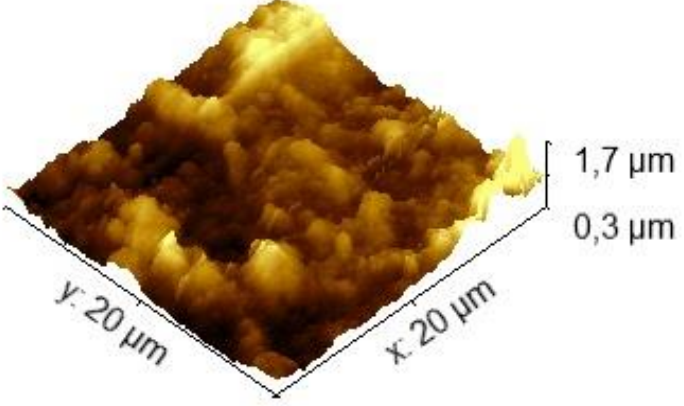
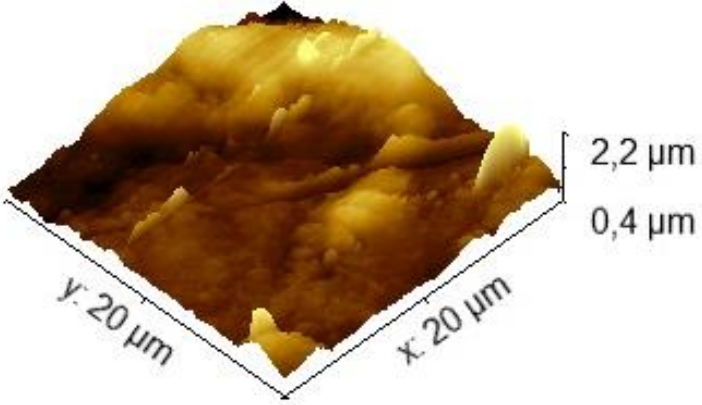
Fonte: Autora (2023)

Observou-se que o pH por estar abaixo de 7, pode ser considerado ácido e a população microbiológica se mostrou baixa. Comparando-se à literatura, Bonilla *et al.* (2020) observaram um pH de 7,4 no inóculo utilizado para a degradação, Filipini (2019) observou um pH de 6,8 para a água do mar e Ho, Gan e Tan (2002) obtiveram um pH de 7,48 e uma população microbiológica de $11,1 \times 10^5$ UFC/mL, sendo em todos os casos valores superiores ao deste estudo.

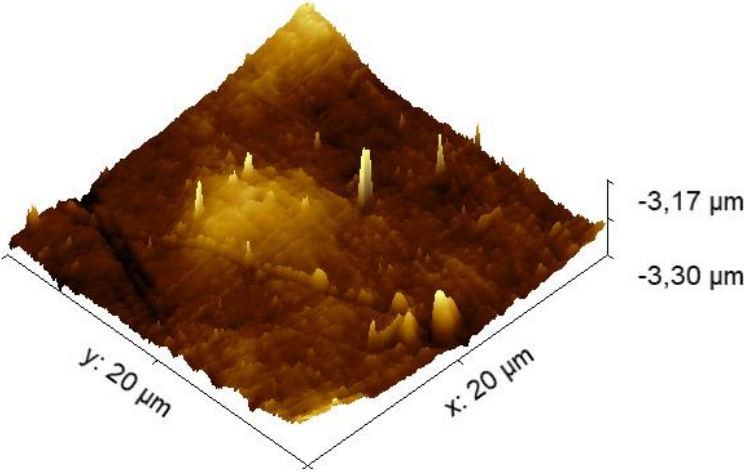
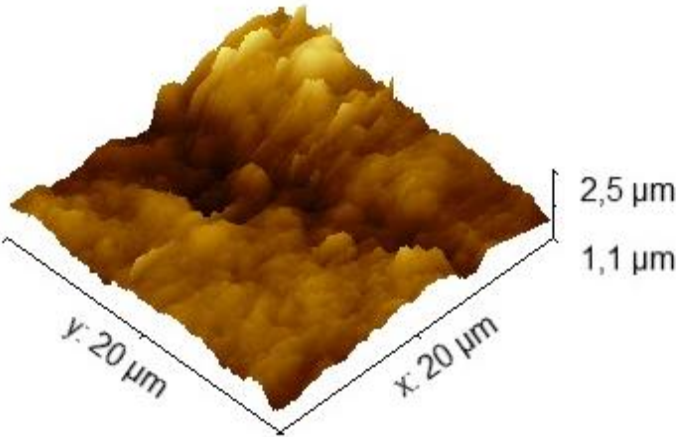
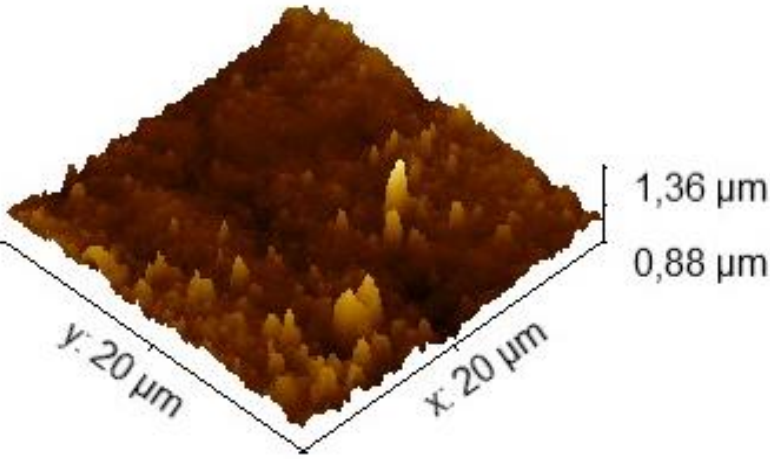
4.5 Análises de microscopia e espectroscopia

O Quadro 16 traz as imagens do microscópio de força atômica dos filmes antes e depois da degradação.

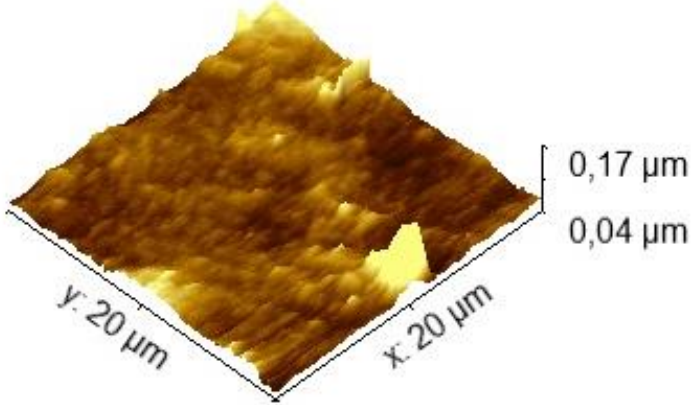
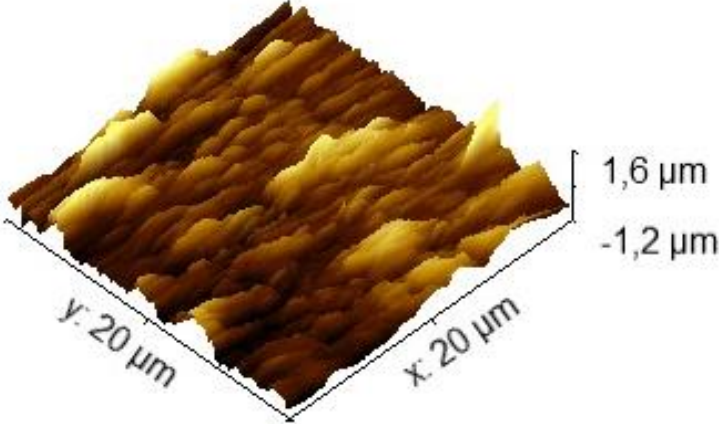
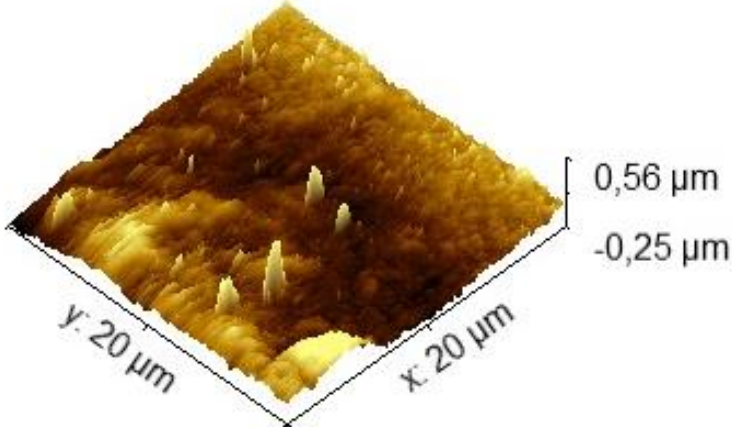
Quadro 16 - Imagens 3D dos filmes de antes e após a degradação (continua).

<p>Amostra de ágar sem passar pelo processo de degradação.</p>	 <p>3D surface plot showing the topography of an agar film before degradation. The plot is a square with side lengths of 20 μm in both the x and y directions. The surface is relatively flat with small, irregular peaks and valleys. The vertical scale on the right indicates a range from -0,33 μm to -0,57 μm.</p> <p>(A)</p>
<p>Amostra de ágar após a degradação em solo natural.</p>	 <p>3D surface plot showing the topography of an agar film after degradation in natural soil. The plot is a square with side lengths of 20 μm in both the x and y directions. The surface is significantly more textured and uneven than the original film, with larger peaks and deeper valleys. The vertical scale on the right indicates a range from 0,3 μm to 1,7 μm.</p> <p>(B)</p>
<p>Amostra de ágar após a degradação em solo estéril.</p>	 <p>3D surface plot showing the topography of an agar film after degradation in sterile soil. The plot is a square with side lengths of 20 μm in both the x and y directions. The surface is highly textured and uneven, showing a more pronounced topography than the natural soil sample. The vertical scale on the right indicates a range from 0,4 μm to 2,2 μm.</p> <p>(C)</p>

Quadro 17 - Imagens 3D dos filmes de antes e após a degradação (continua).

<p>Amostra de blenda sem passar pelo processo de degradação.</p>	 <p>(D)</p>
<p>Amostra de blenda após a degradação em solo natural.</p>	 <p>(E)</p>
<p>Amostra de blenda após degradação em solo estéril.</p>	 <p>(F)</p>

Quadro 18 - Imagens 3D dos filmes de antes e após a degradação (conclusão).

Amostra de quitosana sem passar pelo processo de degradação.	 <p>0,17 μm 0,04 μm y: 20 μm x: 20 μm</p> <p>(G)</p>
Amostra de quitosana após a degradação em solo natural.	 <p>1,6 μm -1,2 μm y: 20 μm x: 20 μm</p> <p>(H)</p>
Amostra de quitosana após degradação em solo estéril.	 <p>0,56 μm -0,25 μm y: 20 μm x: 20 μm</p> <p>(I)</p>

Fonte: Autora (2023)

É possível observar que a morfologia da superfície dos filmes de ágar é bastante irregular, porém no filme não degradado a diferença de alturas são menores podendo ser visto pela ausência de tons escuros na imagem que significam regiões mais profundas. Já nas imagens dos filmes degradados, existe uma maior presença de tons tendendo para o marrom escuro, além disso a faixa de altura (eixo Z) aumentou, ou seja, existem picos ou vales com maiores alturas e profundidades.

Na imagem (D) referente à blenda, é observado uma morfologia irregular porém com pouco picos no filme não degradado, já nas imagens (E) e (F) percebe-se uma alteração nos padrões de cor indicando uma acentuação de vales além da incidência maior de picos tanto em solo natural quanto estéril. Outro ponto interessante é diferença no intervalo da faixa de altura que aumenta nas imagens dos filmes degradados, também demonstrando a acentuação dos vales e picos.

Fathijara *et al.* (2021) observaram uma diferença nos padrões conforme a faixa utilizada para observação, por exemplo em uma área de 1,3 m é possível visualizar uma superfície de onda ligeiramente não linear em filmes de quitosana e ágar, por sua vez ao diminuir a faixa de área para 630 m apresentam um padrão topográfico mais regular, e o padrão de camada por camada se torna visível ao se diminuir ainda mais a faixa de área para 310 m. Embora em escalas diferentes é possível observar semelhanças no comportamento dos filmes nos dois trabalhos, mesmo não tão visível neste trabalho ainda se é possível identificar que existe um padrão de camadas na blenda.

Chen *et al.* (2016) observaram que ao adicionar quitosana nos filmes de hemicelulose quaternizada e montmorilonita em um pequeno volume (entre 0,05 e 0,1v:v) a morfologia das superfícies eram relativamente lisas, porém quando a quantidade de quitosana aumentou (0,02v:v) a superfície apresentava uma morfologia mais áspera. No caso da blenda a quantidade de quitosana utilizada é de 50% da quantidade de polímero total, logo é esperado que a superfície observada também seja áspera. Quanto ao filme de quitosana esse comportamento fica ainda mais evidente pela presença de tons claros e médios na escala (Imagem G), demonstrando uma superfície irregular. Esse comportamento irregular dos filmes de quitosana também foi observado por Hirdes (2021).

Algo comum nos três filmes é que após o processo de degradação existe um aumento na quantidade de picos e vales além de um incremento da altura dos

mesmos (eixo Z), este aspecto pode ser observado pelo valor da rugosidade das amostras que são apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 - Rugosidade quadrática média das amostras.

	Rugosidade (m ²)		
	Agar	Blenda	Quitossana
Amostra não degradada	36,7	12,16	9,09
Amostra degradada solo natural	165,2	200	285
Amostra degradada solo estéril	205,9	42,9	70,92

Fonte: Autora (2023)

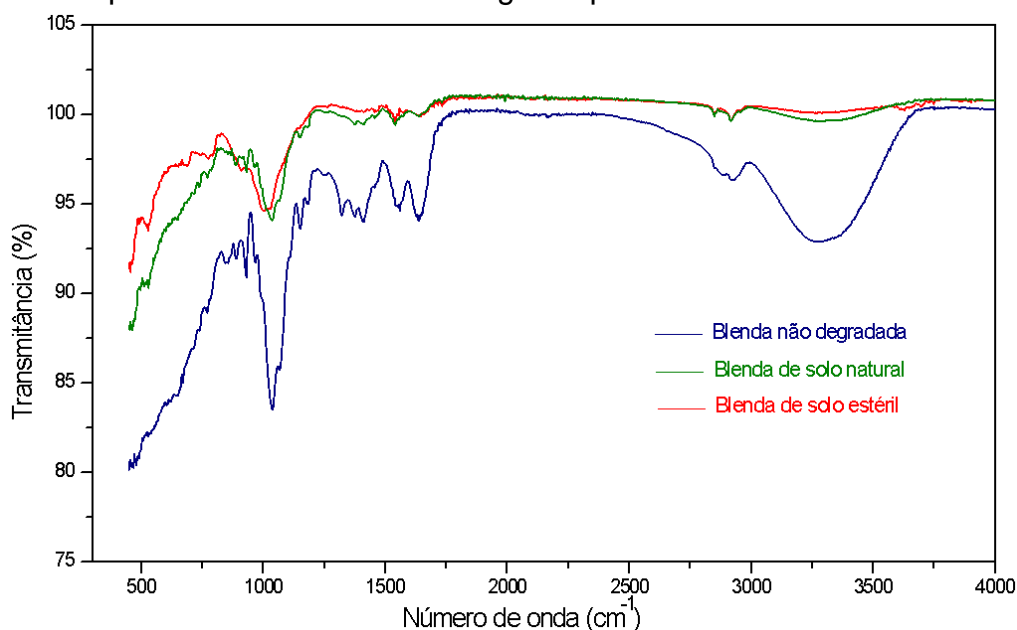
Observa-se nos três filmes que a rugosidade aumenta para os filmes degradados, ou seja, a diferença de altura entre os picos e vales aumentou nos filmes após o processo de degradação. Este comportamento também foi observado por Samanta, Datta e Halder (2020) na degradação de filmes polietileno, os autores também observaram que após a degradação diversas fraturas, sulcos e cavidades ficaram visíveis nas imagens, um comportamento semelhante com o observado neste trabalho.

Utiliza-se a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (espectroscopia FTIR) para identificar a presença (ou ausência) de determinados grupos ou ligações químicas em uma molécula de acordo com a absorção de energia (HU, *et al.* 2016). A Figura 13 apresenta o espectro FTIR do filme de blenda antes da degradação, após a degradação em solo natural e após a degradação em solo esterilizado.

De acordo com a literatura, o pico na faixa entre 3210 e 3305 cm⁻¹ indica a presença de um alongamento dos grupos hidroxila (O-H) (ROY, RHIM, 2020), que pode ser atribuído às interações de ligação entre os grupos de hidroxila do ágar com os grupos hidroxílicos e aminos da quitossana (HUANG *et al.*, 2020). Os picos entre 2900 e 2980 cm⁻¹ são referentes ao alongamento do grupo metil C-H e estão presentes em todas as amostras (GUERRERO *et al.*, 2014). Os picos próximos a 1074 cm⁻¹ referem-se à dupla C-O (RHIM *et al.*, 2014) e a presença do pico em 1036 cm⁻¹ indica a flexão do C-O (álcool secundário) sendo comum a polissacarídeos, enquanto os picos próximos a 1640 cm⁻¹ e 1150 cm⁻¹ indicam grupos funcionais de

estiramento de amida I (C=O) e flexão de alcanos (C-C), respectivamente (AGUSMAN *et al.*, 2022). O pico em 1558 cm^{-1} está relacionado à ligação N-H (amida II) da quitosana (HUANG *et al.*, 2020). Os picos observados em 2927 cm^{-1} , 2884 cm^{-1} , 1411 cm^{-1} , 1321 cm^{-1} e 1260 cm^{-1} são relacionados à flexão de CH_2 devido ao anel de piranose, enquanto o pico em 1380 cm^{-1} está atribuído à oscilação de CH_3 (FATHIJARA, 2021).

Figura 13 - Espectro FTIR da blenda de ágar e quitosana.

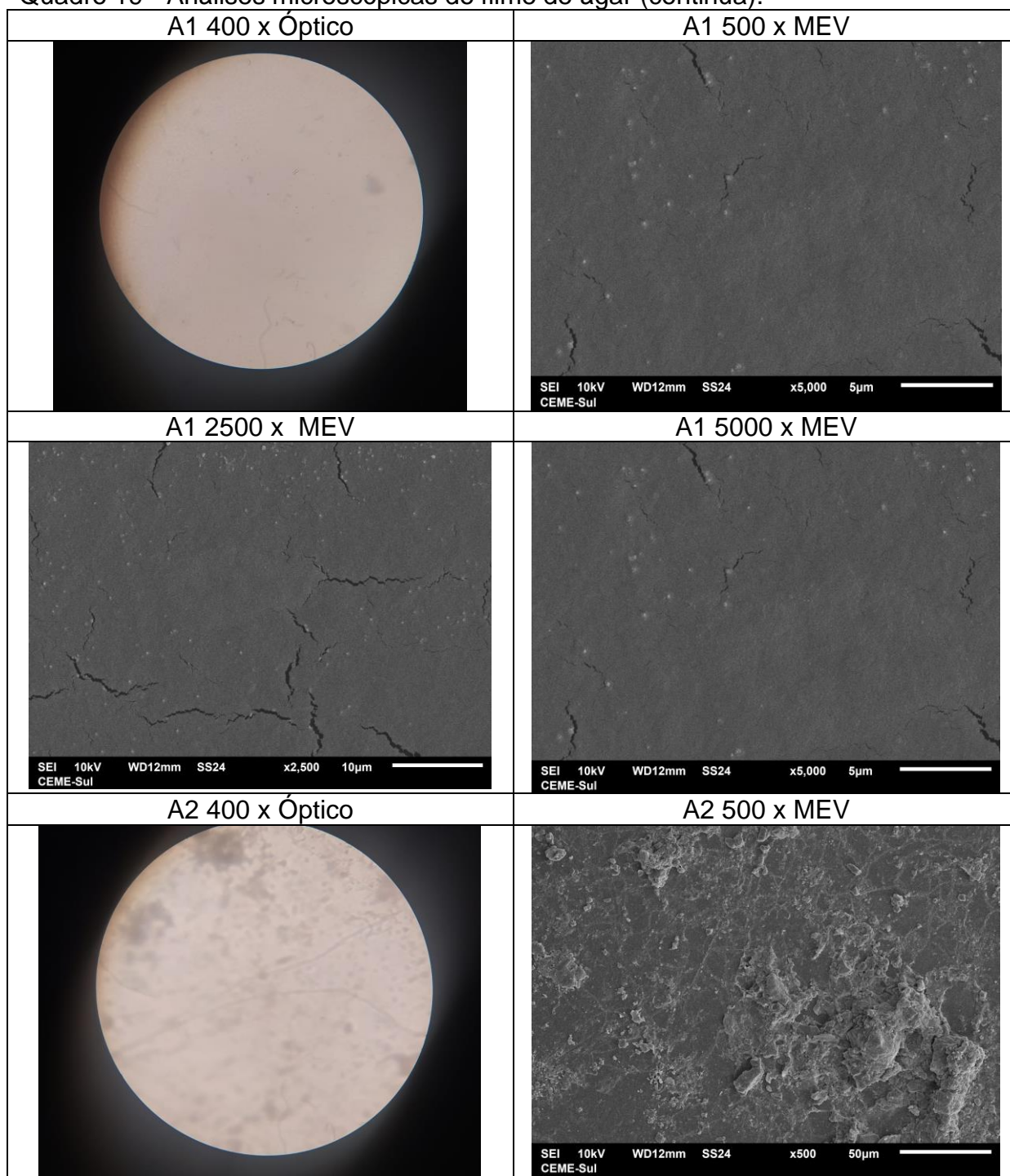


Fonte: Autora (2023)

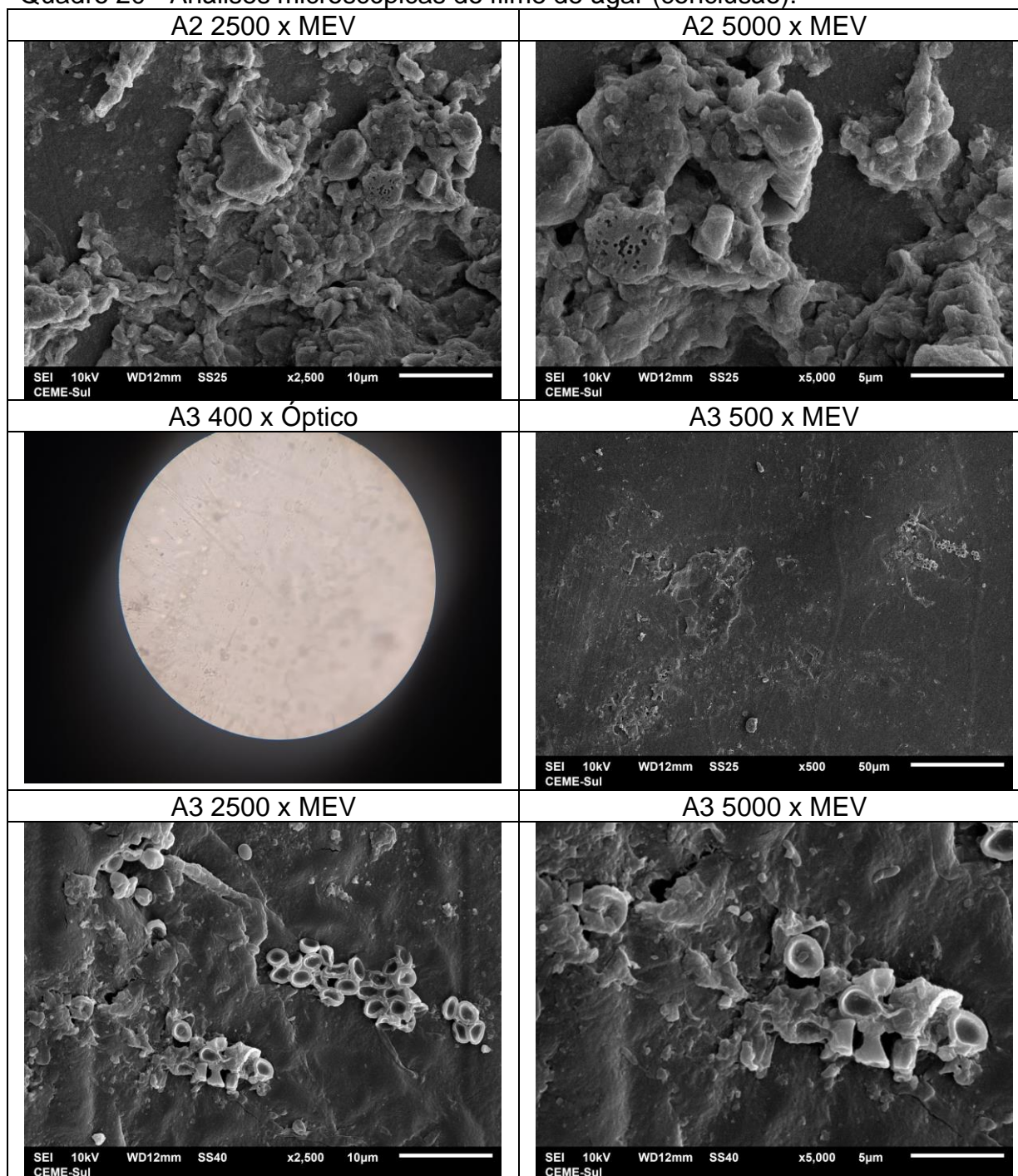
Gomes (2008) ao realizar a análise FTIR de blendas de amido, quitosana e poli (álcool vinílico) antes e após a degradação, observou que houve uma redução na intensidade das bandas em todos os espectros após a degradação e que a quitosana demonstrava se degradar de forma mais rápida. A autora também observou que não houve a formação de novos compostos provenientes da degradação, mas que houve uma destruição da estrutura inicial bastante evidente dos componentes da blenda, em especial do amido e da quitosana. Outra observação realizada é que a redução nas intensidades de absorção demonstra a perda da organização molecular que é ocasionada pela biodegradação. Essas considerações vão ao encontro do observado neste trabalho, onde também se notou uma perceptível redução nas intensidades de algumas bandas das amostras degradadas.

Para uma melhor compreensão da morfologia dos filmes, realizou-se a análise microscópica com um microscópio eletrônico de varredura e também um microscópio óptico antes e após a degradação. O Quadro 17 apresenta um compilado com as imagens para o filme de ágar.

Quadro 19 - Análises microscópicas do filme de ágar (continua).



Quadro 20 - Análises microscópicas do filme de ágar (conclusão).



Fonte: Autora (2023)

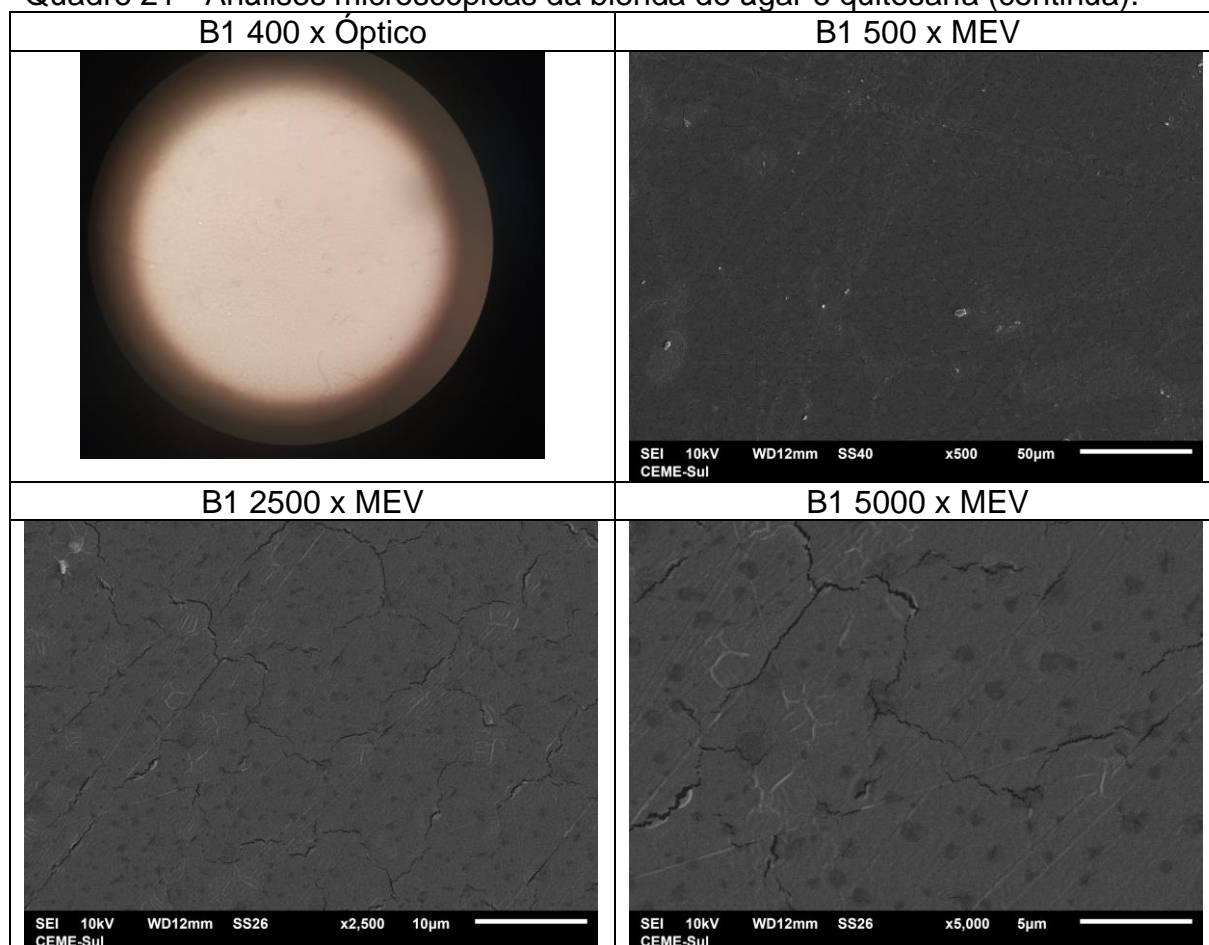
Pode-se observar que o filme de ágar (A1) apresenta uma superfície densa e lisa, porém pode-se notar algumas fissuras. Esse comportamento também foi descrito por Roy e Rhim (2021), Kim, Rhim e Roy (2022) e Shankar e Rhim (2015). Uma das características do filme de ágar já descritas neste trabalho é a sua transparência, o que dificulta a sua observação no microscópio óptico.

Para os filmes degradados (A2 e A3), inicialmente se nota uma superfície bastante distinta do filme não degradado, sendo possível visualizar já no microscópio óptico uma diferença de opacidade. Nas amostras do MEV observa-se superfícies bastante rugosas, podendo-se notar nas ampliações 2500 e 5000 x que parece existir um acúmulo de material sobre o filme além de uma estrutura peculiar e de forma repetitiva se formando na amostra em solo estéril (A3), estes particulados podem ser tanto material particulado do solo que se agruparam ao filme quanto também a incidência dos fungos responsáveis pela degradação.

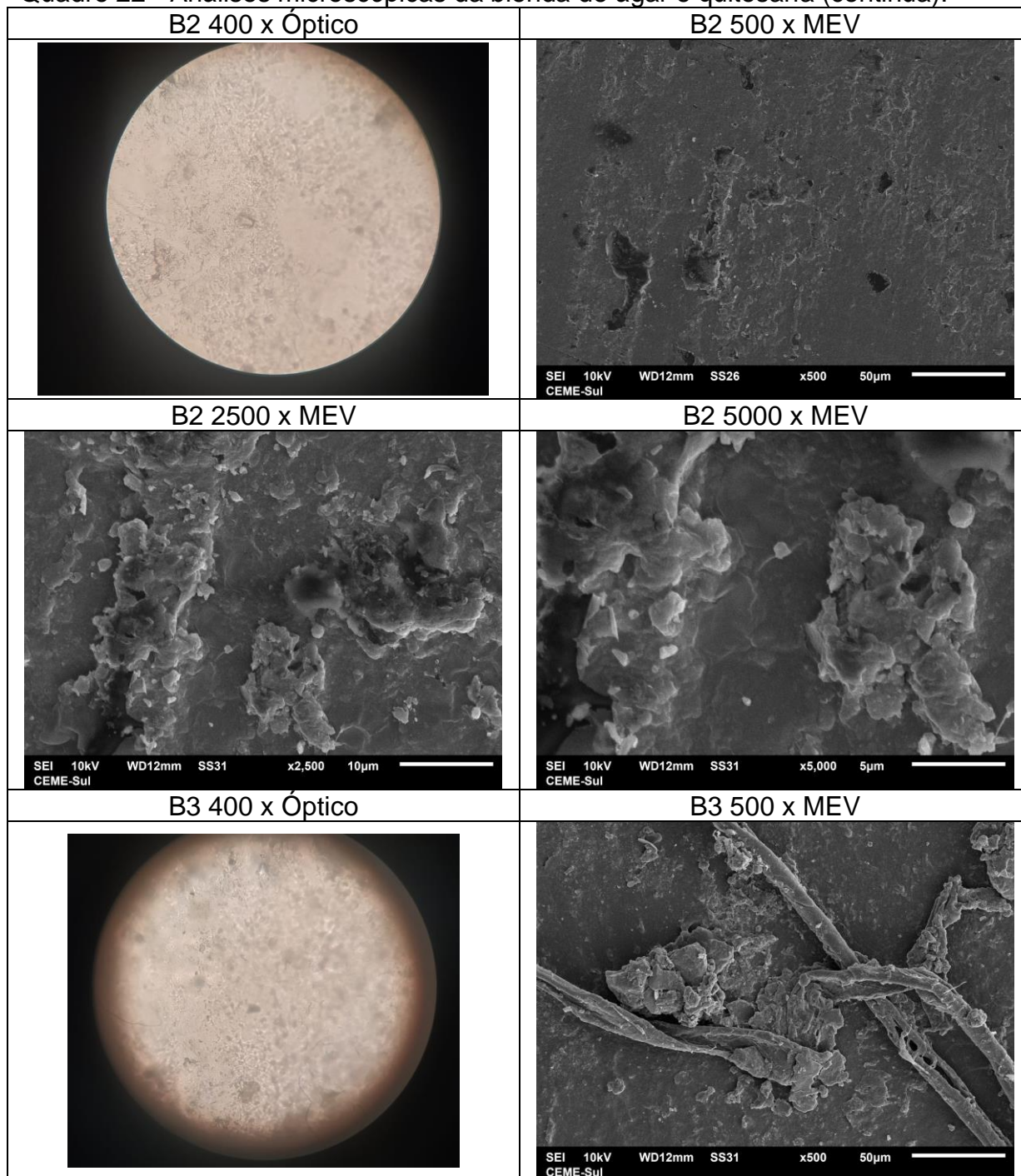
Algo interessante de se observar é que a olho nu os filmes de ágar não apresentavam tantos sinais de degradação quanto os outros filmes apresentaram, porém a microscopia demonstrou que houve mudanças significativas na superfície dos filmes tanto em solo natural quanto em solo estéril.

O Quadro 18 traz o compilado de imagens para a amostra dos filmes de blenda de ágar e quitosana.

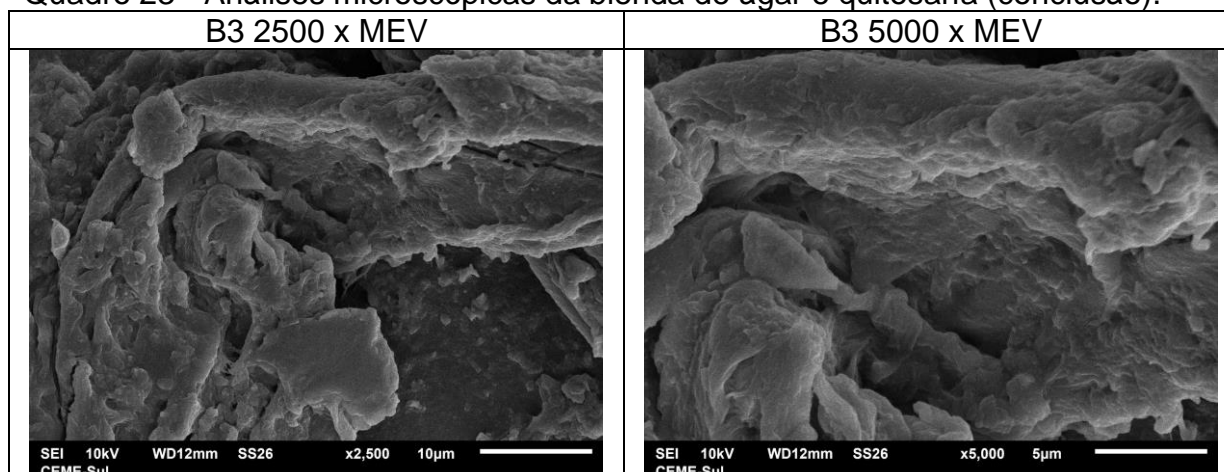
Quadro 21 - Análises microscópicas da blenda de ágar e quitosana (continua).



Quadro 22 - Análises microscópicas da blenda de ágar e quitosana (continua).



Quadro 23 - Análises microscópicas da blenda de ágar e quitosana (conclusão).



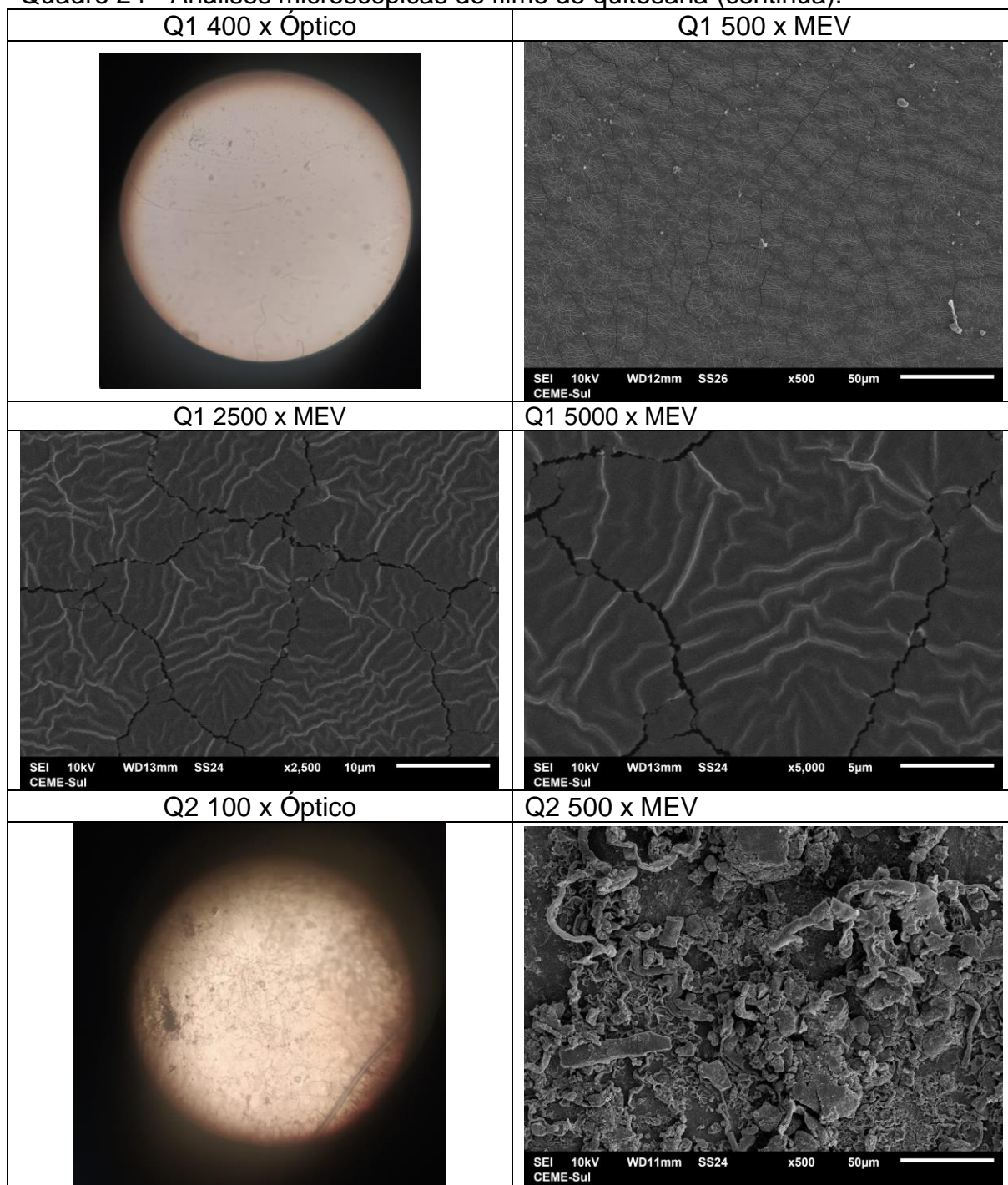
Fonte: Autora (2023)

Para a blenda (B1) observa-se uma superfície mais irregular, rugosa e não homogênea, porém comparado ao filme de ágar puro a blenda apresenta uma superfície mais densa. Estes comportamentos também foram observados por Agusman *et al.* (2022), Huang *et al.* (2020) e El-Hefian, Nasef e Yahaya (2011), outro ponto que os autores trazem é que a miscibilidade que as blendas apresentam demonstram a boa compatibilidade entre os polímeros.

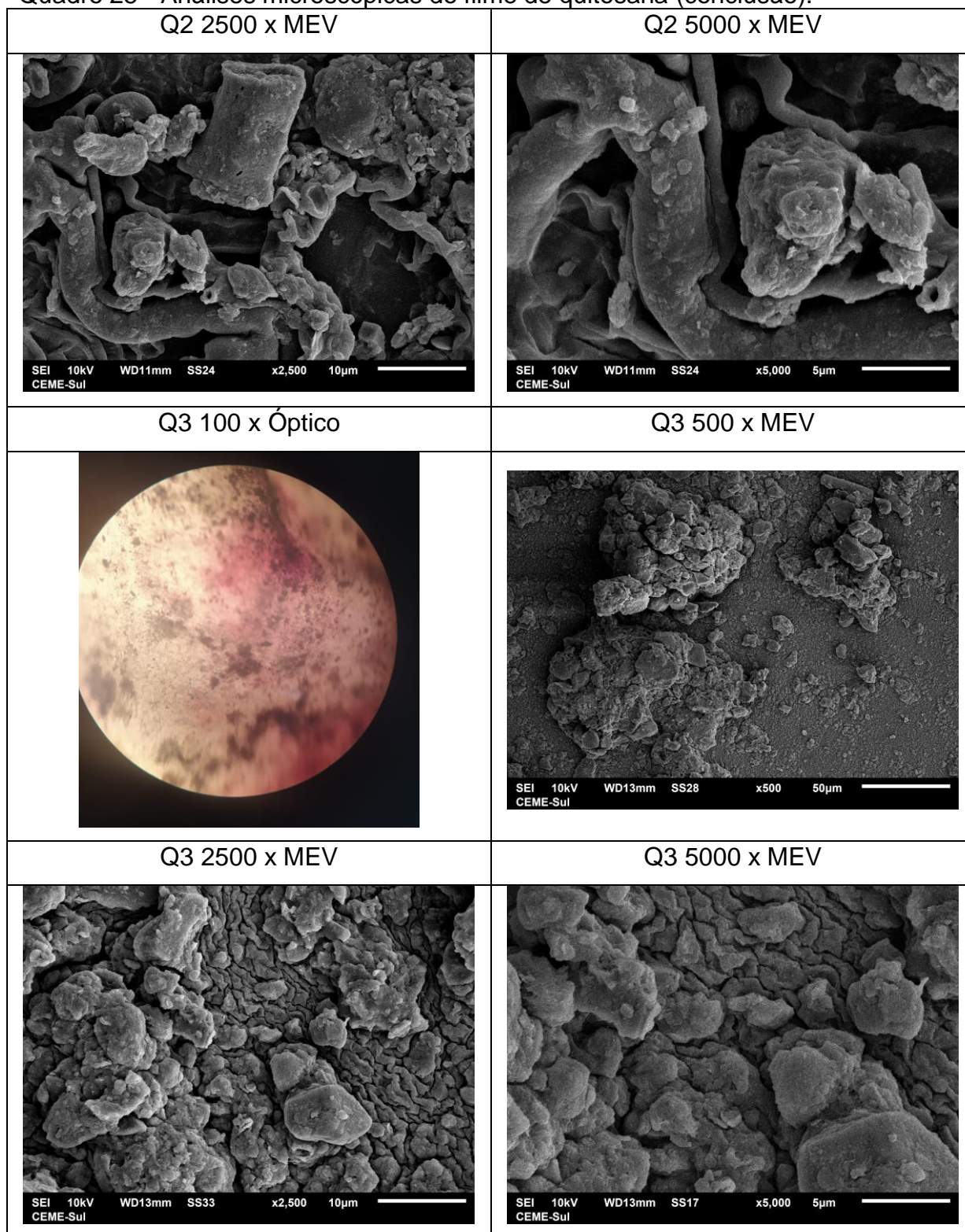
Semelhante ao observado no filme de ágar (A2), a imagem obtida pelo microscópio óptico para o filme degradado (B2 e B3) demonstra uma mudança na opacidade do filme. Em conjunto as amostras do MEV apresentam uma superfície bastante irregular, podendo-se também observar a aderência de partículas de solo além de estruturas que podem sinalizar a presença de fungos no filme. É possível perceber que mesmo que a olho nu o filme em solo estéril não aparente ter sido tão afetado pela degradação, o MEV (B3) apresenta uma superfície completamente diferente, muito mais rugosa e irregular, além de não mais compacta como é a amostra não degradada.

O Quadro 19 traz o compilado de imagens referentes ao filme de quitosana não degradado.

Quadro 24 - Análises microscópicas do filme de quitosana (continua).



Quadro 25 - Análises microscópicas do filme de quitosana (conclusão).



Fonte: Autora (2023)

A literatura reporta que os filmes de quitosana apresentam uma superfície lisa e plana, principalmente quando comparados com filmes que levam outros materiais em conjunto na composição, como é o caso de Hirdes (2021), Coelho, *et al.* (2017) e

El-Hefian, Nasef e Yahaya (2011). Porém, as imagens (Q1) desse trabalho, destoam desta descrição. Pelo MEV foi possível observar uma superfície bem mais irregular e com fissuras do que os filmes de ágar e blenda. Outro ponto que a literatura traz é sobre os filmes serem homogêneos e sem separação de fases, o que indica uma boa solubilização da quitosana na solução ácida escolhida, podendo desta forma ser uma hipótese para a superfície vista nas imagens (COELHO, *et al.*, 2017). Outro fator a ser considerado é a sensibilidade do filme de quitosana a umidade, o que durante a manipulação da amostra pode ter interferido no resultado final.

O filme de quitosana demonstrou a maior degradação e as imagens obtidas pela microscopia estão de acordo com o esperado para a situação (Q2 e Q3). Neste filme fica ainda mais evidente a presença de partículas do solo aderidas ao filme, além das diferentes estruturas que podem ser visualizadas na ampliação 2500 x. Outro ponto é a rugosidade muito mais pronunciada no filme de quitosana do que nos de blenda e ágar analisados.

Assim como a amostra degradada em solo natural, é possível observar de forma bem mais pronunciada a aderência de partículas de solo no filme degradado em solo estéril. Também se observa que as estruturas visíveis nas ampliações (Q3) 2500 x e 5000 x são diferentes das observadas anteriormente (Q2), não sendo possível identificar um padrão entre elas. Algo de melhor visualização na ampliação (Q3) 5000 x são as fissuras e rugosidade que esta amostra apresenta.

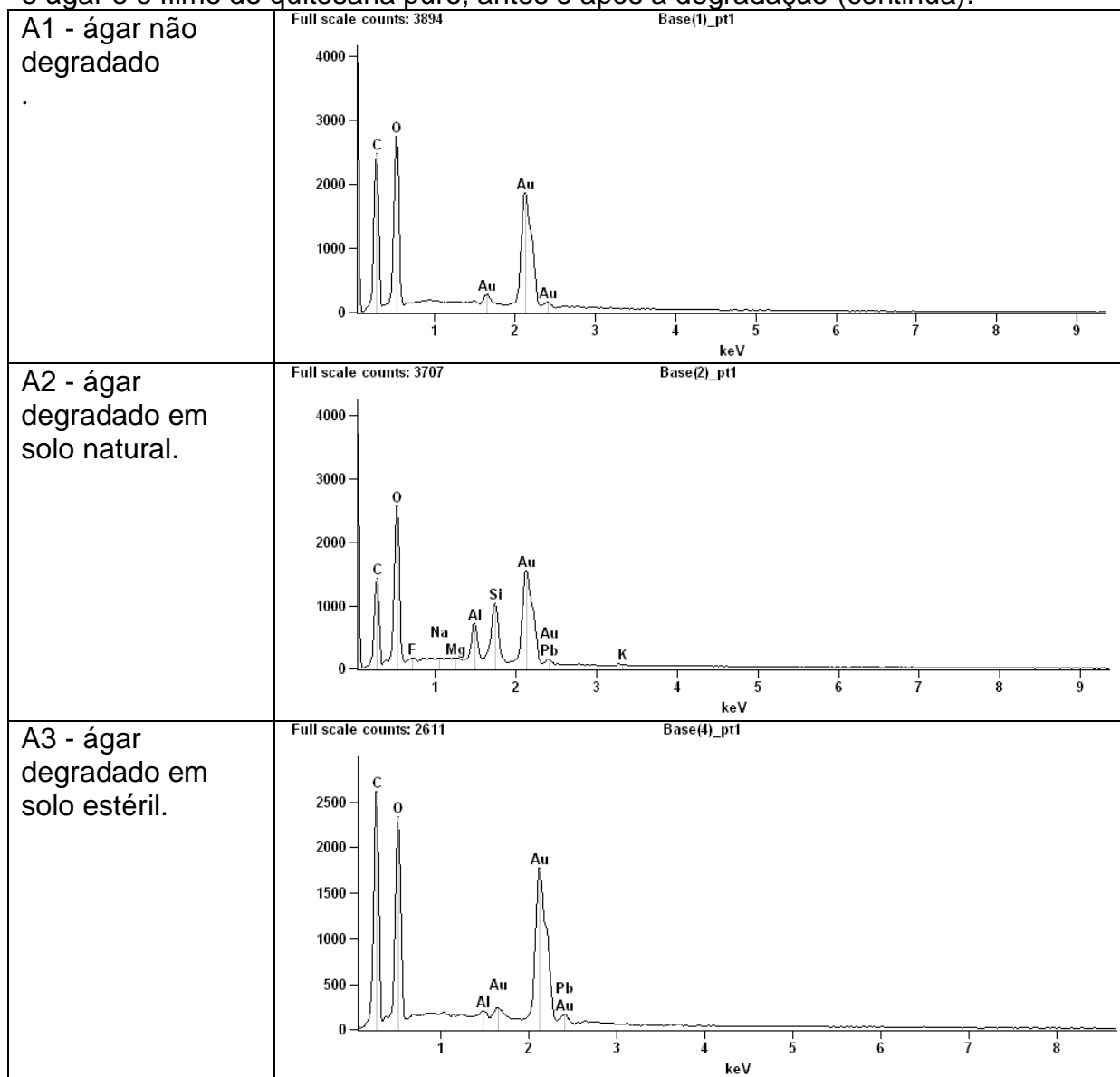
São significativas as mudanças que podem ser vistas em todos os filmes degradados, sejam em solo natural ou estéril. As superfícies que inicialmente eram densas, lisas (para o ágar), com alguma rugosidade (como é o caso da blenda e quitosana) são diferentes das superfícies após a degradação. É notório que ocorrem alterações estruturais nesses filmes como a presença de uma rugosidade mais evidente, bem como o surgimento de fissuras. Estes comportamentos também foram observados por Ali, Zakarya e Khaled (2022), além de Khruengsai, Sripahco e Pripdeevech (2021) na degradação de filmes de polietileno de baixa densidade, os autores ainda observaram a presença de camadas danificadas e poços.

De modo geral, apesar de inicialmente as amostras em solo estéril não apresentarem a mesma degradação do que as amostras em solo natural, através da microscopia fica evidente que existe uma mudança significativa na superfície dos filmes. As imagens do MEV demonstraram que além da aderência de partículas do

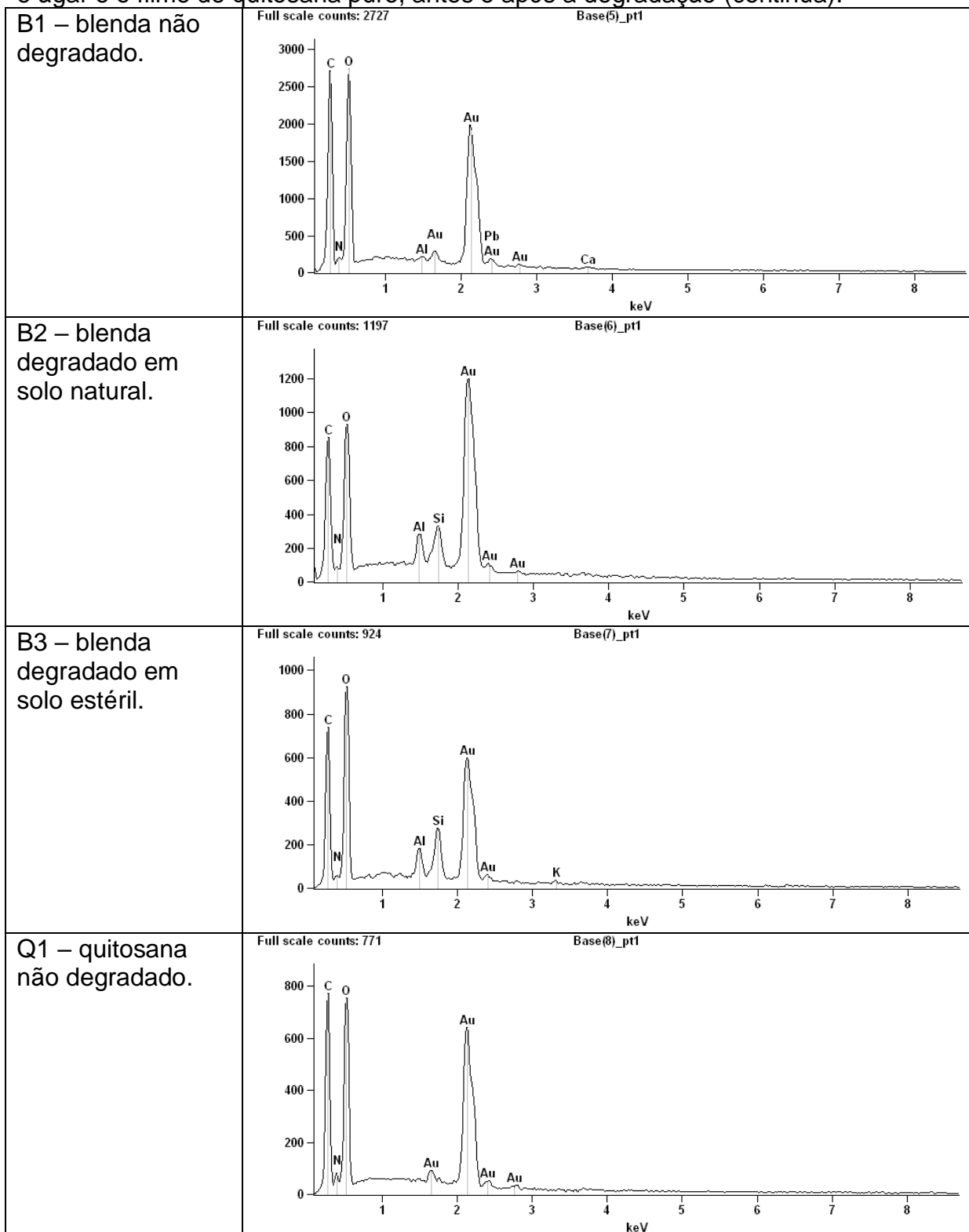
solo nos filmes, ainda é possível visualizar a formação de estruturas que podem estar ligadas a vida microbiana responsável pela degradação dos filmes.

Com o intuito de observar as mudanças ocorridas no Quadro 20 apresenta o espectro EDS para o filme de ágar, quitosana e blenda não degradados, degradados em solo natural e degradados em solo estéril.

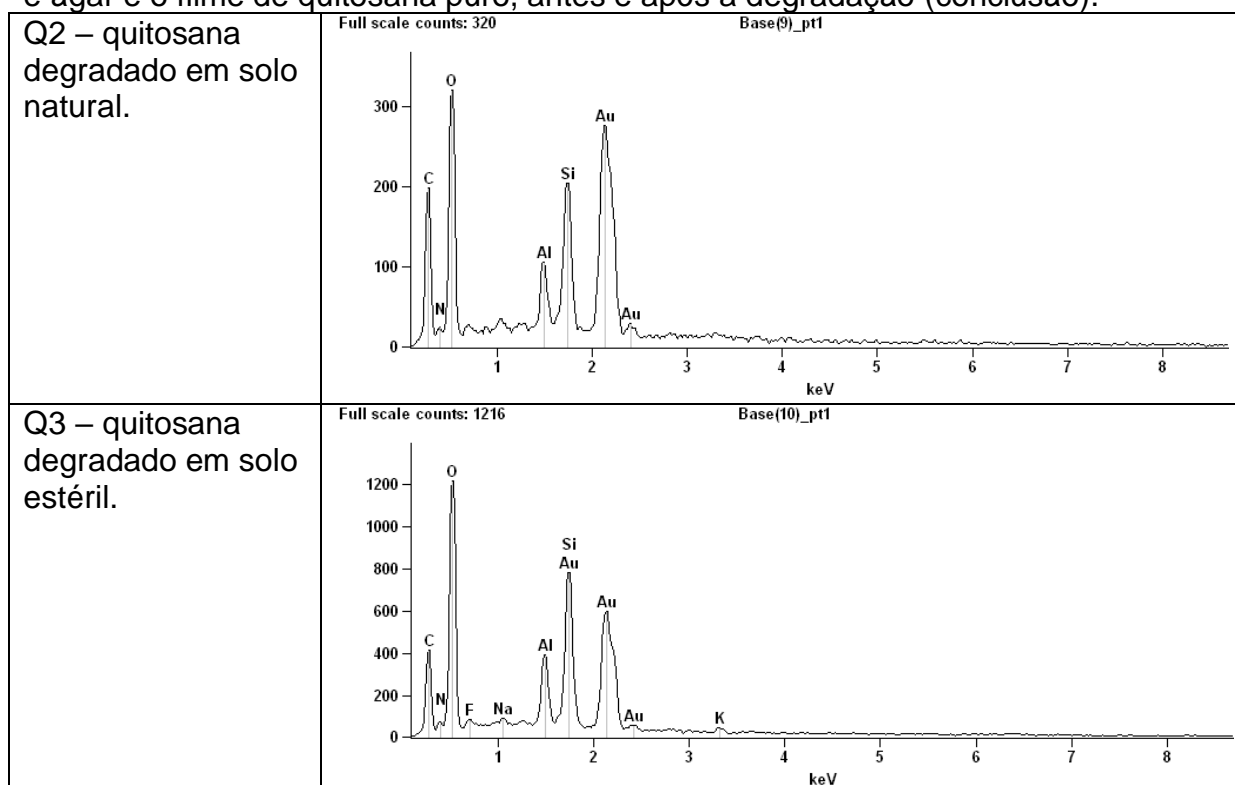
Quadro 26 - Espectro EDS para os filmes de ágar puro, para a blenda de quitosana e ágar e o filme de quitosana puro, antes e após a degradação (continua).



Quadro 20 – Espectro EDS para os filmes de ágar puro, para a blenda de quitosana e ágar e o filme de quitosana puro, antes e após a degradação (continua).



Quadro 20 – Espectro EDS para os filmes de ágar puro, para a blenda de quitosana e ágar e o filme de quitosana puro, antes e após a degradação (conclusão).



Fonte: Autora, 2023.

A presença de elementos como carbono (C), oxigênio (O), nitrogênio (N) são esperados pois fazem parte da composição da quitosana, ágar e do glicerol, enquanto a presença do ouro (Au) se deve ao pré-tratamento necessário para a análise do MEV com EDS acoplado, sendo esse resultado em conformidade com a literatura (EDWARD, *et al.* 2022; MOULAHOU, *et al.* 2022; SAVAS, HANCER 2015).

Observa-se também a presença de manganês (Mg), alumínio (Al) e silício (Si) nos espectros, que podem estar relacionados a presença de partículas de solo na amostra, pois segundo a literatura o solo da região de Bagé RS possui haloisita, um mineral que em sua composição possui Si e Al (GOEDERT, BEATTY, 1971). O Mg é um micronutriente considerado de alta incidência nas plantações de soja da região. A presença de cálcio (Ca), fósforo (K) e sódio (Na) estão da mesma forma relacionados com os minerais presentes no solo da região. Além disso, tanto o chumbo quanto o flúor também são de ocorrência natural em solos (GOEDERT, BEATTY 1971; SIQUEIRA, SIQUEIRA, 2016).

Além dos gráficos do espectro, outras informações possíveis de se extrair da análise são a porcentagem em massa de cada elemento na amostra e ainda

porcentagem na massa atômica. A Tabela 15 reúne os resultados obtidos para a porcentagem em massa dos elementos detectados em cada amostra.

Tabela 15 – Análise elementar das amostras por EDS (continua).

Amostra	Elemento	Massa (%)
A1 – ágar não degradado	C	13,01
	O	29,75
	Au	57,25
A2 – ágar degradado em solo natural	C	6,71
	O	25,46
	F	0,05
	Na	0,06
	Mg	0,085
	Al	5,61
	Si	11,28
	K	2,51
	Au	46,41
Pb	0,81	
A3 – ágar degradado em solo estéril	C	17,28
	O	23,89
	Al	0,50
	Au	56,79
	Pb	1,52
B1- blenda não degradada	C	12,37
	N	3,21
	O	27,27
	Al	0,24
	Ca	0,55
	Au	53,24
	Pb	3,12
B2 – blenda degradada em solo natural	C	11,04
	N	1,97
	O	19,65
	Al	2,48
	Si	3,93
	K	0,38
	Ca	0,63
	Au	60,15

Tabela 16 - Análise elementar das amostras por EDS (conclusão).

Amostra	Elemento	Massa (%)
B3 - blenda degradada em solo estéril	C	10,29
	N	2,70
	O	28,7
	Al	3,03
	Si	11,60
	K	0,29
	Au	43,37
Q1 - quitosana não degradada	C	12,01
	N	4,25
	O	26,61
	Au	57,13
Q2 - quitosana degrada em solo natural	C	6,22
	N	1,60
	O	21,71
	Al	4,24
	Si	13,19
	Au	53,03
Q3 - quitosana degrada em solo estéril	C	4,88
	N	1,88
	O	28,68
	F	0,52
	Na	0,43
	Mg	0,73
	Al	5,25
	Si	14,90
	K	1,10
Au	41,61	

Fonte: Autora (2023)

Observa-se com a Tabela 15 que as porcentagens dos elementos como C e O, que fazem parte dos elementos constituintes dos filmes estudados, diminuem nas amostras degradadas, ou seja, pressupõe-se que estes elementos foram consumidos na degradação. É importante ressaltar que no caso da blenda e da quitosana parece haver um aumento na participação do oxigênio nessas amostras após a degradação, porém estas também são as amostras que mais apresentaram a aderência de partículas de solo, logo o valor observado é um resultado da combinação do O presente filme e partícula de solo que foi observado na análise.

5 CONCLUSÃO

Conclui-se que a elaboração dos filmes a base de ágar e quitosana, bem como a blenda dos dois polímeros se deu de maneira satisfatória. Os filmes apresentaram boas características físicas, mecânicas e de barreira demonstrando potencial para o uso em embalagens.

Observou-se que o ágar foi mais resistente à água entre os três filmes, apresentando a menor solubilidade, a menor capacidade de intumescimento e o maior ângulo de contato. O filme de ágar também demonstrou uma baixa permeabilidade ao vapor de água além de uma maior resistência à ruptura e um alongamento adequado.

A blenda em geral apresentou valores que ficaram na média entre os filmes puros de quitosana e ágar, de forma que ao se comparar com determinados resultados dos filmes puros, se observou uma melhora nas propriedades. Como exemplo, quando comparado a permeabilidade do ágar e o da blenda, a blenda demonstra menos permeável ao vapor de água. Por outro lado, a resistência à ruptura da blenda é superior à resistência observada pelo filme de quitosana.

Em relação ao impacto da composição dos filmes na biodegradabilidade o filme de quitosana demonstrou uma tendência maior a degradação ao solo, comportamento que foi seguido pela blenda, enquanto o ágar demonstrou uma tendência maior a degradação na água. É importante ressaltar que a literatura aborda sobre a solubilidade e o impacto na degradação do solo, porém ao menos no escopo deste trabalho, o comportamento na água se mostrou diferente, visto que o ágar apresentou a maior degradação na água porém registra a menor solubilidade entre os filmes.

As análises morfológicas demonstram que, apesar de visualmente o filme de ágar não apresentar grandes sinais de degradação, a microscopia eletrônica de varredura e a microscopia de força atômica atestam que houve mudanças na superfícies do filme, resultado que é amparado pela espectroscopia de raios X por dispersão em energia. Por sua vez, as microscopias ressaltam a tendência à degradação que os filmes de quitosana e blenda apresentam.

Com estes resultados é possível concluir que todos os filmes de ágar apresentam propensão à biodegradação, e, de acordo com a EM 13432, o filme de quitosana puro e a blenda podem ser considerados biodegradáveis pois apresentam

mudanças físicas e na aparência em um tempo menor a 180 dias. Além disso, os filmes de quitosana e blenda apresentaram resultados que indicam que podem ser compostáveis, porém outros testes, como os de toxicidade, são necessários para a confirmação desta hipótese conforme exigência da norma brasileira.

REFERÊNCIAS

89 EMBALAGENS. **Embalagens Biodegradáveis ou Oxi-biodegradáveis? - 89 Embalagens**. Disponível em: <https://89embalagens.com.br/embalagens-biodegradaveis-ou-oxi-biodegradaveis/>. Acesso em: 22 maio. 2023.

ABIPLAST. **Perfil 2021: A indústria de Transformação e Reciclagem de Plástico no Brasil**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/publicacoes/perfil-2021>. Acesso em: 13 set 2022.

ABRE. Associação Brasileira de Embalagem. **Estudo ABRE macroeconômico da embalagem e cadeia de consumo**. Apresentação março de 2021: retrospecto de 2020 e perspectivas para o ano de 2021. [s.l.] 2021. Disponível em: <https://www.abre.org.br/dados-do-setor/2020-2/#:~:text=A%20produ%C3%A7%C3%A3o%20da%20ind%C3%BAstria%20de,2017%20de%201%2C9%25>. Acesso em 20 set. 2022.

AGAR-AGAR. **AgarGel**. Disponível em: <https://encurtador.com.br/gCEV2>. Acesso em: 16 set. 2022.

AGUSMAN, Fransiska, D. *et al.* Physical properties of bioplastic agar/chitosan blend. In: **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**. IOP Publishing, 2022. p. 012046. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/978/1/012046/meta>. Acesso em: 03 nov. 2022.

ALI, Sally A.; ZAKARYA, Shima; KHALED, Shima. Screening and Optimisation of the Biodegradation Potential for Low Density Polyethylene (LDPE) Films by *Fusarium Equiseti* and *Brevibacillus Parabrevis*. **Biosciences Biotechnology Research Asia**, v. 19, n. 1, p. 215, 2022. Disponível em: <https://encurtador.com.br/djll9>. Acesso em: 26 jul. 2023.

ALIREZALU, Kazem *et al.* Packaging of beef fillet with active chitosan film incorporated with ϵ -polylysine: An assessment of quality indices and shelf life. **Meat Science**, v. 176, p. 108475, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0309174021000516>. Acesso em: 02 ago. 2023.

ALQAHTANI, Nashi; ALNEMR, Tareq; ALI, Salim. Development of low-cost biodegradable films from corn starch and date palm pits (*Phoenix dactylifera*). **Food Bioscience**, p. 101199, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2212429221003242>. Acesso em: 24 nov. 2021.

AMA. **Os principais selos verdes encontrados no Brasil - AMA**. Disponível em: <https://blog.cidadeama.com.br/os-principais-selos-verdes-encontrados-no-brasil/>. Acesso em: 8 jun. 2023.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D882-12 (2014) **Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014. www.astm.org. Acesso em: 03 nov. 2022.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS 96/E96M – 14 (2015) **Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012. www.astm.org. Acesso em: 21 nov. 2021.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D883 (2012) **Standard terminology relating to plastics**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012. www.astm.org. Acesso em: 21 nov. 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15448: Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis - Parte 1: Terminologia**. Rio de Janeiro, p.6. 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15448: **Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis - Parte 2: Biodegradação e compostagem - Requisitos e métodos de ensaio**. Rio de Janeiro, p.14. 2008.

ARVIZU-HIGUERA, Dora Luz et al. Effect of alkali treatment time and extraction time on agar from *Gracilaria vermiculophylla*. In: **Nineteenth international seaweed symposium**. Springer, Dordrecht, 2007. p. 65-69. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4020-9619-8_9. Acesso em: 03 nov. 2022.

AVILA, Luisa Bataglin et al. Promising New Material for Food Packaging: An Active and Intelligent Carrageenan Film with Natural Jaboticaba Additive. **Foods**, v. 11, n. 6, p. 792, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2304-8158/11/6/792>. Acesso em: 03 nov. 2022.

AVIO, Carlo Giacomo; GORBI, Stefania; REGOLI, Francesco. Plastics and microplastics in the oceans: from emerging pollutants to emerged threat. **Marine environmental research**, v. 128, p. 2-11, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141113616300733>. Acesso em: 26 mar 2022.

BILLA GLOBAL LIMITED. **Billa Global Limited**. Disponível em: <https://www.billaglobal.com/brasil/pt-br/selos-billa/cc/produto-biodegradavel-10>. Acesso em: 22 maio. 2023.

BIODEGRADABLE PRODUCTS INSTITUTE. **Get Certified**. Disponível em: <https://www.bpiworld.org/Get-Certified>. Acesso em: 21 nov. 2021.

BIZI, Claudia Maria Pena. **Efeito das condições de processamento e da adição de borracha trans-poliocetenileno nas propriedades de blendas de borracha natural/estireno butadieno**. 2007. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-07012008-171742/en.php>. Acesso em: 03 nov. 2022.

BONILLA, Jeannine et al. Biodegradability in aquatic system of thin materials based on chitosan, PBAT and HDPE polymers: Respirometric and physical-chemical analysis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 164, p. 1399-

1412, 2020. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014181302034068X>. Acesso em: 03 nov. 2022.

BYARUHANGA, Yusuf B.; ERASMUS, Corinda; TAYLOR, John RN. Effect of microwave heating of kafirin on the functional properties of kafirin films. **Cereal chemistry**, v. 82, n. 5, p. 565-573, 2005. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1094/cc-82-0565>. Acesso em: 17 jul. 2023.

CALLISTER JR., William D C. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. Rio de Janeiro: Grupo GEN, 2020. E-book. ISBN 9788521637325. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521637325/>. Acesso em: 03 nov. 2022.

CARISSIMI, Mariel; FLÔRES, Simone Hickmann; RECH, Rosane. Effect of microalgae addition on active biodegradable starch film. **Algal Research**, v. 32, p. 201-209, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2211926418300110>. Acesso em: 02 ago. 2023.

CHEN, Ge-Gu *et al.* High strength hemicellulose-based nanocomposite film for food packaging applications. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 4, p. 1985-1993, 2016. Disponível em: <https://encurtador.com.br/abol1>. Acesso em: 08 jun. 2023.

CHENG, Chih Yu; LI, Yaw-Kuen. An Aspergillus chitosanase with potential for large-scale preparation of chitosan oligosaccharides. **Biotechnology and Applied Biochemistry**, v. 32, n. 3, p. 197-203, 2000. Disponível em: <https://iubmb.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1042/BA20000063>. Acesso em: 17 jul. 2023.

CHILLO, Stefania *et al.* Influence of glycerol and chitosan on tapioca starch-based edible film properties. **Journal of Food Engineering**, v. 88, n. 2, p. 159-168, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0260877408000551>. Acesso em: 27 set. 2023

COELHO, Caroline CS *et al.* Effect of moderate electric fields in the properties of starch and chitosan films reinforced with microcrystalline cellulose. **Carbohydrate polymers**, v. 174, p. 1181-1191, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861717307737>. Acesso em 19 jul. 2023.

CONTESSA, Camila Ramão *et al.* Development of active packaging based on agar-agar incorporated with bacteriocin of *Lactobacillus sakei*. **Biomolecules**, v. 11, n. 12, p. 1869, 2021a. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2218-273X/11/12/1869>. Acesso em: 03 nov. 2022.

CONTESSA, Camila Ramão. **Bioplástico de Quitosana /ágar - ágar incorporado com bacteriocina para aplicação como embalagem ativa**. 74f.: il. 2021.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, Bagé, 2021b. Disponível em: <https://dspace.unipampa.edu.br/handle/rii/5480>. Acesso em: 21 nov. 2021.

CONTESSA, Camila Ramão; DA ROSA, Gabriela Silveira; MORAES, Caroline Costa. New active packaging based on biopolymeric mixture added with bacteriocin as active compound. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 22, n. 19, p. 10628, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1422-0067/22/19/10628>. Acesso em: 03 nov. 2022.

DA SILVA, Neusely et al. **Manual de métodos de análise microbiológica de alimentos e água**. J.4. Ed. São Paulo: Livraria Varela, 2010.

DAVIS, Georgina; SONG, J. H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. **Industrial crops and products**, v. 23, n. 2, p. 147-161, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926669005000658>. Acesso em: 21 nov. 2021.

DESHMUKH, Aarti R. *et al.* Biodegradable films based on chitosan and defatted Chlorella biomass: Functional and physical characterization. **Food Chemistry**, v. 337, p. 127777, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814620316393>. Acesso em: 02 ago. 2023.

DIAS, Marali Vilela *et al.* Development of low-density polyethylene films with lemon aroma. **LWT-Food Science and Technology**, v. 50, n. 1, p. 167-171, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643812002502>. Acesso em: 02 jul. 2023.

EDWARD, M. L. *et al.* Preparation and characterisation of chitosan extracted from shrimp shell (*Penaeus monodon*) and chitosan-based blended solid polymer electrolyte for lithium-ion batteries. **Polymer Bulletin**, p. 1-18, 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00289-020-03472-1>. Acesso em: 02 ago. 2023

EL-HEFIAN, Esam A.; NASEF, Mohamed Mahmoud; YAHAYA, Abdul Hamid. Preparation and characterization of chitosan/agar blended films: Part 1. Chemical structure and morphology. **E-journal of Chemistry**, v. 9, n. 3, p. 1431-1439, 2012. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2012/781206/>. Acesso em: 07 abr. 2022.

EL-HEFIAN, Esam A.; NASEF, Mohamed Mahmoud; YAHAYA, Abdul Hamid. Preparation and characterization of chitosan/agar blended films: part 2. Thermal, mechanical, and surface properties. **E-Journal of Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 510-516, 2012. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2012/285318/>. Acesso em: 07 abr. 2022.

EL-KNIDRI, Hakima; LAAJEB, Ali; LAHSINI, Ahmed. Chitin and chitosan: chemistry, solubility, fiber formation, and their potential applications. In: **Handbook of Chitin and Chitosan**. Elsevier, 2020. p. 35-57. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012817970300002X>. Acesso em: 11 nov. 2022.

EQUIPE ECYCLE. **Conheça os tipos de plásticos existentes**. Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/tipos-de-plasticos/>. Acesso em: 3 nov. 2022.

EN 13432, **Packaging - requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation - test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging**. European committee for standardisation, 2000. Disponível em: <https://encurtador.com.br/IMRT5>. Acesso em: 03 nov. 2022.

FATHIRAJA, Parthiban *et al.* Development of a biodegradable composite film from chitosan, agar and glycerol based on optimization process by response surface methodology. **Cellul. Chem. Technol.**, v.55, p849–865, 2021. Disponível em: <http://krishi.icar.gov.in/jspui/handle/123456789/73420>. Acesso em: 08 jun, 2023

FILIPINI, Gabriel da Silva. **Desenvolvimento de embalagens biodegradáveis ativas a partir de polímeros e extrato natural de jambolão**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Alimentos) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2019. Disponível em: <https://repositorio.furg.br/handle/1/8384>. Acesso em: 21 nov. 2021.

FILIPINI, Gabriel da Silva ; ROMANI, Viviane Patrícia; MARTINS, Vilasia Guimaraes. Biodegradable and active-intelligent films based on methylcellulose and jambolão (*Syzygium cumini*) skins extract for food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 109, p. 106139, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0268005X20312753>. Acesso em: 03 nov. 2022.

FRANCHETTI, Sandra Mara Martins; MARCONATO, José Carlos. **Polímeros biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos**. Química Nova [online]. 2006, v. 29, n. 4, pp. 811-816. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000400031>. Epub 31 Jul 2006. ISSN 1678-7064. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000400031>. Acesso em: 26 Outubro 2021.

FREILE-PELEGRÍN, Y. *et al.* Degradation of agar films in a humid tropical climate: Thermal, mechanical, morphological and structural changes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 2, p. 244-252, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391006003211>. Acesso em: 18 set. 2022.

FONSECA-GARCÍA, Abril; JIMÉNEZ-REGALADO, Enrique Javier; AGUIRRE-LOREDO, Rocio Yaneli. Preparation of a novel biodegradable packaging film based on corn starch-chitosan and poloxamers. **Carbohydrate Polymers**, v. 251, p. 117009, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861720311826>. Acesso em: 29 abr 2022.

FUNDO, Joana F. et al. The effect of polymer/plasticiser ratio in film forming solutions on the properties of chitosan films. **Food Biophysics**, v. 10, p. 324-333, 2015. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11483-015-9394-3>. Acesso em: 23 set. 20223

GALUS, Sabina; KADZIŃSKA, Justyna. Whey protein edible films modified with almond and walnut oils. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 78-86, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0268005X15002696>. Acesso em: 01 jul. 2023.

GARCIA, Rosangela B.; VIDAL, Rosangela RL; RINAUDO, Marguerite. Preparation and structural characterization of O-acetyl agarose with low degree of substitution. **Polímeros**, v. 10, p. 155-161, 2000. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/gjL6B4CLhSGKyRMWmFf86Kv/>. Acesso em: 02 ago. 2023.

GOEDERT, Wenceslau J.; BEATTY, Marvin T. Caracterização de grumussolos no sudoeste do Rio Grande do Sul. II. Mineralogia e gênese. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 6, n. 1, p. 183-193, 1971. Disponível em: <https://seer.sct.embrapa.br/index.php/pab/article/view/17673>. Acesso em: 31 jul. 2023.

GOMES, A. M. M. **Preparação, caracterização e avaliação da biodegradabilidade de blendas de amido/quitosana/PVA**. 2008. 175 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/1110>. Acesso em: 21 nov. 2021.

GRIMA, Sophie *et al.* Aerobic biodegradation of polymers in solid-state conditions: a review of environmental and physicochemical parameter settings in laboratory simulations. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 8, n. 4, p. 183-195, 2000. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1015297727244>. Acesso em: 21 nov. 2021.

GUERRERO, P. et al. Extraction of agar from Gelidium sesquipedale (Rodhopyta) and surface characterization of agar based films. **Carbohydrate polymers**, v. 99, p. 491-498, 2014. disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861713008333>. Acesso em: 11 jul. 2023.

GUO, Yabin *et al.* Plasticized Starch/Agar Composite Films: Processing, Morphology, Structure, Mechanical Properties and Surface Hydrophilicity. **Coatings**, v. 11, n. 3, p. 311, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-6412/11/3/311>. Acesso em: 29 abr. 2022.

HAGHIGHI, Hossein *et al.* Comprehensive characterization of active chitosan-gelatin blend films enriched with different essential oils. **Food Hydrocolloids**, v. 95, p. 33-42, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0268005X19304424>. Acesso em: 18 set. 2022.

HIRDES, Adriane Röedel. **Síntese e caracterização de quitosana e quitosana triazenídica: filmes e aplicações**. 270 f. Tese de Doutorado – Programa de PósGraduação em Química, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2021. Disponível em: <https://wp.ufpel.edu.br/ppgq/files/2022/06/Tese-Versao-Final.pdf>. Acesso em: 08 jun. 2023.

HO, Yen-Him; GAN, Seng-Neon; TAN, Irene KP. Biodegradation of a medium-chain-length polyhydroxyalkanoate in tropical river water. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 102, p. 337-347, 2002. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1385/ABAB:102-103:1-6:337>. Acesso em: 02 ago. 2023.

HU, Zhang *et al.* Preparation and characterization of chitosan—agarose composite films. **Materials**, v. 9, n. 10, p. 816, 2016. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/9/10/816>. Acesso em: 03 nov. 2022.

HUANG, Dajian *et al.* Synergistic effect of chitosan and halloysite nanotubes on improving agar film properties. **Food Hydrocolloids**, v. 101, p. 105471, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0268005X19313384>. Acesso em: 07 abr. 2022.

HUANG, Kai-Ting; CHUEH, Chu-Chen; CHEN, Wen-Chang. Recent advance in renewable materials and green processes for optoelectronic applications. **Materials Today Sustainability**, v. 11, p. 100057, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2589234720300269>. Acesso em: 31 jul. 2022.

IAHNKE, Aline Oliveira. **Filmes biodegradáveis com propriedades funcionais produzidos a partir de resíduos industriais**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/129775>. Acesso em: 21 nov. 2021.

IKEJIMA, T.; INOUE, Y. Crystallization behavior and environmental biodegradability of the blend films of poly (3-hydroxybutyric acid) with chitin and chitosan. **Carbohydrate polymers**, v. 41, n. 4, p. 351-356, 2000. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861799001058>. Acesso em: 11 jul. 2023.

INNOCENTINI-MEI, L. H.; MARIANI, P. D. S. C. Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis PADs. **Campinas: Unicamp**, 2005. Disponível em: https://www.feq.unicamp.br/images/stories/documentos/dtp_edps.pdf. Acesso em: 21 nov. 2021.

KANEKAR, Pradnya; *et al.* Bio-based and biodegradable materials for packaging. (pp.197-228) 1st Edition; **Chapter: Environmental Friendly Microbial Polymers, Polyhydroxyalkanoates (PHAs) for Packaging and Biomedical Applications**; Apple Academic Press, Inc; 2015. Acesso em: 21 nov. 2021.

KANMANI, Paulraj; RHIM, Jong-Whan. Antimicrobial and physical-mechanical properties of agar-based films incorporated with grapefruit seed extract. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 708-716, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861713011296>. Acesso em: 03 nov. 2022.

KATIYAR, Vimal *et al.* Environment friendly packaging plastics. **Polymers for Packaging Applications**, v. 115, 2014. Disponível em: <https://abre.ai/gu81>. Acesso em: 31 out. 2022.

KHRUENGSAI, Sarunpron; SRIPAHCO, Teerapong; PRIPDEEVECH, Patcharee. Low-density polyethylene film biodegradation potential by fungal species from Thailand. **Journal of Fungi**, v. 7, n. 8, p. 594, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2309-608X/7/8/594>. Acesso em 25 jul. 2023.

KIM, Hyun-Ji; ROY, Swarup; RHIM, Jong-Whan. Gelatin/agar-based color-indicator film integrated with Clitoria ternatea flower anthocyanin and zinc oxide nanoparticles for monitoring freshness of shrimp. **Food Hydrocolloids**, v. 124, p. 107294, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0268005X21007104>. Acesso em: 02 ago. 2023.

KUMAR, Santosh *et al.* Bionanocomposite films of agar incorporated with ZnO nanoparticles as an active packaging material for shelf life extension of green grape. **Heliyon**, v. 5, n. 6, p. e01867, 2019. Disponível em: <https://abre.ai/gu8Y>. Acesso em: 09 set. 2022.

KUMAR, Santosh *et al.* Biodegradable hybrid nanocomposites of chitosan/gelatin and silver nanoparticles for active food packaging applications. **Food packaging and shelf life**, v. 16, p. 178-184, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214289417304313>. Acesso em: 03 nov. 2022.

LEE, Wei-Kang *et al.* Factors affecting yield and gelling properties of agar. **Journal of Applied Phycology**, v. 29, n. 3, p. 1527-1540, 2017. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10811-016-1009-y>. Acesso em: 03 nov. 2022.

LI, Yanjie; TANG, Chunming; HE, Qingfeng. Effect of orange (*Citrus sinensis* L.) peel essential oil on characteristics of blend films based on chitosan and fish skin gelatin. **Food Bioscience**, v. 41, p. 100927, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2212429221000523>. Acesso em: 25 jun. 2023.

LINN, Kaung Set *et al.* Development of Biodegradable Films with Antioxidant Activity Using Pectin Extracted from *Cissampelos pareira* Leaves. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 30, n. 5, p. 2087-2098, 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-021-02340-x>. Acesso em 03 nov. 2022.

MADIGAN, M. T., MARTINKO, J. M., PARKER, J., (2004). **Microbiologia de Brock**. 10ª edição. São Paulo: Prentice Hall. 2010.

MANO, Eloisa B.; MENDES, Luis C. **A natureza e os polímeros**. Editora Blucher, 2013. E-book. ISBN 9788521207405. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521207405/>. Acesso em: 03 nov. 2022.

MARTÍNEZ-SANZ, Marta; MARTÍNEZ-ABAD, Antonio; LÓPEZ-RUBIO, Amparo. Cost-efficient bio-based food packaging films from unpurified agar-based extracts. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 21, p. 100367, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214289419300481>. Acesso em: 03 nov. 2022.

MARTINY, Thamiris Renata *et al.* Bio-based active packaging: Carrageenan film with olive leaf extract for lamb meat preservation. **Foods**, v. 9, n. 12, p. 1759, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2304-8158/9/12/1759>. Acesso em: 03 nov. 2022.

MATICA, Adina; MENGHIU, Gheorghita; OSTAFE, Vasile. BIODEGRADABILITY OF CHITOSAN BASED PRODUCTS. **New Frontiers in Chemistry**, v. 26, n. 1, 2017. Disponível em: http://gonanobiomat.eu/wp-content/uploads/2018/12/NEW-FRONT-CHEM_261201775-86.pdf. Acesso em: 03 nov. 2022.

MEDINA-JARAMILLO, Carolina *et al.* Active and smart biodegradable packaging based on starch and natural extracts. **Carbohydrate Polymers**, v. 176, p. 187-194, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861717309554>. Acesso em: 03 nov. 2022.

MOSTAFAVI, Fatemeh Sadat; ZAEIM, Davood. Agar-based edible films for food packaging applications-A review. **International journal of biological macromolecules**, v. 159, p. 1165-1176, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813020332785>. Acesso em 02 maio 2022.

MOULAHOU, Hichem *et al.* Lightless catalytic layered chitosan coating film using doped TiO₂@ metal ions nanoparticles for highly efficient dye degradation in aqueous media and disinfection applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 169, p. 106923, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S030094402200220X>. Acesso em: 31 jul. 2023.

NCBI. National Center for Biotechnology Information (2023). **PubChem Compound Summary for CID 71571511**, Agar. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Agar>. Acesso em: 30 maio 2023.

NCBI. National Center for Biotechnology Information (2023). **PubChem Compound Summary for CID 71853**, Chitosan. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Chitosan>. Acesso em: 30 maio 2023.

NIETO, Marceliano B.; AKINS, Maureen. **Hydrocolloids in bakery fillings. Hydrocolloids in Food Processing**, p. 67-107, 2010. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780813814490#page=76>. Acesso em: 25 jun. 2023.

NUNES, Edilene de Cássia. D.; LOPES, Fábio.Renato. S. **Polímeros - Conceitos, Estrutura Molecular, Classificação e Propriedades**. [S.l]: Editora Saraiva, 2014. 9788536520506. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788536520506/>. Acesso em: 03 out. 2021.

OBERLINTNER, Ana *et al.* Biodegradability study of active chitosan biopolymer films enriched with Quercus polyphenol extract in different soil types. **Environmental Technology & Innovation**, v. 21, p. 101318, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352186420316187>. Acesso em: 03 nov. 2022.

ONOFRE, Natália Almeida. **Desenvolvimento e caracterização de filmes poliméricos a partir de ágar, agarose e kefirana com incorporação de nanopartículas de prata**. 2014. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. Acesso em: 21 nov. 2021.

PAMPLASTIC EMBALAGENS. Disponível em: <https://www.pamplastic.com.br/selo/>. Acesso em: 27 set. 2023.

PAN, Yuanfeng *et al.* An overview of bio-based polymers for packaging materials. **J. Bioresour. Bioprod**, v. 1, n. 3, p. 106-113, 2016. Disponível em: <http://jbb.xml-journal.net/en/article/2016/3>. Acesso em 13 set. 2022.

PETROPOULOS, Georgios P.; PANDAZARAS, Constantinos N.; DAVIM, J. Paulo. Surface texture characterization and evaluation related to machining. **Surface integrity in machining**, p. 37-66, 2010. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-84882-874-2_2. Acesso em: 03 ago. 2023.

QUEIRÓS, Lúcia CC *et al.* Development of carboxymethyl xylan films with functional properties. **Journal of food science and technology**, v. 54, p. 9-17, 2017. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13197-016-2389-3>. Acesso em: 02 ago. 2023.

RACHTANAPUN, Pornchai. Characterization of chitosan film incorporated with curcumin extract. **Polymers**, v. 13, n. 6, p. 963, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/6/963>. Acesso em: 03 nov. 2022.

RADOVANOVIĆ, Neda *et al.* Tailoring the physico-chemical and antimicrobial properties of agar-based films by in situ formation of Cu-mineral phase. **European Polymer Journal**, v. 119, p. 352-358, 2019. Disponível em: <https://encurtador.com.br/dgDQX>. Acesso em 09 set. 2022.

RAPHAEL, Ellen. **Estudo de eletrólitos poliméricos à base de agar para aplicação em dispositivos eletrocromáticos**. 2010. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010. doi:10.11606/T.75.2010.tde-23032011-145602. Acesso em: 6 out. 2021.

RES d2wTM Biodegradável - RES Brasil. Disponível em: <https://encurtador.com.br/eyOY6>. Acesso em: 22 maio. 2023.

RHIM, Jong-Whan et al. Preparation and characterization of bio-nanocomposite films of agar and silver nanoparticles: laser ablation method. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, p. 456-465, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861713012903>. Acesso em: 11 jul. 2023

ROSA, Gabriela Silveira Da *et al.* Development of biodegradable films with improved antioxidant properties based on the addition of carrageenan containing olive leaf extract for food packaging applications. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, n. 1, p. 123-130, 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-019-01589-7>. Acesso em 26 jul. 2023

ROY, Swarup; RHIM, Jong-Whan. Agar-based antioxidant composite films incorporated with melanin nanoparticles. **Food Hydrocolloids**, v. 94, p. 391-398, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0268005X19303169>. Acesso em 03 nov. 2022

ROY, Swarup; RHIM, Jong-Whan. Fabrication of pectin/agar blended functional film: Effect of reinforcement of melanin nanoparticles and grapefruit seed extract. **Food Hydrocolloids**, v. 118, p. 106823, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0268005X21002393>. Acesso em: 25 jun. 2023.

ROY, Swarup; RHIM, Jong-Whan; JAISWAL, Lily. Bioactive agar-based functional composite film incorporated with copper sulfide nanoparticles. **Food Hydrocolloids**, v. 93, p. 156-166, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0268005X18320630>. Acesso em 02 jul. 2023.

SAHRAEE, Samar; MILANI, Jafar M. Chitin and chitosan-based blends, composites, and nanocomposites for packaging applications. **Handbook of chitin and chitosan**, p. 247-271, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128179680000081>. Acesso em 07 abr. 2022.

SAMANTA, Sucharita; DATTA, Deepshikha; HALDER, Gopinath. Biodegradation efficacy of soil inherent novel sp. *Bacillus tropicus* (MK318648) onto low density polyethylene matrix. **Journal of Polymer Research**, v. 27, p. 1-16, 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10965-020-02296-x>. Acesso em: 08 ju. 2023.

SAVAS, Lemiye A.; HANCER, Mehmet. Montmorillonite reinforced polymer nanocomposite antibacterial film. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 40-44, 2015. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131715000812>. Acesso em: 31 jul. 2023.

Selo verde escuro e claro - Aditivo oxibiodegradável d2w com selo ecológico **ABNT - FUNVERDE**. Disponível em: <https://encurtador.com.br/diqzD>. Acesso em: 22 maio. 2023.

SHAIKH, Marium et al. Physical, thermal, mechanical and barrier properties of pearl millet starch films as affected by levels of acetylation and hydroxypropylation.

International journal of biological macromolecules, v. 124, p. 209-219, 2019.

Disponível em: <https://encurtador.com.br/oqwGK>. Acesso em: 21 abr. 2023.

SHANKAR, Shiv; REDDY, Jeevan Prasad; RHIM, Jong-Whan. Effect of lignin on water vapor barrier, mechanical, and structural properties of agar/lignin composite films. **International journal of biological macromolecules**, v. 81, p. 267-273, 2015. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813015005504>. Acesso em: 21 nov. 2021.

SHRINIVAS RAO, Mukku et al. Optimum parameters for production of chitin and chitosan from squilla (*S. empusa*). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, n. 6, p. 3694-3700, 2007. Disponível em:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.24840>. Acesso em: 23 set. 2023

SILVA, Neusely Da; JUNQUEIRA, Valéria C A.; SILVEIRA, Neliane F. de A.; AL, et. **Manual de métodos de análise microbiológica de alimentos e água**. São Paulo: Editora Blucher, 2017. E-book. ISBN 9788521212263. Disponível em:

<https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521212263/>. Acesso em: 07 nov. 2022.

SILVA, Sérgio Brasão e. **Análise de solos para ciências agrárias**. 2. ed. Belém: EDUFRA, 2018. 174 p. Disponível em:

<http://repositorio.ufra.edu.br/jspui/handle/123456789/609>. Acesso em: 01 ago. 2023.

SILVA, Viviane Dias Medeiros *et al.* Biodegradable edible films of ripe banana peel and starch enriched with extract of *Eriobotrya japonica* leaves. **Food Bioscience**, v. 38, p. 100750, 2020. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2212429220310889>. Acesso em: 24 nov. 2022.

SIQUEIRA, Paulo Ricardo Ebert; SIQUEIRA, Paulo Ricardo Baier. Disponibilidade de Micronutrientes nas Lavouras de Soja da Região da Campanha. **Revista da Jornada de Pós-Graduação e Pesquisa-Congrega Urcamp**, p. 403-411, 2016.

Disponível em: <http://revista.urcamp.edu.br/index.php/rcjppg/article/view/1803>.

Acesso em: 31 jul. 2023.

SRINIVASA, P. C.; THARANATHAN, R. N. Chitin/chitosan—safe, ecofriendly packaging materials with multiple potential uses. **Food reviews international**, v. 23,

n. 1, p. 53-72, 2007. Disponível em:

<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/87559120600998163>. Acesso em: 03 nov. 2022.

SOARES, Jéssica Maria Alexandre *et al.* Active biodegradable film based on chitosan and cenostigma nordestinum'extracts for use in the food industry. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 30, n. 1, p. 217-231, 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-021-02192-5>. Acesso em 29 abr 2022.

SUBRAMANIAN, Muralisrinivasan Natamai. **Polymer blends and composites: chemistry and technology**. John Wiley & Sons, 2017. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781119383581>. Acesso em 03 nov. 2022.

SUDARYATI, H. P.; MULYANI, Tri; HANSYAH, Egha Rodhu. Physical and mechanical properties of edible film from porang (*Amorphopallus oncophyllus*) flour and carboxymethylcellulose. **Jurnal Teknologi Pertanian**, v. 11, n. 3, 2010. Disponível em: <https://jtp.ub.ac.id/index.php/jtp/article/view/325>. Acesso em 21 jan. 2023.

SUN, Lijun *et al.* Preparation and characterization of chitosan film incorporated with thinned young apple polyphenols as an active packaging material. **Carbohydrate Polymers**, v. 163, p. 81-91, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861717300164>. Acesso em: 02 ago. 2023.

WANG, Liyan *et al.* Preparation and characterization of active films based on chitosan incorporated tea polyphenols. **Food hydrocolloids**, v. 32, n. 1, p. 35-41, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0268005X12002998>. Acesso em: 02 jul. 2023.

WANG, Hongxia; QIAN, Jun; DING, Fuyuan. Emerging chitosan-based films for food packaging applications. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 66, n. 2, p. 395-413, 2018. Disponível em: <https://11nq.com/2uxk3>. Acesso em: 03 nov. 2022.

WANG, Liyan *et al.* Effects of Herba Lophatheri extract on the physicochemical properties and biological activities of the chitosan film. **International journal of biological macromolecules**, v. 133, p. 51-57, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813019316587>. Acesso em: 03 nov. 2022.

Brasil é o 4º país do mundo que mais gera lixo plástico. **World Wildlife Fund Brasil** Disponível em: <https://www.wwf.org.br/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundo-que-mais-gera-lixo-plastico>. Acesso em: 3 nov. 2022.

YUAN, Yuehua; LEE, T. Randall. Contact angle and wetting properties. **Surface science techniques**, p. 3-34, 2013. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-34243-1_1. Acesso em: 25 jun. 2023.

ZHANG, Xin et al. Effect of grafting method on the physical property and antioxidant potential of chitosan film functionalized with gallic acid. **Food hydrocolloids**, v. 89, p. 1-10, 2019. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0268005X18317624>. Acesso em: 02 ago. 2023.

ZHANG, Wanli; LI, Xiangxin; JIANG, Weibo. Development of antioxidant chitosan film with banana peels extract and its application as coating in maintaining the storage quality of apple. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 154, p. 1205-1214, 2019. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813019368114>. Acesso em: 03 nov. 2022.

ZHANG, Xiao-Yong *et al.* Purification and characterization of chitosanase and exo- β -D-glucosaminidase from a koji mold, *Aspergillus oryzae* IAM2660. **Bioscience, biotechnology, and biochemistry**, v. 64, n. 9, p. 1896-1902, 2000. Disponível em: <https://academic.oup.com/bbb/article/64/9/1896/5946104?login=false>. Acesso em: 17 jul. 2023.

ZHONG, Yajie *et al.* Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, n. 1, p. 27-35, 2019. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542504819300508>. Acesso em: 03 nov. 2022.