UNIVERSIDADE DO SUL DE SANTA CATARINA

ISADORA MARTINS PIRES

FILMES HIDROSSOLUVEIS DE AMIDO E GLICERINA RESIDUAL PARA EMBALAGEM DE SABÃO EM BARRA

Palhoça

ISADORA MARTINS PIRES

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, da Universidade do Sul de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel.

Orientador (a): Profª. Elisa H. Siegel Moecke, Dra.

Palhoça

2014

ISADORA MARTINS PIRES

FILMES HIDROSSOLUVEIS DE AMIDO E GLICERINA RESIDUAL PARA EMBALAGEM DE SABÃO EM BARRA

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado à obtenção do título de Engenheira Ambiental e Sanitárista e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade do Sul de Santa Catarina.

Palhoça, 24 de novembro de 2014.

Professora e Orientadora Elisa Helena Siegel Moecke, Dra.
Universidade do Sul de Santa Catarina

Prof.Dra. Anelise Leal Vieira Cubas,
Universidade do Sul de Santa Catarina

Farmacêutica Bioquímica, Mestre em Ciência dos Alimentos Gisele Olivo
Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

Minha gratidão é primeiramente a Deus, aquele que a cada manhã abasteceu-me de forças e esperança nesses cinco anos de luta, e que me faz acreditar num futuro sempre melhor.

A minha vó Vitar *in memorian*, por toda a sua dedicação e ensinamentos em vida, suas lembranças estarão sempre vivas comigo. Obrigada meu anjo! A minha mãe Vilma, por todo seu apoio, carinho, compreensão nos momentos de ausência, e orações nesses anos de estudo e distância. Obrigada minha guerreira! A minha irmã Isabela, por ser minha companheira desde sempre e pra sempre! Aos meus Primos Roger e Adriana, por se fazerem presentes nesta caminhada, fazendo com que ela se tornasse mais leve. A toda a minha família e velhos amigos que longe ou perto sempre se fizeram presentes, e esperaram ansiosos por esse momento assim como eu, sempre me incentivando e motivando. Ao meu namorado e grande amigo Diogo, pelo companheirismo e compreensão nos momentos difíceis, por sempre acreditar muito mais na minha capacidade do que eu.

A toda a equipe do Laboratório de Engenharia Ambiental e Sanitária da Unisul, em especial a Aline, pela grande ajuda no desenvolvimento deste trabalho e por ser esse poço de paciência quando em desespero inúmeras vezes quis desistir, tornou-se uma amiga querida, muito obrigada. Em especial ainda ao Rafael que foi minhas mãos extras neste trabalho ajudando nos testes, obrigada Rafa.

Aos colegas e amigos queridos de turma, foi ótimo conhecer todos vocês, espero poder encontra-los sempre. Alguns em especial: Dario, Ingridy e Jackson. A minha grande amiga, parceira de tcc Priscila, pela força em cada momento de fraqueza.

As empresas que me permitiram estagiar, sem dúvidas têm grande participação em minha formação, Ecosfera Consultoria Ambiental, HP Engenharia e MPB Engenharia. Muito obrigada pela oportunidade!

Aos professores e coordenação do curso, por sua dedicação e comprometimento com o ensinamento. Em especial a minha orientadora Elisa Moecke, sua paciência e experiência foram vitais para o sucesso deste trabalho.

Enfim, só tenho a agradecê-los, pois sozinha não tenho dúvidas de que a caminhada não teria sido tão colorida. Obrigada mais uma vez!

*Seja você quem for, seja qual for a posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita **fé em Deus**, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá."(Ayrton Sena).*

RESUMO

A adoção de programas de coleta seletiva e reciclagem assim como a produção de materiais biodegradáveis a partir de fontes renováveis são consideradas alternativas para a diminuição dos impactos causados pelo excesso de lixo gerado no planeta. A aplicação do amido na confecção de biofilmes (filme biodegradável) tem como base o aproveitamento das propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose, um dos polímeros presentes na sua composição. O amido geralmente produz compósitos quebradiços porque não é um material verdadeiramente termoplástico. Portanto, faz-se necessário plastificar o amido com substâncias de propriedades adequadas, dentre as quais se destaca o glicerol. Na busca por novas fontes de energia e processos sustentáveis tem-se como uma alternativa renovável e ambientalmente segura de minimizar o impacto causado pelos combustíveis fósseis a utilização de combustíveis de queima limpa, isto tem estimulado a produção do biodiesel, e consequentemente a geração de subprodutos na sua produção, como a glicerina bruta. Com o objetivo de reduzir futuros problemas ambientais causados pelo acumulo de glicerina, a implementação de estratégias que a utilizem para obtenção de produtos biodegradáveis conduz a uma alternativa para as embalagens tradicionais, possibilitando a diminuição de futuros problemas ambientais causados pelos derivados do petróleo e pela acumulação de glicerina. Este trabalho consistiu em desenvolver filmes compostos à base de biopolímeros (amido de mandioca, amido de milho e amido de batata) e glicerina bruta. O processo adotado para a obtenção dos filmes foi o de *casting* (desidratação de uma solução filmogênica sobre placas de Petri). O trabalho permitiu observar que ao aplicar os diferentes amidos a uma mesma condição de produção dos filmes, estes se comportam de maneira diferente. Para as condições propostas, o amido de mandioca foi o que obteve o melhor resultado. O teste de resistência (tração-deformação) demonstrou que os filmes de amido de mandioca apresentaram característica elástica frágil e os filmes de amido de batata materiais plásticos. Todos os filmes obtidos demonstraram ser hidrossolúveis, e através da relação DQO/DBO inferior a 2,5 pode-se afirmar que são de fácil biodegradabilidade.

Palavras chave: Biofilmes. Glicerina bruta. Biofilmes. Biodiesel.

ABSTRACT

The adoption of selective collection and recycling programs as well as the production of biodegradable materials from renewable sources are considered alternatives for mitigation of impacts caused by excess trash generated on the planet. The application of starch in the manufacture of biofilms (biodegradable film) is based on the use of chemical, physical and functional properties of amylose, one of the polymers present in the composition. Starch usually produces brittle composites because it is not a truly thermoplastic material. Therefore, it is necessary to plasticize starch with suitable properties of substances, among which stands out the glycerol. In the search for new energy sources and sustainable processes has as a renewable and environmentally safe alternative to minimize the impact caused by the use of fossil fuels to cleaner burning fuels, this has stimulated the production of biodiesel, and consequently the generation of by-products in its production, as crude glycerin. In order to reduce future environmental problems caused by the accumulation of glycerin, the implementation of strategies which use to obtain products leads to a biodegradable alternative to traditional packages, enabling a reduction of future environmental problems caused by the petroleum accumulation and glycerine. This work was to develop compounds based on biopolymers (tapioca starch, corn starch and potato starch) and crude glycerin films. The process used to obtain the films was the casting (dehydration of a filmogenic solution on Petri dishes). The study allowed to note that when applying the different starches at the same condition for the production of films, they behave differently. To the proposed conditions, the cassava starch was what got the best result. The (pull-strain) resistance test showed that cassava starch films showed weak elastic and feature films potato starch plastics. All the films were shown to be soluble, and through COD ratio below 2.5 can state that are readily biodegradable / BOD.

Keywords: Biofilms. Crude glycerin. Biofilms. Biodiesel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Divisão de matéria-prima. 18
Figura 2: Símbolos para identificação de Materiais plásticos visando auxiliar na separação e reciclagem. 20
Figura 3: Média da Composição Gravimétrica dos resíduos da coleta seletiva. 23
Figura 4: estrutura química da amilose (A) e da Amilopectina (B). 26
Figura 5:Comportamento tensão-deformação para polímeros frágeis (curva A), plásticos (curva B) e altamente elásticos (elástoméricos) (curva C). 30
Figura 6: Principais setores indústrias de utilização da glicerina. 32
Figura 7: Analise de densidade da glicerina e equipamento utilizado. 36
Figura 8: Preparação do Biofilme. 38
Figura 9: Equipamento de analise de tração-deformação. 38
Figura 10: Preparação dos testes de solubilidade com os filmes dos diferentes tipos de amido.....39
Figura 11: Equipamentos de analise de DBO. 40
Figura 12: Pedaços de sabão embalados com filme de amido de mandioca.....41
Figura 13: Filmes hidrossolúveis com diferentes tipos de amido, (A) amidos de batata e milho, (B) amidos de milho, (C) amidos de batata, (D) amidos de mandioca. 46
Figura 14: Curva de tração-deformação dos filmes de amidos de batata e mandioca. 50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Demanda de plástico relacionado ao consumo nos vários setores do mercado. 19
Tabela 2: Materiais termoplásticos, tipo, produtos e benefícios. 21
Tabela 3: Materiais e seus tempos para decomposição. 22
Tabela 4: Conteúdo de amilose e amilopectina de amidos naturais. 26
Tabela 5: Temperatura de gelatinização. 27
Tabela 6: Análise de Risco Preliminar no Transporte da Glicerina 33
Tabela 7: Resultados das características físico-químicas da glicerina bruta e resultados obtidos por outros autores 43
Tabela 8: Resultados de pH e Umidade dos amidos de mandioca, milho e batata usados na preparação dos filmes 45
Tabela 9: Resultados da analise de DQO, DBO e do pH das águas residuais obtidas a partir da dissolução dos filmes em água. 48
Tabela 10. Relação DQO/DBO e intervalo de biodegradação. 49

LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
IRM	Índice de Reciclagem Mecânica
ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CIB	Conselho de Informações Sobre Biotecnologia
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DQO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
FAPESP	Fundação de amparo á Pesquisas de São Paulo
FIPE	Fundação de Estudos Econômicos
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
NBR	Norma Reguladora Brasileira
pH	Potencial Hidrogeniônico
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UNISUL	Universidade do Sul de Santa Catarina
USP	Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 13
1.1 JUSTIFICATIVA 15
1.2 OBJETIVOS 17
1.2.1 Objetivo Geral 17
1.2.2 Objetivos Específicos 17
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 18
2.1 PLÁSTICOS 18
2.1.1 Reciclagem de Plásticos 20
2.1.2 Resíduos Sólidos 23
2.2 BIOPOLÍMEROS E BIOFILMES 24
2.2.1 Hidrossolubilidade 25
2.2.2 Amido 25
2.2.3 Amido de Mandioca 27
2.2.4 Amido de Milho 28
2.2.5 Amido de Batata 29
2.2.6 Resistência de Materiais Plásticos 29
2.2.7 Biodiesel e Glicerina 30
3 MATERIAIS E MÉTODOS 34
3.1 AQUISIÇÃO DE AMOSTRAS 34
3.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DA GLICERINA BRUTA 34
3.2.1 Umidade e Substâncias Voláteis 35
3.2.2 Proteína Bruta 35
3.2.3 Extrato Etéreo 35
3.2.4 Glicerol 36
3.2.5 Metanol 36
3.2.6 pH – Potencial Hidrogeniônico e Densidade 36

3.3 CARACTERISTICAS DOS AMIDOS 37
3.4 PREPARAÇÃO DOS FILMES 37
3.5 CARACTERIZAÇÃO DO FILME 38
3.5.1 Testes de Tração - Deformação 38
3.5.2 Teste de Solubilidade 39
3.5.3 – Teste de Biodegradabilidade 40
3.5.4 Teste de Embalagem 41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 43
4.1 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA GLICERINA43
4.2 RESULTADOS CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS 45
4.3 RESULTADOS CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES OBTIDOS 45
4.3.1 Teste de Hidrossolubilidade 47
4.3.2 Teste de Biodegradabilidade 48
4.3.3 Teste de Resistência: Tração-Deformação 49
4.3.4 Teste de Embalagem 51
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS 52
REFERÊNCIAS 54

1 INTRODUÇÃO

Os plásticos comuns, provenientes do petróleo, são facilitadores do cotidiano devido a seu baixo custo, processamento facilitado, elevada aplicabilidade e durabilidade. Devido ao seu descarte praticamente instantâneo após o uso em alguns casos, tornou-se um grande problema o seu destino final, pois os plásticos sintéticos não são biodegradáveis e são responsáveis por grande parte de resíduos que se acumulam na natureza (CEDROLA, 2009).

Com o intuito de minimizar este problema, propõem-se a aplicação de biopolimeros, que são plásticos fabricados a partir de fontes renováveis em seu ciclo de vida, onde a biodegradação destes materiais é facilitada. O amido é um polímero natural bastante requisitado para a produção do biopolímeros, entretanto para que se alcance um material termoplástico, faz-se imprescindível o uso de substâncias com propriedades apropriadas, dentre as quais se destaca a glicerina.

A glicerina é um coproduto da fabricação de biodiesel, e representa um volume de 10% de tudo que é produzido. De acordo com o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) criado por Decreto ficam estabelecidos aumentos graduais da adição de biodiesel ao diesel, e por consequência um aumento gradual da glicerina no mercado brasileiro.

Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP (2014) a produção brasileira de biodiesel cresceu 7,35% em 2013 frente a 2012, passando de 2,717 bilhões de litros para 2,917 bilhões de litros. O incremento de produção não acompanha a necessidade do mercado, havendo uma grande oferta de glicerina, sendo necessário encontrar novas aplicações para seu uso.

Esta situação esta levando o país a adotar medidas de incentivo para novas aplicações da glicerina proveniente deste processo. Um grande exemplo partiu do Concelho Nacional de Desenvolvimento Cientifico e Tecnológico - CNPq (2008), onde através do lançamento do Edital MCT/CNPq/FNDCT - Ação Transversal IV - Nº 30/2008 (http://www.memoria.cnpq.br/editais/ct/2008/030.htm), incentivou a transformação química da glicerina com vistas à utilização na indústria e agropecuária, obtenção de blendas e filmes plásticos biodegradáveis.

O presente trabalho pretende desenvolver filmes hidrossolúveis, a partir da obtenção de soluções aquosas com amido (mandioca, batata e milho) e usando a

glicerina como agente plastificante. O filme será aplicado como embalagem de sabão em barra, contribuindo desta forma na redução de futuros problemas ambientais causados pela acumulação de glicerina e de resíduos plásticos.

1.1 JUSTIFICATIVA

A problemática do lixo que acompanha o Brasil ao longo de sua história tornou-se ainda mais complexa com o aumento populacional, de consumo e ainda a falta de uma gestão de resíduos sólidos. A inexistente ou precária coleta e tratamento de resíduos sólidos nos municípios brasileiros faz com que os mesmos acabem despejados de qualquer maneira sobre o solo, rios, ou até mesmo queimados, gerando um grande impacto ambiental, causando contaminações do solo, lençol freático, e eliminação de gases tóxicos.

Segundo a pesquisa Ciclosoft, realizada em 766 municípios brasileiros com coleta seletiva para avaliar os materiais presentes na composição do lixo urbano, mais de 15% da composição da coleta seletiva são plásticos. Os plásticos sintéticos são facilitadores do cotidiano devido a seu baixo custo, processamento facilitado, elevada aplicabilidade e durabilidade, no entanto sua degradação é extremamente lenta, daí a importância da reciclagem. Entretanto apenas 21,7 % dos plásticos foram reciclados no Brasil em 2011. O crescente acúmulo de lixo não biodegradável, aliado à dificuldade de reciclagem da maioria das embalagens sintéticas na atualidade, tem lançado um desafio à comunidade científica mundial no sentido de desenvolver novos materiais biodegradáveis.

No âmbito dos polímeros oriundos de fontes renováveis, o amido vem sendo considerado um dos mais promissores materiais devido a sua grande disponibilidade, praticamente durante todos os meses do ano, seu baixíssimo custo e sua alta produção (MATVEEV et al., 2001). O amido é um biopolímero biodegradável, formado por dois tipos de polímeros composto por moléculas de glicose: a amilose e a amilopectina, com estruturas e funcionalidade diferentes. A aplicação do amido na confecção de embalagens filmes se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e na sua capacidade para formar filmes (YOUNG, 1984 apud MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). No entanto, o amido geralmente produz compósitos quebradiços porque não é um material verdadeiramente termoplástico; além disso, compósitos à base de amido apresentam hidrofilicidade excessiva devido a sua solubilidade parcial em água. Faz-se necessário plastificar o amido com substâncias de propriedades adequadas,

dentre as quais se destaca o glicerol (ou glicerina), que é altamente higroscópico, molécula geralmente adicionados às soluções de formação de película para impedir fragilidade do filme.

De acordo com a Lei 13.033 de 2014, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira em substituição parcial do diesel, fixou percentuais mínimos obrigatórios da adição de biodiesel, determinando que o percentual de adição mínimo de 6,0% (B6) passe a partir de novembro de 2014 para B7 (mistura de 7% de biodiesel). Segundo a Fundação de Estudos Econômicos - FIPE da Universidade de São Paulo - USP, a produção de biodiesel evitou, de 2008 a 2011, gastos de R$ 11,5 bilhões em importação de diesel fóssil. Segundo estudos de evolução da produção de biodiesel, realizadas pela ANP, o Brasil em 2005 produziu 736m³ de biodiesel, e em 2013 passou a produzir 2,9 milhões de metros cúbicos, cerca de 362.408m³ a mais na produção a cada ano.

Durante a produção de biodiesel é gerado a glicerina como coproduto, numa proporção de 0,1 kg de glicerina/litro de biodiesel (BOUÇAS, 2007). Devido ao aumento na produção do biodiesel a produção de glicerina vem crescendo demasiadamente e ainda não dispõe de um mercado consumidor que absorva a produção da mesma.

A formação de filmes plásticos hidrossolúveis para a aplicação em embalagens para sabão em barra se justifica pelo fato de haver a necessidade de se minimizar problemas ambientais existentes causados pela acumulação de resíduos plásticos em locais inadequados, e por consequência estar colaborando para o aumentando da vida útil de aterros sanitários. Além de ser uma opção de uso da glicerina residual do processamento do biodiesel, para tal não é necessário a purificação da mesma, sendo a purificação um processo complexo e oneroso.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Obter filmes hidrossolúveis a partir de diferentes amidos por meio da técnica de *casting incorporado* de glicerina residual (obtida a partir da produção de biodiesel) como agente plastificante e propor uma alternativa as embalagens plásticas de sabão.

1.2.2 Objetivos Específicos

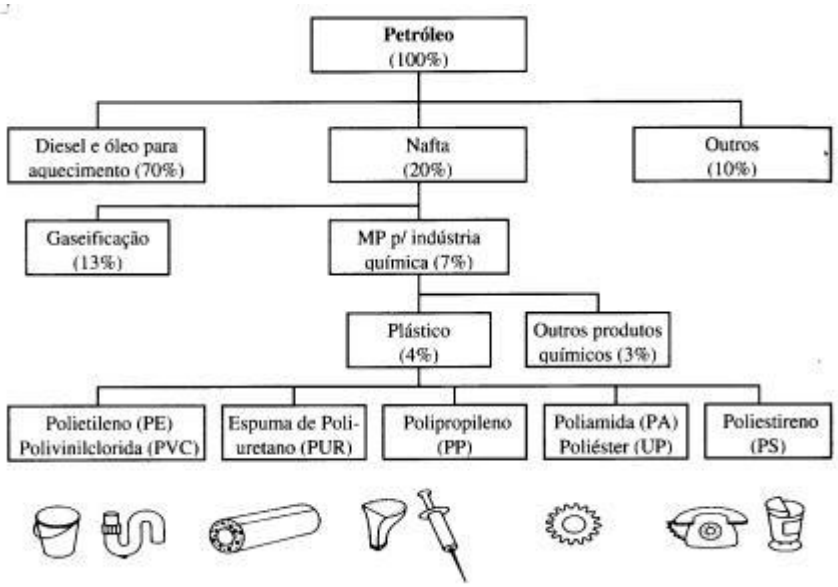
I. Caracterizar a glicerina proveniente do processo de biodiesel a partir da reação de transesterificação do óleo de fritura residual;
II. Desenvolver filmes hidrossolúveis com os diferentes tipos de amido e com a incorporação de glicerina residual;
III. Realizar testes de solubilidade dos filmes em água;
IV. Realizar testes de resistência dos filmes;
V. Realizar testes utilizando os filmes como embalagem de sabão em barra quanto a sua durabilidade.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PLÁSTICOS

Segundo a Organização Plastivida (2009) os plásticos sintéticos são polímeros originados de uma fração do petróleo chamada nafta (Figura 1), no entanto existem várias subdivisões que obedecem à composição de sua cadeia de moléculas. A fração de petróleo utilizada para extração de nafta é de 20% e o percentual utilizado de nafta para a produção de plástico é de 4% (MICHAELI et al., 2000).

Figura 1: Divisão de matéria-prima.



Fonte: MICHAELI et al., 2000

Observa-se na divisão das matérias primas que os produtos petroquímicos provenientes da primeira geração, são encaminhados para a empresa de transformação (segunda geração) as quais irão transformá-los em resinas plásticas. Estas resinas serão submetidas principalmente aos processos de extrusão, injeção, e sopro, resultando numa grande diversidade de produtos plásticos, que atendem aos mais diversos setores da economia (PADILHA e

BOMTEMPO, 1999 apud CRIPPA, 2006). Atualmente a extrusão é a técnica mais utilizada para a fabricação de plásticos.

No Brasil o consumo anual médio per capita de plástico, é de cerca de 30 kg/hab e a tendência é que esse indicador aumente. (SINDIPLAST, 2011).

A Tabela 1 mostra o percentual de demanda de plástico relacionada ao consumo dos principais setores do mercado. As embalagens para indústrias alimentícias apresentam-se como maiores consumidores desta matéria-prima, com um percentual de 26%, justamente estes materiais são descartados instantaneamente após o consumo.

Tabela 1. Demanda de plástico relacionado ao consumo nos vários setores do mercado.

SETOR	PERCENTUAL DE CONSUMO
Embalagens para indústria alimentícia	**26%**
Embalagens para produtos de higiene e limpeza	8%
Utilidades domésticas e bens de consumo	10%
Produtos utilizados no setor agrícola	4%
Indústria cosmética e farmacêutica	2%
Eletrodoméstico	2%
indústria de calçados	2%
Industrias automobilisticas	1,5%
Embalagens distintas	14,5%
Produtos de aplicações diversas	16%

Fonte: (SINDIPLAST, 2011).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria do Plástico – ABIPLAST (2011), no Brasil, o setor de transformados plásticos é o terceiro maior empregador da indústria de transformação, ficando atrás dos setores de confecção de vestuário e acessórios e abate e fabricação de carnes. O estado de São Paulo é o mais representativo no âmbito de geração de empregos e empresas no setor de transformação de plástico do Brasil, sozinho representa entorno de 43,6% e 43,8% respectivamente do total existente no país.

Em contrapartida a vantagem que o plástico disponibiliza economicamente, é a geração de emprego e renda, porém a grande produção de plásticos é preocupante em função dos resíduos gerados. (SINDIPLAST, 2011).

2.1.1 Reciclagem de Plásticos

A NBR 13.230/2008 estabelece os símbolos para identificação das subdivisões de resinas termoplásticas utilizadas na fabricação de embalagens plásticas visando auxiliar na separação e posterior reciclagem dos materiais. Os plásticos são divididos em seis diferentes tipos de materiais (PET, PEAD, PVC, PEBD, PP, PS), e ainda há uma sétima opção (outros), normalmente empregada para produtos plásticos fabricados com uma combinação de diversas resinas e materiais (Figura 2).

Figura 2: Símbolos para identificação de Materiais plásticos visando auxiliar na separação e reciclagem.

Fonte: PLASTIVIDA, 2009.

A principal diferença entre plásticos recicláveis e não recicláveis referem-se aos termoplásticos e termorrígidos (Tabela 2). Os termoplásticos são aqueles materiais que podem ser reciclados, pois não sofrem alterações na estrutura química durante o aquecimento. E os Termorrígidos são aqueles que não são passíveis de reciclagem porque não fundem com o reaquecimento, tais como espumas macias

para colchões e estofados, espumas rígidas, solados de calçados, interruptores, peças industriais elétricas, peças para banheiro, pratos, travessas, cinzeiros, telefones, etc.

Tabela 2: Materiais termoplásticos, tipo, produtos e benefícios.

TIPO	PRODUTOS	BENEFÍCIOS
PET	Frascos e garrafas para uso alimentício/hospitalar, cosméticos, bandejas para microondas, filmes para áudio e vídeo, fibras têxteis, etc.	Transparente, inquebrável, impermeável, leve.
PEAD	Embalagens para detergentes e óleos automotivos, sacolas de supermercados, garrafeiras, tampas, tambores para tintas, potes, utilidades domésticas, etc.	Inquebrável, resistente a baixas temperaturas, leve, impermeável, rígido e com resistência química.
PVC	Embalagens para água mineral, óleos comestíveis, maioneses, sucos. Perfis para janelas, tubulações de água e esgotos, mangueiras, embalagens para remédios, brinquedos, bolsas de sangue, material hospitalar, etc.	Rígido, transparente, impermeável, resistente à temperatura e inquebrável.
PEBD/PELBD	Sacolas para supermecado e boutiques, filmes para embalar leite e outros alimentos, sacaria industrial, filmes para fraldas descartáveis, bolsa para soro medicinal, sacos de lixo, etc	Flexível, leve, transparente e impermeável.
PP	Filmes para embalagens e alimentos, embalagens industriais, cordas, tubos para água quente, fios e cabos, frascos, caixas de bebidas, autopeças, fibras para tapetes e utilidades domésticas, potes, fraldas e seringas descartáveis, etc.	Conserva o aroma, é inquebrável, transparente, brilhante, rígido e resistente a mudanças de temperatura.
PS	Potes para iogurtes, sorvetes, doces, frascos, bandejas de supermercados, geladeiras (parte interna da porta), pratos, tampas, aparelhos de barbear descartáveis, brinquedos, etc	Impermeável, inquebrável, rígido, transparente, leve e brilhante.
OUTROS	Plásticos especiais e de engenharia, CDs, eletrodomésticos, corpos de computadores.	Flexibilidade, leveza, resistência à brasão, possibilidade de design diferenciado.

Fonte: PLASTIVIDA (2009).

Dentre os materiais apresentados na Tabela 3 pode-se observar que o plástico esta na faixa dos materiais que necessitam de centenas de anos até a sua decomposição (GRIPPI, 2001). Sendo que para que o material se decomponha existem ainda a interferência de uma série de fatores como umidade, temperatura, pH, luminosidade, entre outros. Alguns autores consideram o tempo de decomposição de materiais plásticos como indeterminado, em consideração a elevada escala temporal para tal.

Tabela 3: Materiais e seus tempos para decomposição.

Resíduo	Tempo
Jornais	de 2 a 6 semanas
Embalagens de papel	de 1 a 4 meses
Guardanapos de papel	3 meses
Pontas de cigarro	2 anos
Palito de fósforo	2 anos
Chiclete	5 anos
Cascas de frutas	3 meses
Nylon	de 30 a 40 anos
Copinhos de plástico	de 200 a 450 anos
Latas de alumínio	de 100 a 500 anos
Tampinhas de garrafa	de 100 a 500 anos
Pilhas e baterias	de 100 a 500 anos
Garrafas de plástico	mais de 500 anos
Pano	de 6 a 12 meses
Vidro	indeterminado
Madeira pintada	13 anos
Fralda descartável	600 anos
Pneus	indeterminado

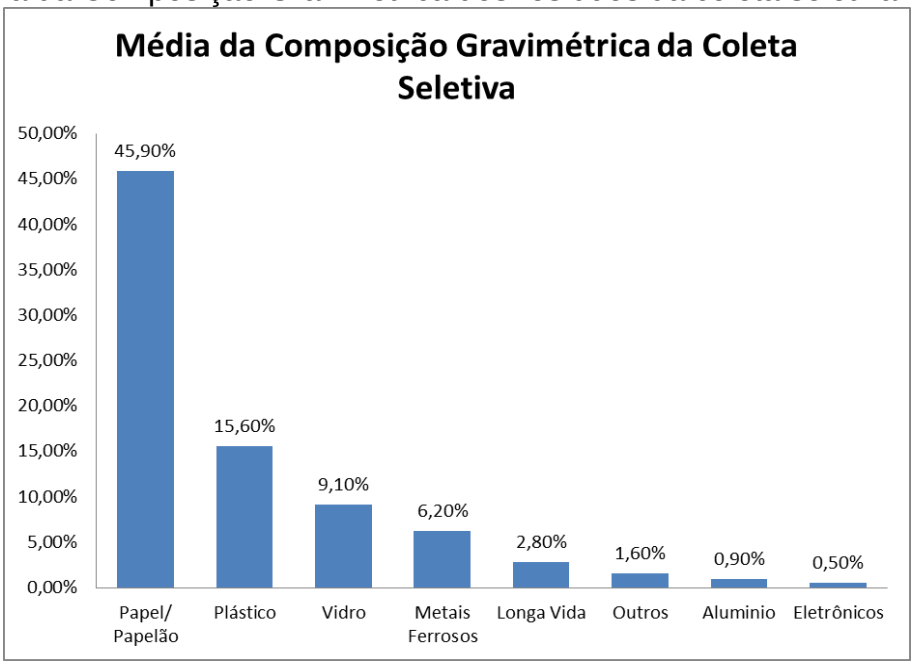
Fonte: GRIPPI, 2001.

2.1.2 Resíduos Sólidos

Segundo o Diagnósticos dos Resíduos Sólidos Urbanos (IPEA, 2012) o Brasil produz cerca de 54,38 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos por ano. Entorno de 90% dos municípios brasileiros são atendidos pela coleta de lixo, em compensação a coleta seletiva não chega a 15% dos munícipios. Por falta ou até mesmo falha nas coletas seletivas pelo país, muitos dos materiais descartados em lixo comum e enviados aos aterros sanitários e lixões, poderiam e deveriam ser reciclados, para que não contribuam ao esgotamento precoce dos aterros sanitários (IPEA, 2012).

A Figura 3 apresenta a média da composição gravimétrica da coleta seletiva nacional, observando-se que o material mais encontrado é o papel/papelão com 45,9%, seguido pelo plástico com 15,6% e o vidro com 9,1% (CEMPRE,2012).

Figura 3: Média da Composição Gravimétrica dos resíduos da coleta seletiva.



Fonte: CEMPRE, 2012.

Segundo dados do Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada - IPEA, dentre os materiais aptos a reciclagem, o plástico é o principal resíduo que quando descartado ao invés de passar pelo processo de reciclagem, é encaminhado ao

destino final em aterros sanitários e lixões. O potencial ambiental e econômico desperdiçado com a destinação inadequada de plásticos é em média de R$ 5,08 bilhões. Índice de Reciclagem Mecânica – IRM de plástico pós-consumo no Brasil é de 22% de tudo que é produzido, ou seja, quase 80% dos plásticos após o seu consumo, vão parar em aterros sanitários, lixões ou até mesmo em rios e terrenos baldios. Esta situação vem alimentando a busca por novas tecnologias de reaproveitamento de embalagens plásticas e principalmente a produção de embalagens plásticas biodegradáveis.

2.2 BIOPOLÍMEROS E BIOFILMES

Segundo o Centro de Tecnologia de Embalagem (2007) biopolimeros são plásticos fabricados a partir de fontes renováveis, e tem importância estratégica para o futuro, principalmente quando utilizam energia renovável em todo seu ciclo de vida (produção agrícola, processos industriais, transporte).

Os filmes fabricados a partir da aplicação do amido têm base nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose - polímero presente na composição do amido. Para que se obtenha um material termoplástico através do amido, é preciso destruir a estrutura granular semi cristalina dando origem a uma matriz polimérica homogênea e amorfa, e isso ocorre por meio da gelatinização e fusão dos grânulos de amido (HENRIQUE; CEREDA E SARMENTO 2008 MALI; GROSSMANN E YAMASHITA 2010 apud BEDIN, 2014).

Em produção laboratorial formam-se os filmes solubilizando o amido em um solvente plastificante com geração de uma solução filmogênica. Esta solução é então levada ao local de descanso para que seque, esta técnica é chamada de “casting” (MALI; GROSSMANN E YAMASHITA 2010).

Os plastificantes mais indicados para serem empregados em filmes de amido são os polióis, como o glicerol e o sorbitol, que vão proporcionar a estes materiais uma melhoria nas suas propriedades mecânicas. Outros tipos de aditivos geralmente utilizados são os agentes antimicrobianos, vitaminas, antioxidantes, aromatizantes e pigmentos. (GROSSMANN E YAMASHITA 2010)

O descarte sem controle de filmes plásticos de polímeros sintéticos gera um grande problema ambiental. Pensando em minimizar este empasse existe a possibilidade da utilização de biofilmes, e o amido é um dos materiais que pode

participar da elaboração desse material, sendo biodegradável quando lançado no meio ambiente (HENRIQUE, CEREDA, SARMENTO, 2008).

A biodegradação é um processo ocorrido naturalmente onde compostos orgânicos, são convertidos em compostos mineralizados simples e, então, remanejados no meio ambiente, tal como o do carbono, nitrogênio e enxofre (SALAME, 1986 apud MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). A biodegradação de um polímero acontece através do consumo dos mesmos por micro-organismos e suas enzimas, onde servem como fonte de nutrientes, em condições normais de umidade, temperatura e pressão (LIMA, 2004; BARDI; ROSA, 2007).

2.2.1 Hidrossolubilidade

Segundo a NBR 15448-1 de 2008 que trata de Embalagens Plásticas Degradáveis e/ou de Fontes Renováveis, a hidrossolubilidade nada mais é do que a propriedade de uma substancia de dissolver-se completamente em água sem quebra de moléculas.

Filmes hidrossolúvel são polímeros que à semelhança dos filmes plásticos convencionais, apresenta resistência mecânica, ideal para embalar produtos diversos, mas, ao contrário dos filmes plásticos convencionais (do petróleo), em contato com aquoso, libera facilmente o produto embalado. (TERRABITEC,2014).

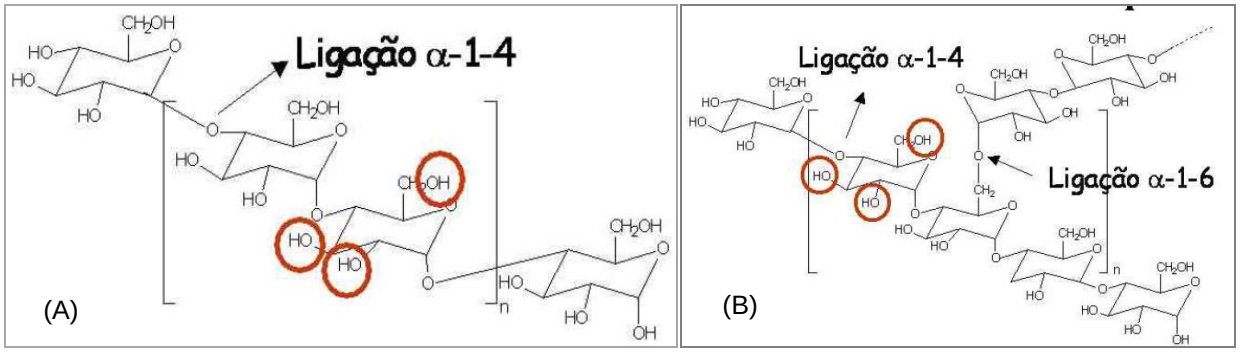
2.2.2 Amido

O amido é formado por dois tipos de polímeros: amilose e amilopectina que se encontram presentes no grânulo de forma associada (Figura 4) (CORRADINI et al., 2007). O teor de amilose nos grânulos de amido varia de acordo com a fonte vegetal de origem, mas, geralmente, encontra-se nos intervalos de 20-30% em amidos normais de cereais segundo Weber (2009).

A Tabela 4 apresenta o percentual de amilose por fonte vegetal, percebe-se que as fontes de amido com maior percentual de amilose são o arroz, seguidos pelo milho, a batata, e a mandioca (GUINESI et al., 2006 apud CORRADINI, 2007). Muitos estudos têm mostrado que a razão entre a amilose e amilopectina é um

parâmetro que apresenta um efeito profundo na funcionalidade do amido (WISCHMANN et al., 2005). As principais fontes comerciais de amido são o milho, a batata, o arroz, o trigo e a mandioca.

Figura 4: estrutura química da amilose (A) e da Amilopectina (B).



Fonte: CORRADINI et al., 2007

Tabela 4: Conteúdo de amilose e amilopectina de amidos naturais.

Fonte Vegetal	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho	***28***	***72***
Batata	***18-20***	***82-80***
Arroz	30	70
Mandioca	***14-18***	***86-82***

Fonte: GUINESI et al., 2006 apud CORRADINI, 2007.

As características desses polímeros contidos no amido fazem com que se defina as propriedades funcionais dos mesmos, relacionadas, por exemplo a absorção de água, gelatinização, retrogradação (WAG; SHARP E COPELAND 2011 apud BEDIN, 2014).

A insolubilidade do grânulo em água fria é devida às fortes ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias de amido unidas. Entretanto, na presença de água e aquecimento, a água é incorporada na estrutura do grânulo e componentes mais solúveis como a amilose, se dissociam e difundem-se para fora do grânulo. Este processo é conhecido como gelatinização e a temperatura de ocorrência deste processo é chamada de temperatura de o gelatinização (T) (COULTATE, 2002; PENG et al., 2007 apud CORRADINI 2007).

A formação do gel decorre principalmente da retrogradação dos polímeros de amido solubilizados depois de cozidos, pode acontecer bem rapidamente com polímeros de cadeia linear (amilose) (MUNHOZ, WEBER e CHANG, 2004).

A Tabela 5, mostra a temperatura em que os amidos utilizados no presente estudo atingem a gelatinização, o amido com a temperatura de

gelatinização mais elevada é o amido de milho, com temperatura cerca 6 ºC superior (CIACCO & CRUZ, 1982 apud ALEXANDRINO, 2006).

Tabela 5: Temperatura de gelatinização.

Fonte Vegetal	Temperatura
Milho	62°C a 72°C
Batata	56°C a 66°C
Mandioca	56°C a 66°C

Fonte: (CIACCO & CRUZ, 1982 apud ALEXANDRINO, 2006)

O amido dentro dos seguimentos da indústria pode ser aplicado como matéria prima na confecção de roupas, fabricação de papel, filmes plásticos, explosivos, bebidas alcoólicas, alimentos dentre tantos outros. O amido foi introduzido a determinados produtos da matriz polimérica sintética, pois tem-se mostrado uma alternativa viável produtiva e econômica, para a obtenção de plásticos mais facilmente biodegradáveis (CORRADINI, 2007).

A sua aplicação na produção de filmes se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e na sua capacidade para formar filmes. As moléculas de amilose em solução, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para que se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Enfim a afinidade do polímero por água é reduzida, favorecendo a formação de filmes resistentes (WURZBURG, 1986 apud MALI, 2007).

2.2.3 Amido de Mandioca

A mandioca é uma planta de origem latino americana, porém cultivada com sucesso nas mais distintas regiões do Brasil, por apresentar-se tolerante as adversas condições de climáticas e de solo. O amido de mandioca é proveniente das espécies de *Manihot esculenta Crantz* (SEBRAE, 2009).

As raízes tuberosas da mandioca tem grande aplicação como matéria–prima industrial para a produção de polvilho azedo e doce, assim como farinhas de vários tipos, bastante presentes na mesa dos brasileiros. A grande produção de mandioca brasileira se dá por parte dos pequenos produtores rurais (CARDOSO; SOUZA, 2002 apud ZURITA,2010).

O Brasil apresenta a cultura da mandioca em todo o seu território ocupando áreas situadas desde a região amazônica até o sul do país, as regiões nordeste e norte se destacam como seus maiores consumidores (PEIXOTO, 1999 apud BEDIN, 2014). A cultura é ainda muito importante por ser grande geradora de mão-de-obra, principalmente na região nordeste do país (SEBRAE, 2009).

A produção de mandioca, apesar de apresentar-se numerosa com cerca de 20.777.560t (IBGE 2013) obteve uma redução de 11,3% com relação a produção de 2012.

O amido de mandioca vem sendo bastante estudado por pesquisadores brasileiros para a produção de embalagens biodegradáveis (VICENTINI; CEREDA, 1997; VICENTINI; CASTRO; CEREDA, 1999; HENRIQUE; CEREDA, 1999; OLIVEIRA; CEREDA, 2003; MALI et al., 2004a; 2005; 2006; ALVES,2007 SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007; SAKANAKA, 2007; ALVES, 2007).

2.2.4 Amido de Milho

O amido de milho é o principal produto obtido da moagem úmida dos grãos de milho, é um produto utilizado em diversos alimentos como açúcar de confeiteiro, pudins, alimentos infantis, pode estar em forma de pó pela sua capacidade de evitar a formação de grumos, assim como na forma modificada em alimentos onde são requeridas a formação de pastas claras (molhos). (WHITE & POLAK,1995 apud ALEXANDRINO, 2006).

Além de aplicado na alimentação humana e animal, os amidos de milho entram na formulação de produtos de limpeza, filmes fotográficos, plásticos, pneus de borracha, tintas, fogos de artifício, papéis e tecidos (CIB, 2006). Devido a importância do amido de milho na economia mundial, atualmente, este é um dos principais temas pesquisados pela Genética e Biotecnologia (CIB, 2006)

Conforme dados do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (2011/12), a produção nacional do milho é distribuída pelo país, no entanto o Paraná, e o Centro Oeste, Mato Grosso são atualmente os principais produtores de milho do país. A cultura do milho vem ganhando espaço nas lavouras brasileiras, cresceu 13% no ano de 2013 em relação ao ano anterior.

2.2.5 Amido de Batata

Segundo o Conselho de Informações sobre Biotecnologia a batata presta-se à extração de amido, importante ingrediente da produção de alimentos, além de ser usada em grande escala como matéria-prima da indústria química e de papel. Aproveita-se ainda outra parte da colheita da batata como ração animal.

A espécie de extração do amido de batata é a *Solanum tuberosum L..* O amido de batata possui maior viscosidade do que os outros amidos comercialmente disponíveis. Suas pastas são extremamente claras e com pouca tendência a formar gel (ALEXANDRINO, 2006).

Segundo Santos (2009) a batata é considerada a hortaliça de maior importância econômica no país. O aproveitamento agroindustrial desse tubérculo constitui uma alternativa de reduzir as perdas pós-colheita, além de agregar valor à matéria-prima. (SANTOS, 2009).

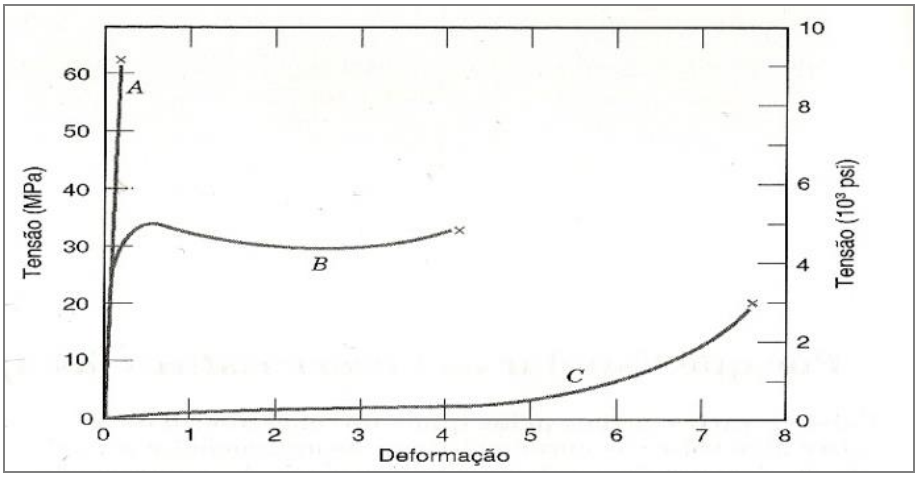
2.2.6 Resistência de Materiais Plásticos

O grau de deformação de um corpo é dependente da magnitude da tensão sofrida. Um dos ensaios mecânicos de tensão-deformação mais comuns é executado sob tração. Obtém-se o resultado de um ensaio de tração através de um registro gráfico (em computador) onde observa-se a tensão imposta assim como a deformação sofrida, e o tempo que o corpo leva até o rompimento (CALLISTER, 2002).

Quando a tensão e a deformação são proporcionais graficamente, é caracterizado como deformação elástica. A deformação elástica não é permanente, o que significa que quando a carga aplicada é liberada, a peça retorna á sua forma original. Á medida que o material é deformado além do ponto de elasticidade, a tensão não é mais proporcional a deformação, e ocorre então uma deformação plástica, devido a ocorrência de uma curvatura no ponto de surgimento da deformação plástica. O limite de resistência a tração corresponde ao nível de tensão ao qual a fratura ocorre. A resistência no caso de materiais poliméricos plásticos, é tomada normalmente como sendo o limite de resistência a tração. (CALLISTER, 2002).

Conforme Callister (2002) os polímeros, em sua maioria, são muito sensíveis a taxa de deformação, a temperatura e a natureza química do ambiente. São encontrados três tipos de comportamento de Tensão-deformação tipicamente diferente em materiais poliméricos, como na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** a seguir.

Figura 5:Comportamento tensão-deformação para polímeros frágeis (curva A), plásticos (curva B) e altamente elásticos (elástoméricos) (curva C).



Fonte: CALLISTER, 2002.

A curva A apresenta uma curva característica de um polímero frágil, mostra que a fratura ocorre enquanto há a deformação elástica. O comportamento da curva B a curva elástica e seguida por escoamento e por uma região de deformação- plástica. Já a curva C é totalmente elástica, essa elasticidade típica da borracha é apresentada por uma classe de polímeros conhecida como elastômeros (CALLISTER, 2002).

2.2.7 Biodiesel e Glicerina

O biodiesel possui vantagem em relação ao combustível fóssil, pois é derivado de um óleo vegetal e/ou óleo reutilizado, ou seja, seu processo de fabricação agrega não só a questão econômica em relação ao consumo da produção agrícola, mas também é uma questão de sustentabilidade ambiental, pois dá destino ao óleo de fritura por exemplo.

Existem diferentes processos pelos quais se pode produzir o biodiesel, dentre eles: craqueamento, esterificação ou a transesterificação, que utilizam como matérias primas: as gorduras animais, óleos vegetais, óleo residual ou ainda de escuma de esgoto. (BRASIL, 2005; MME, 2011). O processo mais difundido de produção de biodiesel é a transesterificação (MME, 2011). Trata-se de uma reação química dos triglicerídeos (gorduras animais e óleos vegetais) com um álcool (geralmente etanol ou o metanol), estimulada por um catalisador, este processo da origem ao biodiesel e glicerina como coproduto.

O biodiesel é diferenciado de acordo com o grau de mistura com o diesel, o B5, por exemplo, é a mistura de 5% de biodiesel em diesel, não é necessário que se utilize somente o biodiesel em mistura, atualmente este já é utilizado sozinho, que é o combustível B100 biodiesel.

Uma das maiores vantagens ambientais do biodiesel, refere-se ao mesmo ser isento de enxofre. O enxofre reage com o O2 e a umidade presente no ar, gerando o H_2SO_4, um dos componentes causadores da chuva ácida, o biodiesel ainda diminui a emissão de dióxido de carbono em 46% e de material particulado em 68% em relação a derivados de petróleo. Com a utilização de apenas 5% de biodiesel no diesel já se pode reduzir a fumaça preta em 13% (FAPESP, 2003).

Segundo a ANP (2014) a produção brasileira de biodiesel cresceu 7,35% em 2013 frente a 2012, passando de 2,717 bilhões de litros para 2,917 bilhões de litros.

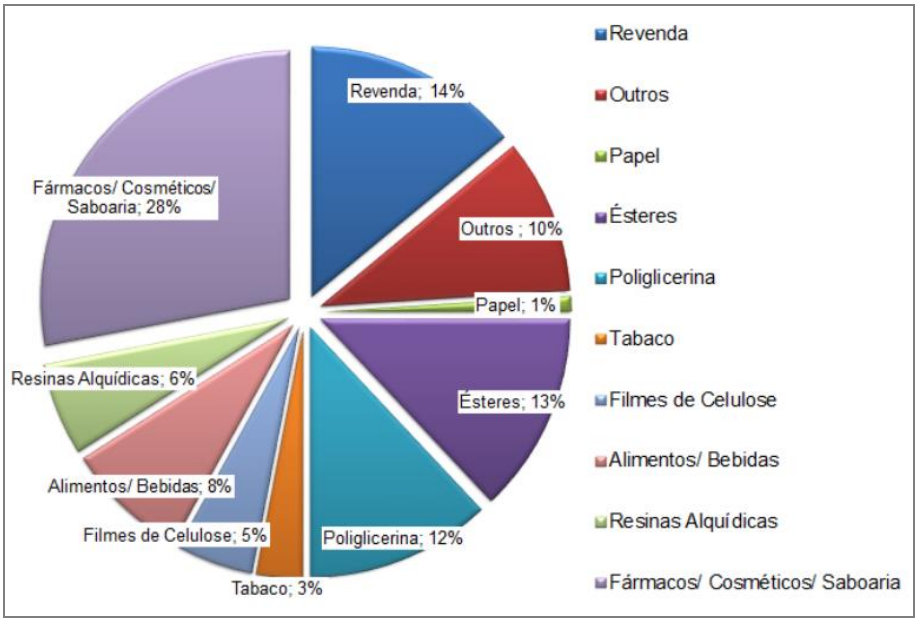
É importante deixar claro que as informações sobre o aumento na produção do biodiesel são de extrema relevância quando estudado os impactos da glicerina no mercado consumidor brasileiro. Pois quanto maior a produção do biocombustível consequentemente maior a geração de seu coproduto.

A cada 90 m^3 de biodiesel produzidos pelo processo de transesterificação de óleos vegetais são gerados aproximadamente 10 m^3 de glicerina, caracterizando cerca de 10% da produção (Mota e Pestana, 2011). Sendo assim, calculando a partir dos valores de produção de biodiesel descritos a cima, gerou-se cerca de 2,917 milhões de litros de glicerina no ultimo ano.

Existem diversas formas de aproveitamento desse resíduo a fim de se mitigar os impactos ambientais e evitar que a glicerina seja descartada diretamente no meio ambiente. A Figura 6 mostra uma distribuição percentual de aplicações mais

usuais da glicerina. Pode-se observar que os maiores destinos da glicerina referem-se a utilização em produtos farmacêuticos, cosméticos, revenda, ésteres e policlicerina, respectivamente. A utilização em filmes ainda é modesta, de apenas 5% conforme Mota et al. (2009).

Figura 6: Principais setores indústrias de utilização da glicerina.



Fonte: MOTA et al. (2009).

É sabido que o crescimento na produção de glicerina é diretamente proporcional ao aumento produtivo do biodiesel. Mesmo com a ampla aplicação da glicerina no mercado, mostrada anteriormente, este mesmo mercado não vem absorvendo todo o excedente. (ABIQUIM, 2007).

A Resolução CONAMA nº 001/1986, considera impacto ambiental "qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultantes das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam: a saúde, a segurança e o bem estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente; a qualidades dos recursos ambientais".

Conforme a Avaliação Ambiental Preliminar da Cadeia Produtiva e Distribuição do Biodiesel realizada por STCP Engenharia (2006), o principal impacto ambiental da glicerina se dá em casos de derramamentos ou vazamentos da mesma. Apesar do produto possuir total degradabilidade, em concentrações muito

elevadas pode prejudicar a fauna. Na ocorrência de vazamentos ou derramamentos no meio ambiente, devido a solubilidade do produto em água, este pode contaminar, rios, córregos e outras correntes de água.

Considerando o risco de vazamento ou derramamento da glicerina durante o seu transporte, observa-se na

Tabela 6, os riscos, as causas e os possíveis impactos gerados.

Tabela 6: Análise de Risco Preliminar no Transporte da Glicerina

Risco	Causa	Efeito
Vazamento de glicerina, durante o transporte rodoviário.	Falha humana na condução do veiculo transportador; Falha mecânica no veiculo; Condições precárias de sinalização e no pavimento de rodovias	Contaminação do solo e recursos hídricos próximos ao local do acidente.
Vazamento de glicerina estocado na unidade industrial.	Tanques e área de estocagem inadequadas; Terreno com solo instável geologicamente.	Contaminação do solo e recursos hídricos.

Fonte: Adaptado de STCP, 2006.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia do trabalho divide-se nas seguintes etapas:

1. Aquisição de amostras: amidos e glicerina bruta
2. Caracterizar a glicerina bruta quanto ao teor de cinzas, pH, condutividade, densidade, umidade e substancias voláteis, extrato etéreo (lipídios) e glicerol;
3. Caracterizar os amidos quanto ao teor de umidade e pH;
4. Desenvolver filmes com os diferentes tipos de amido e com glicerina bruta;
5. Realizar testes de hidrossolubilidade dos filmes;
6. Realizar testes de resistência dos filmes (tração-deformação);
7. Realizar testes de embalagem quanto a sua durabilidade.

3.1 AQUISIÇÃO DE AMOSTRAS

As amostras de amido foram adquiridas em supermercados da região, enquanto que a glicerina bruta, coproduto do processo de obtenção do biodiesel a partir da reação de transesterificação do óleo de fritura residual, foi obtida na micro-usina de biodiesel, instalada na Associação da Pró-Crep (Criar, reciclar, educar e preservar) na Praia da Pinheira em Palhoça/SC.

3.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DA GLICERINA BRUTA

A Glicerina bruta usada para obtenção dos filmes foi previamente destilada com o objetivo manter a glicerina livre de metanol.

A caracterização da glicerina foi realizada pelo Laboratório de Físico-Química do Labcal/UFSC, onde foram determinados os teor de umidade e substâncias voláleis, extrato etéreo (lipídios), proteína bruta e resíduo mineral fixo, todas as determinações foram realizadas em duplicata. A determinação dos teores de glicerol e metanol foram analisados pela Bioagri Laboratórios Ltda, em Piracicaba-SP. As analises de pH e densidade foram realizadas no Laboratório de Engenharia ambiental e Sanitária LEA/Unisul.

3.2.1 Umidade e Substâncias Voláteis

Foi determinado de acordo com a metodologia do Instituto Adolfo Lutz, p.98 (2005), através da perda por dessecação, secagem direta em estufa a 105°C, após a operação de aquecimento e resfriamento o teor de umidade foi expresso, conforme equação (1).

$$\frac{100 \times N}{P} = \text{Umidade / Substancias voláteis a 105ºC por cento m/m} \quad (1)$$

N = numero de gramas de umidade (perda de massa em g)

P = numero de gramas da amostra

3.2.2 Proteína Bruta

O teor de proteína foi determinado conforme a metodologia da AOAC - método 991.20 (2005).

3.2.3 Extrato Etéreo

A determinação do extrato etéreo (lipídios) foi realizado conforme a metodologia do Instituto Adolfo Lutz p.119 (2005), através da hidrólise ácida previa – método B. Após a operação de aquecimento e resfriamento até o peso constante o teor de extrato etéreo foi expresso em percentagem, conforme equação (2).

$$\frac{100 \times N}{P} = \text{g de lipídios por cento, m/m} \quad (2)$$

N = numero de gramas de lipídios

P = numero de gramas da amostra

3.2.4 Glicerol

A quantificação do teor de glicerol foi obtido através do método de ASTM 6304.

3.2.5 Metanol

O teor de metanol foi determinado a partir do método de EN/ISO 14110.

3.2.6 pH – Potencial Hidrogeniônico e Densidade

O pH foi realizado através da determinação eletrométrica, usando potenciômetro, conforme a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2005). Para a analise do pH foi misturado através de agitação magnética 10 g de glicerina com 100 ml de água destilada até que formasse uma mistura homogênea. O pH foi determinado usando o equipamento HANNA Instruments, modelo HI 2221 Calibration check pH/ORP Meter, devidamente calibrado.

A densidade foi determinada usando o picnômetros de vidro de 10 mL, (Figura 7). A densidade da glicerina foi calculada a partir da massa do recipiente vazio, massa da água, e massa do recipiente contendo óleo conforme mostrado na equação (3)

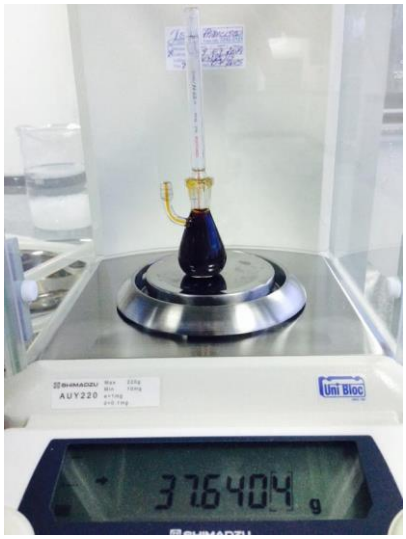
$$\frac{A - B}{C} = \text{densidade relativa a } 25/25^{o}C \qquad (3)$$

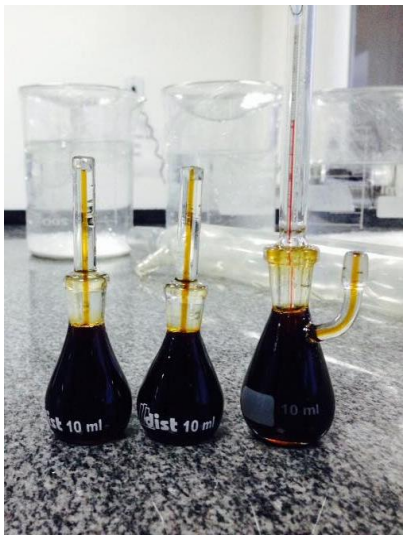
A= massa do recipiente contendo óleo

B=massa do recipiente vazio

C=massa da água a temperatura de 25ºC

Figura 7: Analise de densidade da glicerina e equipamento utilizado.





Balança Analítica Shimadzu AY 220 **Picnomêtro 10ml**

Fonte: Autora, 2014.

3.3 CARACTERISTICAS DOS AMIDOS

As analises de umidade e substancias voláteis e de pH dos diferentes tipos de amido foram realizados no LEA-UNISUL.

A determinação do teor de umidade foi realizada através de secagem em estufa á 105ºC, assim como descrito no item 3.2.1.

O pH dos amidos foi determinado conforme descrito no item 3.2.6.

3.4 PREPARAÇÃO DOS FILMES

Os filmes foram preparados conforme metodologia descrita por Martins (2014). As soluções foram agitadas e lentamente aquecidas num período de 5 a 10 minutos até a completa gelatinização do amido.

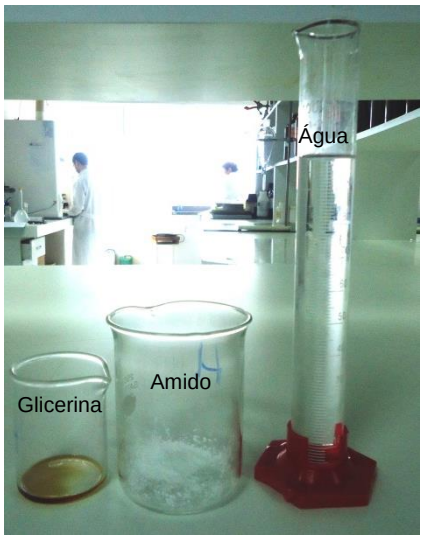
Após esse processo as soluções foram transferidas em placas de Petri com 15 cm de diâmetro e foram colocadas para secar em estufa de ventilação a 20°C por aproximadamente 48 horas, ou até a completa secagem do filme.

O método utilizado para a produção dos filmes é denominado método de *casting*, o qual a solução do polímero é depositada na placa de Petri e seca por evaporação.

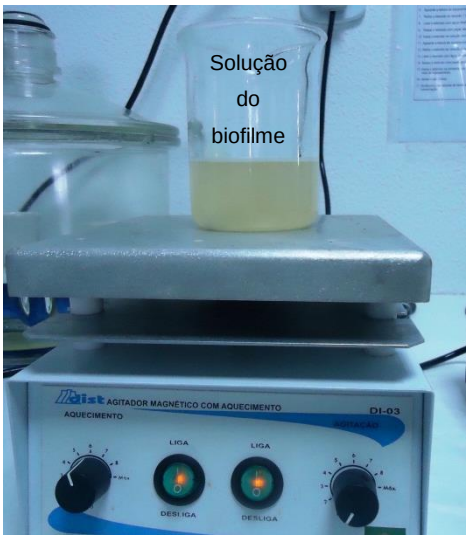
Conforme Martins (2014), a melhor composição do biofilme composto por amido de mandioca e glicerina foi de 2 g de amido + 100 mL de água destilada + 1 g de glicerina (

Figura **8**). Assim, manteve-se a mesma composição, no entanto variou-se somente o tipo de amido (mandioca, batata e de milho).

Figura 8: Preparação do Biofilme.



Matéria- Prima



Aquecimento e Agitação

3.5 CARACTERIZAÇÃO DO FILME

3.5.1 Testes de Tração - Deformação

Os testes de tração-deformação foram realizados no Laboratório de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. O equipamento de ensaios mecânicos utilizado foi o TA.HD.plus Texture Analyser, Stable Micro Systems (Figura 9). Um microcomputador acoplado ao sistema foi utilizado para gravar as curvas de tensão-deformação com o auxílio de um programa desenvolvido pelo próprio fabricante do equipamento.

Figura 9: Equipamento de analise de tração-deformação.

Fonte: Autora, 2014.

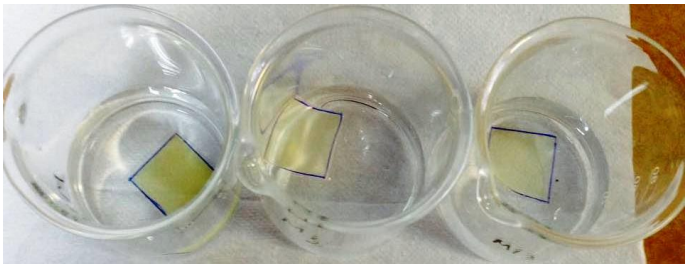
Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente, com velocidade constante de 1 mm/s e uma célula de carga igual a 50 kg. Os corpos de prova foram preparados na seguinte medida: 3 cm de largura por 9 cm de comprimento. Utilizou-se 4 corpos de prova produzidos com amido de mandioca e 2 corpos de prova com os filmes produzidos com amido de batata, não houve testes com o filme produzido por amido de milho. As propriedades de tração expressam a resistência do material ao alongamento e ao rompimento, quando submetido à uma força (CALLISTER, 2002).

Neste trabalho, foram investigados a tensão máxima na ruptura, o módulo de elasticidade e o alongamento apresentado pelos filmes.

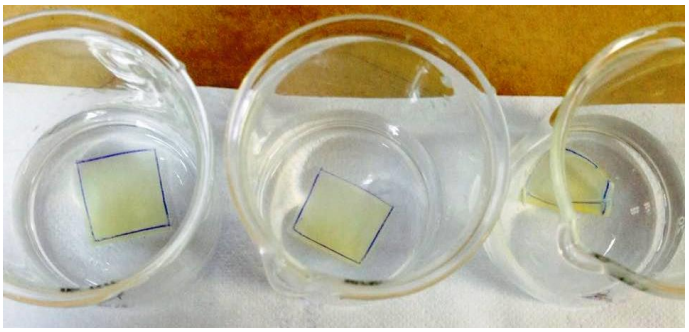
3.5.2 Teste de Solubilidade

Os testes de solubilidade em água dos filmes foram realizados em triplicata, utilizando amostras de filme de 2 cm x 2 cm e colocadas em um béquer contendo 30 mL de água destilada em temperatura ambiente por 24 horas.

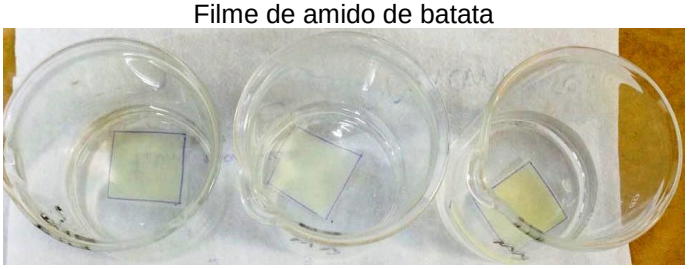
Figura 10: Preparação dos testes de solubilidade com os filmes dos diferentes tipos de amido.



Filme de amido de milho



Filme de amido de batata



Filme de amido de mandioca
Fonte: Autora, 2014.

3.5.3 – Teste de Biodegradabilidade

Na água em que os filmes foram dissolvidos foi analisado o pH a DBO_5 (Demanda Biológica de Oxigênio de cinco dias) e a DQO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) A DBO foi analisada através do Método Manométrico Isento de Mercúrio, da marca VELP MODELO DBO SYSTEM 6, a leitura da DBO acontece através de display digital frontal, o equipamento possui uma memória programada para leitura automática de 1 a 8 dias (ajustável pelo usuário), permite leituras diárias e diretas em mg/l, a faixa de medição varia de 0 a 1.000 mg/l. SANESUL(2014).

Figura 11: Equipamentos de analise de DBO.

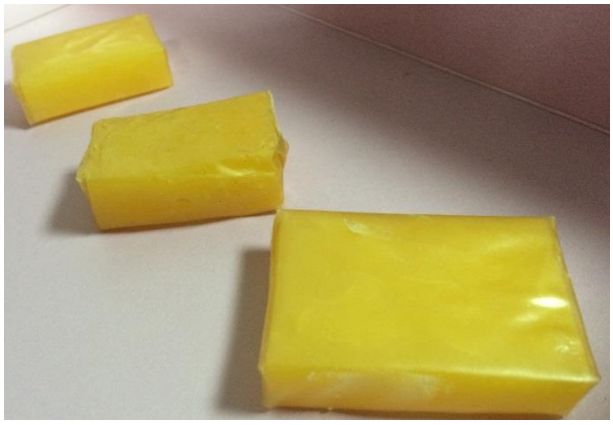
A analise de DQO foi obtida através do método de titulação de excesso. Conforme a Norma Técnica Interna SABESP NTS 004 (1997) a principal dificuldade da análise encontra-se na definição das diluições corretas das amostras. A conclusão dos testes consiste na titulação do dicromato de potássio, em excesso, com sulfato ferroso amoniacal.

A partir da relação de DBO5/DQO é possível determinar a biodegradabilidade dos filmes obtidos (JARDIM E CANELA, 2004).

3.5.4 Teste de Embalagem

Amostras de sabão, confeccionados na usina de biodiesel da Associação da Pró-Crep da Praia da Pinheira em Palhoça/SC, foram embaladas com filmes obtidos a partir do amido de mandioca. Estes foram acondicionados em local seco e protegido do sol e animais.

Figura 12: Pedaços de sabão embalados com filme de amido de mandioca**.**



Fonte: O Autor, 2014

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA GLICERINA

Na Tabela 7 são apresentados os resultados referente aos ensaios físico-químicos de caracterização da glicerina bruta usada na obtenção dos biofilmes.

Tabela 7: Resultados das características físico-químicas da glicerina bruta e resultados obtidos por outros autores

PARÂMETROS	RESULTADOS	THOMPSON; HE (2006)*	HU et al. (2012)*
pH	9,94 ± 0,1		9,4 ± 0,0
Densidade (g/cm^3)	1,11 ± 0,03		1,01 ± 0,0
Resíduo Mineral Fixo (%)	5,94 ± 0,47	5,5	2,7 ± 0,0
Umidade e voláteis (%)	13,18 ± 0,18		4,1 ± 0,1
Extrato Etéreo - Lipídios (%)	27,31 ± 3,01	60,1	
Proteína Bruta (%)	0,18 ± 0,0	0,23	
Glicerol (%)	23,82	25.26 ± 0.62	27,4 ± 0,3
Metanol (%)	<0,05		8,6 ± 0,0

* Glicerina bruta proveniente de óleo de fritura residual
Fonte: O Autor, 2014; THOMPSON; HE (2006); HU et al. (2012).

Os elevados teores de resíduo mineral fixo se deve a presença do catalisador (KOH), usado no processo de transesterificação para produção do biodiesel, onde parte permanece na glicerina e parte no biodiesel. Além do KOH, o NaCl também contribui com o aumento do resíduo mineral fixo, uma vez que a glicerina é proveniente da transesterificação do óleo de fritura residual. Valores semelhantes foram encontrados por THOMPSON e HE (2006).

O pH básico (9,94) confirma a presença de KOH na glicerina, valor semelhante (9,4) foi encontrado no trabalho de HU et. al (2012).

Os teores de lipídios estão associados aos compostos solubilizados em éter constituídos basicamente por mono, di e triglicerói, além dos ácidos graxos livres (HU et al., 2012).

O valor de glicerol encontrado na glicerina bruta está próximo aos resultados obtidos por THOMPSON e HE (2006) e por HU et al. (2012).

O valor de metanol analisado na glicerina bruta, como se pode observar na Tabela 7, este apresentou-se bastante contrastante ao valor publicado por HU et al. (2012). Tal diferença se justifica pelo fato de que a glicerina utilizada nas analises passou previamente por destilação com o objetivo de eliminar o metanol do composto. A existência de metanol na glicerina bruta é devido ao fato de que o mesmo é utilizado para conduzir a transesterificação química do biodiesel.

A densidade encontrada foi de 1,11 g/cm^3 abaixo do valor encontrado por HU et al. (2012), para o glicerol puro. Segundo o mesmo autor este resultado se deve pela presença de algumas impurezas mais leves, tais como os ácidos graxos ésteres de metilo, metanol e água em glicerol em bruto.

A analise de umidade e substancias volateis apresentou o valor de 13,18%, resultados bem superiores aos obtidos por HU et al. (2012), sendo assim, conclui-se que este contraste entre os resultados mostra que as propriedades de diferentes amostras de glicerol bruto variam significativamente em relação umas das outras, esta variação provavelmente é causada pelos diferentes processos de produção de biodiesel que as originaram (HU et al. 2012),

O valor de proteínas encontrado na glicerina bruta são baixíssimas 0,18%, no entanto isso não interfere nos objetivos deste trabalho, pois não se procura por valores nutricionais. O valor encontrado está próximo aos resultados obtidos por THOMPSON e HE (2006).

4.2 RESULTADOS CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS

Na Tabela 8 são apresentados os valores de pH e do teor de umidade referente aos amidos usados para a produção dos filmes.

Tabela 8: Resultados de pH e Umidade dos amidos de mandioca, milho e batata usados na preparação dos filmes .

PARÂMETRO	A.MANDIOCA	A. MILHO	A. BATATA
pH	5,76 ± 0,9	5,38± 0,5	7,28± 0,9
Teor de umidade	12,65%	18,93%	17,12%

Fonte: O Autor, 2014.

O pH é um parâmetro que tem relação direta com a natureza do amido, ou seja, há variação se o amido analisado for nativo, fermentado ou modificado. Amidos nativos na sua maioria apresentam pH próximo da neutralidade (MARCON; AVANCINI; AMANTE, 2007). A variação do pH presente nos amidos foi de 5,38 a 7,28, o amido de mandioca também conhecido como fécula de mandioca apresenta pH ácido correspondente ao produto utilizado (polvilho doce), assim como o amido de milho e de batata . obtiveram valores compatíveis aos experimentos de TAKIZAWA, SILVA e IVO (2004).

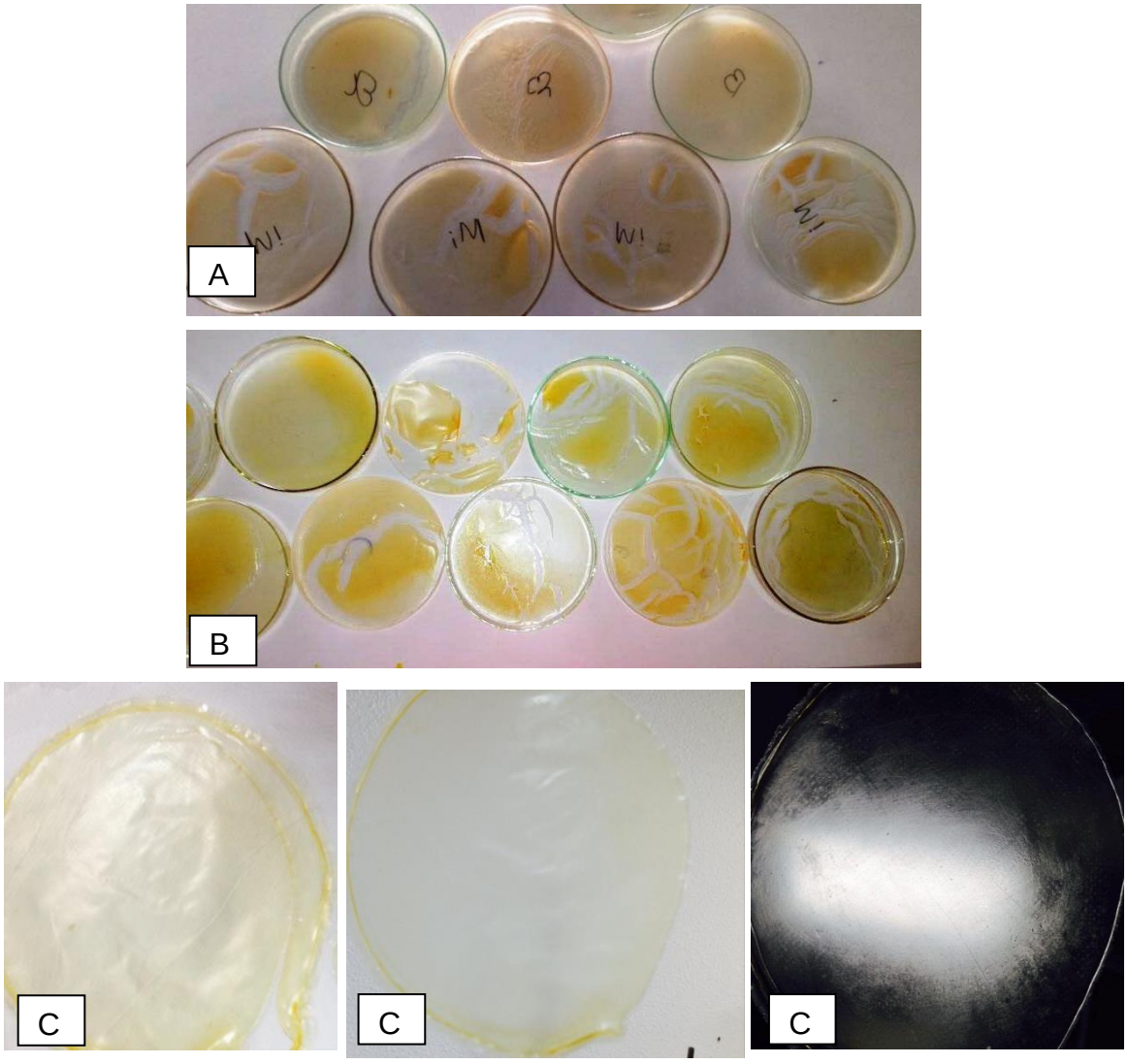
A umidade média entre os amidos foi de 12,65% á 18,93%, o polvilho azedo (amido de mandioca) obteve o menor índice de umidade, atendendo ao limite estabelecido pela Resolução n° 12/1978 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos que permite que o polvilho azedo tenha no máximo 14% de umidade.(MACHADO et al., 2010), sendo assim os amidos de milho e batata apresentaram-se com umidade superior a permitida pela resolução.

4.3 RESULTADOS CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES OBTIDOS

Os melhores filmes foram obtidos com o amido de mandioca. Os filmes de amido de milho e amido de batata apresentaram-se na sua grande maioria ressecados e quebradiços quando submetidos às mesmas condições quanto à formulação, gelatinização e secagem do filme produzido com amido de mandioca. A Figura 13 mostra o aspecto visual dos filmes formados.

Segundo Franco et al. (2002), devido a diferença entre os teores de amilose dos amidos de mandioca (18 %), batata (20%) e milho (28%), os géis de amidos de cereais são mais rígidos, enquanto que os de tuberosas como a mandioca e batata são mais viscosos e transparentes.

Figura 13: Filmes hidrossolúveis com diferentes tipos de amido, (A) amidos de batata e milho, (B) amidos de milho, (C) amidos de batata, (D) amidos de mandioca.



Fonte; O Autor, 2014.

A formação de bioplásticos a partir da aplicação do amido permite que diferentes espécies de vegetais possam ser usadas, dando autonomia a cada região empregar a fonte de amido mais abundante e disponível na localidade. Sendo que a agricultura familiar pode também ser estimulada na inserção de amidos na cadeia produtiva de bioplásticos. Os amidos

provenientes de espécies vegetais distintos apresentam teores de amilose diferentes e desta forma as propriedades funcionas também são diferenciadas.

Algumas vantagens da utilização do amido de mandioca referem-se a sua maior difusão em território nacional, e ainda sua maior facilidade de extração (MOORTHY, 2004). Além de apresentar da taxa de retrogradação do amido de mandioca ser menor em relação aos outros amidos, segundo Mali et al., (2004 b), resultando em materiais mais estáveis ao longo do tempo. Outra vantagem é a baixa temperatura de gelatinização do amido e boa estabilidade do gel. (MALI et el., 2006; SOUZA; DITCHFIELD; TADINI 2010).

Durante a introdução do glicerol na solução de amido, várias modificações estruturais ocorrem na cadeia do amido, fazendo com que a solução se torne menos densa e o filme formado quando submetido a movimentos é mais flexível. (ALVES; BELÉIA; GROSSMANN, 2007).

O uso da glicerina bruta sem purificação, proveniente do processo de transesterificação do óleo de fritura da indústria de biodiesel, apresentou-se eficiente como agente plastificante na formação dos biofilmes. Pires et al. (2013) verificaram que o uso da glicerina pré purificada na formação de filmes foi menos eficiente que a glicerina bruta. Isso é muito vantajoso para a indústria de plásticos como também para a de biodiesel, que pode ter a colocação no mercado do seu coproduto, sem necessitar de purificação, processo esse, bastante oneroso.

Os filmes desenvolvidos foram submetidos a vários testes como: solubilidade em água, biodegrabilidade, resistência: tração-deformação, embalagem

4.3.1 Teste de Hidrossolubilidade

Através dos resultados obtidos com os testes de hidrossolubilidade dos filmes produzidos com os diferentes amidos, pôde-se verificar que se todos os filmes são solúveis em água. A solubilidade é explicada pela adição da glicerina a composição dos filmes, pois esta tem grande influência sobre a solubilidade de filmes de amido, devido ao seu caráter hidrofílico. A glicerina interage com a matriz do filme aumentando o espaço livre entre as cadeias,

facilitando a entrada da água e, consequentemente, aumentado a solubilidade. (MEHYAR et al., 2004; ZHANG et al., 2006; apud MACHADO et al., 2014).

4.3.2 Teste de Biodegradabilidade

Foi possível quantificar o material orgânico presente na água residual através da determinação do consumo de oxigênio na degradação da mesma. Para tanto, foram realizadas duas analises padronizadas, que se baseiam na oxidação do material orgânico, DBO e DQO (DOS SANTOS, 2007).

Na tabela 10 são apresentados os resultados referente à análise da DQO, DBO e do pH das águas residuais obtidas a partir da dissolução dos filmes em água.

Tabela 9: Resultados da analise de DQO, DBO e do pH das águas residuais obtidas a partir da dissolução dos filmes em água.

Filme	DQO	DBO	DQO/DBO_5 (mg O2/L)	pH
Amido de mandioca	278	154	1,81	6,07
Amido de batata	-	-	-	6,26
Amido de milho	278	186	1,50	6,32

Fonte: O Autor, 2014.

A analise de DQO e DBO dos filmes produzidos com amido de batata não foram realizadas, pois a quantidade de filme produzido com boas condições de analise não foram suficientes.

A DBO é um indicador indireto da concentração de matéria orgânica biodegradável através da demanda de oxigênio exercida por microrganismos através da respiração. A DBO é um teste padrão, realizado a uma temperatura constante de 20ºC e durante um período de incubação de 5 dias, (VALENTE, 1997). Enquanto que a DQO determina a quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica e inorgânica de um efluente, nas condições específicas da analise. (ROCHA et al, 2009).

Segundo Jardim e Canela (2004), a relação DQO/DBO nos diz que tipo de oxidação será eficaz na degradação da carga orgânica da amostra

analisado, e através de um intervalo de resultados pode-se definir se o analisado é facilmente biodegradável, ou se este exige cuidados na escolha do processo para que atinja a remoção desejável de carga orgânica, ou ainda se o processo biológico tem muito pouca chance de sucesso, e a oxidação química aparece como um processo alternativo (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**)

Tabela 10. Relação DQO/DBO e intervalo de biodegradação.

Relação DQO/DBO	
DQO/ DBO < 2,5	Facilmente Biodegradável
5,0 < DQO/DBO ≥ 2,5	Efluente irá exigir cuidados na escolha do processo biológico para que se tenha uma remoção desejável de carga orgânica.
DQO/DBO > 5	Então o processo biológico tem muito pouca chance de sucesso

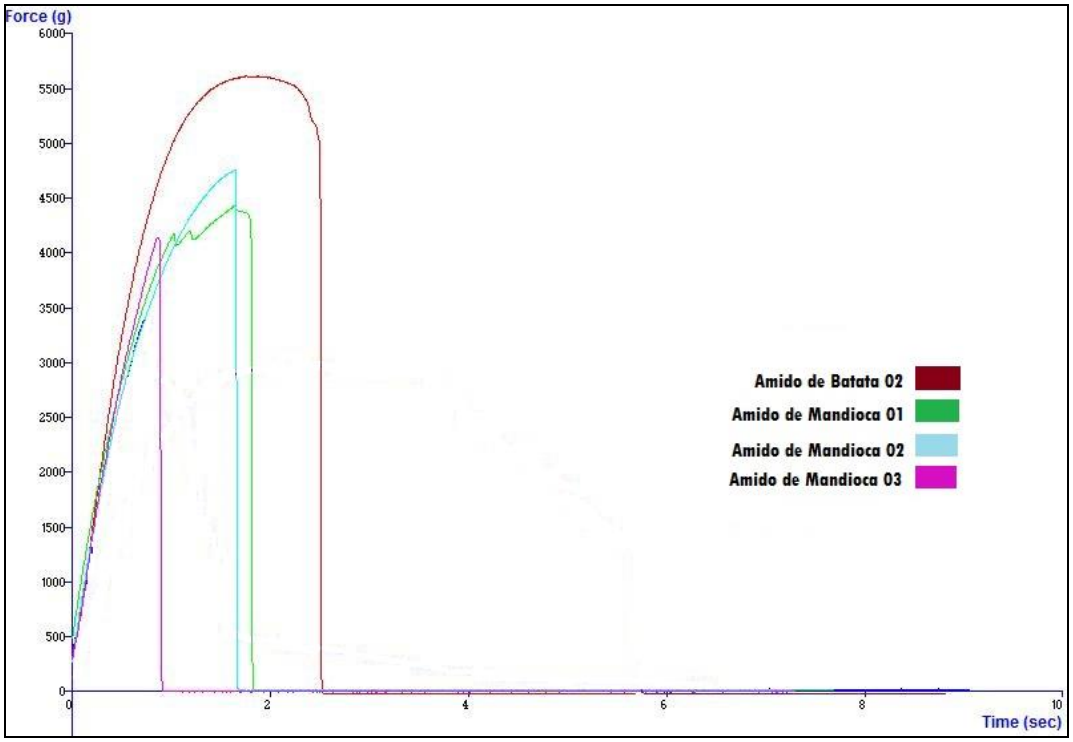
Fonte: JARDIM e CANELA, 2004.

A partir dos intervalos de interpretação da razão entre os dois parâmetros, observam-se que na solução de dissolução dos filmes (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**) a relação DQO/DBO foram menores que 2,5 caracterizando um efluente facilmente biodegradável.

4.3.3 Teste de Resistência: Tração-Deformação

O gráfico apresenta na figura 17 mostra as curvas geradas durante o teste de resistência de tração-deformação dos biofilmes obtidos com mandioca/glicerina bruta e com batata/glicerina bruta.

Figura 14: Curva de tração-deformação dos filmes de amidos de batata e mandioca.



Fonte: O Autor, 2014.

Analisando os gráficos, observa-se que a maioria dos filmes obtidos com amido de mandioca apresenta-se com característica elástica frágil, pois se rompem logo após a curvatura de deformação elástica. O corpo de prova com amido de batata presenta uma deformação plástica um pouco maior que os filmes de mandioca. O fato do amido de mandioca apresentar curvatura de característica frágil, não prejudica a sua aplicação em embalagens de sabão, pois diferentemente das sacolas plástica, por exemplo, que necessitam maior resistência ao peso, as embalagens de sabão devem ser apenas flexíveis e de fácil manuseio. Assim ambos os amidos possuem boas propriedades para a fabricação dos filmes.

4.3.4 Teste de Embalagem

Após trinta dias, os filmes utilizados na embalagem mantiveram as mesmas características físicas observadas inicialmente, como uniformidade da estrutura ao longo filme, transparência e brilho. Segundo Martins (2014) os filmes compostos por amido de mandioca e glicerina bruta usados nas embalagens de sabão mantiveram-se íntegros até três meses estocados em lugar seco e na presença de claridade.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A glicerina bruta proveniente do processo do biodiesel com óleo de fritura residual apresentou propriedades físico-químicas adequadas, não necessitando de purificação, para produção de biofilmes com amidos.

O amido de mandioca apresentou-se apropriado para a formação de filmes na presença da glicerina bruta, enquanto que os filmes obtidos com amidos de milho e de batata se mostraram quebradiços.

As propriedades físicas, resistência e flexibilidade, dos biofilmes de mandioca e de batata foram muito semelhantes, porém os biofilmes com amido de mandioca foram mais adequados para serem usados como embalagens primárias de sabão.

Os filmes produzidos com amido de mandioca, milho e de batata, na presença de glicerina bruta são solúveis em água, o que permite ser usado em produtos, como sabão, sem ser necessário retirar a embalagem antes de usar.

Os filmes mostraram-se biodegradáveis quando avaliados os parâmetros de DQO e DBO da água de solubilidade dos filmes. A relação DQO/DBO foi menor que 2,5.

Desta forma, o objetivo geral proposto no trabalho foi alcançado, obtiveram-se biofilmes a partir da glicerina residual bruta e amido, visando um destino adequado para a glicerina bruta gerada pela indústria de biodiesel e na diminuição de plásticos sintéticos depositados em aterros sanitários.

Mediante os resultados obtidos, sugere-se a continuação deste trabalho para adequar as variáveis que influenciam nas propriedades dos filmes. Para tanto, é necessário:

a. Realizar estudos de otimização para encontrar os melhores parâmetros que vão influenciar na obtenção dos filmes com amido de milho e batata que não atingiram a qualidade esperada neste estudo.

b. A realização dos testes de biodegradabilidade utilizando as NBR’s 15448-1, e 15448-2 de 2008, que estabelecem os testes através da compostagem.

c. Aumentar o tempo do teste da embalagem, e expor a diferentes condições ambientais.

d. Realizar testes com aditivos, tais como antimicrobianos e antioxidantes, que possam contribuir para aumentar o tempo de vida dos mesmos. Uma vez que, os filmes foram obtidos a partir de polissacarídeos e glicerina, o que os torna vulneráveis ao ataque de organismos vivos como formigas, traças, baratas e microrganismos.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Boletim mensal do biodiesel abril de 2014**.

ALEXANDRINO C. D. **Utilização dos Amidos de Milho e de Batata na Elaboração de Tapioca.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará. Centro de Ciências Agrárias. Fortaleza, 2006.

ALMEIDA, M. C. B.M., **Estudo para Fins Industriais das Propriedades Funcionais do Amido Nativo e Modificado Hidrotermicamente, Provenientes de Banana Verde, Variedade 'Prata'**. Dissertação Mestrado. POMBAL-PB 2013.

ALVES V. D. MALI,S. BELÉA A., GROSSMANN. M. V. E. **Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties.** Departamento de Tecnologia de Alimentos e Medicamentos, Centro de Ciâncias Agrárias, Universidade Estadual de Londrina, . 2005 Available online 7 February 2006.

ANUÁRIO DA INDÚSTRIA QUÍMICA BRASILEIRA - ABIQUIM.. São Paulo, 2007. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br>.

ARENAS. A. M.Z., **Filme Biodegradável á Base de Fécula de Mandioca como Potencial Indicador de Mudança de pH.** Dissertação Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO – ABIPLAST. Perfil2013: **Industria Brasileira de Transformação de Materiais Plásticos**. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR Nº 13.230.** Embalagens e acondicionamento plásticos recicláveis - Identificação e simbologia. 2008.

_____.. **NBR nº 15448-1 de 14 de janeiro de 2008.** Embalagens Plásticas Degradáveis e/ou de Fontes Renováveis.

BARDI, M.A.G.; ROSA, D.S. **Avaliação da Biodegradação em solo simulado de poli (-caprolactona), acetato de celulose e suas blendas**. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, São Paulo, v.26, n.1, p.43-47, 2007.

BEDIN A.C. **Caracterização de misturas de amido de feijão e tuberosas (mandioca e batata-doce) e sua aplicação na Obtenção de Biofilmes**. Dissertação de Mestrado, universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2014.

BOUÇAS. C. **Glicerina de biodiesel inunda o mercado do país e derruba os preços.** Jornal Valor. Rio de Janeiro, 02 maio 2007. Suplemento Empresas Indústrias, p. B7.

BRASIL. **LEI Nº 13.033 de 24 de setembro de 2014**. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 8.723, de 28 de outubro de 1993; revoga dispositivos da Lei no 11.097, de 13 de janeiro de 2005; e dá outras providências.

_____. **Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis**, Departamento de Combustíveis Renováveis. Boletim mensal dos combustíveis renováveis. 38 ed., MME, 2011.Disponível<http://www.mme.gov.br/spg/galerias/arquivos/publicacoes/boletim_mensal_combustiveis_renovaveis/Boletim_DCR_nx_038_fevereiro_de_2011.pdf>

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: Uma Introdução**. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CEDROLA. A.M., **Utilização de Resíduos da Indústria Avícola para Produção de Filmes Biodegradáveis.** Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ Escola de Química - EQ . Rio de Janeiro Dissertação de mestrado. 2009.

CENTRO DE TECNOLOGIA DE EMBALAGEM. **Embalagens Plásticas Rígidas, Principais Polimeros e Avaliações da Qualidade**. Campinas, SP, 2007.

COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO-SABESP. **Norma Técnica Interna NTS 004. DQO - Demanda Química de Oxigênio:** Método de Ensaio. São Paulo, Maio de 1997.

COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM – CEMPRE. **Pesquisa Ciclosoft: Radiografando a coleta seletiva**. 2012.

CONSELHO DE INFORMAÇÕES SOBRE BIOTECNOLOGIA – CIB, **Guia do Milho** : Tecnologia do campo á mesa.2006.

CORRADINI E.;TEIXEIRA E. M.; AGNELLI J. A. M; MATTOSO L.H. C. **Amido Termoplástico**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.Ministério da Agricultura e do Abastecimento. 2007.

CRIPPA A. **Estudo do Desempenho de Filmes Multicamadas em Embalagens Termoformadas**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Paran. Curitiba,2006.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução CONAMA Nº 001/1986.** Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para a avaliação de impacto ambiental.1986.

WISCHMANN, B.; BLENNOW A.; MADSEN, F.; JORGENSEN, K.; POULSEN, P.; BANDSOLM, O. **Functional characterization of potato starch modified**

by specific in planta alteration of the amylopectin branching and phosphate substitution. Food Hydrocolloids. v. 19, p. 1016-1024, 2005.

DOS SANTOS, A. B. **Avaliação Técnica de Sistemas de Tratamento de Esgotos.** Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil. 206p. 2007.

FRANCO, C. M. L. et al. **Structural and functional characteristics of selected soft wheat starches.** Cereal Chemistry, v. 79, n. 2, p. 243-248, 2002.

FUNDAÇÃO DE AMPARO A PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO – FAPESP. **Biodiesel no tanque. Combustível produzido com etanol e óleos vegetais está pronto para abastecer ônibus e caminhões**. 2003.

GRIPPI. **Lixo, reciclagem e sua história: guia para as prefeituras brasileiras / Waste, reuse and its history: guides for brazilians municipalities**. 2001.

HENRIQUE C. M. ; CEREDA M. P.; SARMENTO S. B. S.; **Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca.** Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 28(1): 231-240, jan.-mar. 2008

Hu S., Luo X., Wan C. **Characterization of Crude Glycerol from Biodiesel Plants Department of Food, Agricultural, and Biological Engineering, The Ohio State University/Ohio Agricultural Research and Development Center**, 1680 Madison Avenue, Wooster, Ohio 44691-4096, United States

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. http://www.ibge.gov.br.

INSTITUTO DE PESQUISA ECOOMICA APLICADA – IPEA. **Diagnósticos dos Resíduos Sólidos Urbanos**. 2012.

JARDIM, W. F.; CANELA, M. C. **Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos. Campinas**: UNICAMP, 2004.

LIMA, S.L.T. **Reciclagem e biodegradação de plásticos**. Revista Científica do IMAPES, Sorocaba, v.1, p.28-34, 2004.

MACHADO, A. V.; ARAÚJO, F. M. M. C. de; PEREIRA, J. **Caracterização física, química e tecnológica do polvilho azedo.** Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável, v. 5, p.01-06, 2010.

MACHADO, B. A. S. ET AL. **Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol.** Quím. Nova [online]. 2014, vol.37, n.8, pp. 1275-1282. ISSN 0100-4042.

MALI; GROSSMANN; JENSEN. **Microestrutura e estabilidade de filmes de amido de mandioca adicionados de emulsificantes com diferentes equilíbrios hidrofílico/lipofílico.** Braz. J. Food Technol., v. 12, n. 2, p. 97-105, abr./jun. 2009.

MALI; GROSSMANN; YAMASHITA. **Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização.** Semina: Ciências Agrárias, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, jan./mar. 2010

MARCON; AVANCINI;AMANTE,. **Propriedades Químicas e Tecnológicas do Amido de Mandioca e do Polvilho Azedo**. Florianópolis: Ed. UFSC, 2007

MARTINS I., CUBAS A. L. V.; E.H. S. MOECKE. **Obtenção de Filmes Biodegradáveis a partir de Amidos e Usando Glicerina como Agente Plastificante.** XII SIBESA- Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2014 .

MATVEEV, Y.I., VAN SOEST, J.J.G., NIEMAN, C., WASSERMAN, L.A., PROTSEROV, EZERNITSKAJA, M., YURYEV, V.P. "**The relationship between thermodynamic and structural properties of low and high amylose maize starches".** Carbohydrate Polymers, 44, 151-160, 2001.

MICHAELI, W.; GREIF, H.; KAUFMANN, H.; VOSSEBÜERGE, F. **Tecnologia dos Plásticos.** Editora Edgard Blücher, 205 p, 2000.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Assessoria de Gestão Estratégica. Brasil Projeções do Agronegócio 2011/2012 a 2021/2022. Brasília, Abril de 2012.

MOTA C. J. A; SILVA C. X. A. DA E VALTER L. C. GONÇALVES. **Microestrutura e estabilidade de filmes de amido de mandioca adicionados de emulsificantes com diferentes equilíbrios hidrofílico/lipofílico**.Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil Recebido em 16/1/09; aceito em 11/3/09; publicado na web em 25/3/09 *e-mail: cmota@iq.ufrj.br

MOTA, C. J. A.;* PESTANA, C. F. M. Co-produtos da Produção de Biodiesel. Rev. Virtual Quim, 2011, 3 (5), 416-425. Data de publicação na Web: 20 de outubro de 2011. Disponível em : http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/viewFile/197/189.

MUNHOZ M. P, WEBER F. H.; CHANG, Y. K. **Influence of hydrocolloids in texture of corn starch gel.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 24,n. 3, p. 403-406, 2004.

PLASTIVIDA – COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM. Disponível em http://www.plastivida.org.br.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução á Química Ambiental**. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SANTOS A. P.; **Farinha de Batata (Solanum Tuberosum L.) Obtenção, Caracterização Físico – Química, Funcional, Elaboração e Caracterização de Sopas Desidratadas.** Dissertação de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual do Sudoeste daBahia. UESB. Itapetininga – BH, 2009.

SERVIÇO DEAPOIO ÁS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS - SEBRAE. **Mandiocultura Derivados da Mandioca**. Salvador2009

SHIMAZU A. A.; MALI S.; GROSSMANN M.V. E., **Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca.** 2007.

SINDICATO DA INDÚSTRIA DE MATERIAL PLÁSTICO DO ESTADO DE SÃO PAULO – SINDIPLAST. **Guia Ambiental da Industria de Transformação e Reciclagem de Materiais Plásticos.** 1ª Edição. CETESB- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo2011.

STCP Engenharia de Projetos Ltda. **Avaliação Ambiental Preliminar da Cadeia de Produção e Distribuição do Biodiesel**. 2006.

TAKIZAWA, F.F.;.SILVA G.O, IVO F. E. K.; **Characterization of Tropical Starches Modified with Potassium Permanganate and Lactic Acid.** Universidade Estadual de Ponta Grossa; Departamento de Engenharia de Alimentos; Vol.47, n. 6 : pp. 921-931, November 2004. ISSN 1516-8913 Printed in Brazil.

TERRA BIOTECNOLOGIA. **Especialista em Filmes Hidrossoluveis. Disponivel** em: <http://terrabiotec.com.br/aplicacoes.htm>

THOMPSON J. C., B. B. HE. **Characterization Of Crude Glycerol From Biodiesel Production From Multiple Feedstocks**. American Society of Agricultural and Biological Engineers ISSN 0883−8542. 2006.

VALENTE, J. P.S.; PADILHA, P. M. and SILVA.; MARQUES A. M. **Oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) como parâmetros de poluição no Ribeirão Lavapés/Botucatu - SP**.Eclet. Quím. [online]. 1997, vol.22, pp. 49-66. ISSN 0100-4670.

WEBER.F. H. ; COLLARES-QUEIROZ F. P.; CHANG, Y. K. **Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose.** Ciência e Tecnologia de Alimentos. ISSN 0101-2061. Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 29(4): 748-753, out.-dez. 2009

ZURITA E., **Efeitos de Enzimas Comerciais e Naturais Utilizadas na Hidrólise da Mandioca sobre a Qualidade Sensorial da Tiquira**. Dissertação

de pós Graduação em agroecologia e Desenvolvimento Rural. Universidade Federal de São Carlos. Araras –SP, 2010.