

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

LUANA CAROLINA RUTHS

OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO DE AMIDO E CELULOSE NANOFIBRILADA DE
MILHETO (*Pennisetum glaucum*) E SUA APLICAÇÃO EM FILMES BIODEGRADÁVEIS

PONTA GROSSA

2026

LUANA CAROLINA RUTHS

OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO DE AMIDO E CELULOSE NANOFIBRILADA DE
MILHETO (*Pennisetum glaucum*) E SUA APLICAÇÃO EM FILMES BIODEGRADÁVEIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade
Estadual de Ponta Grossa, para obtenção do título de
Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda.

PONTA GROSSA

2026

Ruths, Luana Carolina

R975 Obtenção, caracterização de amido e celulose nanofibrilada de milheto (*Pennisetum glaucum*) e sua aplicação em filmes biodegradáveis / Luana Carolina Ruths. Ponta Grossa, 2026.
93 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos - Área de Concentração: Ciências e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda.

1. Filme de amido. 2. Bioplástico. 3. Nanocompósito. 4. Embalagem de alimento. I. Lacerda, Luiz Gustavo. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ciências e Tecnologia de Alimentos. III.T.

CDD: 664.2

TERMO DE APROVAÇÃO

LUANA CAROLINA RUTHS

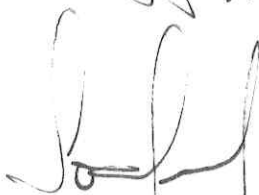
**"Obtenção, caracterização de amido e celulose nanofibrilada de milheto
(*Pennisetum glaucum*) e sua aplicação em filmes biodegradáveis"**

Dissertação aprovada como requisito para obtenção do grau de Mestre(a) no Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda - UEPG-PR



Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda - UEPG-PR - Presidente



Prof. Dr. Ivan Venson - UFPR-PR - Membro Titular Externo



Profa. Dra. Juliana Bonametti Olivato - UEPG-PR - Membro Titular Interno



Profa. Dra. Renata Dinnies Santos Salem - UEPG-PR - Membro Titular Interno

Ponta Grossa, 01 de abril de 2026.

AGRADECIMENTOS

À Deus que me deu saúde e forças nos momentos em que mais precisei, que me concedeu esta vida e todas as oportunidades em meu caminho, e que a cada dia me oferece uma nova chance de alcançar meus sonhos e objetivos.

Agradeço à minha família, especialmente aos meus pais — Séfora e Divonsir — que sempre se desdobraram para me proporcionar tantas oportunidades, incentivando-me e possibilitando que eu pudesse sempre estudar. À minha irmã, Fernanda, minha melhor amiga desde o início da vida e meu maior exemplo, que sempre me motivou; e ao meu cunhado, Nathan. Agradeço pelos momentos bons e descontraídos em família e por toda a admiração que demonstram por mim e pelos meus estudos.

Ao Lemuel, meu parceiro em todos os aspectos da vida — namorado, amigo família e colega — agradeço por ser meu pilar e sustentar tantas coisas quando eu não consigo sozinha. Sua presença constante em cada momento, especialmente ao longo desta pesquisa, é essencial, nossas conquistas e evolução são graças ao caminho que estamos percorrendo juntos nessa área desde o início da graduação e mestrado.

À minha coelhinha, Pipoca, que desde o início da graduação tem sido minha terapia silenciosa e companheira fiel, agradeço por estar ao meu lado todos os dias enquanto escrevo e estudo, mesmo quando o sono já pesava sobre ela.

Agradeço de forma especial ao meu orientador, Luiz Gustavo, por mais uma vez confiar em meu potencial e me conceder a oportunidade de desenvolver este projeto, por todo suporte e conhecimento oferecidos. Tê-lo como orientador foi um privilégio que levarei com admiração e gratidão para minha formação acadêmica e profissional.

Aos meus amigos, que nos momentos difíceis tornam tudo mais leve — seja por uma conversa, um almoço ou uma risada no laboratório — meu muito obrigada. Agradeço especialmente à minha amiga Rafaela, pelo apoio desde que ingressei no mestrado, pela admiração mesmo distante e pela paciência com minhas ausências; e à Stephanie, uma amiga inesperada e verdadeira, presente que ganhei nessa jornada, estando ao meu lado nas análises e trazendo leveza aos meus dias. A todos os colegas de laboratório que contribuíram com momentos descontraídos ao longo desse tempo, deixo também minha gratidão.

Agradeço imensamente aos professores Ivan Venson e Juliana Olivato por me auxiliarem e guiarem em caminhos da pesquisa que ainda eram novos para mim, proporcionando-me conhecimento técnico, disponibilizando seu tempo e materiais, e me recebendo e ensinando com tanta paciência, também ao professor Luis Pinheiro meu auxílio.

Minha gratidão a todos os professores que passaram pela minha vida e me possibilitaram tornar-me a profissional e acadêmica que sou hoje e posso me orgulhar. Eles me proporcionaram os conhecimentos necessários para a elaboração deste e de outros trabalhos. Minha mais sincera admiração por todos e por essa profissão tão linda — a de ensinar — que tanto almejo exercer um dia. Agradeço em especial aos professores Luiz Gustavo, Guilherme Tedrus, Renata Salem e Camila Bet.

Por fim, agradeço ao Cifloma (UFPR), pois parte essencial da pesquisa desenvolveu-se lá. Ao CLabMu da UEPG pelas análises efetuadas. Ao CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

Embalagens de alimentos são amplamente utilizadas para proteger os produtos contra contaminações e deterioração, porém a maioria é composta por plásticos de origem fóssil que, por não se degradarem naturalmente, geram graves impactos ambientais. Como alternativa, os filmes biodegradáveis produzidos a partir de fontes renováveis, como amido e celulose, têm despertado interesse crescente. Neste contexto, o milho destaca-se como uma matéria-prima promissora por ser adaptado a climas quentes e à escassez hídrica, embora ainda seja subutilizado. Assim, este trabalho teve como objetivo desenvolver e caracterizar filmes biodegradáveis à base de amido de milho, reforçados com celulose nanofibrilada (CNF) extraída do colmo da mesma planta. Adicionalmente, a proposta fundamenta-se no conceito de biorrefinaria, ao integrar o aproveitamento de diferentes partes do milho em uma abordagem circular e sustentável de valorização integral da biomassa. O amido foi extraído da semente por método químico (alcalino) e apresentou baixo conteúdo residual de proteína e lipídios, alto teor de amilose (28,28%) que influenciou na alta tendência à retrogradação, mas foi favorável para a produção de filmes, o menor teor de cristalinidade relativa (21,92%) teve influência na baixa temperatura de gelatinização. A suspensão de celulose nanofibrilada foi obtida do colmo por processo alcalino e mecânico, apresentou estabilidades térmica e eletrostática adequadas para a aplicação em filmes e fibrilas com dimensões nanométricas (<100 nm) observadas através da microscopia. Os filmes foram produzidos pela técnica de *casting* com diferentes diluições (CNF:água, m/m) de: 1:100, 1:200, 1:500, 1:1000 e 1:2000, juntamente com a formulação de controle sem adição de CNF, denominadas F100, F200, F500, F1000, F2000 e F0, respectivamente. Foram caracterizados quanto às propriedades térmicas, morfológicas, físicas e mecânicas. Os resultados indicaram que a incorporação de CNF aumentou a estabilidade térmica geral no 1º evento térmico (de $63,5$ °C para F0 até $81,7$ °C para F100) e na despolimerização de F500 ($301,29$ °C) sugerindo que os nanocompósitos apresentaram ligações mais fortes. A permeabilidade ao vapor de água e solubilidade embora reduzidas, não apresentaram alterações significativas ($p > 0,05$), estando entre $8,87 \times 10^{-11}$ e $1,11 \times 10^{-10}$ g. Pa⁻¹. s⁻¹. m⁻¹ e 17,4% a 19,5%, respectivamente, indicando que a adição de CNF não exerceu influência nessas propriedades. A adição de celulose nanofibrilada reduziu a hidrofilicidade dos filmes, com menores teores de umidade na monocamada nas formulações F500 e F200. Quanto às propriedades mecânicas, a amostra F500 destacou-se com a maior resistência à tração (2,47 MPa), rigidez intermediária (84,1 MPa) e flexibilidade preservada (118,1%), configurando o melhor equilíbrio geral, enquanto a F100 demonstrou o pior desempenho que pode estar atrelado à formação de aglomerados evidenciados pela microscopia na amostra F100, indicando que o excesso de CNF compromete a dispersão e as propriedades mecânicas. Assim, conclui-se que os filmes desenvolvidos apresentam potencial para aplicações em embalagens de alimentos de baixa e intermediária umidade, com destaque para a formulação F500, que reuniu o melhor conjunto de propriedades.

Palavras-chave: Filme de amido; bioplástico; nanocompósito; embalagem de alimento.

ABSTRACT

Food packaging is widely used to protect products from contamination and deterioration; however, most packaging consists of fossil-based plastics, which generate severe environmental impacts due to their lack of natural degradability. As an alternative, biodegradable films produced from renewable sources, such as starch and cellulose, have garnered increasing interest. In this context, millet stands out as a promising raw material because it is adapted to hot climates and water scarcity, though it remains underutilized. Therefore, this study aimed to develop and characterize biodegradable films based on millet starch, reinforced with nanofibrillated cellulose (NFC) extracted from the stem of the same plant. Additionally, the proposal is grounded in the biorefinery concept by integrating the utilization of different parts of millet within a circular and sustainable approach for the complete valorization of the biomass. Starch was extracted from the seeds using an alkaline method and exhibited low residual protein and lipid content, a high amylose content (28.28%) that influenced a high retrogradation tendency but was favorable for film production, and a low relative crystallinity (21.92%) that affected its low gelatinization temperature. The nanofibrillated cellulose suspension, obtained from the stem via an alkaline and mechanical process, demonstrated suitable thermal and electrostatic stability for film applications, with fibrils exhibiting nanoscale dimensions (<100 nm) observed via microscopy. Films were produced using the casting technique with different dilutions (NFC:water, w/w) of 1:100, 1:200, 1:500, 1:1000, and 1:2000, alongside a control formulation without NFC, designated F100, F200, F500, F1000, F2000, and F0, respectively. They were characterized for their thermal, morphological, physical, and mechanical properties. The results indicated that NFC incorporation increased overall thermal stability in the first thermal event (from 63.5 °C for F0 to 81.7 °C for F100) and during depolymerization for F500 (301.29 °C), suggesting that the nanocomposites formed stronger bonds. Although water vapor permeability and solubility were reduced, they showed no significant changes ($p > 0.05$), ranging from 8.87×10^{-11} e 1.11×10^{-10} g. Pa⁻¹. s⁻¹. m⁻¹ and 17.4% to 19.5%, respectively, indicating that NFC addition did not influence these properties. The addition of nanofibrillated cellulose reduced the hydrophilicity of the films, with lower monolayer moisture content in the F500 and F200 formulations. Regarding mechanical properties, sample F500 stood out with the highest tensile strength (2.47 MPa), intermediate stiffness (84.1 MPa), and preserved flexibility (118.1%), representing the best overall balance, while F100 exhibited the poorest performance, which may be linked to the formation of aggregates evidenced by microscopy, indicating that excessive NFC compromises dispersion and mechanical properties. Thus, it is concluded that the developed films show potential for applications in low- to intermediate-moisture food packaging, particularly the F500 formulation, which demonstrated the most favorable combination of properties.

Keywords: Starch film; bioplastic; nanocomposite; food packaging.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	11
2.1	OBJETIVO GERAL	11
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1	EMBALAGENS	12
3.1.1	Embalagens de fontes fósseis	13
3.1.2	Embalagens biodegradáveis	14
3.2	ECONOMIA CIRCULAR E A BIORREFINARIA	16
3.3	MILHETO	17
3.2.1	Amido de milho	21
3.3	CELULOSE NANOFIBRILADA	22
3.4	FILMES DE AMIDO COM REFORÇO DE CELULOSE NANOFIBRILADA	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	AMOSTRAS E REAGENTES	31
4.2	EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DE MILHETO	31
4.2.1	Extração do Amido de Milho	31
4.2.2	Composição Centesimal do Amido	31
4.2.3	Teor de Amilose	32
4.2.4	Difratometria de Raios-X (DRX)	32
4.2.5	Propriedades de Pasta (RVA)	33
4.2.6	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	33
4.2.7	Termogravimetria (TG)	33
4.2.8	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)	33
4.3	EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA SUSPENSÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA	34

4.3.1 Obtenção de Suspensão de Celulose Nanofibrilada do Milheto.....	34
4.3.2 Potencial Zeta	34
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	35
4.3.4 Termogravimetria (TG)	35
4.4 ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS	35
4.4.1 Elaboração dos filmes pela técnica de <i>Casting</i>	35
4.4.2 Termogravimetria (TG)	36
4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
4.4.4 Solubilidade em Água e Teor de Umidade.....	37
4.4.5 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)	37
4.4.6 Isoterma e Cinética de Sorção de Umidade.....	38
4.4.7 Ensaios Mecânicos	39
4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DE MILHETO	41
5.1.1 Composição Centesimal do Amido	41
5.1.2 Teor de Amilose	42
5.1.3 Difractometria de Raios-X (DRX)	43
5.1.4 Propriedades de Pasta (RVA).....	45
5.1.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	48
5.1.6 Termogravimetria (TG)	51
5.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)	53
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA SUSPENSÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA	55
5.2.1 Potencial Zeta	55
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	56
5.2.3 Termogravimetria (TG)	58
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS	60

5.3.1 Termogravimetria (TG)	60
5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	64
5.3.3 Solubilidade em Água e Teor de Umidade	66
5.3.4 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)	69
5.3.5 Isoterma e Cinética de Sorção	70
5.3.6 Ensaios Mecânicos	76
5.3.7 Síntese Integrativa dos Resultados	79
6 CONCLUSÃO	82
REFERÊNCIAS	83

1 INTRODUÇÃO

As embalagens de alimentos vêm sendo usadas há milênios, inicialmente apenas como recipiente para os alimentos, e ao longo dos anos ganhando importância na proteção durante o transporte, e assegurando a inocuidade e qualidade dos alimentos. Com o avanço da indústria alimentícia, essas embalagens passam a receber mais destaque, atuando na conservação das características sensoriais dos alimentos e promovendo maior praticidade e atratividade.

As embalagens, com esta finalidade, podem ser produzidas a partir de diversos materiais, como papel, vidro e metal. No entanto, desde o fim da Segunda Guerra Mundial, os materiais que ganharam destaque foram os plásticos, polímeros sintéticos obtidos através do petróleo, uma fonte fóssil não renovável. Atualmente, os plásticos são amplamente utilizados em todos os nichos industriais, pois possuem fácil processabilidade, leveza e baixo custo.

Apesar das diversas características vantajosas, esses materiais, no entanto, não se degradam na natureza, sendo necessário assim, um tratamento para seus resíduos. Dentre esses tratamentos, o mais difundido é a reciclagem, porém, nem todo material reciclável acaba de fato sendo reciclado, muitas vezes pelo alto custo do processo ou pela dificuldade de separação e destinação.

Muitos desses resíduos recebem um destino inadequado, indo para aterros sanitários e oceanos, gerando inúmeros problemas ambientais. Dessa forma, buscam-se alternativas ecológicas para novas embalagens, de modo a suprir a demanda e obter características semelhantes aos plásticos. Uma dessas alternativas são os filmes biodegradáveis, obtidos de fontes naturais e renováveis, como amido, celulose, proteína e gomas, os quais ao fim de seu ciclo de uso degradam-se na natureza, sem deixar resíduos poluentes.

Filmes biodegradáveis desenvolvidos a base de amido vêm ganhando cada vez mais destaque, visto que apresentam boas propriedades térmicas, disponibilidade abundante e boa formação de filmes. No entanto, podem não satisfazer as propriedades mecânicas necessárias, sendo preciso a utilização de materiais mais rígidos e estáveis, como a celulose.

Quando submetida a reações de oxidação e tratamentos mecânicos, torna-se possível a obtenção de fibras que podem apresentar dimensões nanométricas e maior reatividade, a chamada celulose nanofibrilada, uma suspensão viscosa que quando aplicada em filmes, confere a esses, melhor desempenho mecânico e volume.

Diversas fontes naturais desses biopolímeros vêm sendo investigadas, a fim de suprir a alta demanda e garantir as melhores características aos filmes biodegradáveis. Uma alternativa é o milheto, fonte de celulose e rico em amido.

O milheto (*Pennisetum glaucum*) é uma planta subutilizada cultivado principalmente em países de clima árido, como a Índia, Nigéria e China, utilizado como base da alimentação nessas regiões e gerando renda às famílias mais vulneráveis. Apresenta boa adaptabilidade a solos pouco férteis, climas quentes e escassez de água, mas apesar dessas diversas características desejáveis, principalmente em vista das atuais mudanças climáticas, ainda é pouco conhecida e explorada.

No Brasil, apesar de apresentar uma biomassa valiosa, o milheto ainda é utilizado como cobertura de solo e para alimentação animal e muitas vezes acaba sendo desperdiçado, sendo assim, necessária a exploração de seus usos comerciais e industriais, incentivados inclusive pela Organização das Nações Unidas que promoveu em 2023 o ano do milheto, com intuito de disseminar seu grande potencial.

Dessa forma, este projeto tem como objetivo, desenvolver filmes biodegradáveis a partir do amido de milheto e da suspensão de celulose nanofibrilada obtido do mesmo, a fim de valorizar os potenciais dessa planta e destinar seus resíduos, de forma a favorecer a economia circular.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter e caracterizar filmes biodegradáveis utilizando amido e celulose nanofibrilada de milho (*Pennisetum glaucum*).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter o milho na íntegra como matéria prima e realizar a extração alcalina do amido da semente;
- Realizar a caracterização centesimal, teor de amilose, analisar propriedades térmicas, morfológicas, de pasta e cristalinidade do amido extraído do milho por método alcalino;
- Extrair suspensão de celulose nanofibrilada do colmo do milho através de tratamento alcalino e ação mecânica em moinho coloidal e, verificar sua estabilidade eletrostática, morfologia e termogravimetria;
- Desenvolver filmes biodegradáveis através do método de *Casting*, utilizando amido de milho, glicerol e celulose nanofibrilada da mesma fonte botânica;
- Analisar a termogravimetria, morfologia, solubilidade, permeabilidade ao vapor d'água, resistência mecânica e a cinética e isoterma de sorção de água dos filmes biodegradáveis obtidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 EMBALAGENS

As embalagens têm como principal objetivo a proteção dos produtos alimentícios durante seu transporte e armazenamento, proporcionando uma vida útil prolongada e assegurando sua qualidade e segurança, visto que, protege o alimento de contaminações, deterioração e controla a taxa de migração de umidade e gases através do material (Ali *et al.*, 2023; Gautam; Garg; Yadav, 2021).

A história das embalagens de alimentos remonta ao início da sociedade, há mais de 10 mil anos atrás, quando materiais naturais como conchas e cerâmicas eram utilizados como recipientes para os alimentos. Com o avanço da civilização, outros materiais foram adotados como embalagens, visto a maior necessidade de proteger os alimentos contra deteriorações (Khandeparkar *et al.*, 2024; Teixeira-Costa; Andrade, 2022). Com o início da industrialização de alimentos, as embalagens ganharam mais foco, com o intuito de evitar a deterioração dos alimentos, geralmente influenciada pela umidade, temperatura, pH e microrganismos, a qual pode levar a mudanças indesejáveis no aroma, textura, sabor e aparência dos alimentos, ocasionando em grandes desperdícios (Khandeparkar *et al.*, 2024).

Durante momentos decisivos, como a Revolução Industrial e a Segunda Guerra Mundial, há uma maior produção de alimentos, capazes de abastecer locais de difícil acesso e civis e militares em situações adversas, assim foi necessário a utilização de embalagens de alimentos que permitissem uma maior conservação e transporte desses alimentos. Isso foi o impulso para o desenvolvimento de muitas embalagens de metais (latas) e, principalmente, de plásticos, obtidos através do petróleo (Teixeira-Costa; Andrade, 2022).

Diante dos avanços da indústria alimentícia, essas embalagens tornam-se necessárias para funções como expor as informações nutricionais e o rótulo, atratividade do produto, através do marketing e a praticidade ao consumidor, de forma a promover o produto e na conservação das características sensoriais do alimento (Ali *et al.*, 2023; Khandeparkar *et al.*, 2024).

As embalagens podem ser classificadas em primárias, quando estão em contato direto com o alimento e serão manuseadas pelo consumidor; secundárias, englobam unidades individuais das primárias; já as terciárias agrupam as demais, proporcionando uma unidade de carga maior para o transporte, sendo a forma mais difundida, as caixas de papelão (Khandeparkar *et al.*, 2024). Grande parte dessas embalagens, especialmente as primárias e secundárias, são classificadas como embalagens de curto ciclo, descartadas após um único uso.

3.1.1 Embalagens de fontes fósseis

Inicialmente as embalagens para alimentos industrializados eram produzidas utilizando papel, vidro e metal. No entanto, após a Segunda Guerra Mundial, iniciou-se o uso de polímeros sintéticos, os chamados plásticos, como uma alternativa a esses materiais. O uso desses materiais convencionais se mantém até hoje, porém, a maioria foi substituído pelos plásticos, devido à sua processabilidade, leveza, facilidade de obtenção e principalmente, baixo custo (Ali *et al.*, 2023; Zhao *et al.*, 2023).

Os plásticos são obtidos através do petróleo, e sua utilização nas embalagens de alimentos começou através do polí(etileno) (PEBD/PEAD), abrindo espaço para uma gama de materiais, como o polí(1-metiletileno) (PP), polí(oxietilenooxitereftaloil), polí(1-feniletileno) (PS), (PET) e polí(1-cloroetileno) (PVC); tais materiais possuem estabilidade térmica e boa barreira a gases e umidade (Ali *et al.*, 2023; Zhao *et al.*, 2023).

Como esses materiais são derivados de fontes fósseis, eles possuem alta estabilidade, dificultando sua degradação, ou seja, não são biodegradáveis, sendo necessário sua reciclagem. Contudo, nem todo material reciclável acaba sendo de fato reciclado, seja pelo alto custo do processo ou pela dificuldade de separação (Ali *et al.*, 2023; Khandeparkar *et al.*, 2024).

Embora existam outras tecnologias para tratar os resíduos plásticos, como a despolimerização, tais opções acabam sendo superadas pelo aumento populacional e por consequência, uma maior demanda de produção e geração de plásticos, impossibilitando que sejam capazes de tratar todos os resíduos (Ali *et al.*, 2023; Bangar *et al.*, 2022).

Outra opção eficaz na eliminação desses resíduos é a incineração para obtenção de energia, mas esta apresenta diversas desvantagens ambientais, como a geração de microplásticos, a alta geração de cinzas que contêm compostos perigosos e principalmente, a emissão de dióxido de carbono. Com isso, os plásticos acabam por receber um destino incorreto, como em aterros sanitários, corpos d'água, ou muitas vezes descartados na natureza, gerando assim, um enorme impacto ambiental (Ali *et al.*, 2023; Bangar *et al.*, 2022).

Diversas pesquisas apontam os impactos já causados pelos resíduos plásticos e os futuros desdobramentos. Segundo a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), a produção anual de plásticos à base de combustíveis fósseis foi de cerca de 460 milhões de toneladas em 2019, esse número deverá ultrapassar 1,2 bilhões de toneladas até o ano de 2060, ou seja, em menos de quatro décadas esse valor quase triplicará (Ali *et al.*, 2023).

De acordo com uma pesquisa conduzida pelo Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (USP) em 2022, 150 milhões de toneladas de plástico estão circulando pelos oceanos e, até 2050 essa quantidade pode dobrar. Já no Brasil, um terço, 3,5 milhões de toneladas de todo plástico consumido chega aos oceanos; diante disso, surge a necessidade de explorar materiais alternativos aos plásticos que sejam mais ecológicos.

3.1.2 Embalagens biodegradáveis

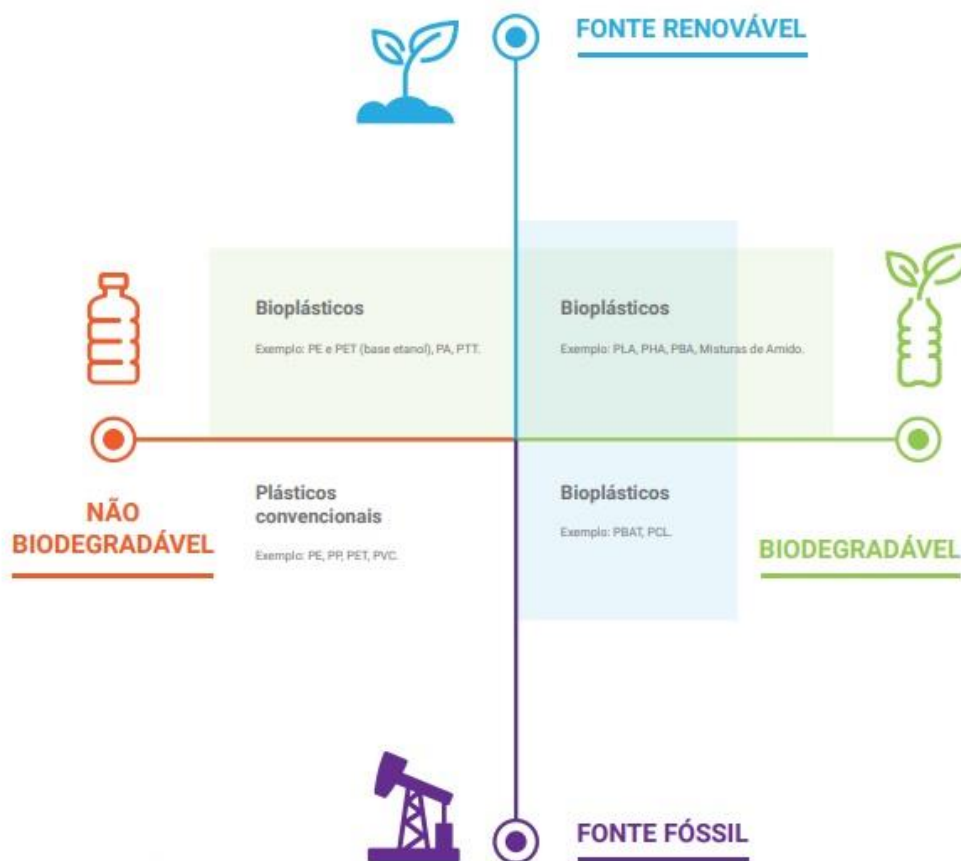
Atualmente a população busca por hábitos mais saudáveis e estilos de vida mais sustentáveis, tornando crescente a consciência ambiental, de tal modo a impulsionar maiores estudos e pesquisas para suprir a demanda por materiais ecologicamente corretos, como é o caso das embalagens biodegradáveis (Gautam; Garg; Yadav, 2021).

Essa mudança de hábito pode ser constatada por pesquisas como a realizada pela empresa Neogrid em dezembro de 2023 (*Food Forum*, 2024), na qual foram avaliadas as tendências de consumo de mais de 2 mil brasileiros em supermercados. De acordo com o estudo, 37% dos consumidores se dispõem a pagar valores mais elevados em produtos sustentáveis, já ao se tratar de embalagens, 26% dos participantes afirmam que as embalagens sustentáveis influenciam muito suas escolhas de produto, enquanto, 49% têm pelo menos uma pequena influência em suas escolhas.

Os plásticos podem ser classificados conforme sua fonte e degradabilidade, como mostra a Figura 1. Os plásticos convencionais são aqueles derivados do petróleo (não renovável), já os bioplásticos compreendem materiais *bio-based* (derivados de fontes renováveis) e biodegradáveis, ou possuir ambas as propriedades, ou seja, derivado de fontes renováveis e que possuem biodegradabilidade (*European Bioplastics*, 2022).

Para um material ser considerado biodegradável, este deve passar por três etapas, a biodeterioração, na qual há a alteração das propriedades físico-químicas por microrganismos; biofragmentação, ocorre redução de polímeros complexos a compostos mais simples; e assimilação, onde tem-se a conversão dos compostos residuais em água, dióxido de carbono e biomassa. Esse processo pode ser influenciado por fatores intrínsecos (composição e propriedades do material) e extrínsecos (pH, temperatura, umidade e oxigênio) (Bangar *et al.*, 2022).

Figura 1 – Classificação de plásticos e bioplásticos.



Nota: PE: poli(etileno); PET: poli(tereftalato de etileno); PA: poliamidas; PTT: poli(tereftalato de trimetileno); PLA: poli(ácido láctico); PHA: polihidroxialcanoatos; PP: poli(propeno); PVC: poli(cloreto de vinila); PBAT: poli(butileno adipato-co-tereftalato); PCL: poli(caprolactona).

Fonte: A autora.

Nos últimos anos, vários biopolímeros de fontes naturais e renováveis vêm sendo investigados, como é o caso do amido, celulose, proteínas e gomas, para através desses desenvolver novas formulações de revestimentos para alimentos com propriedades semelhantes àqueles a base de plástico, os chamados filmes biodegradáveis (Ali *et al.*, 2023; Bangar *et al.*, 2022; Gautam; Garg; Yadav, 2021).

Apesar da participação dos bioplásticos ser de cerca de apenas 1% no mercado de produção global de plásticos (Bangar *et al.*, 2021), os filmes biodegradáveis de amido têm sido promissores no mercado de bioplásticos, visto que possuem características benéficas como a boa formação de filme, baixo custo e abundante disponibilidade (Almeida *et al.*, 2020; Bangar *et al.*, 2022).

Os filmes biodegradáveis de amidos podem ser desenvolvidos a partir de amidos nativos ou daqueles que passaram por um processo de modificação, além disso, a fim de garantir alternativas para suprir a demanda, amidos de fontes não convencionais, que não aqueles

tradicionais como milho, trigo e mandioca, podem ser utilizados. Tais amidos apresentam muitas vezes, propriedades mecânicas, térmicas e de barreiras desejáveis (Bangar *et al.*, 2022).

3.2 ECONOMIA CIRCULAR E A BIORREFINARIA

A economia circular aplicada ao setor de embalagens propõe uma mudança estrutural no modelo linear, onde se tem produção, consumo e descarte; priorizando a manutenção do valor dos materiais circulando no sistema produtivo pelo maior tempo possível, evitando perdas e extraindo o máximo de cada recurso (Perveen *et al.*, 2024).

No contexto de plásticos biodegradáveis, isso implica não apenas substituir polímeros fósseis por materiais de origem renovável, mas também integrar estratégias de *design* sustentável, infraestrutura adequada de destinação final e políticas públicas coerentes, a fim de evitar a transferência de impactos ambientais entre etapas do ciclo de vida (Perveen *et al.*, 2024). Assim, a efetividade de materiais biodegradáveis depende de uma abordagem sistêmica que considere desde a origem da biomassa até sua degradação ou compostagem.

Nesse cenário, o conceito de biorrefinaria destaca-se como elemento central da bioeconomia circular, pois propõe o aproveitamento integral da biomassa por meio do fracionamento e da conversão de seus componentes em produtos de maior valor agregado, como biopolímeros, bioquímicos e biomateriais (Conteratto *et al.*, 2021; De Mello *et al.*, 2025).

A integração entre frações amiláceas e lignocelulósicas em rotas tecnológicas complementares representa uma estratégia eficiente para maximizar rendimento, reduzir resíduos e ampliar a viabilidade econômica do processo. Revisões recentes sobre bioplásticos lignocelulósicos reforçam que essa integração é um caminho promissor para o desenvolvimento de embalagens sustentáveis com melhor desempenho mecânico e de barreira (Ahmed *et al.*, 2024).

A utilização do amido como matriz filmogênica e de outras frações oriundas do colmo da mesma planta configura uma estratégia alinhada aos princípios de valorização em cascata e uso integral da biomassa. Essa abordagem permite agregar valor tanto à fração amilácea quanto à fração lignocelulósica do cultivo, reduzindo desperdícios agrícolas e fortalecendo cadeias produtivas regionais.

Entretanto, estudos recentes alertam que a substituição de materiais fósseis por alternativas *bio-based* deve ser acompanhada de análises ambientais abrangentes, ênfase na redução do consumo, o redesenho de produtos e embalagens para maior circularidade e promoção de sistemas de reuso como alternativas viáveis ao descarte (Erradhouani *et al.*, 2026).

3.3 MILHETO

Frente às crescentes mudanças climáticas provocadas pelo aquecimento global e, consequentemente a escassez de água, ao mesmo tempo que enfrenta um aumento nos custos dos alimentos, resultado do crescimento populacional, a produção agrícola torna-se um dos setores mais vulneráveis e impactados. Dessa forma, é de extrema importância a investigação e implementação de culturas capazes de se adaptar e superar esses efeitos negativos. Nesse cenário, um cereal vem ganhando destaque por sua viabilidade, o milheto (Dias-Martins *et al.*, 2018; Gautam; Garg; Yadav, 2021).

O milheto é uma cultura da família Poaceae (gramíneas), com origem na África, cultivado há pelo menos 10 mil anos, sendo uma das primeiras plantas a serem domesticadas e utilizadas na alimentação básica de vários povos, antes mesmo de outras grandes culturas, como trigo e arroz. Dentre as diversas variedades de milheto, uma das espécies que mais se destaca, sendo a mais cultivada, é o *Pennisetum glaucum* (Figura 2) (Dias-Martins *et al.*, 2018; Gautam; Garg; Yadav, 2021; Zhu, 2014).

Figura 2 – Planta de milheto perolado (*Pennisetum glaucum*)



Fonte: Pixabay, 2013. Disponível em: <https://pixabay.com/photos/pearl-millet-pennisetum-glaucum-204108/>. <https://pixabay.com/photos/pearl-millet-pennisetum-glaucum-204106/>. Acesso em: 29 ago. 2024.

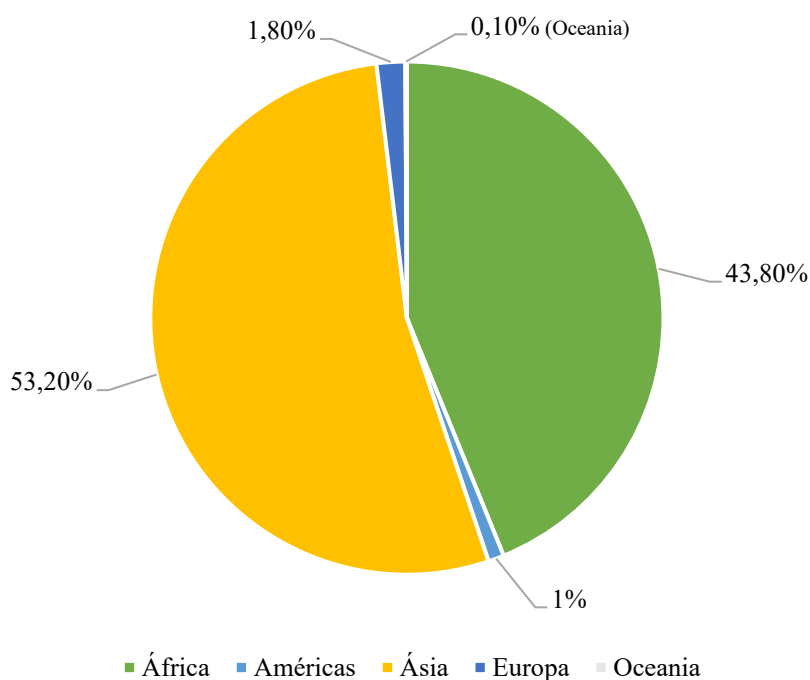
O que torna o milheto tão atrativo é sua capacidade de crescer sob condições adversas, podendo ser cultivado em regiões tropicais e subtropicais com alta salinidade e terras secas

marginais, principalmente em áreas semiáridas como na Ásia e África, onde outras culturas tendem a falhar (Bangar *et al.*, 2021; Gautam; Garg; Yadav, 2021; Mahajan *et al.*, 2021; Zhu, 2014).

Sua capacidade de cultivo mesmo em solos escassos de água se deve ao seu extenso sistema radicular, permitindo a extração de água e nutrientes de camadas mais profundas do solo. Além disso, o milho possui alta tolerância às pragas e doenças e apresenta um curto período de cultivo de em média, 120 dias (Dias-Martins *et al.*, 2018; FAO, 2023; Zhu, 2014).

Apesar de seus inúmeros benefícios, na maioria dos países, principalmente naqueles desenvolvidos, o milho ainda é uma cultura subutilizada, pois seu potencial comercial permanece inexplorado. No entanto, em regiões subdesenvolvidas da África e Ásia, é amplamente cultivado (Gráfico 1), sendo utilizado em produtos alimentícios e bebidas, como pães achatados fermentados e não fermentados, mingau, cerveja, bebidas destiladas e bebidas não alcoólicas (Bangar *et al.*, 2021; Mahajan *et al.*, 2021; Zhu, 2014).

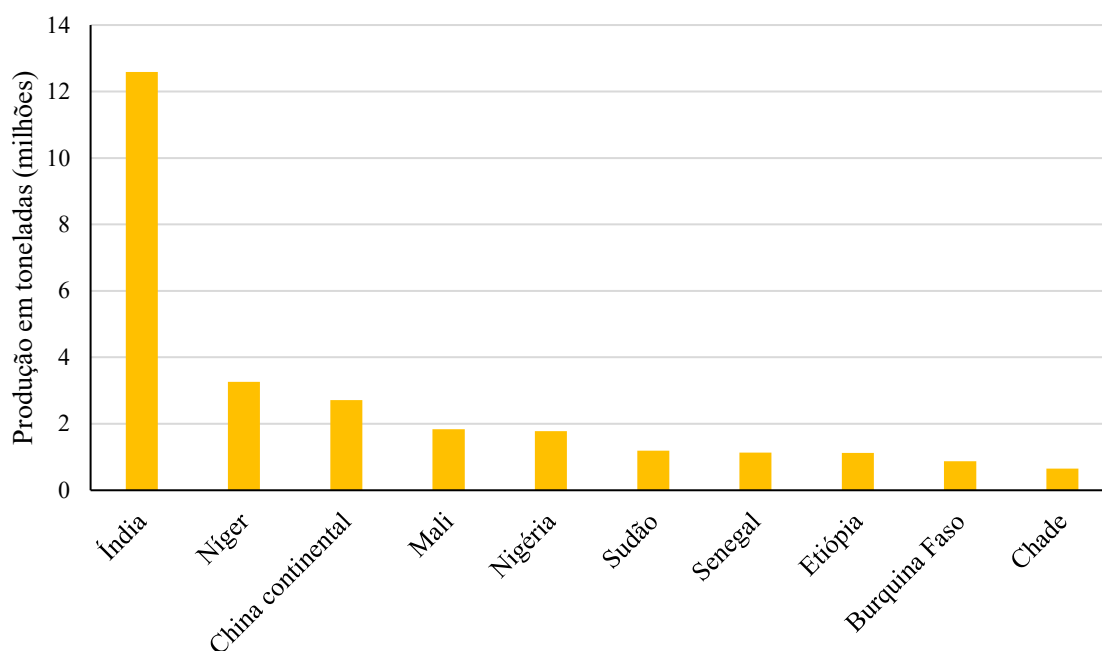
Gráfico 1 – Produção de milho por continentes (2020 – 2024)



Fonte: FAO – FAOSTAT.

Apesar do pouco reconhecimento, em 2016 o milho destacou-se como o sexto cereal mais produzido no mundo, com 28 milhões de t (Dias-Martins *et al.*, 2018). Já em 2023, essa produção foi de 31 milhões de t, tendo a Índia como maior produtor (12,76 milhões de t), seguido por Níger, China e Nigéria (Gráfico 2) (Bangar *et al.*, 2022; FAO, 2023).

Gráfico 2 – Países com maior produção de milho (2020 – 2023)



Fonte: FAO – FAOSTAT.

No Brasil, a área plantada de milho é de cerca de 5 milhões de hectares, não sendo utilizado para consumo humano, apenas como forragem para gado, ração animal e como cobertura de solo durante a entressafra de grandes culturas, principalmente no Cerrado e na região Sul, com sobras pós-colheita que podem chegar à 20 t/ha em base seca (Dias-Martins *et al.*, 2018; Dresch *et al.*, 2022).

Contudo, as aplicações do milho tendem a aumentar no Brasil, visto que a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) autorizou que grãos de milho possam ser consumidos por humanos, sendo classificado como um novo ingrediente integral, podendo ser utilizado na produção de alimentos desde 2022, possibilitando um grande mercado para essa cultura (Brasil, 2021).

No que tange às propriedades nutricionais, o milho apresenta alto teor de vitamina B, lipídios, polissacarídeos como amido, minerais como cálcio e ferro, polifenóis, lisina e fibras alimentares, as quais desempenham um importante papel na regulação da função intestinal e açúcar no sangue (Bangar *et al.*, 2021; FAO, 2023; Mahajan *et al.*, 2021; Zhu, 2014).

Outra vantagem nutricional desse cereal é que ele é isento de glúten, sendo uma alternativa às pessoas que possuem doença celíaca. Além disso, possui baixo índice glicêmico, ou seja, uma lenta liberação de glicose no sangue, sendo uma opção de alimentação eficaz para pessoas com diabetes (FAO, 2023; Mahajan *et al.*, 2021).

De acordo com estudos, os grãos desse cereal podem apresentar cerca de 13% de proteínas, 60 a 80% de carboidratos, 1,5 a 7% de gordura e cerca de 4% de fibra bruta. Dessa forma, pode ser uma escolha saudável para suprir as necessidades nutricionais da crescente população mundial, diante das incertezas do atual cenário global (Bangar *et al.*, 2021; Gautam; Garg; Yadav, 2021).

Ao se tratar da fração lignocelulósica, o milheto pode apresentar 37 a 43% de celulose, 17 a 21% de hemicelulose e cerca de 19% de lignina. Assim, sua biomassa apresenta-se como uma valiosa fonte de matérias-primas renováveis e de baixo custo, visto que após a utilização como cobertura e forragem, torna-se um resíduo agrícola prontamente disponível (Dresch *et al.*, 2022; Morandini *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2019).

Logo, a utilização dessa biomassa para fins industriais pode representar uma otimização no uso de recursos e diminuição de geração de resíduos. Essa abordagem fortalece e fundamenta-se no conceito da biorrefinaria, um processo que envolve a integração de produção e equipamentos que convertem biomassa para geração de combustíveis, energia, produtos químicos e outros materiais de valor agregado, a fim de viabilizar a economia circular e promover a sustentabilidade (Conteratto *et al.*, 2021).

Apesar disso, o aumento da produção de milheto ainda é restringido pela ausência de suporte tecnológico e econômico, o que pode ser atribuído à sua baixa produtividade em relação à outros cereais, pois possui um baixo rendimento médio de 0,8 t/ha, quando comparado à culturas como o milho (4 t/ha) e sorgo (1,5 t/ha) (Dias-Martins *et al.*, 2018). Contudo, essa baixa produtividade resulta da falta de investimento em pesquisas genéticas e uso técnicas agrícolas limitadas.

Tendo em vista os inúmeros benefícios nutricionais, de cultivo e climáticos, a cultura do milheto pode ser considerada parte da solução para que países subdesenvolvidos tornem-se mais autossuficientes, reduzindo assim, a dependência da importação de grãos e assegurando um maior desenvolvimento econômico e segurança alimentar de seus povos (ONU News, 2023).

Com isso, em março de 2021 na 75ª sessão, a Assembleia Geral das Nações Unidas, declarou 2023 como o Ano Internacional dos Milhetos, a ser promovido pela Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura, a fim de gerar maior visibilidade para os grandes potenciais dessa cultura ainda pouco utilizada, através de eventos, livros, artigos, etc. (FAO, 2024; ONU News, 2023).

A promoção do Ano Internacional do Milheto gerou a oportunidade de conscientizar e chamar a atenção para os benefícios desse cereal, buscando que os países forneçam políticas de

incentivo e adequem-se para o seu cultivo, com o intuito de promover sua produção sustentável e fornecer novas oportunidades aos produtores e consumidores, impulsionando a economia, a geração de empregos decentes e fortalecendo pequenos agricultores (FAO, 2024).

Com o crescimento significativo da população mundial vê-se a necessidade de alimentos suficientes para suprir essa demanda, junto disso, têm-se o esgotamento de inúmeros recursos naturais provocado pelas crises climáticas. Assim, como o milho consegue superar condições climáticas adversas e é fonte de nutrientes, ele torna-se um aliado ao combate à fome e escassez de alimentos, principalmente para as populações mais vulneráveis, contribuindo para a segurança alimentar (FAO, 2023).

Em razão de seu cultivo mais simples, utilizando de insumos e manutenção mínimos, a expansão do cultivo de milho pode transformar os sistemas agroalimentares, estimulando a implementação de uma agricultura climaticamente inteligente, a qual visa a adaptação dos sistemas agrícolas às mudanças climáticas e a redução da emissão de gases do efeito estufa (FAO, 2023; ONU News, 2023).

O milho destaca-se também, por possuir maior potencial de fixação de carbono do que certas plantas, visto que, sendo uma gramínea forrageira, classifica-se como uma planta C4 (formadoras de ácido oxalacético – $C_4H_4O_5$), as quais possuem maior afinidade com dióxido de carbono (CO_2) e conseguem fixar mais CO_2 por unidade de água perdida (Gênica, 2023).

Além de sua capacidade de desenvolvimento em solos menos férteis, fornecendo cobertura às áreas de terras áridas, muitas vezes degradadas, o milho também reduz a erosão dos solos, de forma a aumentar o teor de matéria orgânica retida no solo e consequentemente, possibilitando o maior sequestro de carbono da atmosfera, promovendo assim, a biodiversidade e conservação dos solos (Oliveira *et al.*, 2013; FAO, 2023).

Dessa forma, o Ano Internacional do Milho tem contribuído para o cumprimento de alguns dos 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), sendo eles, ODS nº 2 – fome zero e agricultura sustentável; 3 – saúde e bem-estar; 8 – trabalho decente e crescimento econômico; 12 – consumo e produção responsáveis; 13 – ação contra a mudança global do clima; 15 – vida terrestre (FAO, 2024).

3.2.1 Amido de milho

O amido é um polissacarídeo abundante na natureza, desempenha a função de reserva metabólica das plantas. É composto de cadeias essencialmente lineares, a amilose que possui ligações glicosídicas do tipo α -(1, 4) e, em maior quantidade, de amilopectina que apresenta

ligações glicosídicas do tipo α -(1, 4) e cadeias ramificadas com α -(1, 6) (Gautam; Garg; Yadav, 2021; Yashini *et al.*, 2022).

O amido é o principal constituinte dos grãos de milho e em certos países é utilizado em aplicações alimentares como panificação e cereais matinais. No entanto, por ainda ser pouco utilizado para fins industriais, o milho torna-se uma fonte econômica para o isolamento e modificação de amido (Bangar *et al.*, 2021).

Os grânulos de amido de milho podem apresentar formatos de tamanhos variados, com formas ovais, poligonais e esféricas, além disso, seu teor de amilose pode variar de 28 a 38% (Zhu, 2014). Tais valores de amilose podem ser vantajosos para a produção de certos alimentos e principalmente, para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis (Bangar *et al.*, 2021). Apresenta forte afinidade de ligação com a fração proteica que o envolve, assim são necessários métodos eficientes para a extração desse amido, a fim de promover a solubilização das proteínas (Kumar; Tangsrianugul; Suphantharika, 2023).

Esses métodos de extração consistem em três etapas, sendo elas a fragmentação, ruptura celular e a purificação. Para melhor eficiência da extração do amido, utiliza-se a moagem úmida, onde a fragmentação ocorre por ação mecânica, seguido da extração alcalina, onde uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) é utilizada para solubilizar o amido e romper as células e, a fim de obter uma maior pureza, os grânulos de amido são lavados repetidamente para remover impurezas (Kumar; Tangsrianugul; Suphantharika, 2023).

Muitas pesquisas vêm sendo conduzidas a fim de explorar os potenciais do amido de milho, para que este atinja um patamar onde seja possível sua utilização como uma alternativa de substituição de fontes de amidos convencionais como milho, batata e arroz. Através de estudos das propriedades funcionais, estruturais e térmicas, possibilita-se alcançar maior sustentabilidade no setor agrícola e alimentício, gerando novas oportunidades de emprego e estimulando os pequenos agricultores (Bangar *et al.*, 2021; Zhu, 2014).

3.3 CELULOSE NANOFIBRILADA

A celulose é o biopolímero mais abundante do nosso planeta, sendo constituída de cadeias de glicose, está presente na matéria vegetal. Apresenta alta estabilidade química e mecânica; isso se deve à sua orientação fortemente linear, composta por ligações β (1 $\rightarrow$ 4)-glicosídicas, alta cristalinidade e às extensas ligações de hidrogênio entre as cadeias macromoleculares, proporcionando assim, alta rigidez (Aaen *et al.*, 2019; Duceac; Tanasa; Coseri, 2022).

A celulose pura possui diversas utilizações industriais, como na produção de papel, fios de viscose e produtos biodegradáveis. Está ainda, sujeita a processos de derivatização em razão de sua estrutura química composta de inúmeros grupos hidroxílicos (Dominic *et al.*, 2022; Duceac; Tanasa; Coseri, 2022), assim, podem ser empregadas certas reações para obtenção de fibras de celulose.

Dentre essas reações estão a esterificação, eterificação, hidrólise e a oxidação, a partir dessas é possível a obtenção de fibras com dimensões micro e nanométricas. Além disso, esses processos aumentam a reatividade do material devido aos grupos ésteres, pontes de éteres, aldeídos e ácidos carboxílicos (Duceac; Tanasa; Coseri, 2022).

A celulose nanoestruturada, como é chamada a fração de dimensão nanométrica da celulose, é um recurso natural que vem sendo cada vez mais estudado em razão de suas atrativas propriedades mecânicas, reológicas, químicas e estruturais. Melhorias na fabricação de novos materiais utilizando celulose nanoestruturada podem ser observadas a partir das altas propriedades de volume que podem conferir aos materiais de maneira eficaz (Duceac; Tanasa; Coseri, 2022; Ovalle-Serrano *et al.*, 2018).

Reações de oxidação ao serem aplicadas para funcionalizar a celulose, mostram-se úteis para expandir a gama de aplicações e especificidade da celulose, proporcionando aplicações com fins ambientais, biomédicos, energéticos e de barreira, como embalagens alimentares (Duceac; Tanasa; Coseri, 2022).

A celulose nanoestruturada pode ser extraída como nanocristais de celulose (CNC) ou nanofibrilas de celulose. A celulose nanofibrilada (CNF) é frequentemente obtida por meio de tratamentos mecânicos com alto cisalhamento e pré-tratamentos com reações de oxidação da polpa celulósica (Aaen *et al.*, 2019; Ovalle-Serrano *et al.*, 2018).

O pré-tratamento da celulose é uma etapa fundamental no processo de fracionamento de biomassa, pois a partir dele ocorre a quebra das ligações entre celulose, hemicelulose e lignina, constituintes da matriz lignocelulósica. Essa constituição varia de 30 a 50% de celulose, 20 a 40% de hemicelulose e 10 a 20% de lignina, a depender da fonte botânica (Dresch *et al.*, 2022).

Nessa matriz, a celulose apresenta-se aderida às hemiceluloses, sendo estas frações circundadas por uma matriz amorfa de lignina, proporcionando rigidez, resistência e baixa permeabilidade. Assim, é notório a importância de fracionar esses constituintes, possibilitando a produção de produtos de maior valor econômico, como biocombustíveis, cosméticos, papéis e filmes biodegradáveis (Dresch *et al.*, 2022; Dominic *et al.*, 2022).

Ao gerar a quebra das ligações, o pré-tratamento aumenta a área superficial da biomassa, potencializa o rendimento e minimiza a formação de compostos inibitórios durante o

processamento. Esses pré-tratamentos podem ser físicos (moagem e explosão a vapor), químicos (hidrólise alcalina e ácida) e biológicos (enzimático), ou ainda, combinados. Dentre esses pré-tratamentos, os tratamentos alcalinos acompanhados de peróxido de hidrogênio, apresentam eficácia para a deslignificação e proporcionam uma polpa celulósica branqueada (Dresch *et al.*, 2022).

A obtenção de celulose nanofibrilada por métodos físicos ocorre por meio da desfibrilação da polpa ao ser submetida à processos mecânicos, onde é cisalhada, gerando exposição e rompimento de superfícies antes internas às fibras, as chamadas fibrilas e nanofibrilas. Esse processo de moagem promove a exposição da superfície externa, ou seja, uma maior área de contato, além de melhorar as ligações entre as fibrilas, o que confere melhores propriedades de resistência (Dominic *et al.*, 2022; Magalhães *et al.*, 2017).

Para realização dessa moagem, pode-se utilizar um moinho coloidal, um equipamento que consiste em um moinho de pedras composto de um disco rotatório e um disco fixo, com uma abertura ajustável entre eles, no qual por meio de contato mecânico e forças de cisalhamento, ocorre a desfibrilação das fibras de celulose, produzindo uma suspensão com comportamento de gel (Magalhães *et al.*, 2017; Malekzadeh; Tatari; Firouzabadi, 2023).

A estabilidade de suspensões coloidais é um parâmetro fundamental para garantir a homogeneidade e a processabilidade do material, especialmente para aplicação em filmes. Para medir essa estabilidade, utiliza-se o potencial zeta, que representa a diferença de potencial elétrico entre o meio líquido e o chamado plano de cisalhamento (Almeida *et al.*, 2020; Zhu *et al.*, 2024).

O plano de cisalhamento corresponde a uma fronteira imaginária que separa a camada de líquido que está fortemente ligada à partícula e se move com ela do restante do líquido, que permanece estático (Almeida *et al.*, 2020; Zhu *et al.*, 2024). Em termos práticos, o potencial zeta indica o quanto as partículas se repelem eletricamente umas às outras em uma suspensão, revelando se o sistema tende a se manter estável ou se as partículas tendem a se aglomerar.

Partículas coloidais, como as nanofibrilas de celulose, adquirem uma carga elétrica superficial quando dispersas em um meio polar, neste caso, a água, atraindo íons de carga oposta e formando uma dupla camada elétrica. Quando o potencial zeta é elevado (em módulo “ $\pm$ ”), as forças repulsivas de Coulomb superam as forças atrativas de van der Waals, que tendem a agregar as partículas. Dessa forma, um alto potencial zeta indica baixa tendência à floculação ou coagulação, assegurando uma dispersão estável e homogênea (Zhu *et al.*, 2024).

A literatura estabelece parâmetros de referência para essa estabilidade, sendo que valores de potencial zeta com módulo inferior a 20 mV, são geralmente associados a suspensões

de estabilidade física limitada, onde as partículas podem flocular ou coagular com maior facilidade. Por outro lado, valores superiores a ± 20 mV são considerados favoráveis para a formação de suspensões estáveis, pois a repulsão eletrostática é suficientemente forte para prevenir a aglomeração (Almeida *et al.*, 2020; Travalili *et al.*, 2018).

3.4 FILMES DE AMIDO COM REFORÇO DE CELULOSE NANOFIBRILADA

Em vista da demanda por produtos alimentícios mais seguros e compostos por materiais ecologicamente corretos, assim como a utilização de embalagens biodegradáveis, diversas fontes botânicas que apresentem amido podem ser empregadas na produção de filmes biodegradáveis, pois proporcionam revestimentos seguros, de fácil preparo e sustentáveis (Bangar *et al.*, 2021).

Apesar do alto número de pesquisas sobre filmes de amido, eles possuem limitações em suas aplicações, em razão de sua alta sensibilidade as condições ambientais, pois apresentam alta higroscopicidade, propriedades mecânicas que os tornam quebradiços e pouco resistentes e, ainda, alterações indesejadas nas propriedades termomecânicas resultantes da retrogradação das cadeias do amido (Almeida *et al.*, 2020). Tais características restringem sua utilização em larga escala, especialmente em condições que exigem maior durabilidade e proteção.

A fim de superar essas desvantagens e manter a utilização de recursos naturais, garantindo a biodegradabilidade e sustentabilidade, surge a possibilidade da combinação de biopolímeros e nanomateriais, em especial, a celulose nanofibrilada (Ali *et al.*, 2023; Daza-Orsini *et al.*, 2024). Essa abordagem visa criar materiais híbridos que compensem as deficiências do amido puro, aproveitando as vantagens de ambos os componentes.

A utilização de celulose nanofibrilada permite potencializar as propriedades desses filmes, proporcionando um material de qualidade superior, pois melhora as características de barreira, mecânicas e térmicas, devido ao seu tamanho nanométrico, além de ser uma fonte renovável, barata e abundante (Ali *et al.*, 2023; Tian *et al.*, 2024).

Estudos recentes têm evidenciado essas melhorias, principalmente no que se refere à resistência à tração, permeabilidade ao vapor d'água e estabilidade térmica, como se observa no Quadro 1, o qual destaca os principais estudos realizados acerca do emprego de celulose em filmes de amido. A incorporação das nanofibrilas promove uma matriz mais coesa e resistente, ampliando significativamente o potencial de aplicação desses biopolímeros.

Quadro 1 – Estudos sobre filmes de amido com reforço de celulose

(continua)

Matéria-prima	Principais resultados e aplicações	Referência
Amido de milho regular e ceroso; Celulose nanofibrilada de eucalipto branqueada obtida por moagem em moinho coloidal.	Solubilidade e permeabilidade ao vapor de água melhoraram com a adição da celulose; A incorporação das nanofibrilas aumentou a resistência à tração dos filmes; A elongação na ruptura mostrou uma redução; Aumento da estabilidade térmica dos filmes.	Almeida <i>et al.</i> , 2020
Amido de batata; Nanocristais de celulose de colmo de pimenta obtidos por tratamento alcalino (NaOH) e mecânico, com hidrólise ácida.	Maior opacidade e menor transmissão de luz; Filmes mais rígidos, resistentes e flexíveis; Maior estabilidade térmica; Aumento das estruturas cristalinas, impactando em melhores propriedades mecânicas dos filmes; Filmes biodegradáveis para produtos oxidativos.	Bahloul <i>et al.</i> , 2023
Amido de milheto; Nanocristais de celulose de kudzu através de hidrólise ácida (H ₂ SO ₄) e ultrassonicação.	Melhoria das propriedades mecânicas, como resistência a tração e módulo de elasticidade; Melhora nas propriedades de barreira a água; Filmes biodegradáveis, com maior tempo para a degradação.	Bangar <i>et al.</i> , 2022
Amido de raízes de taro; Celulose nanofibrilada da casca de taro, soluções alcalinas e ácidas, moagem em moinho de fricção ultrafina.	Maior estabilidade térmica dos filmes; Melhora na barreira a água; Maior resistência a tração e módulo de elasticidade; Maior espessura e superfície mais rugosa; Aumento da opacidade e propriedades de barreira UV;	Daza-Orsini <i>et al.</i> , 2024
Amido de mandioca; Celulose nanofibrilada de eucalipto por branqueamento e microfibrilação mecânica.	Menor absorção e solubilidade em água; Melhora das propriedades mecânicas; Maior estabilidade térmica; Baixa permeabilidade ao ar; Filmes apresentaram uma boa dispersão e superfície lisa.	Lengowski <i>et al.</i> , 2020
Amido de mandioca; Nanocristais de celulose de resíduos de batata doce através de hidrólise ácida (H ₂ SO ₄) com ultrassom.	Melhora nas propriedades mecânicas, aumento da resistência a tração e elongação na ruptura; Diminuição da umidade e permeabilidade ao vapor d'água; Aumento da solubilidade em água; Filmes biodegradáveis, comestíveis e solúveis, aplicados em panificados.	Ma <i>et al.</i> , 2017

Quadro 1 – Estudos sobre filmes de amido com reforço de celulose

(continuação)

Amido de milho; Celulose e lignocelulose nanofibriladas de madeira maciça obtida por moinho coloidal.	Biodegradabilidade mais lenta devido a celulose nanofibrilada; Maior opacidade e brilho; Menor permeabilidade ao vapor d'água; Maior resistência à tração e ruptura; Filmes biodegradáveis para alimentos que se degradam rapidamente na presença de luz.	Malekzadeh; Tatari; Firouzabadi, 2023
Amido de mandioca; Celulose nanofibrilada de rami, fornecidas pela UFPR - PR, BR	Aumento da resistência a tração alongação na ruptura; Filmes uniformes e transparentes; Diminuição da permeabilidade ao vapor d'água e solubilidade; Filmes biodegradáveis para indústria alimentícia.	Marques <i>et al.</i> , 2019
Amido de banana da terra; Celulose nanofibrilada de banana da terra verde, hidrólise e branqueamento da celulose com KOH sob alta pressão.	Aumento na resistência a tração e módulo de elasticidade; Diminuição da solubilidade em água; Aumento da opacidade e cristalinidade; Aumento da estabilidade térmica e da temperatura de transição vítrea.	Pelissari <i>et al.</i> , 2017
Amido de batata doce; Celulose nanofibrilada de colmos de milho obtida por oxidação celulósica e moagem de bolas.	Filmes altamente transparentes; Aumento da resistência a tração; Diminuição da tendência a retrogradação; Diminuição do teor de umidade; Aumento da hidrofobicidade; Melhor barreira ao vapor d'água.	Tian <i>et al.</i> , 2024
Amido de mandioca; Nanofibrilas de lignocelulose do bagaço de mandioca obtida por ação enzimática e moinho coloidal.	Filmes translúcidos com menor opacidade; Aumento da barreira ao vapor d'água; Maior estabilidade térmica em maiores concentrações; Diminuição na alongação na ruptura e aumento da resistência à tração; Boa flexibilidade e baixa absorção de água.	Travalini <i>et al.</i> , 2019
Amido catiônico; Celulose nanocristalina de resíduos de papel por hidrólise ácida, desfibrilação em um repulsor; tratamento alcalino (NaOH 2%) e sonicação.	Aumento da cristalinidade dos filmes, favorecendo as propriedades de barreira; Filmes com superfície lisa, sem rachaduras e aglomerados; Diminuição da permeabilidade ao vapor d'água; Aumento da resistência à tração Diminuição na solubilidade e absorção de água.	Vaezi: Asadpour, 2022

Fonte: A autora.

Em seu estudo sobre filmes biodegradáveis compostos de amido de batata doce combinado com celulose nanofibrilada (CNF) de colmos de milho, gluconato de cálcio e glicerol, Tian *et al.* (2024) obteve filmes com de alta transparência, mais hidrofóbicos, menos permeáveis ao vapor d'água e principalmente, maior resistência a tração e módulo de elasticidade.

Resultados semelhantes foram encontrados em um estudo do comportamento de biodegradabilidade no solo de filmes compostos de amido de milho e sua celulose nanofibrilada (Malekzadeh; Tatari; Firouzabadi, 2023), havendo menor permeabilidade ao vapor d'água e maior resistência à tração.

Almeida *et al.* (2020) investigaram filmes de amido de milho regular e ceroso reforçados com celulose nanofibrilada de eucalipto, observando melhorias significativas na solubilidade, permeabilidade ao vapor de água e resistência à tração, constataram ainda, uma redução na elongação na ruptura, comportamento típico observado quando partículas rígidas são adicionadas a uma matriz polimérica.

Na mesma linha, estudos com amido de mandioca reforçado com CNF de eucalipto (Lengowski *et al.*, 2020) ou com nanocristais de celulose (CNC) modificados (Ma *et al.*, 2017) corroboram a tendência de aprimoramento das propriedades mecânicas, de barreira ao vapor d'água e maior estabilidade. Ma *et al.* (2017) destacaram ainda a obtenção de filmes comestíveis e solúveis, com potencial para aplicação em produtos panificados.

Pesquisas com amido de taro adicionado de CNF da própria casca do taro (Daza-Orsini *et al.*, 2024) evidenciaram filmes com maior rigidez, resistência, opacidade e estabilidade térmica. Marques *et al.* (2019), trabalhando com amido de mandioca e CNF de rami, produziram filmes uniformes e transparentes com menor permeabilidade ao vapor d'água e solubilidade.

A funcionalização da nanocelulose pode potencializar ainda mais suas propriedades reforçadoras. Bahloul *et al.* (2023) demonstraram que CNC fosforilados e sulfatados de resíduo de pimenta conferiram melhorias superiores às propriedades de filmes de amido de batata, quando comparados aos CNC não modificados.

Aderindo ao conceito de biorrefinaria, que preconiza o aproveitamento integral da matéria-prima como o empregado neste estudo, Pelissari *et al.* (2017) desenvolveram filmes a partir da banana-da-terra, utilizando seu amido e as CNF extraídas de suas cascas, resultando em filmes com maior cristalinidade, estabilidade térmica e temperatura de transição vítrea.

Partindo do mesmo princípio, Travalini *et al.* (2019) produziram filmes de amido de mandioca reforçados com nanofibrilas de lignocelulose obtidas também do bagaço de

mandioca, proporcionando aumento da resistência mecânica, redução da permeabilidade ao vapor d'água e melhora na estabilidade térmica dos filmes.

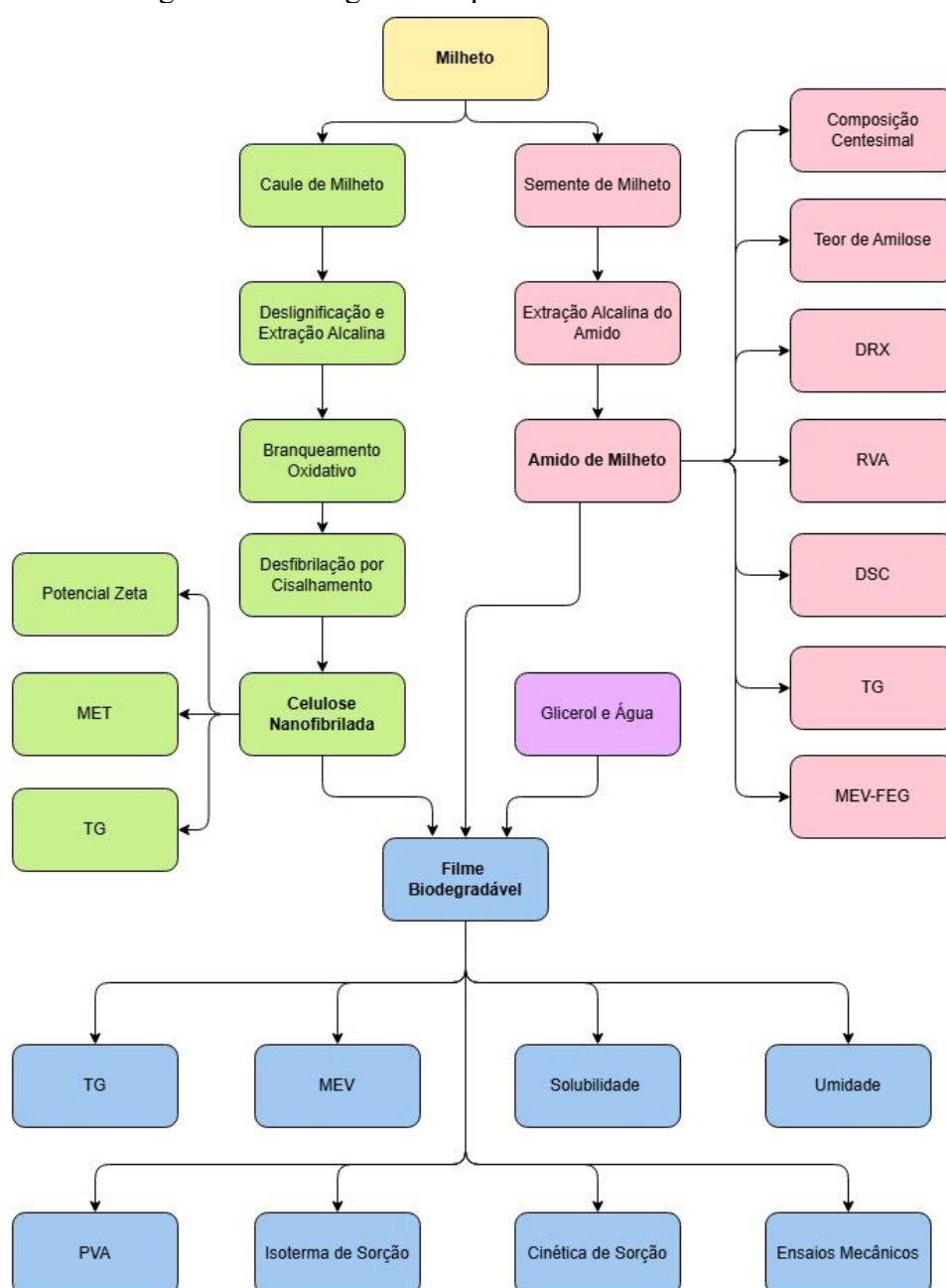
Por fim, a valorização de resíduos industriais também é uma vertente relevante. Vaezi e Asadpour (2022) extraíram CNC de resíduos de papel e os incorporaram em filmes de amido catiônico, observando maior cristalinidade, superfície lisa e homogênea, além de melhor resistência mecânica e propriedade de barreira, indicando um caminho sustentável para o desenvolvimento desses materiais.

Em síntese, a literatura consolida que a adição de celulose nanofibrilada a filmes de amido é uma abordagem eficaz para produzir materiais biodegradáveis com propriedades aprimoradas. O sucesso da modificação depende de fatores como a fonte e o tratamento da nanocelulose, sua compatibilidade com a matriz de amido e a homogeneidade da dispersão no compósito, fornecendo um sólido embasamento para a investigação proposta neste trabalho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi executada no Centro de Tecnologia Agroalimentar (CTA) da UEPG, no Centro de Ciências Florestais e da Madeira (CIFLOMA) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e o Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da UEPG. A metodologia e análises foram realizadas de acordo com o ilustrado na Figura 3:

Figura 3 – Fluxograma de procedimentos e análises



Nota: TG: termogravimetria; MET: microscopia eletrônica de transmissão; DRX: difratometria de raios-x; RVA: *rapid visco analyzer*; DSC: calorimetria exploratória diferencial; MEV-FEG: microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo; MEV: microscopia eletrônica de varredura; PVA: permeabilidade ao vapor d'água.

Fonte: A autora.

4.1 AMOSTRAS E REAGENTES

Como ilustra a Figura 3, o colmo de milheto (*Pennisetum glaucum*) para extração de celulose, foi gentilmente cedido por um produtor do município de Carambeí (24°57'00"S 50°07'16"W), Paraná, Brasil. O amido foi extraído das sementes de milheto (*Pennisetum glaucum*) da cultivar BRS 1501, que foram adquiridas em comércio eletrônico. O plastificante utilizado foi a glicerina – PA (Reagen Ltda.). Todos os reagentes usados no experimento foram de grau analítico.

4.2 EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DE MILHETO

4.2.1 Extração do Amido de Milheto

O amido de milheto foi isolado através dos métodos de Wang *et al.* (2020), com pequenas modificações (Arns *et al.*, 2015), através de maceração alcalina. As sementes de milheto foram lavadas e homogeneizadas com solução de bissulfito de sódio (NaHSO₃) 0,016 mol/L e água deionizada na proporção 1:1 (p/v) com uso de um liquidificador (MONDIAL, modelo L-99-FB). Posteriormente a suspensão foi passada em peneiras de 150 (0,106 mm) e 270 mesh (0,053 mm).

O líquido residual do peneiramento foi submetido a imersão em NaOH (1,0 M) a 0,1% (p/v) por 12 h à 4 °C. O amido precipitado foi centrifugado (HIMAC, modelo CR-21 GII) usando um rotor R14A a $10.000 \times g$ por 5 min a 4 °C, sendo que a camada superior escura formada foi devidamente removida por raspagem com espátula.

A neutralização (com intuito de manter o pH neutro = 7,0) foi realizada com HCl 1,0 M e centrifugada sob as condições acima. O amido ainda úmido foi seco em estufa de ar forçado a 40 °C por 24 h, seguido de purificação e padronização do tamanho através de peneiramento a 150 mesh.

4.2.2 Composição Centesimal do Amido

A composição centesimal do amido foi determinada de acordo com os métodos definidos pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). O teor de umidade da amostra foi determinado por meio de secagem direta em estufa a 105 °C, o teor de lipídios por extração com solvente a quente (Soxhlet), utilizando hexano, as proteínas pelo método de Kjeldah (fator de conversão:

6,25) e o teor de cinzas por incineração à 550 °C. O conteúdo de carboidratos foi calculado por diferença para 100 % (p/p), incluindo fibras alimentares.

4.2.3 Teor de Amilose

O conteúdo de amilose foi obtido com base na afinidade do iodo (IA), determinada usando um autotitulador potenciométrico, pelo método aplicado por Demiate *et al.* (2016). Para o cálculo do conteúdo de amilose, o valor de IA do amido (IAs) foi dividido pelo IA da amilose (20%) de acordo com a Equação 1:

$$\% \text{ Amilose} = \frac{IAs}{0,2} \times 100 \quad (1)$$

As amostras foram previamente desengorduradas. Foram misturadas 100 mg da amostra com 1 mL de água deionizada e 5 mL de KOH (1 N). A mistura foi agitada por 30 min à temperatura ambiente até ocorrer a gelatinização química do amido.

O indicador de pH utilizado foi o laranja de metila e HCl (0,5 N) foi adicionado como solução neutralizante. Em seguida, 10 mL de KI (0,5 N) e água deionizada foi inserida até atingir a massa de 100,9 g, para correção do iodo. A titulação foi realizada utilizando um equipamento de auto-titulação (Titrino Plus, Metrohm, Suíça) com eletrodo, bureta e software de titulação.

4.2.4 Difratometria de Raios-X (DRX)

Os difratogramas do amido foram obtidos através de um difratômetro de raios X Ultima IV (Rigaku, Japão), com o emprego de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$), com tensão de 40 kV e corrente de 20 mA. A faixa de intervalo angular para detecção de radiação dispersa foi de 5° a 40° a $2(\theta)$ e uma velocidade de escaneamento de 2° min^{-1} e passo de $0,02^\circ$ (Bet *et al.*, 2018). A partir dos difratogramas foi calculado a cristalinidade relativa (CR) das amostras, obtida com base na relação entre área dos picos e total, conforme Equação 2 (Nara; Komiya, 1983):

$$\text{CR}\% = \frac{A_c}{A_a + A_c} \times 100 \quad (2)$$

Onde, A_a representa a área amorfa e A_c representa a área cristalina do difratograma.

4.2.5 Propriedades de Pasta (RVA)

A análise viscoamilográfica foi utilizada para analisar as propriedades de pasta do amido de milho, para tanto um equipamento *rapid visco analyzer*, RVA-4 (Newport Scientific, Austrália) foi necessário. Uma suspensão aquosa a 8 % (m/m) de amido (base seca), com massa total de 28 g, foi preparada e submetida a aquecimento até 95°C, seguida uma manutenção de temperatura por 6 min e posterior resfriamento controlado sob agitação rotacional constante (160 rpm). A razão de aquecimento e resfriamento usada foi de 6 °C min⁻¹ (Bet *et al.*, 2018).

4.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram medidas utilizando um equipamento DSC – Q200 (TA Instruments, EUA), o qual foi previamente calibrado com índio (grau de pureza: 99,99%), ponto de fusão de 156,6 °C e $\Delta H_{\text{fusão}} = 28,56 \text{ Jg}^{-1}$. Uma massa de aproximadamente 2,5 mg de amostra foi pesada e homogeneizada em 10 µL de água deionizada (proporção 1:4) em cadinhos de alumínio hermeticamente fechados. O fluxo de ar foi de 50 mL.min⁻¹, faixa de aquecimento de 30 a 100 °C e razão de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ (Kubiaki *et al.*, 2018; Romko *et al.*, 2025).

4.2.7 Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas pelo sistema de análise térmica TGA-50 (Shimadzu, Japão). Aproximadamente 6,0 mg de cada amostra foram pesadas em cadinhos de alumina abertos e aquecidos de 30-600 °C sob um fluxo de ar comprimido com vazão de 100 mL min⁻¹, a uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

O equipamento foi calibrado com peso padrão e CaC₂O₄·H₂O. Variações de massa em função do aquecimento foram determinadas com auxílio do software de análise de dados TA-60 WS o qual foi utilizado para determinar a termogravimetria derivada (DTG) (Colman; Demiate; Schnitzler, 2014; Romko *et al.*, 2025).

4.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)

A morfologia das amostras foi analisada por meio de um microscópio eletrônico de emissão de campo (MEV-FEG) Mira 3 (Tescan, República Tcheca). As amostras de amido foram pulverizadas sobre uma fita de carbono e metalizadas com ouro e paládio (150 s; 20 mA)

a fim de promover uma superfície condutora de elétrons. No canhão de emissão de campo foi gerada, através de uma lâmpada de tungstênio, e tensão de 15 kV no feixe de elétrons (Bet *et al.*, 2018).

4.3 EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA SUSPENSÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA

4.3.1 Obtenção de Suspensão de Celulose Nanofibrilada do Milheto

O colmo de milheto foi cortado em pequenos cavacos com cerca de 6 cm e seco em estufa a 40 °C. O pré-tratamento alcalino foi empregado para obtenção de uma polpa celulósica branqueada, de acordo com metodologia de Dresch *et al.* (2022) com modificações.

Inicialmente, a polpa foi submetida a um tratamento sequencial com clorito de sódio (NaClO_2) em tampão acetato (pH 4,8), realizado em duas etapas: a primeira com solução de NaClO_2 a 23,44 g/L por 2 h a 72 °C, e a segunda com solução de NaClO_2 a 100 g/L por 1 h 15 min a 82,5 °C. Entre essas etapas, foram realizados tratamentos intercalados com NaOH 5% a 82,5 °C por 1 h, visando à deslignificação e purificação das fibras. Esse ciclo de tratamentos com NaClO_2 e NaOH foi repetido 3x, incluindo a reutilização parcial das soluções de NaClO_2 .

Em seguida, realizou-se o branqueamento com solução de NaOH 5% (p/v) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 10% (v/v) a 80 °C por cerca de 1 h. A solução obtida foi neutralizada com ácido acético 3% (v/v), filtrada e lavada.

A polpa celulósica branqueada foi suspensa em água e submetida à moagem em moinho coloidal de pedras (Super Masscolloider - MKCA6-2J) sob rotação de 1500 rpm. Foram realizados entre 10 e 15 passes até obtenção de uma suspensão com aspecto de gel, com consistência de 1,5% (Magalhães *et al.*, 2017).

4.3.2 Potencial Zeta

O potencial zeta foi estabelecido através de um analisador de partículas (Malvern / Zetasizer Nano -ZS90). A amostra foi dispersa em água deionizada em diferentes diluições e submetida a banho sonificador por 10 min para homogeneização e dispersão das nanofibrilas. As medições foram realizadas a 25 °C em pH neutro (Jhan *et al.*, 2020).

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para visualização das estruturas e dimensões da suspensão de celulose nanofibrilada foi utilizado um microscópio eletrônico de emissão de campo (MEV-FEG) MIRA 3 (Tescan, República Tcheca), como descrito anterior no item 4.2.8 (Bet *et al.*, 2018), com adaptações através do implemento de um acessório que permitiu a microscopia eletrônica de transmissão. As amostras foram submetidas à diluição em água destilada (1:100), posteriormente, cerca de 0,05 mL desta solução foi colocada na superfície de um suporte de cobre e seca em estufa a 30 °C por 24 h (Marinho *et al.*, 2020).

4.3.4 Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica da suspensão da celulose nanofibrilada ocorreu de acordo com o item 4.2.7 (Colman; Demiate; Schnitzler, 2014; Romko *et al.*, 2025) com alteração no aquecimento que foi de 30 a 850 °C; a amostra foi previamente seca (45 °C/ 24 h).

4.4 ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

4.4.1 Elaboração dos filmes pela técnica de *Casting*

Os filmes foram produzidos utilizando a técnica de *casting* de acordo com Fan *et al.* (2016) com modificações. Uma solução filmogênica foi preparada dissolvendo o amido em água deionizada, utilizando o glicerol como agente plastificante e com adição de suspensão de celulose nanofibrilada como reforço, conforme as formulações apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Formulação dos filmes de amido de milho e celulose nanofibrilada

Formulação	Amido de milho (%)	Glicerol (%)	Suspensão de CNF (diluição CNF:água, m/m)*
F0	5	1,25	0
F2000	5	1,25	1 : 2000
F1000	5	1,25	1 : 1000
F500	5	1,25	1 : 500
F200	5	1,25	1 : 200
F100	5	1,25	1 : 100

Nota: As porcentagens referem-se ao peso final (100%) da mistura filmogênica (28 g).

*A suspensão de CNF em diferentes diluições foi adicionada sob a mesma massa (26,25 g).

*Valores de massa expressos em base úmida.

Para a obtenção dos filmes foram misturados 1,4 g de amido de milho, 0,35 g de glicerol e diferentes concentrações de suspensão de celulose nanofibrilada dispersa em água (CNF:água, m/m) (Figura 4). Para a formulação do filme controle (F0), sem adição de celulose nanofibrilada, adicionou-se água até completar 28 g (100%). As misturas foram previamente submetidas a sonicação por 10 min, para melhor dispersão e homogeneização.

Figura 4 – Fluxograma de obtenção de materiais e produção dos filmes



Fonte: A autora.

A mistura foi aquecida até alcançar 95 °C para garantir a gelatinização do amido, e mantida sob agitação constante (160 rpm) por 5 min, utilizando um equipamento *rapid visco analyzer*, RVA-4 (Newport Scientific, Austrália).

A solução filmogênica foi vertida em placas de poliestireno (90 x 15 mm) e seca em estufa com circulação de ar a 40 °C durante 5 h. Posteriormente, as placas contendo os filmes foram armazenadas em dessecador com umidade controlada (UR=53%), utilizando uma solução supersaturada de nitrato de magnésio (Olivato *et al.*, 2017).

4.4.2 Termogravimetria (TG)

Para obtenção das curvas termogravimétricas das amostras dos filmes, foi utilizada a mesma metodologia do amido, de acordo com o item 4.2.7 (Colman; Demiate; Schnitzler, 2014; Romko *et al.*, 2025).

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para avaliar a microestrutura dos filmes biodegradáveis foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Vega 3 (Tescan, República Tcheca). Amostras de 1 cm² foram acondicionadas em dessecador (UR=0%) com cloreto de cálcio por sete dias antes da análise; o preparo da amostra seguiu conforme descrito anterior no item 4.2.8 (Bet *et al.*, 2018).

4.4.4 Solubilidade em Água e Teor de Umidade

A solubilidade (S) dos filmes foi determinada de acordo com Pelissari *et al.* (2017) com modificações (Almeida *et al.*, 2020). Amostras de 4 cm² previamente condicionadas à umidade relativa (UR) de 53%, foram pesadas e posteriormente secas em estufa com circulação de ar a 105 °C durante 24h, possibilitando a determinação do teor de umidade por gravimetria.

Após secas, as amostras foram pesadas em balança analítica para obtenção da massa seca inicial (Mi) e colocadas em Erlenmeyers de 250 mL contendo 50mL de água deionizada (m/v); os frascos foram mantidos em temperatura ambiente (25 °C) por 24 h. Em seguida, a água foi filtrada e o material insolúvel seco a 105 °C por 24 h e pesados para obter os valores da massa seca final (Mf). Os experimentos foram realizados em triplicata. A solubilidade em água foi expressa em porcentagem calculada pela Equação 3:

$$S = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad (3)$$

4.4.5 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

As amostras foram caracterizadas pelo método gravimétrico conforme método da *American Society for Testing and Material* (ASTM E-96-95, 1995), onde os filmes foram cortados em formato de disco com diâmetro de 30 mm e sua espessura foi medida com micrômetro digital (Mitutoyo, Japão) com precisão de 0,001 mm, pela média de 3 medições em posições aleatórias para cada amostra.

Em seguida, cada amostra foi fixada em frascos de vidro, vedados nas extremidades com silicone para garantir que a migração de umidade ocorra apenas através do filme. O interior dos frascos foi previamente preenchido com 3,75g de cloreto de cálcio anidro (0% UR) e o sistema foi condicionado em dessecador contendo solução salina de cloreto de sódio (75% UR)

a 25 °C. Durante o período de 4 dias (Δt), sucessivas pesagens foram realizadas (Chezini, 2022; Fan *et al.*, 2016). A permeabilidade ao vapor de água foi calculada a partir da Equação 4:

$$PVA = \frac{\Delta m}{\Delta t \times A \times \Delta P} \times e \quad (4)$$

Onde, PVA = Permeabilidade ao vapor de água ($\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$);

Δm = Ganho de massa de água ($m_f - m_i$) (g);

Δt = Tempo (s);

A = Área de permeação do corpo de prova (πr^2) (m^2);

ΔP = Diferença de pressão parcial de vapor de água ao longo do filme = 1753.55 Pa;

e = Espessura média do corpo-de-prova (m).

4.4.6 Isoterma e Cinética de Sorção de Umidade

A fim de avaliar o comportamento higroscópico dos filmes foi determinada a isoterma de sorção. Para tanto, amostras de cerca de 500 mg foram previamente secas por 15 dias (CaCl_2 , UR $\approx 0\%$) e então colocadas a 25 ± 2 °C em dessecadores contendo soluções salinas saturadas, para obter diferentes ambientes com umidade relativa controlada (20, 32, 53, 75 e 90% UR). Cada amostra foi pesada até atingir o teor de umidade de equilíbrio (Olivato *et al.*, 2017). Os dados foram ajustados através do modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) como apresentado na Equação 5:

$$M = m_o \times C \times K \times a_w / (1 - K \times a_w)(1 - K \times a_w + C \times K \times a_w) \quad (5)$$

Onde M é o teor de umidade de equilíbrio, a_w é a atividade da água, m_o é o valor da monocamada (g de água/100 g de sólidos) e C e K são as constantes do modelo GAB. Os parâmetros do modelo GAB foram determinados por regressão não linear, utilizando o software Origin 8.0 (OriginLab, EUA).

Para a cinética de adsorção, utilizou-se das mesmas amostras e condições de análise (32, 53, 75 e 90% UR), no entanto, as amostras foram pesadas em função do tempo, com pesagens realizadas a cada 1 h, durante 10 h. Todos os testes foram realizados em triplicata.

4.4.7 Ensaios Mecânicos

Os ensaios mecânicos foram realizados conforme método da ASTM (D-882-91, 1996), com equipamento Autograph AGS 10 KN, SHIMADZU (Kyoto, Japão). Os filmes foram cortados nas dimensões de 50 x 20 mm e a espessura foi mensurada com micrômetro digital (Mitutoyo, Japão) com precisão de 0,001 mm, pela média de 3 medições em posições aleatórias para cada amostra. Os corpos de prova foram tracionados a uma velocidade de 50 mm.min⁻¹, com a distância inicial entre as garras de 30 mm (Chezini, 2022).

As propriedades determinadas foram resistência máxima à tração (MPa), alongação na ruptura (%) e módulo de elasticidade ou Young (MPa) (Almeida *et al.*, 2020; Chezini, 2022).

A resistência máxima à tração ($R_{\text{máx}}$) é a relação entre a força máxima ($F_{\text{máx}}$) medida e a área mínima ($A_{\text{mín}}$) inicial do corpo de prova, a qual foi calculada com os valores de largura (L) e espessura (e) do corpo de prova, utilizando a equação 6:

$$R_{\text{máx}} = \frac{F_{\text{máx}}}{A_{\text{mín}}} = \frac{F_{\text{máx}}}{L \times e_{\text{mín}}} \quad (6)$$

Onde, $A_{\text{mín}}$ representa a área mínima; e $e_{\text{mín}}$ representa a espessura mínima.

A relação percentual entre a alongação (E_{rup}) do corpo de prova na ruptura e o seu comprimento inicial, que corresponde à distância entre as garras (D_{garras}), foi calculado pela equação 7:

$$E\% = \frac{E_{\text{rup}}}{D_{\text{garras}}} \quad (7)$$

O módulo de Young (MY) foi determinado a partir da região linear da curva de tensão *versus* deformação, conhecida como região elástica, calculado pela equação 8:

$$MY = \frac{F_x}{e \times L} \times \frac{DG}{Ax} \quad (8)$$

Onde, MY = Módulo de Young (MPa);

F_x = Força registrada no ponto x, da região linear (N);

e = Espessura do corpo de prova (m);

L = Largura inicial do corpo de prova (m);

DG = Distância entre as garras (m);

A_x = Alongamento registrado no ponto x (m).

4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados foram expressos como média $\pm$ desvio padrão e analisados usando o software STATISTICA StatSoft 8.0.360 (Tulsa, USA). Análise de variância de um fator (ANOVA) foi utilizada para estudar a variação das amostras. Pós-teste de Tukey foram conduzidos para determinar as diferenças entre as médias com um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$) (Ruths *et al.*, 2024).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DE MILHETO

5.1.1 Composição Centesimal do Amido

A semente de milheto da espécie *Pennisetum glaucum* apresenta altos teores de proteínas, sendo relatado na faixa de 9 a 15% (FAO, 2024; Khalil *et al.*, 2025; Pavas *et al.*, 2022). Como observa-se na Tabela 2, o conteúdo residual proteico obtido após a extração do amido foi relativamente baixo.

Tabela 2 – Composição centesimal, amilose e cristalinidade do amido nativo de milheto

Parâmetro	Teor (%)
Umidade	10,76 ± 0,33
Proteínas	1,03 ± 0,07
Gordura	0,11 ± 0,02
Cinzas	0,51 ± 0,01
Carboidratos totais + fibra alimentar	87,59
Amilose	28,28 ± 0,83
Cristalinidade Relativa	21,92 ± 0,41

Nota: Valores apresentados como média ± desvio padrão.

O método alcalino empregado foi de grande eficiência na solubilização de proteínas, as quais estão fortemente ligadas aos grânulos do amido de milheto, dificultando assim a extração, pois tais grânulos ficam embutidos em meio à essa matriz proteica (Kumar; Tangsrianugul; Supphantharika, 2023; Majumder *et al.*, 2024; Ozturk *et al.*, 2021).

Resultados semelhantes foram encontrados por Sandhiya, Buvaneswaran e Sunil (2025) em seu estudo, ao extraírem amido da variedade de milheto proso por método alcalino, a fim de modificá-lo por ultrassom, sendo observados valores de 1,26% de proteína residual.

O amido extraído apresentou baixo teor residual de lipídios, ressaltando-se que a semente de milheto apresenta teores na faixa de 2,7 a 7% de lipídios (FAO, 2024; Khalil *et al.*, 2025; Pavas *et al.*, 2022). Comparado a outros estudos, em que o teor de lipídios inicial era de 3,2% e após a extração alcalina, obteve-se 0,84% de teor residual (Sandhiya; Buvaneswaran; Sunil, 2025), destaca-se a eficácia da eliminação de lipídios deste trabalho, o que é de grande

importância, uma vez que a presença desses compostos pode interferir nas propriedades funcionais do amido (Mahajan *et al.*, 2021).

Uma das principais interações que ocorre, trata-se da formação de complexos de inclusão da amilose com os lipídios (Ai; Jane, 2018), os quais apresentam estrutura rígida. Devido às ligações hidrofóbicas dos lipídios, esses complexos limitam a expansão dos grânulos de amido durante a gelatinização, reduzindo tanto o poder de intumescimento quanto o pico de viscosidade (Ai; Jane, 2018; Kumar; Tangsrianugul; Suphantharika, 2023; Mahajan *et al.*, 2021).

Dessa forma, é evidente a importância da remoção eficaz de lipídios para preservar as propriedades intrínsecas do amido e maximizar seu desempenho tecnológico. Essa eficácia é possibilitada pelo uso de hidróxido de sódio (NaOH) que promove a saponificação dos lipídios, transformando-os em compostos hidrossolúveis, como sais de ácidos graxos (sabões) e glicerol, os quais são facilmente removidos durante a lavagem do amido (Pires *et al.*, 2021).

O amido apresentou teor de umidade em torno de 10%, valor consonante com o encontrado por Gupta e Gaur (2023). De acordo com Bhatt *et al.* (2023), o conteúdo residual de cinzas, que neste estudo foi encontrado em baixos valores, pode se tratar de carbonatos, silicatos e fosfatos inorgânicos que tipicamente constituem a maior parte dos minerais encontrados no milho, além de minerais como fósforo, potássio e magnésio, como constata Khalil *et al.* (2025). O teor de carboidratos totais (e fibra alimentar) foi obtido através diferença da soma dos outros teores em relação ao total (100%) e pode ser considerado alto, refletindo à alta pureza do amido extraído (Pavas *et al.*, 2022).

5.1.2 Teor de Amilose

O teor de amilose exerce influência direta na organização estrutural dos grânulos de amido, afetando o empacotamento da amilopectina em cristais e a organização das lamelas cristalinas. Esse teor pode ainda afetar propriedades como a capacidade de absorção de água (intumescimento), a temperatura de gelatinização e outras propriedades térmicas, como o ponto de fusão (Cornejo-Ramírez *et al.*, 2021; Yashini *et al.*, 2022).

Neste estudo, verificou-se um teor de amilose em torno de 28% (Tabela 2), estando de acordo com valores estabelecidos na literatura, que relata uma variação de cerca de 28 a 38% nesse teor (Gautam, Garg e Yadav 2021; Zhu, 2014).

Tais valores podem ser considerados altos, quando comparados à outras fontes, como milho, trigo e batata (Cornejo-Ramírez *et al.*, 2021), conferindo vantagem para sua utilização

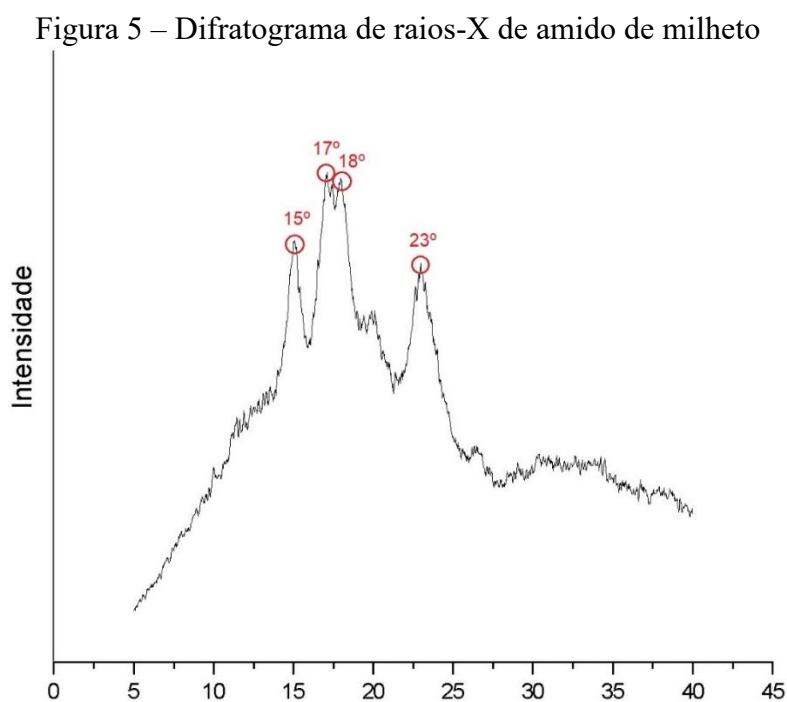
em filmes biodegradáveis. Isso se deve ao fato de que sua estrutura linear promove a organização de uma matriz polimérica uniforme e compacta, conferindo resistência mecânica, estabilidade térmica e maior barreira ao vapor d'água (Gautam; Garg; Yadav, 2021; Zhu, 2014).

Valores próximos foram observados em outros estudos com amido de milho perolado. Kaur e Annapure (2023) observaram valores de 31,32% de amilose para o amido nativo, havendo uma diminuição desse teor após modificação por plasma frio, sugerindo a despolimerização do amido, influenciando na distribuição dos grânulos e propriedades de pasta (Cornejo-Ramírez *et al.*, 2021).

Estudos com diferentes genótipos de milho perolado revelaram variações no conteúdo de amilose entre 20% e 28% (Krishnan *et al.*, 2021). Tais variações podem ser devidas às diferentes fontes botânicas, condições de cultivo e métodos de extração do amido (Sultana; Bangar; Whiteside, 2025).

5.1.3 Difractometria de Raios-X (DRX)

Através da análise de DRX obteve-se um difratograma (Figura 5), no qual os picos agudos representam a região cristalina, formados pela estrutura cristalina laminar, resultado do empacotamento ordenado das duplas hélices de amilopectina. Enquanto os picos difusos, menos acentuados, são representativos da área amorfa, menos ordenadas (Kaur; Annapure, 2023).



Fonte: A autora.

Com base em sua cristalinidade, o amido é classificado em três padrões distintos, comumente associados à sua origem botânica: A (cereais), B (tubérculos e raízes) e C (leguminosas), sendo este último um intermediário entre os dois primeiros (Ruths *et al.*, 2024). O difratograma do amido de milho apresentou picos característicos em ângulos de difração (2θ) próximos de 15° , 23° e um duplete em 17° e 18° , caracterizando-se como padrão cristalino do tipo A, encontrado em amidos de cereais.

Kaur, Annapure (2023) observaram picos com esses valores ao analisarem amido de milho (*Pennisetum glaucum*) nativo e modificado por plasma frio atmosférico, caracterizando-se como padrão do tipo A. Resultados semelhantes ($15,1^\circ$; $17,1^\circ$; $18,18^\circ$ e $23,2^\circ$) foram encontrados por Sultana; Bangar; Whiteside (2025) e Krishnam *et al.* (2021) na mesma espécie.

A cristalinidade relativa (CR) do amido fornece informações a respeito da região cristalina do grânulo em relação ao todo, possibilitando uma estimativa do grau de ordenação estrutural dos grânulos de amido (Gupta; Gaur, 2023). Como observado na Tabela 2, a cristalinidade relativa do amido de milho foi de aproximadamente 22%.

Valores condizentes foram encontrados em amidos de milho (*Pennisetum glaucum*) nativo e fermentado, 25,75 e 20,95%, respectivamente (Gupta; Gaur, 2023), já para o milho de outra espécie (*Eleusine coracana*) os valores foram de 29 e 23,32%. Essa redução observada após a fermentação, é resultado da ação hidrolítica que gera desorganização e/ou perda da integridade estrutural.

Ao investigar a influência de diferentes métodos de extração do amido de milho, Aruna, Parimalavalli (2022) observaram padrões do tipo A com valores de CR semelhantes ao deste trabalho, que variaram de 20 a 24,42%. Tal aumento na cristalinidade, como explicam os autores, deve-se a mudanças na ordem interna da amilose e amilopectina nos grânulos, em consequência da penetração dos diferentes solventes utilizados.

Em outra variedade de milho (*Panicum miliaceum*) nativo e submetido à diferentes níveis de extrusão (Jin *et al.*, 2025), o valor de CR variou de 11,19 a 36%, ocorrendo uma diminuição proporcional ao aumento da temperatura de extrusão, o que pode ser atribuído ao dano termodinâmico, devido ao cisalhamento mecânico da estrutura de dupla hélice, ocasionando desintegração da estrutura cristalina.

No caso da variação da cristalinidade relativa do amido de mesma espécie, fatores como tamanho dos cristais, a proporção de regiões ordenadas (influenciada pela quantidade e comprimento das cadeias de amilopectina), arranjo das duplas-hélices nos domínios cristalinos e a intensidade das interações entre elas podem ser decisivos (Aruna; Parimalavalli, 2022).

Maiores valores de CR podem refletir em diferentes aspectos, como temperaturas de transição mais altas, elevando a variação de entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}), pois uma maior energia é necessária no rearranjo molecular das estruturas ordenadas nos grânulos de amido (Bangar *et al.*, 2021).

Além disso, o grau de CR pode estar atrelado ao conteúdo de amilose, como pode-se observar no estudo realizado por Wu *et al.* (2014) sobre diferentes variedades de milho, no qual a CR foi inversamente proporcional ao teor de amilose, sendo de 23,7% de CR e 28,14% de amilose para o milho perolado. Visto que, cadeias de amilopectina em maior proporção formam estruturas cristalinas mais densas e estáveis.

Essa relação inversa é particularmente relevante para a formação de filmes. A amilose, por sua estrutura linear, confere coesão e resistência à matriz polimérica. Já a cristalinidade, associada à amilopectina, influencia a processabilidade, sendo que baixos teores facilitam a gelatinização e resultam em filmes mais flexíveis (Bangar *et al.*, 2021; Zhu, 2014).

Como mencionado acima, o grau de cristalinidade pode também estar relacionado ao comprimento das cadeias de amilopectinas, sendo as cadeias longas mais estáveis que as curtas, devido ao empacotamento molecular mais extenso e ligações de hidrogênio mais fortes das cadeias longas, demandando maior energia para a ruptura das estruturas cristalinas (Bangar *et al.*, 2021).

5.1.4 Propriedades de Pasta (RVA)

Para analisar as propriedades de pasta do amido, este é submetido a um processo térmico padronizado no equipamento RVA a fim de promover sua gelatinização, de forma que ao ser aquecido fenômenos de transferência de calor e água passam a ocorrer, causando desordem na região cristalina e aumentando assim, a viscosidade. Esse processo pode ser influenciado por fatores como o tipo de amido, tamanho das partículas, teor de amilose e estrutura cristalina (Jin *et al.*, 2025; Sharma *et al.*, 2023).

O processo de aquecimento do amido promove a absorção de água e o inchamento dos grânulos, levando à perda de ordenação de sua estrutura cristalina. Essa desordem molecular, que se inicia na chamada temperatura de pasta (TP), resulta da transferência simultânea de calor e água para o interior dos grânulos, culminando na formação de uma pasta com aumento característico da viscosidade (Sharma *et al.*, 2023; Shi *et al.*, 2023).

A temperatura de pasta do amido de milho apresentada na Tabela 3, está alinhada a faixa reportada por Siroha *et al.* (2021) (88,5–90,2 °C), sugerindo que requer temperaturas altas

para gelatinização, o que pode estar associado a uma estrutura granular mais estável. Resultados semelhantes foram obtidos por Sattari *et al.* (2025) e Balasubramanian *et al.* (2014) com um TP de aproximadamente 84 ° C para o amido de milheto nativo.

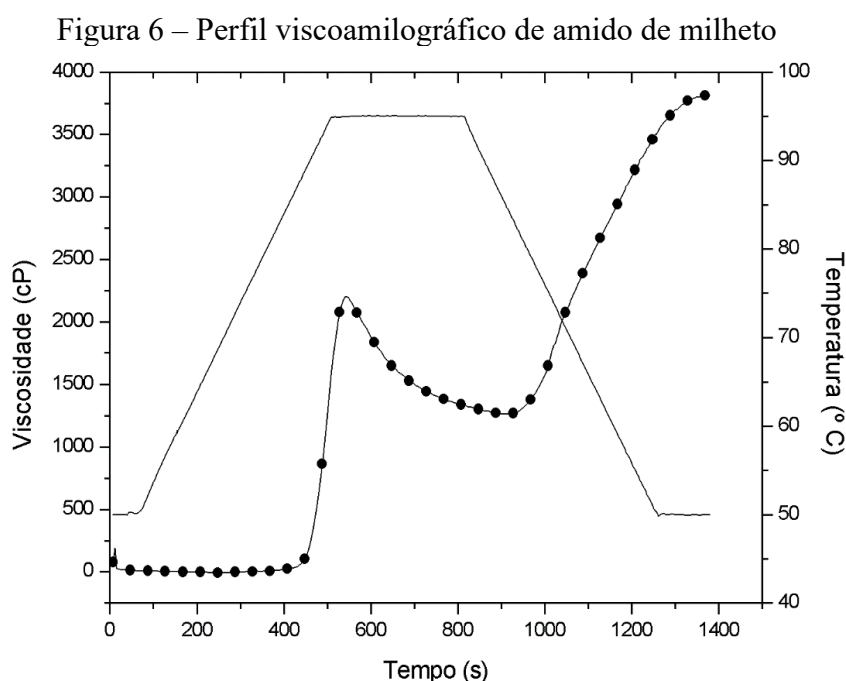
Tabela 3 - Dados do perfil RVA de amido de milheto

Temperatura pasta (°C)	Pico viscosidade /m.Pa.s	<i>Breakdown</i> /m.Pa.s	<i>Setback</i> /m.Pa.s	Viscosidade final /m.Pa.s
88,23 ± 0,39	2204 ± 29,70	941 ± 28,28	2556 ± 100,41	3819 ± 42,43

Nota: Valores apresentados como média ± desvio padrão (n=2).

Ao avaliar as propriedades de pasta do milheto (*Panicum miliaceum*), Jin *et al.* (2025) obteve uma TP de 75,33 ° C, já Shi *et al.* (2023) ao analisarem amidos de milheto (*Setaria italica*), obtiveram TPs que variaram entre 72 à 74 ° C. Esses valores são notavelmente menores para outras variedades de milheto e refletem uma maior estabilidade estrutural do amido de milheto estudado (*Pennisetum glaucum*) frente ao inchamento e ruptura induzidos pelo calor e agitação em meio aquoso (Sharma *et al.*, 2023; Shi *et al.*, 2023).

A Figura 6 apresenta o perfil viscoamilográfico do amido, no qual é possível identificar as etapas de transformação do grânulo durante a gelatinização. Inicialmente os grânulos absorvem água gradativamente, expandindo-se e promovendo um aumento inicial da viscosidade.



Fonte: A autora.

Com o aumento da temperatura, ocorre a desorganização da estrutura granular interna, resultando na lixiviação da amilose para o meio aquoso. Essa etapa coincide com o pico de viscosidade no gráfico. Por fim, os grânulos perdem sua integridade estrutural e se fragmentam, promovendo uma queda acentuada na viscosidade (Kumar; Tangsrianugul; Suphantharika, 2023).

O pico de viscosidade (PV), correspondente à viscosidade máxima registrada e mostrou-se semelhante ao obtido por Sattari *et al.* (2023), de 2237 m.Pa.s, enquanto Jin *et al.* (2025) e Balasubramanian *et al.* (2014) observaram valores superiores, de 2790 m.Pa.s e 2708 m.Pa.s, respectivamente; de modo geral, os valores relatados na literatura variam entre 2100 a 2800 m.Pa.s (Kumar; Tangsrianugul; Suphantharika, 2023).

Valores moderados de PV, como os aqui verificados, estão frequentemente associados a uma maior estabilidade da pasta, uma vez que amidos com maior teor de amilose tendem a apresentar maior lixiviação inicial e colapso granular mais pronunciado, atingindo rapidamente o pico de viscosidade, mas também sofrendo queda viscosa mais acentuada, conforme relatado por Kumar; Tangsrianugul; Suphantharika (2023).

Após atingir o pico de viscosidade, a estrutura do grânulo se rompe de forma irreversível; as cadeias moleculares de amido (principalmente amilose) se dissolvem no meio e a direção da mistura tende ao alinhamento e orientação linear das moléculas. Essa reorganização das moléculas reduz o atrito interno do sistema, fazendo com que a pasta perca resistência e se torne progressivamente mais fluida, em um fenômeno conhecido como queda de viscosidade, ou quebra (*breakdown*) (Shi *et al.*, 2023).

O *breakdown*, ou viscosidade de quebra, está relacionado à estabilidade dos grânulos de amido ao calor e ao cisalhamento, sendo um indicativo da capacidade da pasta de manter sua viscosidade de pico (Shi *et al.*, 2023). Em outros estudos, observou-se valores superiores entre 1100 e 1500 m.Pa.s (Balasubramanian *et al.*, 2014; Jin *et al.*, 2025; Sattari *et al.*, 2025), revelando que o amido estudado apresentou baixa susceptibilidade à degradação sob cisalhamento, sugerindo maior rigidez e integridade (Kumar; Tangsrianugul; Suphantharika, 2023).

A viscosidade final (VF) corresponde ao valor de viscosidade registrado ao final do ciclo de calor submetido da pasta, sendo um parâmetro diretamente associado à retrogradação do amido. Este processo se caracteriza por um aumento significativo de viscosidade durante o esfriamento, devido a reorganização molecular e a formação de uma rede tridimensional de gel, impulsionado principalmente pela reassociação das cadeias de amilose previamente liberadas na gelatinização (Shi *et al.*, 2023).

No presente estudo, a VF obtida foi consideravelmente superior aos reportados por Sattari *et al.* (2025), com 1754 m.Pa.s, e Jin *et al.* (2025), com 1677 m.Pa.s. No entanto, aproxima-se mais do elevado valor observado por Balasubramanian *et al.* (2014), de 4353 m.Pa.s. Estando dentro da faixa de resultados já encontrados, este valor indica uma acentuada tendência à retrogradação e formação de gel firme após o resfriamento, possivelmente relacionado ao alto teor de amilose e a uma estrutura granular que favorece a reassociação molecular, conferindo maior estabilidade e corpo à pasta em temperatura ambiente.

Quanto à influência da estrutura granular, a distribuição bimodal dos grânulos pode oferecer maior superfície de contato para reassociação molecular durante o resfriamento, favorecendo a formação de uma rede de gel mais firme e viscosa. Adicionalmente, a preservação de regiões cristalinas residuais após a gelatinização pode ter atuado como sítios de ligação, reforçando a estrutura do gel durante o resfriamento, comportamento que está em consonância com o baixo valor de *breakdown* observado (Cornejo-Ramírez *et al.*, 2018).

Como mencionado acima, a VF está estritamente relacionada à tendência à retrogradação, representada pelo valor de *setback*, que apresentou altos valores, confirmando a alta tendência à retrogradação de curto prazo do amido, possível reflexo da maior lixiviação de moléculas durante a gelatinização e interações ainda mais aceleradas, como rearranjo e recristalização entre a amilose e a amilopectina (Cornejo-Ramírez *et al.*, 2018; Shi *et al.*, 2023).

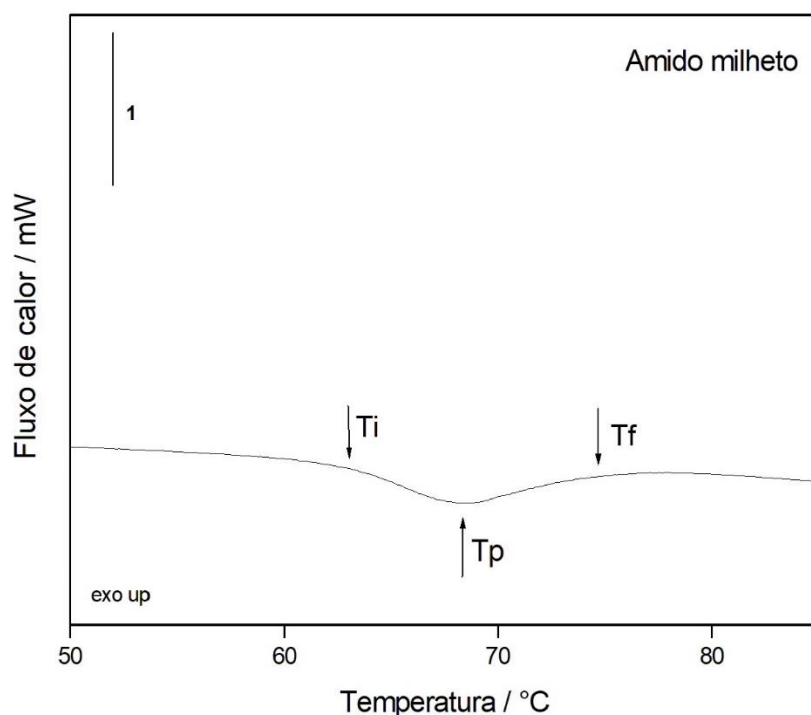
5.1.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O DSC é amplamente empregado para estudar a gelatinização do amido, uma transição endotérmica que ocorre na presença de água e calor, envolvendo o inchamento dos grânulos, a hidratação das regiões amorfas e a dissolução das estruturas cristalinas (Kumar; Tangsrianugul; Supphantharika, 2023; Mahajan *et al.*, 2021).

Mudanças físicas, como as transições de fase, envolvem uma absorção significativa de calor, gerando uma curva analítica com pico endotérmico característico (Figura 7). A partir desse pico, determinam-se a temperatura de início (T_i), de pico (T_p) e final (T_f) do evento, bem como a variação de entalpia (ΔH_{gel}), calculada pela área sob o pico, que quantifica a energia total envolvida (Romko *et al.*, 2025).

O processo de gelatinização do amido envolve a hidratação inicial da região amorfa, o consequente inchamento dos grânulos, devido a desorganização das regiões cristalinas com a ruptura das duplas-hélices e ligações de hidrogênio e, por fim, a lixiviação de moléculas, principalmente de amilose (Romko *et al.*, 2025; Zhu, 2014).

Figura 7 – Curva DSC de amido de milheto



Fonte: A autora.

Tais variações podem ser influenciadas mesmo que em amidos da mesma espécie botânica, o que pode estar relacionado à parâmetros como o teor de amilose, de forma que quando este encontra-se em maior valor, há uma maior região amorfa no grânulo, ou seja, não tão organizada, reduzindo a cristalinidade geral do grânulo e, conseqüentemente a estabilidade, permitindo a gelatinização mais precoce. Além disso, a alta capacidade de hidratação de grânulos de amido menores é propícia à formação de géis em menor tempo, com menores temperaturas necessárias para a gelatinização (Mahajan *et al.*, 2021).

No presente estudo, o amido apresentou uma temperatura de início de gelatinização (T_i) de 62,86 °C, como mostra a Tabela 4. Este valor situa-se na faixa inferior dos intervalos reportados para diferentes tipos de milheto, que de acordo com a literatura mostra uma variação de 62 a 76° C (Kumar; Tangsrianugul; Suphantharika, 2023; Vidhyalakshmi; Meera, 2023).

Tabela 4 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC) de amido de milheto

T_i / °C	T_p / °C	T_f / °C	$T_f - T_i$ / °C	ΔH_{gel} / J.g ⁻¹
62,86 ± 0,02	68,21 ± 0,01	69,21 ± 0,01	6,35 ± 0,03	7,61 ± 0,01

Nota: Valores apresentados como média ± desvio padrão. T_i = temperatura inicial; T_p = temperatura de pico; T_f = temperatura final; $T_f - T_i$ = variação de temperatura; ΔH_{gel} = variação de entalpia.

Especificamente, ele é comparável ao T_i do milheto pérola (62,8 °C) reportado por Annor *et al.* (2014). Uma T_i mais baixa sugere que a desorganização inicial da estrutura granular começa com relativa facilidade, possivelmente associada a uma cristalinidade ligeiramente menor e menos estável ou a uma maior acessibilidade da água às regiões amorfas.

A temperatura de pico (T_p), representa o ponto de máxima absorção de calor durante a gelatinização e reflete a energia necessária para desfazer a maior parte das duplas-hélices nas regiões cristalinas (Kumar; Tangsrianugul; Suphantharika, 2023). Annor *et al.* (2014) observaram T_p de 67,9 °C para milheto pérola, já Bhatt *et al.* (2023) obteve 68,13 °C para outra espécie de milheto. No entanto, é possível encontrar estudos com valores relativamente maiores de T_p , que variam de 65 a 81 °C, concentrado em ~76 °C (Kumar; Tangsrianugul; Suphantharika, 2023; Vidhyalakshmi; Meera, 2023), o que implica em uma maior organização na estrutura cristalina desses amidos.

A temperatura de conclusão de gelatinização (T_c), na qual a suspensão de amido é completamente gelatinizada e por consequência todos os grânulos se encontram intumescidos (Ruths *et al.*, 2024), mostrou-se inferior aos reportados por Jin *et al.* (2025) e Vidhyalakshmi e Meera (2023), que encontraram T_c entre 78 e 82 °C para amidos de milheto. Essa diferença sugere uma menor estabilidade térmica e uma estrutura cristalina menos perfeita ou homogênea no material analisado, uma vez que T_c está diretamente associada à energia necessária para desorganizar as regiões cristalinas mais estáveis do grânulo.

A faixa de temperatura de fusão ($T_c - T_i$) representa o grau de homogeneidade e qualidade dos cristalitos. Neste estudo apresentou um intervalo estreito quando comparado a intervalos mais amplos, como os de 6 a 12 °C observados por Vidhyalakshmi; Meera (2023). Uma faixa estreita de gelatinização é frequentemente associada a uma maior homogeneidade no tamanho e na perfeição dos cristais de amilopectina (Jin *et al.*, 2025; Kumar; Tangsrianugul; Suphantharika, 2023, Mahajan *et al.*, 2021), sugerindo que a amostra analisada possui uma estrutura cristalina mais uniforme.

A variação de entalpia (ΔH_{gel}) é um parâmetro que quantifica a energia total (calor) necessária para desordenar a estrutura molecular do grânulo durante a gelatinização, ou seja, a ruptura das ligações intermoleculares e está diretamente relacionada à quantidade e à força das duplas-hélices nas regiões cristalinas, mas não se tratando da perda de cristalino no interior dos grânulos (Bet *et al.*, 2018; Jin *et al.*, 2025; Mahajan *et al.*, 2021).

A variação de entalpia (ΔH) do processo de gelatinização foi condizente com os valores encontrados por Vidhyalakshmi; Meera (2023), que variaram de 5,3 a 7,9 J. g⁻¹. O valor obtido é considerado moderado, indicando ligações intermoleculares não tão fortes (Mahajan *et al.*,

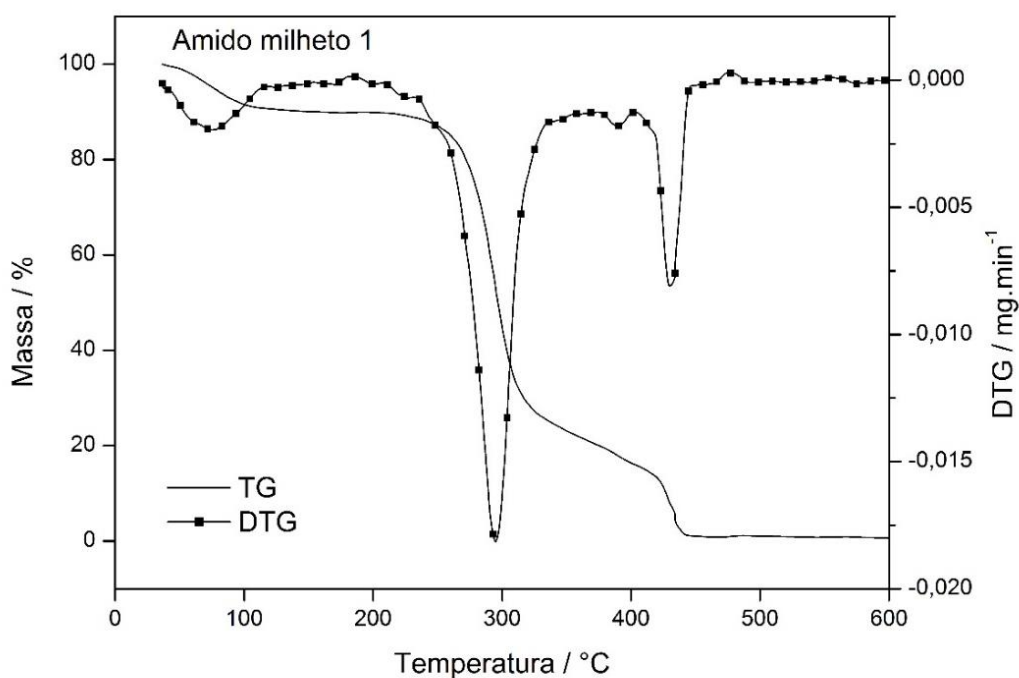
2021) e menor gasto energético necessário para que ocorra a gelatinização. No entanto, apesar de moderado, o valor obtido está centralizado na ampla variabilidade reportada para amidos de milho, que oscilou entre 3 e 13 J. g⁻¹ em outros estudos (Jin *et al.*, 2025; Kumar; Tangsrianugul; Suphantharika, 2023).

As diferenças observadas entre os resultados deste estudo e outros da literatura podem ser atribuídas a múltiplos fatores, como a proporção amilose/amilopectina e a arquitetura granular (Kumar; Tangsrianugul; Suphantharika, 2023; Mahajan *et al.*, 2021). O perfil termodinâmico sugere uma estrutura granular com cristalinidade homogênea, porém com uma densidade de duplas-hélices que requer uma quantidade de energia não tão elevada para sua desorganização completa.

5.1.6 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica analítica que permite avaliar a estabilidade térmica e o perfil de decomposição de materiais por meio do monitoramento contínuo da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, em uma atmosfera controlada (Romko *et al.*, 2025). A curva termogravimétrica resultante (Figura 8) fornece informações sobre eventos como perda de umidade, desidratação, decomposição térmica e combustão.

Figura 8 – Curva TG/DTG para amido de milho



Fonte: A autora.

A análise termogravimétrica derivada (DTG), obtida pela primeira derivada da curva TG em relação ao tempo, facilita a identificação e a caracterização dos estágios de decomposição ao destacar as taxas máximas de perda de massa em temperaturas específicas (picos) (Romko *et al.*, 2025).

No contexto dos amidos, a TG/DTG é empregada para estudar os mecanismos de degradação térmica, que envolvem principalmente processos de desidratação (remoção de água ligada e livre) e despolimerização (decomposição das cadeias de amilose e amilopectina) (Bhatt *et al.*, 2023). O amido apresentou três eventos térmicos distintos nas curvas TG/DTG, os dados obtidos são demonstrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados do TG/DTG para amido de milho			
Evento térmico	1º	2º	3º
Ti-Tf (°C)	30,00 – 118,23	233,22- 352,71	401,35 – 461,24
Tp (°C)	74,91	294,99	429,97
Δm (%)	10,88	68,49	18,51

Nota: Ti – Tf = Temperatura inicial e final (°C); Tp = Temperatura de pico (°C); Δm = perda de massa (%).

O primeiro evento, ocorrendo entre 30,00 e 118,23 °C com pico foi responsável por uma perda de massa (Δm) de 10,88%. Este estágio inicial é comumente atribuído à remoção de água fisicamente adsorvida (umidade) e de parte da água ligada à estrutura do amido por meio de desidratação (Bhatt *et al.*, 2023; Uthra; Raajeswari, 2025).

O pico em 74,91 °C está próximo à temperatura típica de gelatinização do amido, sugerindo que parte dessa perda de massa pode estar associada a alterações endotérmicas relacionadas ao início da desorganização granular, como observado em outros estudos onde pequenos picos próximos a 70 °C foram atribuídos à gelatinização (Bhatt *et al.*, 2023). A magnitude da perda indica um teor de umidade moderado na amostra, congruente com o obtido na análise centesimal (10,76%).

O segundo e principal evento de decomposição ocorreu na faixa de 233,22 a 352,71 °C, correspondendo a uma expressiva perda de massa. Este estágio representa a despolimerização térmica das macromoléculas do amido, envolvendo a degradação das cadeias de amilose e amilopectina (Uthra; Raajeswari, 2025). A temperatura de pico de 294,99 °C situa-se na faixa típica relatada para a decomposição de amidos nativos, que geralmente ocorre entre 250 °C e 350 °C (Chavan *et al.*, 2024; Bhatt *et al.*, 2023).

Em estudo com amido de milho, a fase principal de decomposição foi observada entre 266-323 °C, com ponto médio em torno de 290 °C e perda de massa entre 60 a 70 % (Bhatt *et al.*, 2023), valores bastante próximos aos obtidos aqui. A alta porcentagem de perda de massa neste estágio evidencia que a maior parte da matriz orgânica do amido, composta por polissacarídeos, é degradada neste intervalo térmico (Uthra; Raajeswari, 2025). A temperatura de início do segundo estágio (233,22 °C) indica que a amostra apresenta uma estabilidade térmica baixa, compatível com a literatura (Uthra; Raajeswari, 2025).

O terceiro evento térmico, na faixa de 401,35 a 461,24 °C, resultou em uma perda de massa adicional. Esta etapa é associada à combustão dos resíduos carbonáceos formados no estágio anterior, com liberação de gases como CO e CO₂, e à degradação de componentes mais estáveis ou de possíveis impurezas orgânicas remanescentes (Bhatt *et al.*, 2023).

A presença de um terceiro estágio é consistente com estudos que reportam a continuação da degradação em temperaturas superiores a 350 °C (Chavan *et al.*, 2024). A existência de resíduos que requerem temperaturas mais elevadas para completa decomposição pode estar relacionada a interações intermoleculares mais resistentes ou a uma leve reorganização da estrutura durante o aquecimento.

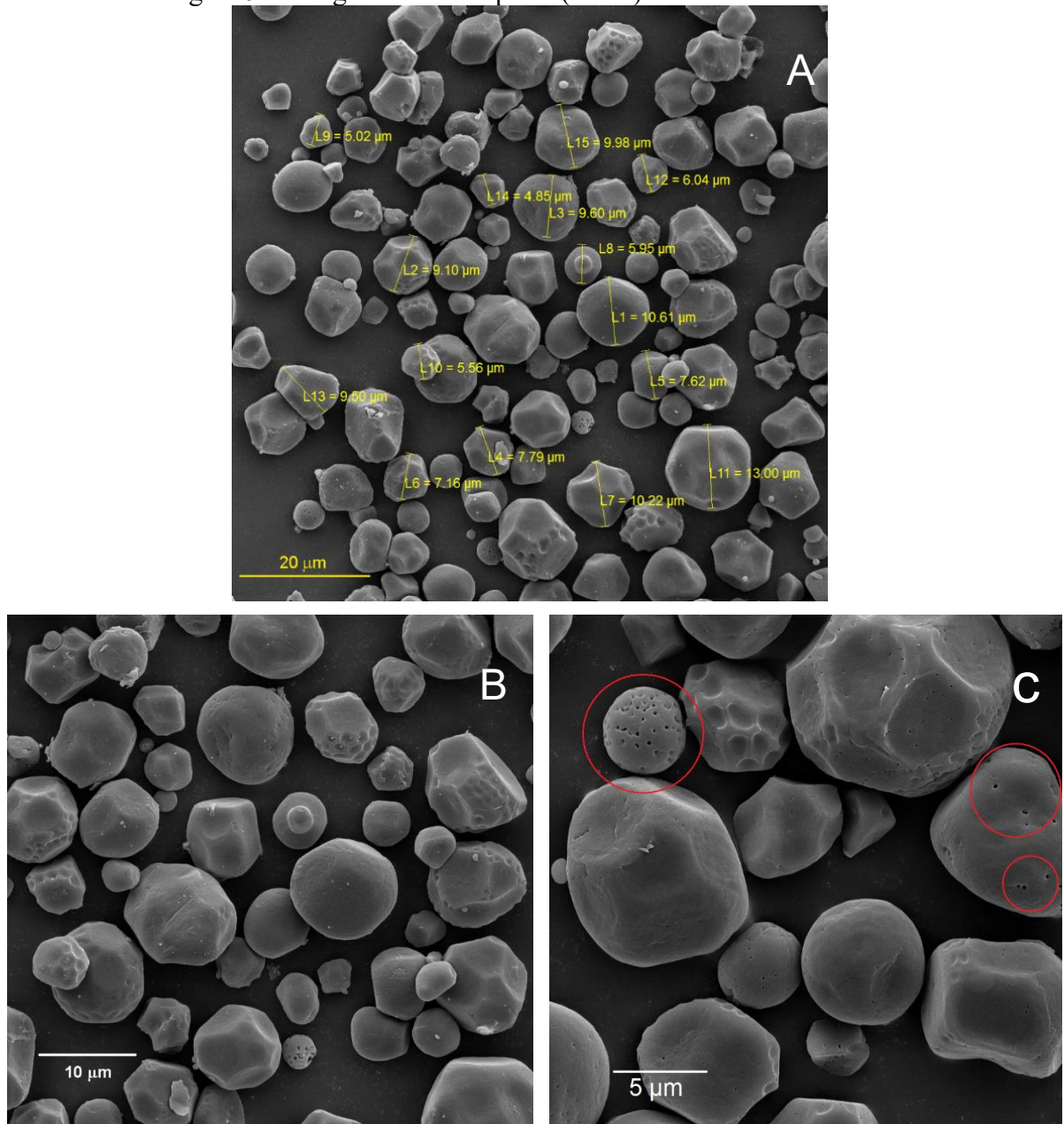
5.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)

Para observar a morfologia dos grânulos de amido de milho, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV), técnica escolhida por sua capacidade de fornecer imagens topográficas de alta resolução da superfície das amostras (Ali *et al.*, 2023; Khalil *et al.*, 2025).

Os grânulos de amido de milho exibiram predominantemente formatos poligonais, globulares e irregulares, com tamanhos variando entre 4,85 µm e 13 µm, dimensões que podem ser consideradas relativamente pequenas quando comparadas com outras fontes de amidos, como trigo, arroz e milho (Bangar *et al.*, 2021) e estas características condizem com o reportado em estudos recentes (Sandhiya; Buvaneswaran; Sunil, 2025; Sattari *et al.*, 2025; Sultana; Bangar; Whiteside, 2025).

As micrografias são apresentadas na Figura 9 e foram obtidas com uma ampliação de 3, 5 e 10 mil vezes. Observa-se que os grânulos apresentaram uma distribuição bimodal (imagem B), caracterizada pela presença simultânea de grandes grânulos poligonais e pequenos grânulos esféricos, conforme relatado em outros estudos (Bangar *et al.*, 2021; Sultana; Bangar; Whiteside, 2025).

Figura 9 – Imagens microscópicas (MEV) de amido de milheto



Nota: fig. 8-A: ampliação de 3.000 vezes; fig. 8-B: 5.000 vezes; fig. 8-C: 10.000 vezes.

Fonte: A autora.

Além disso, apresentaram alguns sulcos e depressões, o que pode estar relacionado a compressão causada pelas estruturas proteicas aderidas no endosperma, que ficam evidentes após o processo de extração alcalina do amido (Aruna; Parimalavalli, 2022; Sharma *et al.*, 2023). Já as perfurações observadas na superfície de alguns grânulos (imagem C), são uma consequência morfológica direta da extração alcalina.

O tratamento com NaOH promove a desprotonação de grupos hidroxila, gerando cargas negativas que, ao se repelirem, rompem as ligações de hidrogênio e induzem um inchamento do grânulo. Esse afastamento das cadeias de amilopectina desorganiza a matriz, conferindo

mobilidade à amilose, menos ordenada (Sattari *et al.*, 2025). Durante a lavagem, neutralização e secagem subsequentes, a estabilização das cargas e o encolhimento do grânulo provocam um estresse mecânico que, aliado ao gradiente de concentração, resulta na lixiviação da amilose e na formação dos canais visíveis.

Esse fenômeno está alinhado com o mecanismo descrito na literatura, no qual os álcalis induzem a ionização de grupos hidroxila nas regiões amorfas, promovendo a expansão do grânulo e aumentando a flexibilidade das moléculas devido à repulsão iônica. Consequentemente, as moléculas de amido tornam-se mais móveis e podem se rearranjar, o que resulta em alterações estruturais definitivas na arquitetura granular (Xu *et al.*, 2024).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA SUSPENSÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA

5.2.1 Potencial Zeta

A suspensão de celulose nanofibrilada foi analisada em diferentes diluições, e as que atenderam o critério de estabilidade consolidado pela literatura ($> |20 \text{ mV}|$) (Almeida *et al.*, 2020; Travalili *et al.*, 2018), foram selecionadas e direcionaram as formulações utilizadas na produção dos filmes.

Diluições mais concentradas, no entanto, apresentaram potencial zeta fora dos critérios de estabilidade, indicando baixa estabilidade e agregação, o que inviabilizou a formação de filmes homogêneos. Esse comportamento pode estar relacionado à escolha de não empregar pós-tratamentos químicos para dispersão definitiva das nanofibrilas, afim de evitar a geração de resíduos químicos de difícil tratamento, sendo assim, dispersão foi realizada apenas por sonicação, o que, embora eficaz a curto prazo, não impede a reaglomeração das fibras.

Os valores encontrados variaram de -21,5 a -31,2 mV (Tabela 6), indicando boa estabilidade coloidal. A carga negativa observada é característica das nanofibrilas de celulose, devido à presença de grupos hidroxila e, principalmente, à introdução de grupos carboxila ($-\text{COO}^-$) durante as etapas oxidativas do processo de obtenção da celulose. Travalini *et al.* (2018) ao extrair celulose nanocristalina de bagaço de mandioca para posterior aplicação como reforço em filmes de amido, obteve valores próximos, na faixa de -21 a -25,9 mV.

Tabela 6 - Valores de potencial zeta

Diluição da celulose	1:100	1:200	1:500	1:1000	1:2000
Potencial zeta (mV)	-22,1	-28,9	-21,5	-31,2	-29,1

Estudos como o de Zhu *et al.* (2024) onde obteve-se o valor de $-23,53$ mV para a CNF de farelo de milho, demonstram que a agregação pode levar a uma diminuição do potencial zeta, visto que para os nanocristais e nanoesferas de celulose foram obtidos maiores valores, de $-38,93$ mV e $-27,5$ mV, respectivamente. Isso ocorre porque a agregação reduz a área superficial exposta e, conseqüentemente, a densidade de grupos carregados (como hidroxilas) em contato com a água, diminuindo a repulsão eletrostática.

A relação de aspecto (comprimento/diâmetro) é outra característica a ser considerada, de forma que razões de aspecto aumentadas, onde se tem pequenos diâmetros (largura) e grande comprimento das fibras, geralmente levam a forças de van der Waals intensificadas, resultando na agregação de partículas (Travalini *et al.*, 2018; Zhu *et al.*, 2024).

De modo geral, os resultados indicaram que as suspensões de CNF de milho apresentam potencial zeta adequado para aplicações que exigem estabilidade coloidal, com as diluições de 1:200, 1:1000 e 1:2000 destacando-se por apresentarem maiores valores.

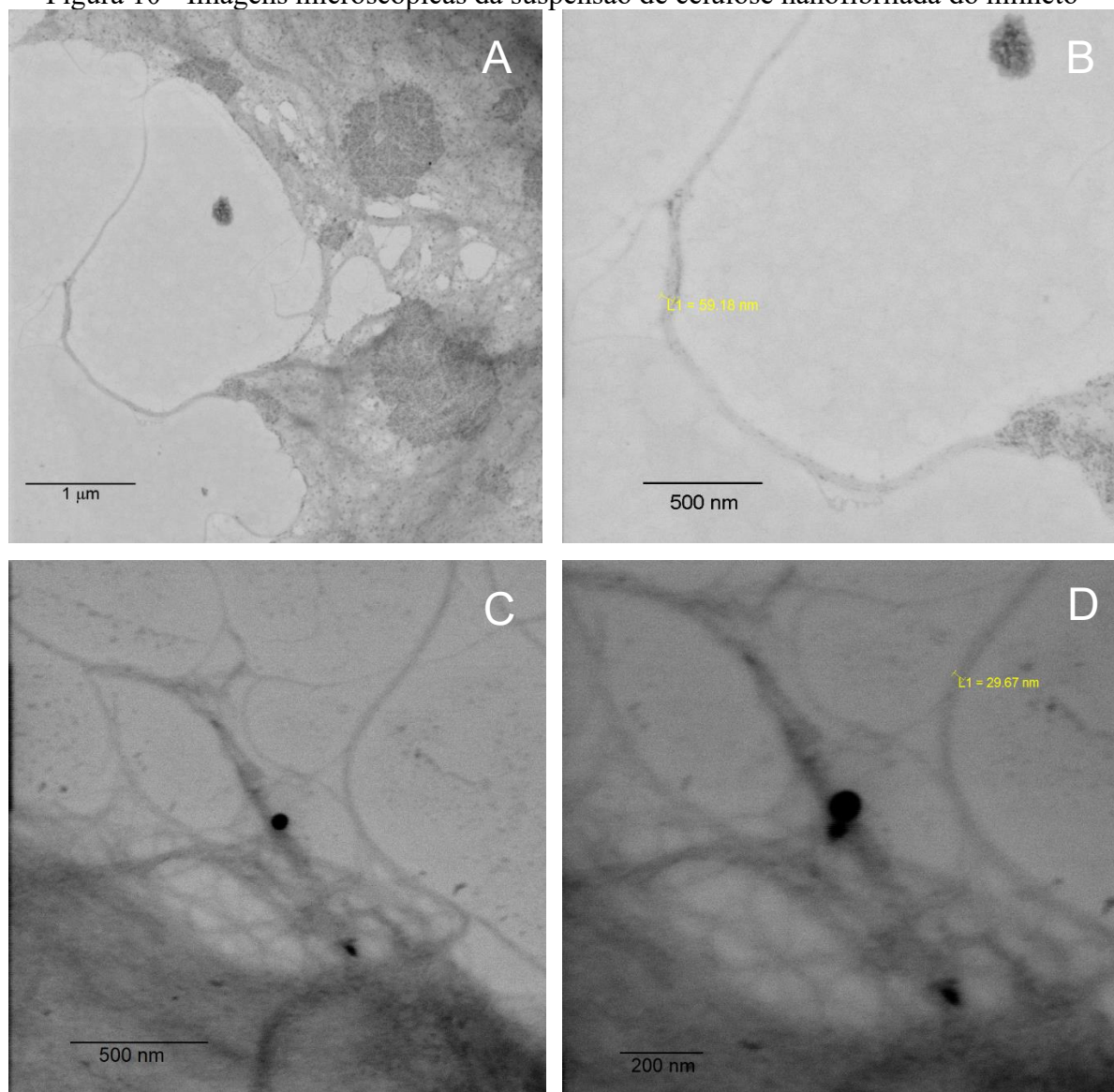
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para a análise da estrutura, tamanho e alinhamento das fibrilas produzidas, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) adaptada para o modo de transmissão (MET), pois diferentemente do MEV-FEG, que fornece imagens de superfície, o modo de transmissão permite a visualização de detalhes internos e a medição precisa de diâmetros (Khalil *et al.*, 2025).

A Figura 10 mostra as imagens da suspensão de celulose nanofibrilada do colmo de milho, revelando uma estrutura fibrosa, resultado da alta força de cisalhamento exercida pelo equipamento de moagem (Zhu *et al.*, 2024), estando dispostas em um arranjo semelhante a uma teia em dimensões nanométricas, como observado por Dominic *et al.* (2022) em seu estudo sobre nanofibrilas de celulose da casca residual do milho pérola, bem como por Zhu *et al.* (2024) ao estudar a mesma fonte.

Os filamentos de fibras exibiram agregação, indicando comportamentos de adesão e emaranhamento entre as partículas, o que está relacionado ao seu extenso comprimento, decorrente da força de cisalhamento do processo de moagem, que leva à extração das nanofibrilas na direção longitudinal. O comportamento de agregação é tipicamente observado em fibras nanométricas, distinguindo-se dos nanocristais e nanoesferas de celulose de milho (Nagarajan; Balaji; Ramanujam, 2019; Zhu *et al.*, 2024).

Figura 10 - Imagens microscópicas da suspensão de celulose nanofibrilada do milheto



Nota: Suspensão de celulose nanofibrilada diluída em razão de 1:100.

Fonte: A autora.

Essa agregação pode ser atribuída à dois fatores principais que atuam em conjunto, sendo as forças de van der Waals, ou seja, atrações intermoleculares de natureza eletrostática que ocorrem entre superfícies próximas, que agem aproximando as fibras. Simultaneamente, a superfície das fibras de celulose rica em grupos hidroxila ($-OH$), que atuam como sítios ativos para a formação de extensas e fortes ligações de hidrogênio entre as fibras, evidenciando sua natureza hidrofílica (Dominic *et al.*, 2022).

Após a remoção dos componentes não celulósicos (como hemicelulose e lignina), as fibras assumem uma morfologia filamentar fina e organizam-se em uma estrutura de rede. Essa configuração aumenta significativamente a área superficial do material, tornando-o mais reativo e disponível para interações com outros compostos, de modo a tornar as nanofibrilas

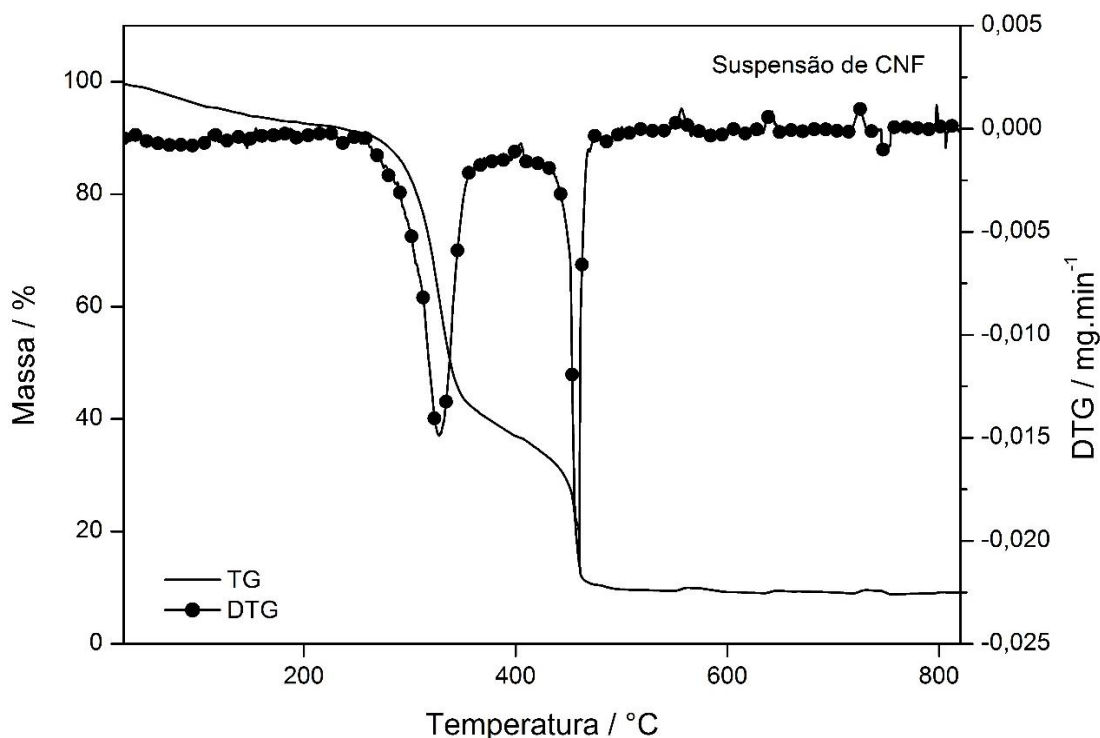
particularmente adequadas para aplicação como materiais de enchimento e reforços naturais em compósitos poliméricos (Dominic *et al.*, 2022).

As fibras passíveis de medições apresentaram largura variável de 29 a 59 nm, no entanto, é possível observar nas imagens, a presença de fibras ainda mais estreitas. Para a nanocelulose do milho, Zhu *et al.* (2024) obteve uma largura média de 15 nm, enquanto que no estudo sobre extração de celulose do pedúnculo de coqueiro, por meio de cisalhamento em moinho de bolas e tratamento químico, observou-se uma faixa de 55 a 64 nm de largura das nanofibrilas (Nagarajan; Balaji; Ramanujam, 2019).

5.2.3 Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica e a decomposição do material, sendo capaz de indicar a eficácia dos processos de purificação e desfibrilação na obtenção de celulose nanofibrilada. A curva TG/DTG da suspensão de CNF é mostrada na Figura 11.

Figura 11 – Curva TG/DTG da Suspensão de Celulose Nanofibrilada



Fonte: A autora.

O perfil de degradação térmica da suspensão de CNF revela três eventos principais de perda de massa, cujas características permitem não apenas confirmar a eficiência do tratamento empregado, mas também identificar particularidades inerentes à matéria-prima. Os dados referentes à cada evento, são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados do TG/DTG da Suspensão de Celulose Nanofibrilada			
Evento térmico	1º	2º	3º
Ti-Tf (°C)	43,01 – 112,48	247,01- 391,18	426,52 – 511,25
Tp (°C)	88,64	327,92	460,51
Δm (%)	5,78	60,85	32,63

Nota: Ti – Tf = Temperatura inicial e final (°C); Tp = Temperatura de pico (°C); Δm = perda de massa (%).

O primeiro evento térmico, compreendido entre 40 e 115 °C, corresponde à remoção de água fisicamente adsorvida na estrutura hidrofílica das nanofibrilas, resultando em uma baixa perda de massa. Este comportamento é característico de materiais celulósicos e reflete a manutenção da afinidade por água mesmo após os sucessivos tratamentos químicos e mecânicos, uma vez que os grupos hidroxila da celulose permanecem disponíveis para interações com moléculas de água (Syafri *et al.*, 2022). A temperatura moderada na qual essa perda ocorre, indica que a água está predominantemente na forma de umidade superficial, conforme observado por Travalini *et al.* (2018) em nanocelulose de bagaço de mandioca, com temperaturas do 1º evento < 120 °C.

O segundo e mais pronunciado evento térmico, com taxa máxima de degradação em torno de 328 °C, responsável por uma perda de massa mais expressiva, é atribuído à degradação da celulose, envolvendo processos simultâneos de despolimerização e fissão de ligações glicosídicas (Syafri *et al.*, 2022; Travalini *et al.*, 2018).

A temperatura de degradação máxima observada situa-se dentro da faixa esperada para celuloses purificadas obtidas de fontes lignocelulósicas, estando de acordo com os achados de Dominic *et al.* (2022), que reportaram valor de 341 °C para nanofibras extraídas de casca de milheto (*Pennisetum glaucum*), demonstrando que a organização estrutural da celulose foi preservada ao longo do processo de extração e desfibrilação.

De forma complementar, Aryasena *et al.* (2022), trabalhando com fibras de *Pennisetum purpureum*, também correlacionaram um perfil de degradação com um único pico principal à eficiente remoção de componentes não-celulósicos promovida pelos tratamentos químicos sequenciais. A temperatura de degradação observada também sugere que a moagem coloidal

empregada neste estudo para a desfibrilação mecânica, foi conduzida de forma a preservar a integridade das fibras, não comprometendo sua estabilidade térmica.

O terceiro evento térmico, observado entre 425 e 515 °C com perda de massa próxima de 30%, corresponde à degradação de componentes mais estáveis termicamente. Este comportamento é comumente associado à presença de lignina residual que resistiu ao processamento, uma vez que a lignina é o componente da parede celular com maior estabilidade térmica, degradando-se lentamente em uma ampla faixa de temperatura (Aryasena *et al.*, 2022; Travalini *et al.*, 2018).

Aryasena *et al.* (2022) também observaram eventos de degradação residuais em temperaturas elevadas, sugerindo que a presença de lignina residual é uma característica inerente a nanoceluloses derivadas de gramíneas, mesmo após processos de purificação. Adicionalmente, Travalini *et al.* (2018) reportaram perfis de degradação térmica com eventos residuais atribuíveis a componentes não-celulósicos que resistiram aos tratamentos.

Em síntese, o perfil termogravimétrico obtido evidencia que a celulose nanofibrilada de milho apresenta pureza adequada e estabilidade térmica compatível com a maioria das aplicações que não envolvam exposição prolongada a temperaturas superiores a 200 °C, não sendo o caso deste estudo, onde o processo de produção do filme chega à no máximo 95 °C.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS

5.3.1 Termogravimetria (TG)

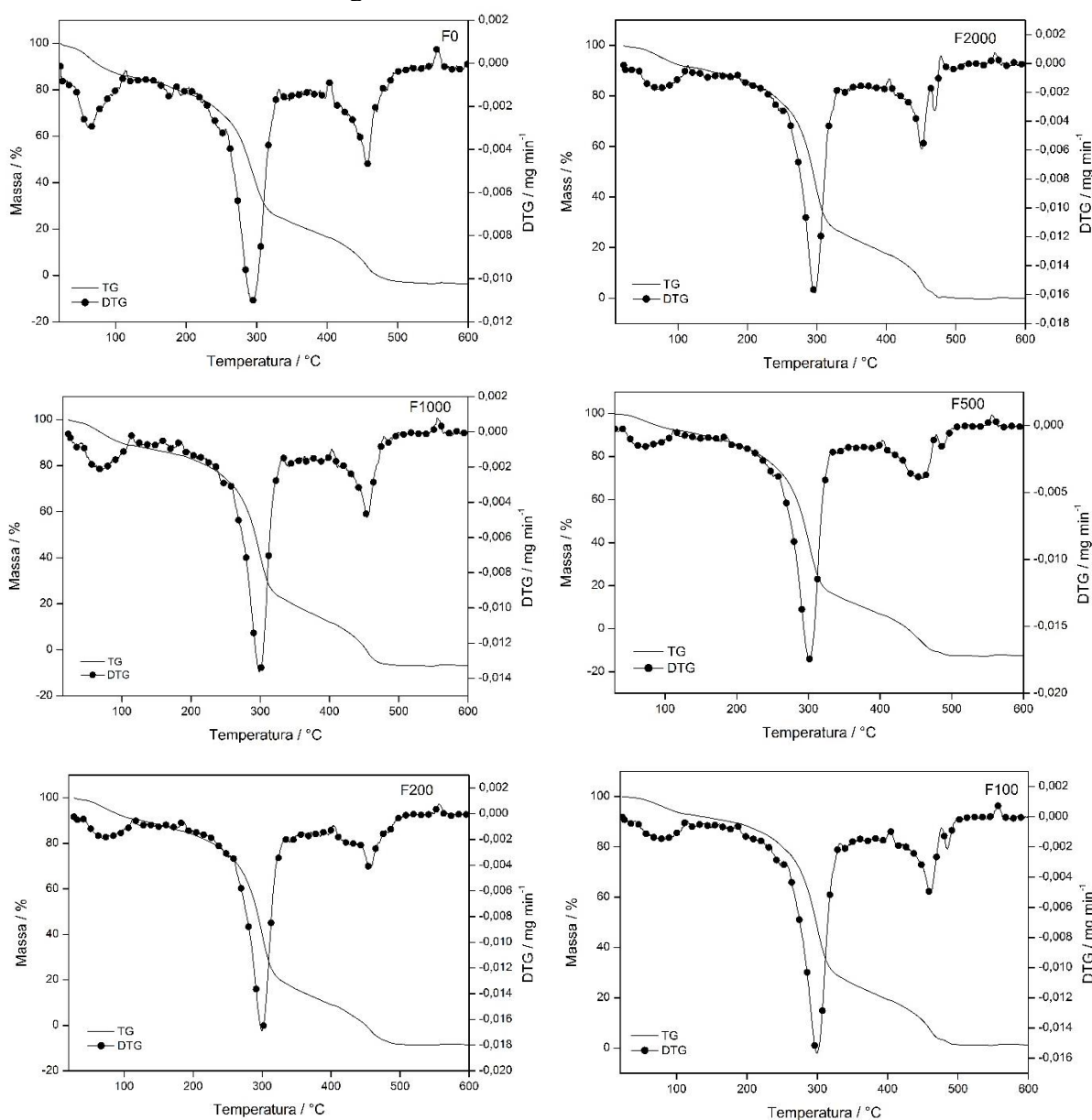
A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar o comportamento e estabilidade térmica dos filmes, permitindo compreender a influência da incorporação de diferentes concentrações de celulose nanofibrilada nas interações entre os componentes, a perda de compostos voláteis e a degradação das cadeias poliméricas (Almeida *et al.*, 2020).

O primeiro evento de perda de massa, observado para todas as amostras em temperaturas abaixo de 115 °C, está associado à remoção de compostos voláteis, correspondendo à perda de umidade dos filmes (Marques *et al.*, 2019; Travalini *et al.*, 2019; Daza-Orsini *et al.*, 2024).

Observa-se através das curvas termogravimétricas (Figura 12) e dos dados referentes expostos na Tabela 8, que a temperatura de pico (T_p) do 1º evento é notavelmente mais baixa para o filme controle F0 em comparação com todos os filmes que contêm celulose, que apresentaram T_p entre cerca de 68 a 82 °C.

Este comportamento sugere que a água presente na matriz do F0 está mais fracamente ligada, sendo removida com maior facilidade. Conforme apontado por Almeida *et al.* (2020), a introdução de materiais ricos em hidroxilas, como a celulose, aumenta a densidade desses grupos na matriz, promovendo a formação de pontes de hidrogênio mais fortes e numerosas com as moléculas de água. Isso justifica a T_p mais elevada nos filmes nanocompósitos, especialmente no F100, com maior concentração de CNF e maior T_p , indicando uma interação água-matriz mais intensa.

Figura 12 – Curva TG/DTG dos filmes



Fonte: A autora.

Corroborando essa hipótese, a perda de massa neste primeiro evento foi maior para o filme F0 com os demais filmes apresentando valores inferiores, comportamento semelhante foi observado por Chavan *et al.* (2024) em filmes nanocompósitos de amido de milho. Como não foram observadas diferenças significativas no teor de umidade dos filmes (conforme será abordado), pressupõe-se que a adição de CNF altera a razão entre água livre e água ligada.

Supõe-se que F0 possui mais água livre, que evapora facilmente nessa faixa de temperatura, enquanto os filmes com CNF retêm água de forma mais energética, deslocando sua perda para temperaturas mais altas e resultando em menor percentual de variação de massa. A amostra F500 apresentou a menor perda de massa, o que pode indicar uma organização estrutural que otimizou as interações amido-celulose, formando uma rede mais densa e coesa.

Tabela 8 – Resultados do TG/DTG dos filmes

Amostras	Evento térmico	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a
F0	Ti-Tf, °C	30,00 – 113,46	160,49 – 206,94	225,99 – 330,15	406,90 – 492,01
	Tp, °C	63,48	178,35	293,20	456,31
	Δm , %	12,32	5,17	60,48	21,41
F2000	Ti-Tf, °C	30 – 115,89	151,39 – 199,60	249,83 – 331,23	418,99 – 487,98
	Tp, °C	71,29	160,52	296,35	450,97
	Δm , %	9,66	4,78	63,41	21,42
F1000	Ti-Tf, °C	30 – 115,29	157,06 – 197,38	236,56 – 333,63	403,06 – 480,25
	Tp, °C	71,36	160,86	298,51	454,05
	Δm , %	10,84	4,77	62,25	22,10
F500	Ti-Tf, °C	30 – 115,00	162,34 – 212,27	251,29 – 330,48	411,68 – 477,96
	Tp, °C	71,15	183,02	301,29	458,35
	Δm , %	8,16	5,11	66,91	19,27
F200	Ti-Tf, °C	30 – 112,82	164,57 – 201,73	246,61 – 332,09	407,56 – 495,61
	Tp, °C	68,68	185,18	299,80	455,73
	Δm , %	9,67	4,97	64,64	19,93
F100	Ti-Tf, °C	30 – 115,56	149,54 – 189,86	257,82 – 333,40	421,09 – 501,15
	Tp, °C	81,74	160,96	299,73	459,78
	Δm , %	10,80	4,83	62,91	20,78

Nota: Δm = perda de massa (%); Ti – Tf = Temperatura inicial e final (°C); Tp = Temperatura de pico.

O segundo evento térmico, situado na faixa aproximada de 150 °C a 210 °C, apresentou pouca variação tanto nas temperaturas de pico quanto nas perdas de massa entre as diferentes formulações. Esta etapa é atribuída à degradação e volatilização do glicerol, que atua como plastificante. Almeida *et al.* (2020) e Daza-Orsini *et al.* (2024) que também observaram esse evento térmico em seus estudos, descrevem que nesta faixa ocorre a decomposição do glicerol, que pode estar interagido com a matriz amilácea.

A uniformidade dos resultados entre as amostras neste evento já era esperada, uma vez que a concentração de glicerol foi mantida constante em todas as formulações. Isso indica que a adição de CNF, nas concentrações estudadas, não interfere significativamente na temperatura de degradação ou na quantidade de massa associada ao plastificante (Daza-Orsini *et al.*, 2024), sugerindo que as interações glicerol-amido permanecem como o fator dominante neste estágio de degradação.

Almeida *et al.* (2020) explica que essa forte interação glicerol-amido pode estar relacionada ao alto teor de amilose do amido usado (28,28%), o qual apresenta maior quantidade de cadeias lineares rígidas, favorecendo a plastificação. O glicerol atua formando ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila do amido, interferindo em suas ligações originais e tornando as cadeias poliméricas mais suscetíveis à degradação térmica. Isso se confirma ao observar que o amido puro permaneceu estável entre 150 e 250 °C (Tabela 5).

O terceiro evento é o mais expressivo em termos de perda de massa para todas as amostras, ocorrendo entre aproximadamente 225 °C e 335 °C, e está diretamente relacionado à decomposição da matriz polimérica principal. Travalini *et al.* (2019) e Bhardwaj, Bist e Saxena (2025) explicam que nesta faixa de temperatura ocorre a despolimerização das cadeias de carbono, com quebra das ligações glicosídicas e decomposição da estrutura polimérica, resultando na maior taxa de perda de massa dos filmes.

Neste trabalho, a amostra F500 destacou-se com a maior perda de massa e a maior T_p deste evento, valor que condiz com o encontrado por Almeida *et al.* (2020) e ligeiramente inferior (320 °C) aos de Travalini *et al.* (2019). A maior T_p indica que a concentração de CNF conferiu maior estabilidade térmica à matriz, possivelmente devido à formação de uma rede mais eficiente de interações por pontes de hidrogênio.

Essa rede mais estruturada exige maior energia para ser rompida, deslocando o pico de degradação para temperaturas mais altas. A maior perda de massa, por sua vez, sugere que o F500 tem uma maior quantidade de matéria orgânica degradável nessa faixa de temperatura, possivelmente devido a melhor integração e dispersão dos componentes, resultando em uma decomposição mais completa da matriz amido-celulose (Daza-Orsini *et al.*, (2024).

Por fim, o quarto evento térmico acima de 400 °C, corresponde à oxidação e combustão do material carbonáceo residual, formado após a decomposição primária do polímero. Almeida *et al.* (2020) e Travalini *et al.* (2019) associam esta etapa à queima do carbono e à oxidação da matéria orgânica remanescente, resultando na formação de cinzas.

Observa-se uma relação inversamente proporcional entre as perdas de massa do 3º e 4º eventos. As amostras F0, F1000 e F2000, que apresentaram as menores perdas de massa no terceiro evento, exibiram as maiores perdas no quarto evento. Este comportamento sugere que para essas formulações, parte do material polimérico não se decompôs completamente na etapa anterior, gerando um resíduo mais estável que só é oxidado em temperaturas mais elevadas (Almeida *et al.*, 2020). Por outro lado, o F500, com a maior degradação no terceiro evento, deixou menos resíduo para ser oxidado no quarto evento, indicando uma decomposição mais eficiente da matriz nessa faixa de temperatura.

Os resultados de TG demonstram que a incorporação de celulose nanofibrilada altera o perfil de degradação térmica dos filmes de amido, sendo mais expressivo em concentrações intermediárias. De modo geral, a adição de CNF aumenta a temperatura de pico do primeiro evento, indicando interações mais fortes com a água que reforçam o emprego da CNF no aumento da estabilidade térmica dos filmes.

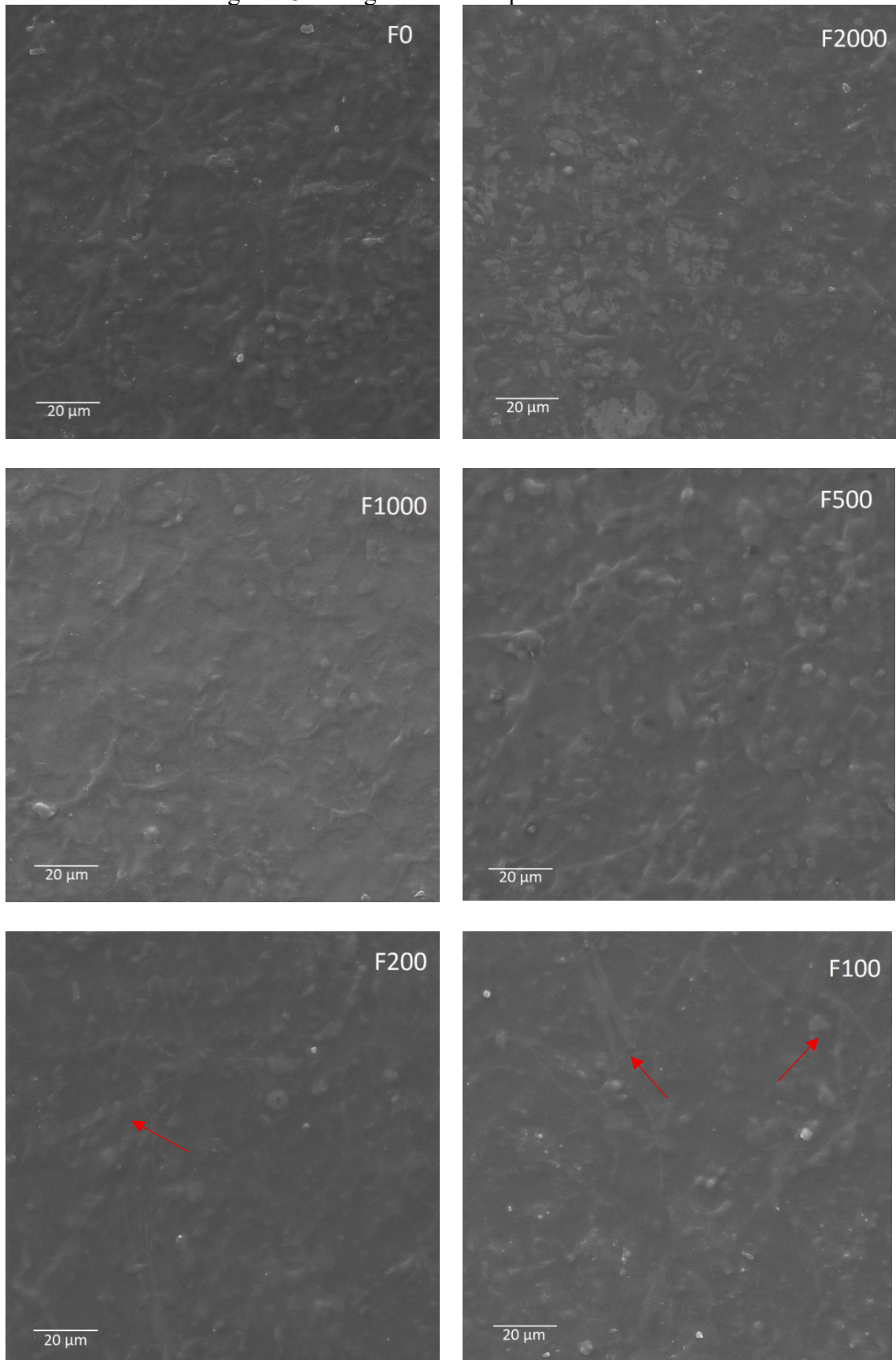
5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia foi utilizada para a caracterização morfológica da superfície dos filmes, afim de avaliar sua homogeneidade e integridade. As micrografias apresentadas na Figura 13 revelam que os filmes nanocompósitos apresentaram alterações morfológicas significativas, diretamente relacionadas à concentração do reforço incorporado.

O filme controle (F0) apresentou morfologia superficial compatível com matrizes poliméricas à base de amido descritas na literatura, exibindo superfície contínua, uniforme e isenta de fissuras ou poros, indicativa de matriz homogênea. Esse resultado está em consonância com os trabalhos de Bhardwaj, Bist e Saxena (2025) e Daza-Orsini *et al.* (2024), que relataram filmes controle com superfícies lisas e sem defeitos visíveis.

Quanto aos filmes nanocompósitos, estes também apresentaram de forma geral, uma superfície contínua e sem fissuras, porém, com a presença de leves rugosidades, característica comum em filmes com adição de celulose nanofibrilada (Daza-Orsini *et al.*, 2024; Marques *et al.*, 2019). A ausência de irregularidades sugere adequada gelatinização e processamento, resultando em estrutura contínua e sem pontos iniciais de fragilidade.

Figura 13 - Imagens microscópicas dos filmes



Nota: Imagens microscópicas com aproximação de 2000 vezes.

Fonte: A autora.

A partir das micrografias, nota-se que os filmes com adição em maiores concentrações de CNF, em particular o F200 e principalmente o F100, apresentaram a presença de feixes claros e alongados na superfície, correspondendo às nanofibrilas de celulose que não foram completamente dispersas na matriz.

Embora parte do reforço esteja adequadamente incorporada à matriz do amido, a formação desses aglomerados sugere que a dispersão das nanofibrilas não foi completamente homogênea em concentrações mais elevadas, o que pode estar relacionado tanto à necessidade de concentrações menores de CNF, quanto a estabilidade eletrostática, visto que o F100 apresentou o menor valor de potencial zeta (Tabela 6), com menor tendência à dispersão.

Este fenômeno é consistente com os achados de Bhardwaj, Bist e Saxena (2025) e Tian *et al.* (2024), que relataram que nanocompósitos com concentrações mais elevadas resultaram em irregularidades localizadas, atribuídas à agregação dos nanocristais.

Apesar da presença de aglomerados nos filmes com maior teor de CNF, é importante destacar que, de maneira geral, observou-se uma boa adesão entre as nanofibrilas e a matriz de amido nos filmes, com as nanofibrilas estando dispersas e recobertas pela matriz, indicando boa interação, conforme observado em estudos semelhantes (Daza-Orsini *et al.*, 2024; Travali *et al.*, 2019).

Este comportamento é reportado na literatura e atribuído à semelhança química entre o amido e a celulose, ambos polissacarídeos ricos em grupos hidroxila. Pelissari *et al.* (2017) e Daza-Orsini *et al.* (2024) explicam que as fortes interações por pontes de hidrogênio estabelecidas entre os grupos hidroxila das nanofibrilas de celulose e amido são as principais responsáveis pela compatibilidade interfacial e pela integridade estrutural dos nanocompósitos.

De modo geral, a incorporação de CNF gerou alterações na morfologia superficial dos filmes de amido, introduzindo rugosidade e, em concentrações mais elevadas, resultando na formação de aglomerados visíveis, os quais podem vir a refletir nas propriedades mecânicas e de barreira dos filmes. A presença de aglomerados nos filmes com maior teor de CNF aponta para a necessidade de otimização dos métodos de dispersão ou das concentrações utilizadas.

5.3.3 Solubilidade em Água e Teor de Umidade

A solubilidade em água e o teor de umidade são parâmetros fundamentais na caracterização de filmes biodegradáveis, pois estão diretamente relacionados à sua hidrofiliabilidade, estabilidade e aplicação como embalagem, revelando o potencial em manter a integridade do alimento em condições úmidas (Choudhary; Kumar; Chaudhary, 2025).

Enquanto a umidade indica a quantidade de água absorvida pela matriz polimérica sob condições de equilíbrio, a solubilidade reflete a resistência do filme quando imerso em meio aquoso, sendo desejável, para a maioria das aplicações em embalagens, que o material mantenha sua integridade por mais tempo (Choudhary; Kumar; Chaudhary, 2025; Tian *et al.*, 2024).

Os valores de umidade obtidos para todos os filmes situaram-se na faixa de 13 a 15% (Tabela 9), o que está em consonância com os resultados reportados em outros estudos (Bangar *et al.*, 2021; Daza-Orsini *et al.*, 2024; Pelissari *et al.*, 2017), que observaram teores de umidade entre 10% e 17% para filmes de amido e seus nanocompósitos com nanofibrilas de celulose.

Tabela 9 – Dados de umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor d'água dos filmes

Amostra	Umidade (%)	Solubilidade (%)	PVA (g. Pa ⁻¹ . s ⁻¹ . m ⁻¹)
F0	14,24 ± 0,46	19,19 ± 0,46	11,1×10 ⁻¹¹ ± 1,80×10 ⁻¹¹
F2000	15,12 ± 0,73	17,44 ± 1,97	8,87×10 ⁻¹¹ ± 7,16×10 ⁻¹²
F1000	13,70 ± 0,56	17,74 ± 0,02	9,46×10 ⁻¹¹ ± 1,85×10 ⁻¹¹
F500	14,99 ± 1,60	18,91 ± 0,57	9,61×10 ⁻¹¹ ± 1,30×10 ⁻¹²
F200	13,57 ± 0,67	18,69 ± 0,19	9,96×10 ⁻¹¹ ± 8,71×10 ⁻¹²
F100	13,21 ± 0,84	19,47 ± 0,42	9,56×10 ⁻¹¹ ± 7,50×10 ⁻¹²

Nota: Valores apresentados como média ± desvio padrão. Não houve diferença significativa (Tukey, $p > 0,05$).

A análise estatística não revelou diferenças significativas entre as amostras ($p > 0,05$). Apesar da ausência de significância estatística, é possível observar que os valores de umidade se situam em uma faixa próxima, com os filmes contendo maiores concentrações de CNF (F100 e F200) apresentando os menores valores médios, enquanto a amostra F2000, com menor concentração de reforço, apresentou a maior média.

Na literatura, mecanismos são propostos para explicar possíveis alterações na umidade em sistemas como o estudado. Pelissari *et al.* (2017) propõem três mecanismos para explicar a redução da umidade em filmes de amido com celulose nanofibrilada. O primeiro deles está relacionado à melhor adesão interfacial entre as nanofibrilas e a matriz de amido, que reduz a disponibilidade de sítios ativos (grupos hidroxila) para a interação com as moléculas de água. O segundo mecanismo envolve a menor afinidade intrínseca das nanofibrilas de celulose pela água quando comparadas ao amido plastificado com glicerol, que apresenta cadeias mais móveis e estrutura mais amorfa, favorecendo a absorção de umidade.

O terceiro mecanismo, também citado por Bhardwaj, Bist e Saxena (2025) e Daza-Orsini *et al.* (2024), refere-se à formação de uma rede tridimensional de nanofibrilas bem dispersas, que atua como barreira física, dificultando a difusão das moléculas de água através da matriz e reduzindo, conseqüentemente, a umidade de equilíbrio. Considerando a proximidade dos valores obtidos e a ausência de diferença estatística, esses mecanismos ajudam a contextualizar os resultados encontrados, indicando que a adição de CNF não promoveu alterações significativas na umidade dos filmes nas condições avaliadas.

Em relação à solubilidade em água, os filmes apresentaram valores entre 17 e 19%, também sem diferenças estatisticamente significativas entre si ($p > 0,05$). Esses resultados são compatíveis com os obtidos por Bangar *et al.* (2021) e Daza-Orsini *et al.* (2024), que reportaram solubilidades na faixa de 16% a 30%, também sem diferença estatística entre os filmes de amido com nanofibrilas de celulose e controle.

Os valores comumente encontrados na literatura para filmes de amido puro, mostraram uma variação de 30% a 38% (Travalini *et al.*, 2019; Choudhary; Kumar; Chaudhary, 2025; Chavan *et al.*, 2024; Malekzadeh; Tatari; Firouzabadi, 2023). Comparativo que revela que o filme de amido controle (F0) apresentou solubilidade notavelmente inferior.

A solubilidade relativamente baixa observada em todas as amostras deste trabalho indica que os filmes produzidos apresentam boa resistência à dissolução em meio aquoso, o que é uma característica desejável para aplicações como embalagens de alimentos, onde a integridade estrutural do material precisa ser mantida mesmo em condições de umidade elevada (Travalini *et al.*, 2019).

Embora as médias numéricas sugiram que as amostras com menores concentrações de celulose (F2000 e F1000) tenham apresentado os menores valores de solubilidade, e a amostra com a maior concentração de CNF (F100) tenha exibido a maior média, essas diferenças não foram confirmadas estatisticamente.

Travalini *et al.* (2019) observaram que as nanofibrilas aumentaram a solubilidade de seus filmes, atribuindo esse efeito justamente à presença dos grupos hidroxila das nanofibrilas, que aumentam a afinidade geral do material pela água. Esse mecanismo, no entanto, não foi suficiente para promover alterações significativas na solubilidade dos filmes estudados, uma vez que os valores se mantiveram estatisticamente equivalentes.

Os filmes apresentam em geral, características adequadas para aplicações como embalagens, com teores de umidade dentro da faixa esperada para materiais à base de amido e valores de solubilidade relativamente baixos, que garantem boa estabilidade.

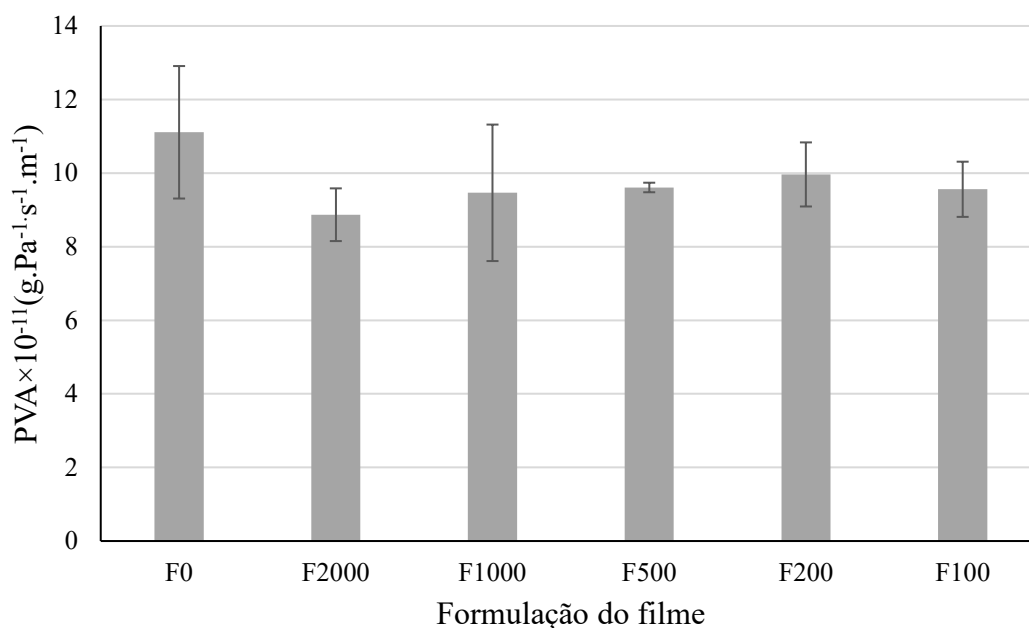
5.3.4 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água é uma propriedade crucial para materiais destinados a embalagens de alimentos, pois está diretamente relacionada à capacidade do filme de transmitir umidade entre o ambiente e o produto embalado. Uma baixa permeabilidade é desejável para a maioria das aplicações, pois retarda as trocas de umidade que podem levar à deterioração microbiológica e alterações sensoriais nos alimentos (Bhardwaj; Bist; Saxena, 2025; Choudhary; Kumar; Chaudhary, 2025).

Os valores de permeabilidade ao vapor de água obtidos para os filmes são comparáveis aos reportados por Choudhary, Kumar e Chaudhary (2025), que encontraram um valor de PVA de 27×10^{-11} para filmes de amido e por Bangar *et al.* (2022), que observaram 96×10^{-11} para o filme controle e uma redução para $81,4 \times 10^{-11}$ com a adição de nanocristais de celulose.

A análise estatística não revelou diferenças significativas entre as amostras ($p > 0,05$). Embora numericamente todas as amostras com adição de CNF tenham apresentado valores médios de PVA inferiores aos do F0, com destaque para a amostra F2000, que exibiu o menor valor médio entre todas as formulações, essas diferenças não foram estatisticamente confirmadas.

Gráfico 3 – Permeabilidade ao vapor d'água dos filmes



Fonte: A autora.

Na literatura, a redução da permeabilidade com a incorporação de nanocargas é atribuída a mecanismos bem estabelecidos. Bhardwaj, Bist e Saxena (2025) explicam que as nanopartículas atuam como cargas que preenchem os vazios presentes na matriz polimérica, resultando em um caminho mais tortuoso para a propagação das moléculas de vapor de água.

Este fenômeno, conhecido como "teoria do caminho tortuoso", é também citado por Travalini *et al.* (2019), Daza-Orsini *et al.* (2024), Pelissari *et al.* (2017) e Bangar *et al.* (2022) para explicar a redução da PVA em filmes nanocompósitos com nanofibrilas ou nanocristais de celulose. Essencialmente, as nanopartículas bem dispersas na matriz criam barreiras físicas que obrigam as moléculas de água a percorrerem trajetórias mais longas e sinuosas para atravessar o filme, reduzindo a taxa de difusão e, consequentemente, a permeabilidade.

A forte interação interfacial entre as nanofibrilas de celulose e a matriz de amido, mediada por ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila de ambos os componentes, também é apontada por Daza-Orsini *et al.* (2024) e Pelissari *et al.* (2017) como um fator relevante, pois essa adesão reduz os espaços livres na interface onde a água poderia se difundir mais facilmente.

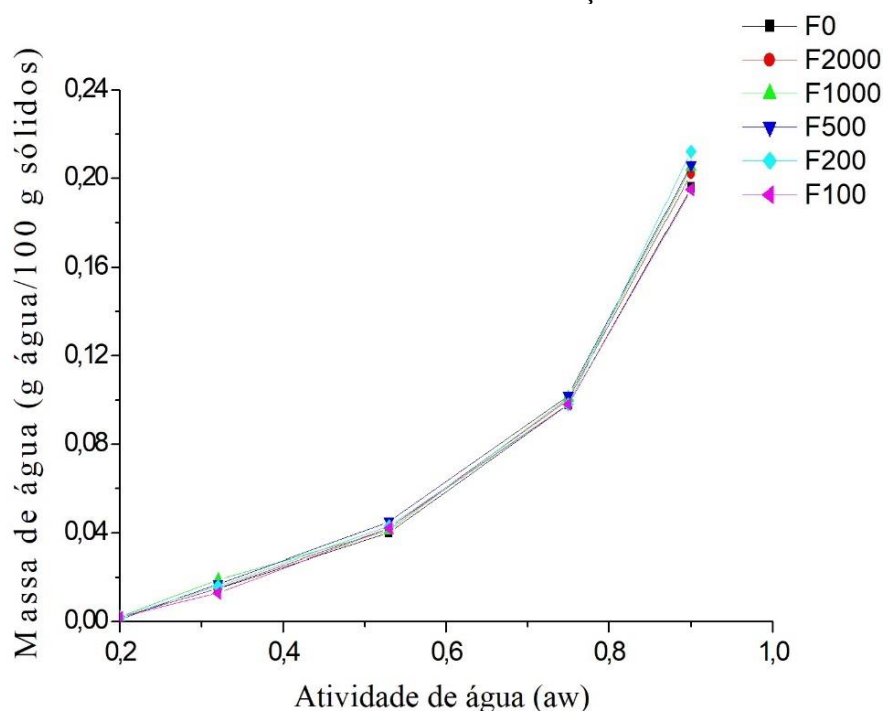
A amostra F2000 se destaca numericamente, pois, além de apresentar a menor solubilidade média entre todas as formulações e umidade intermediária, também exibiu a menor permeabilidade média ao vapor de água. Considerando a ausência de diferença estatística, esse desempenho numérico sugere que, na concentração mais diluída de CNF, as nanofibrilas podem ter se dispersado de forma eficiente na matriz, embora esse efeito não tenha sido suficiente para gerar diferenças significativas nas propriedades avaliadas.

5.3.5 Isoterma e Cinética de Sorção

A isoterma de sorção descreve a relação termodinâmica de equilíbrio entre o teor de umidade do material e a atividade de água (a_w) do ambiente circundante a uma temperatura constante. Os perfis obtidos para todas as formulações são apresentados no Gráfico 4.

O comportamento observado é comum em polímeros derivados do amido, nos quais o teor de umidade de equilíbrio permanece baixo em valores baixos e intermediários de atividade de água (a_w), aumentando exponencialmente em níveis elevados de umidade relativa devido ao efeito plastificante da água que promove o inchamento da matriz polimérica e facilita a absorção de mais moléculas de água (García-Guzmán *et al.*, 2024; Olivato *et al.*, 2017).

Gráfico 4 – Isoterma de Sorção



Fonte: A autora.

Para uma análise quantitativa das isotermas, os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB), que é amplamente reconhecido para descrever a sorção de água em materiais poliméricos e alimentícios, por fornecer parâmetros com significado físico relevante (Olivato et al., 2017; Tavares et al., 2023).

O parâmetro m_0 (teor de umidade da monocamada) representa a quantidade de água fortemente adsorvida aos sítios específicos de alta energia na superfície do material, sendo considerado o teor de água mais estável para a conservação do produto (Dos Santos Cotta et al., 2024). O parâmetro C está relacionado à energia de adsorção da monocamada, refletindo a afinidade entre as moléculas de água e os sítios ativos do material; valores mais altos de indicam uma interação mais forte entre a água e a superfície do polímero (Tavares et al., 2023).

O parâmetro K , por sua vez, está relacionado às propriedades das moléculas de água nas multicamadas, sendo uma medida da interação entre a água adsorvida e a matriz polimérica; valores próximos de 1 indicam que a água nas multicamadas se comporta de forma semelhante à água líquida (García-Guzmán et al., 2024).

A Tabela 10 apresenta os parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo GAB aos dados experimentais das isotermas de sorção dos filmes. Os altos valores do coeficiente de determinação ($R^2 > 0,99$) para todas as amostras confirmam que o modelo GAB foi adequado para descrever o comportamento de sorção dos filmes estudados.

Tabela 10 - Parâmetros do modelo GAB para isotermas de sorção de água dos filmes

Amostra	C	K	m ₀	R ²
F0	0,027	0,717	1,473	0,9973
F2000	0,036	0,725	1,102	0,9977
F1000	0,222	0,786	0,172	0,9973
F500	0,276	0,790	0,147	0,9957
F200	0,539	0,875	0,067	0,9966
F100	0,028	0,714	1,448	0,9971

Nota: C: constante relacionada à energia de adsorção da monocamada; K: constante relacionada às propriedades da água nas multicamadas; m₀: teor de umidade da monocamada; R²: coeficiente de determinação.

Analisando os valores de m₀, observa-se uma tendência de redução com o aumento da concentração de CNF até um determinado ponto, pois F100 apresentou um aumento inesperado, retornando a um patamar semelhante ao filme controle. Este comportamento sugere que existe uma concentração ótima de CNF para a redução da hidrofilicidade do filme, possivelmente em torno de F200, a partir do qual ocorre a aglomeração da CNF, como observado anteriormente (Figura 13), comprometendo a homogeneidade da matriz e aumentando novamente a disponibilidade de sítios para adsorção de água (Tian et al., 2024).

Este fenômeno foi observado por Tian et al. (2024), que relataram que a adição de 6% de CNF resultou no melhor desempenho mecânico e de barreira, enquanto concentrações superiores (10%) levaram à aglomeração das nanofibras e à redução das propriedades. Os autores atribuíram este comportamento à formação de agregados que atuam como pontos de concentração de tensão e, no caso da sorção de água, podem criar sítios adicionais para adsorção de água.

Dos Santos Cotta et al. (2024) observaram redução no teor de umidade da monocamada em filmes de amido de mandioca com adição de casca de tomate, atribuindo esse efeito à interação dos compostos hidrofóbicos da casca com os grupos hidroxila da matriz de amido. Essa interação ocupa ou bloqueia os sítios polares que estariam acessíveis às moléculas de água, reduzindo a disponibilidade de sítios ativos para adsorção. Mecanismo análogo pode ocorrer no presente estudo, onde a CNF interage com os grupos hidroxila do amido de milho, justificando os menores valores de m₀ obtidos para os filmes.

Em relação ao parâmetro C, que está relacionado à energia de adsorção da monocamada, observou-se um aumento nos filmes com concentração intermediária de CNF (F1000, F500 e F200). Valores mais altos indicam uma interação mais forte entre as moléculas de água e os

sítios ativos da superfície do material (García-Guzmán et al., 2024). Este aumento nos filmes com CNF pode ser interpretado como uma consequência da redução do número de sítios ativos, mas com os sítios remanescentes apresentando maior energia de interação devido às modificações estruturais induzidas pela CNF.

Olivato et al. (2017) observaram comportamento semelhante em nano-biopósitos de amido com PBAT (poli(butileno adipato-co-tereftalato)). Os autores verificaram que sistemas com maior proporção de PBAT apresentaram valores mais altos de C, indicando que a fase hidrofóbica modulou a energia de interação nos sítios remanescentes. No presente estudo, a CNF atua de forma análoga ao PBAT no trabalho de Olivato et al. (2017), promovendo uma modulação da energia de interação nos sítios remanescentes após a redução do número total de sítios ativos.

O parâmetro K, relacionado às propriedades da água nas multicamadas, apresentou valores com pouca variação, entre 0,714 e 0,875. Todos os valores de K foram inferiores a 1, o que é característico de materiais hidrofílicos e indica que as moléculas de água na monocamada estão mais fortemente ligadas do que aquelas presentes nas multicamadas (Tavares et al., 2023).

Valores de K mais próximos de 1, especialmente para F200 sugere que as moléculas de água nas multicamadas se aproximam do comportamento da água líquida, indicando que a adição de CNF em concentrações adequadas pode promover uma estrutura mais organizada na matriz polimérica (García-Guzmán et al., 2024). Este comportamento está alinhado com o observado por Montes et al. (2025), que reportaram valores de K de 0,971 a 0,999 para filmes com adição de fibra topinambur (*Helianthus tuberosus*).

A análise dos parâmetros GAB revela, portanto, que a adição de celulose nanofibrilada em concentrações adequadas (especialmente F200 e F500) promove uma redução significativa no teor de umidade da monocamada (m_0), indicando uma menor disponibilidade de sítios polares para interação com a água. Este efeito é acompanhado por um aumento no parâmetro C, sugerindo que os sítios remanescentes apresentam maior energia de interação, possivelmente devido às modificações estruturais induzidas pela CNF.

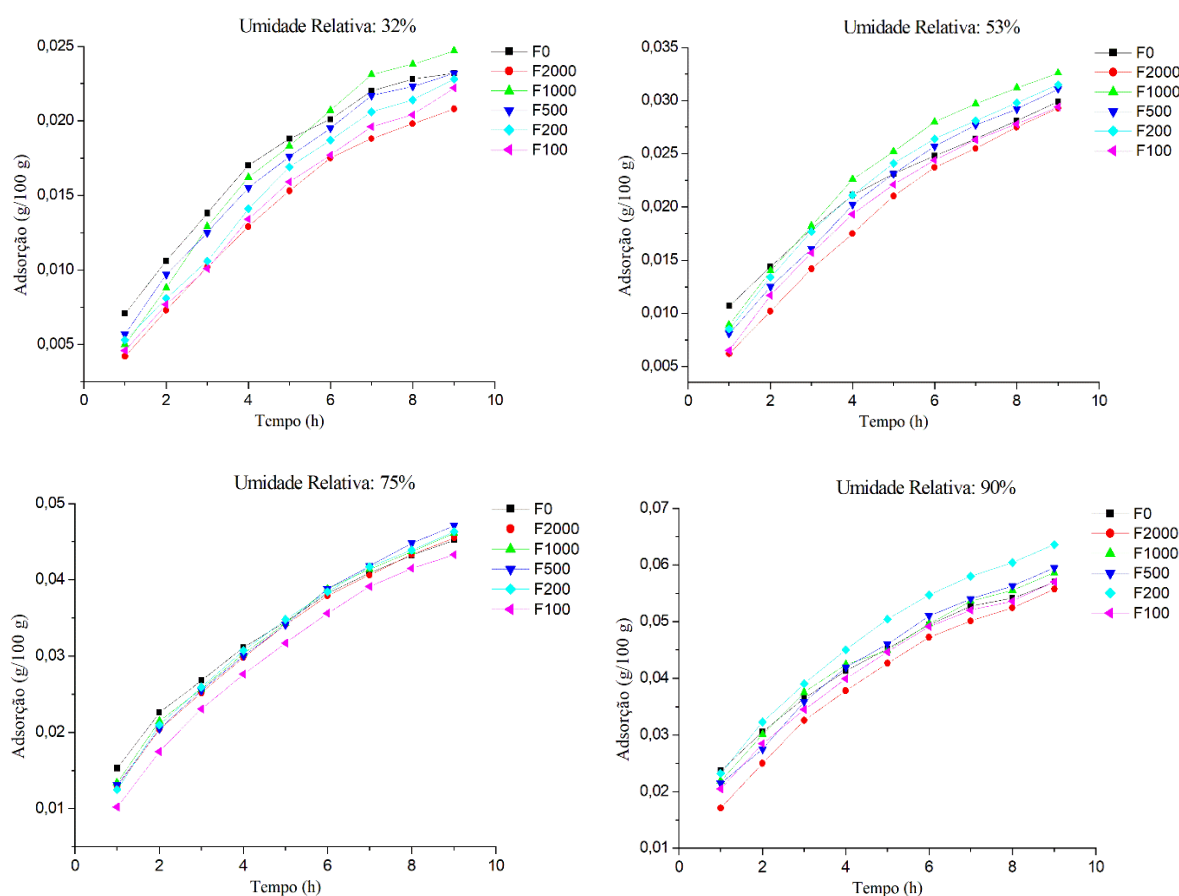
O comportamento não linear observado para o filme F100 (com maior concentração de CNF) sugere a existência de uma concentração ótima de reforço, acima da qual a aglomeração das nanofibras pode comprometer a homogeneidade da matriz e reverter parcialmente os benefícios observados, conforme também relatado por Tian et al. (2024) e Montes et al. (2025).

Enquanto a isoterma fornece informações sobre o estado de equilíbrio, a cinética de sorção ilustra a taxa e o mecanismo pelo qual esse equilíbrio é alcançado ao longo do tempo.

Os resultados obtidos são apresentados no Gráfico 5 para diferentes condições de umidade relativa analisada.

Em todos os casos, observa-se uma fase inicial de rápida absorção de água, seguida por uma desaceleração gradual até que a umidade de equilíbrio seja atingida. Este comportamento é característico de materiais poliméricos e reflete a sequência de difusão das moléculas de água para a matriz, inicialmente ocupando os sítios de superfície mais acessíveis e posteriormente penetrando nas regiões mais internas da estrutura polimérica (Montes et al., 2025; Olivato et al., 2017).

Gráfico 5 – Cinéticas de Sorção



Fonte: A autora.

Os filmes não apresentaram comportamento linear. Em menor umidade relativa (32% e 53%), o filme F1000 apresentou a maior cinética de absorção, sendo o único filme que superou o controle, F0 na UR de 32%. Este comportamento foi particularmente evidente nos tempos finais de análise, quando a curva dos demais filmes já apresentava tendência de estabilização, enquanto o F1000 manteve uma inclinação mais acentuada, indicando que a adição intermediária de CNF prolongou o período de absorção ativa em menor presença de umidade.

Este fenômeno pode estar associado à formação de uma estrutura que, embora reduza o número total de sítios de sorção, pode criar caminhos preferenciais para a difusão da água em condições de baixa umidade (Montes et al., 2025).

Em contraste, o filme F100 (maior concentração de CNF) apresentou o perfil cinético mais inferior em todas as UR avaliadas, juntamente com F2000 que também se manteve abaixo do controle. Malekzadeh et al. (2023) observaram comportamento semelhante ao estudar filmes de amido de milho com nanofibrilas de celulose (NFC). Os autores reportaram que a adição de 3% de NFC reduziu significativamente a absorção de água dos filmes, com a maior redução ocorrendo nas concentrações mais elevadas de nanofibrilas; o coeficiente de difusão diminuiu com o aumento do teor de NFC, indicando que as nanofibrilas atuam como barreiras físicas que dificultam a penetração das moléculas de água na matriz.

Na UR de 75% observou-se uma maior aproximação dos perfis, com os filmes apresentando comportamento semelhante entre si, inclusive do controle, enquanto o F100 manteve-se ligeiramente inferior. Esta maior homogeneidade cinética em UR intermediária sugere que, sob condições de umidade moderada, o efeito da CNF torna-se menos pronunciado, possivelmente devido ao equilíbrio entre as forças de interação água-matriz e as restrições impostas pela rede de nanofibras (Montes et al., 2025)

O filme F200 apresentou um comportamento distinto: sua cinética aumentou progressivamente com a elevação da UR, sendo a mais alta na condição de 90% UR. Este resultado sugere que, em concentrações elevadas até um limite, a CNF pode atuar como um agente que, embora reduza a capacidade total de sorção, facilita a difusão da água em altas umidades (Malekzadeh et al., 2023).

Por fim, o filme com formulação intermediária, F500 apresentou um comportamento cinético muito semelhante ao filme controle (F0) em todas as UR avaliadas. Este resultado indica que, nesta concentração, a CNF não promoveu alterações significativas na taxa ou na capacidade de absorção de água em relação ao filme sem reforço, sugerindo que existe um limiar de concentração abaixo do qual os efeitos da CNF não são suficientemente expressivos para modificar o comportamento cinético do material.

Em conjunto, os resultados da cinética de sorção revelam que a adição de CNF modula o comportamento de absorção de água de forma dependente da concentração e da umidade relativa. Esta complexidade reflete a interação entre a CNF e a matriz de amido, que envolve tanto a redução de sítios hidrofílicos quanto a modificação da estrutura da matriz e dos caminhos de difusão da água (Montes et al., 2025; Malekzadeh et al., 2023).

5.3.6 Ensaios Mecânicos

As propriedades mecânicas de filmes biodegradáveis constituem um dos parâmetros mais críticos para sua aplicação prática, especialmente no setor de embalagens, onde o material deve suportar tensões durante o manuseio, transporte e armazenamento, além de proteger adequadamente a integridade do produto (Bangar *et al.*, 2022).

A resistência à tração máxima, a elongação na ruptura e o módulo de Young são as principais propriedades avaliadas, representando, respectivamente, a capacidade do material de suportar tensões sem romper, sua flexibilidade ou ductilidade, e sua rigidez na região elástica (Bhardwaj; Bist; Saxena, 2025; Tian *et al.*, 2024).

A análise estatística revelou diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as amostras em todos os parâmetros avaliados, indicando que a concentração de CNF exerce influência real sobre o comportamento mecânico dos filmes, conforme demonstrado na Tabela 11:

Tabela 11 – Dados dos ensaios mecânicos dos filmes

Amostra	Resistência máxima à tração (Mpa)	Elongação na ruptura (%)	Módulo de Young (Mpa)
F0	$1,26 \pm 0,12^b$	$141,00 \pm 24,72^{ab}$	$47,06 \pm 12,50^{bc}$
F2000	$1,36 \pm 0,44^b$	$96,60 \pm 36,99^b$	$65,85 \pm 21,35^{abc}$
F1000	$1,30 \pm 0,13^b$	$160,64 \pm 25,61^a$	$93,99 \pm 20,96^a$
F500	$2,47 \pm 0,63^a$	$118,12 \pm 26,93^{ab}$	$84,10 \pm 11,89^a$
F200	$1,12 \pm 0,11^b$	$148,39 \pm 16,42^a$	$74,39 \pm 31,13^{ab}$
F100	$0,97 \pm 0,11^b$	$131,64 \pm 21,47^{ab}$	$40,17 \pm 10,46^c$

Nota: Valores apresentados como média $\pm$ desvio padrão. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa (Tukey, $p < 0,05$).

Os filmes produzidos apresentaram espessuras na faixa de 0,14 a 0,18 mm, valores semelhantes e ligeiramente superiores aos reportados por Bhardwaj, Bist e Saxena (2025) e Bangar *et al.* (2021), que observaram espessuras entre 0,11 e 0,17 mm para filmes de amido e nanocompósitos.

A resistência à tração dos filmes variou significativamente entre as formulações, com valores entre 0,97 e 2,47 MPa. A amostra F500 destacou-se de forma notável, apresentando a maior resistência à tração, significativamente superior a todas as amostras. Este resultado indica que a concentração intermediária de CNF promoveu o melhor efeito de reforço na matriz de amido.

Conforme explicado por Bhardwaj, Bist e Saxena (2025) e Travalini *et al.* (2019), o aumento da resistência à tração em nanocompósitos está diretamente relacionado à forte interação entre a matriz e as nanopartículas de reforço, mediada por ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila do amido e da celulose. Esta interação permite a transferência eficiente de tensões da matriz para as nanofibrilas, que atuam como elementos estruturais capazes de suportar parte da carga aplicada.

Bangar *et al.* (2022) também observaram um aumento expressivo na resistência à tração com a adição de nanocristais de celulose (de 3,9 a 16 Mpa). Pelissari *et al.* (2017) e Daza-Orsini *et al.* (2024) confirmam este comportamento, atribuindo o reforço mecânico à restrição do movimento das cadeias poliméricas imposta pelas nanofibrilas bem dispersas na matriz.

Em contrapartida, a amostra F100, que contém a maior concentração de CNF, apresentou a menor resistência à tração entre todas as formulações, inclusive inferior ao filme controle F0, embora esta diferença não tenha sido estatisticamente significativa.

Este comportamento sugere que o excesso de celulose pode ser prejudicial à coesão da matriz, possivelmente devido à formação de aglomerados de nanofibrilas que atuam como pontos de concentração de tensão e enfraquecem a estrutura do filme, conforme evidenciado por Bhardwaj, Bist e Saxena (2025). Tian *et al.* (2024) observaram que a resistência à tração de seus filmes aumentou inicialmente com a adição de nanofibrilas de celulose, mas diminuiu quando a concentração excedeu 6% em peso.

Travalini *et al.* (2019) também mencionam que a possível formação de aglomerados pode comprometer as propriedades mecânicas dos filmes. Assim, a queda de resistência observada na amostra F100 é consistente com a literatura e com as observações morfológicas, que indicaram a presença de aglomerados nos filmes com maiores concentrações de CNF.

As amostras F2000, F1000 e F200 apresentaram resistências à tração estatisticamente equivalentes à do controle F0. Conforme destacado por Malekzadeh, Tatari e Firouzabadi (2023) e Lengowski *et al.* (2020), as propriedades mecânicas são diretamente influenciadas pela área de contato e pela qualidade das ligações, de forma que concentrações muito baixas podem não proporcionar a formação de uma rede coesa capaz de suportar tensões de forma eficiente.

A elongação na ruptura, que reflete a flexibilidade dos filmes, também variou significativamente entre as amostras. O filme controle F0 apresentou uma elongação relativamente alta se comparada aos da literatura que variam de 50 a 70 % (Almeida *et al.*, 2020; Bangar *et al.*, 2021, 2022). As amostras F1000 e F200 demonstraram os maiores valores de elongação, no entanto próximos do controle (F0), F500 manteve-se intermediário. Já amostra F2000 apresentou valor significativamente menor que as primeiras citadas.

A amostra F1000, em particular, combinou uma das maiores elongação com resistência à tração equivalente à do controle, sugerindo que, nesta concentração específica, as nanofibrilas de celulose podem ter atuado de forma a aumentar a capacidade do material de absorver energia até fraturar (tenacidade), sem comprometer sua flexibilidade.

Uma hipótese para este comportamento descrita por Pelissari *et al.* (2017), é que as nanofibrilas, quando bem dispersas e com adequada relação de aspecto, podem desempenhar um papel na contenção de fissuras, contribuindo para uma elevada elongação e resistência simultâneos.

No caso do F2000, que apresentou redução significativa da elongação, contendo a menor concentração de celulose nanofibrilada, é possível que a baixa concentração de CNF não tenha sido suficiente para formar uma rede percolada eficiente que distribuisse as tensões de maneira uniforme, resultando em pontos de fragilidade localizada que comprometeram a flexibilidade sem, no entanto, conferir ganhos proporcionais de resistência (Tian *et al.*, 2024).

O módulo de Young, que representa a rigidez do material na região elástica, apresentou variações significativas entre as amostras. Os maiores valores foram observados para as amostras F1000 e F500, ambas significativamente superior ao filme controle F0 e à amostra F100. O aumento do módulo de Young nos nanocompósitos é consistente com a literatura e indica que a incorporação de nanofibrilas de celulose torna a matriz mais rígida.

Bangar *et al.* (2022) reportaram um aumento expressivo no módulo de Young, de 90 MPa no controle para 376 MPa nos nanocompósitos, atribuindo este comportamento ao aumento do número de ligações entre nanocristais e a matriz. Tian *et al.* (2024) também observaram aumento inicial do módulo com a adição de nanofibrilas, seguido de queda em concentrações mais elevadas devido à aglomeração.

A amostra F100, mais uma vez, destacou-se negativamente, apresentando o menor módulo de Young, estatisticamente equivalente ao do controle e significativamente inferior ao das amostras F1000 e F500. Este resultado reforça a hipótese de que o excesso de celulose nanofibrilada, em vez de reforçar a matriz, pode prejudicar sua integridade estrutural.

A aglomeração das nanofibrilas, observada nas micrografias (Figura 13) dos filmes com maior concentração de CNF, cria regiões de descontinuidade na matriz que não apenas falham em transferir tensões eficientemente, mas também atuam como pontos de concentração de tensão, reduzindo a rigidez global do material (Tian *et al.*, 2024).

A análise conjunta dos três parâmetros mecânicos permite traçar um perfil claro do efeito da concentração de celulose nanofibrilada sobre as propriedades dos filmes. A amostra F500 destaca-se como a formulação de melhor desempenho mecânico geral, ao aumentar

significativamente a resistência à tração sem comprometer a elongação na ruptura, ao mesmo tempo em que apresentou um módulo de Young elevado.

A amostra F1000 também apresentou um desempenho notável, combinando a maior elongação na ruptura com o maior módulo de Young e uma resistência à tração equivalente à do controle. Este perfil sugere que, na concentração correspondente, as nanofibrilas de celulose contribuíram para aumentar a rigidez e a flexibilidade simultaneamente, possivelmente por uma combinação de reforço interfacial e contenção de fissuras, conforme sugerido por Pelissari *et al.* (2017).

A amostra F200, por sua vez, apresentou elevada elongação e módulo intermediário, mas resistência à tração equivalente ao controle, indicando um perfil de maior flexibilidade com ganho moderado de rigidez. Em contrapartida, as amostras F2000 e F100 representam os extremos menos favoráveis. A F2000, com a menor concentração de celulose, apresentou a menor elongação na ruptura e resistência equivalente ao controle, sugerindo que a quantidade de nanofibrilas foi insuficiente para promover reforço e ainda pode ter gerado pontos de fragilidade que reduziram a flexibilidade.

A amostra F100, com a maior concentração de celulose, apresentou o pior desempenho mecânico geral, com a menor resistência à tração e o menor módulo de Young, confirmando que o excesso de celulose leva à aglomeração e à fragilização da matriz, comprometendo tanto a resistência quanto a rigidez do material. Portanto, a adição de CNF pode promover melhorias significativas nas propriedades mecânicas, desde que a concentração seja adequadamente otimizada.

5.3.7 Síntese Integrativa dos Resultados

A análise integrada dos resultados obtidos neste trabalho permite traçar um panorama abrangente sobre o efeito da incorporação de celulose nanofibrilada (CNF) do colmo do milho nas propriedades dos filmes biodegradáveis de amido de milho, evidenciando correlações diretas entre a morfologia, o comportamento térmico, a interação com a água e o desempenho mecânico, como resumido no Quadro 2.

A morfologia das amostras, observada por MEV, exerceu influência determinante sobre as demais propriedades. O filme controle (F0), com sua superfície lisa, uniforme e sem defeitos, apresentou uma matriz coesa que resultou em propriedades de barreira e mecânicas adequadas. A introdução da CNF, no entanto, alterou significativamente essa morfologia.

Quadro 2 - Resumo comparativo do desempenho dos filmes em relação ao controle (F0):

Parâmetro	F2000	F1000	F500	F200	F100
Estabilidade térmica	Maior	Maior	Maior (destaque ao 3º evento)	Maior	Maior (destaque ao 1º evento)
Morfologia	Dispersão adequada, superfície ligeiramente rugosa	Dispersão adequada, superfície ligeiramente rugosa	Dispersão adequada e superfície rugosa	Dispersão moderada, com alguns aglomerados	Dispersão prejudicada, com aglomerados evidentes
Umidade	Equivalente	Equivalente	Equivalente	Equivalente	Equivalente
Solubilidade	Menor	Menor	Menor	Menor	Equivalente
Permeabilidade	Menor	Menor	Menor	Menor	Menor
Resistência à tração	Equivalente	Equivalente	Maior	Equivalente	Menor
Elongação na ruptura (flexibilidade)	Menor	Maior	Equivalente	Maior	Equivalente
Rigidez (Módulo de Young)	Maior	Maior	Maior	Maior	Menor
Desempenho geral	Boas propriedades de barreira, porém com perda de flexibilidade	Ganhos em flexibilidade e rigidez, com barreira melhorada	Melhor equilíbrio entre mecânica, maior estabilidade térmica e barreira	Flexibilidade e rigidez, dispersão moderada e barreira	Propriedades mecânicas comprometidas pelo excesso de CNF

Nota: A classificação "Maior", "Menor" ou "Equivalente" refere-se à comparação da tendência geral observada em relação ao filme controle F0, não necessariamente à diferença estatística significativa ($p < 0,05$).

Nos filmes com menores concentrações de reforço (como F2000 e F1000), a boa dispersão das nanofibrilas, sugerida pela ausência de grandes aglomerados e pelos resultados de PVA e solubilidade, contribuiu para a formação de uma rede tridimensional que atuou como barreira física à difusão de vapor de água, tendendo redução da permeabilidade e solubilidade.

Em contrapartida, a presença de aglomerados de CNF nos filmes com maior concentração de reforço, especialmente na amostra F100, atuou como ponto de fragilidade estrutural. Esses aglomerados criaram descontinuidades na matriz que, prejudicaram a transferência de tensões, resultando na queda drástica da resistência à tração e do módulo de Young.

A análise termogravimétrica forneceu auxílio para compreender as interações que refletem nas propriedades mecânicas e de barreira. A maior temperatura de pico no primeiro evento para os filmes com CNF (especialmente F100) indica maior energia necessária para remover a água, corroborando a formação de ligações de hidrogênio mais fortes. No entanto, como evidenciado, interações muito fortes ou localizadas em aglomerados não se traduzem necessariamente em melhor desempenho global.

A amostra F500, que apresentou o melhor equilíbrio nas propriedades mecânicas (maior resistência à tração, rigidez intermediária e flexibilidade preservada), também se destacou na TG com a maior temperatura de pico no terceiro evento, sugerindo que, nesta concentração intermediária, as interações são mais eficientes e distribuídas homogeneamente, resultando em uma matriz mais estável e coesa.

Observa-se, portanto, uma relação entre a concentração de CNF e o desempenho dos filmes, que não é linear, mas sim otimizada em faixas intermediárias de reforço. Concentrações mais baixas (F2000, F1000) privilegiam as propriedades de barreira (menor PVA e solubilidade), provavelmente por uma dispersão mais eficiente que cria caminhos tortuosos sem prejudicar a integridade da matriz.

Concentrações intermediárias (F500) proporcionam o melhor equilíbrio entre propriedades mecânicas e de barreira, aliando resistência, rigidez e flexibilidade à permeabilidade e solubilidade reduzidas. Concentrações elevadas (F100), por outro lado, levam à aglomeração e comprometem o desempenho geral do material, indicando um limite para a incorporação efetiva da CNF.

Em síntese, os resultados demonstram que a incorporação de celulose nanofibrilada em filmes de amido é uma estratégia promissora para a produção de materiais biodegradáveis com propriedades desejáveis. A formulação F500 emergiu como a formulação de melhor desempenho global, combinando de forma equilibrada resistência mecânica, rigidez, flexibilidade e boas propriedades de barreira. O que a torna a escolha mais promissora para aplicações em embalagens, abrindo perspectivas para o desenvolvimento de materiais sustentáveis a partir de fontes renováveis e subutilizadas.

6 CONCLUSÃO

Considerando os objetivos estabelecidos, o presente trabalho cumpriu o propósito de desenvolver e caracterizar filmes biodegradáveis a partir do amido extraído da semente de milho e reforçados com celulose nanofibrilada obtida do colmo de milho, valorizando integralmente este cereal de grande potencial, mas ainda subutilizado.

A extração e caracterização tanto do amido quanto da celulose nanofibrilada demonstraram a viabilidade técnica de se obter matérias-primas de qualidade a partir do milho, confirmando-o como uma fonte renovável, de baixo custo e amplamente disponível para a produção de materiais biodegradáveis com propriedades favoráveis.

Os filmes produzidos apresentaram características promissoras, com destaque para a influência direta da concentração de celulose nanofibrilada sobre o conjunto de propriedades avaliadas. Concentrações intermediárias (F500) proporcionaram o melhor equilíbrio entre propriedades térmicas, de barreira e mecânicas, com destaque para a maior resistência à tração, alta estabilidade térmica, boa rigidez e permeabilidade reduzida.

Concentrações altas (F100) resultaram em perda de desempenho mecânico (menor resistência e rigidez), embora tenham mantido boas propriedades de barreira. Isso pode estar associado à aglomeração das fibras ou à interface fraca entre celulose e matriz de amido. Concentrações baixas (F2000) melhoraram a barreira ao vapor d'água e reduziram a solubilidade, mas comprometeram a flexibilidade do filme.

Diante das propriedades observadas, os filmes desenvolvidos se otimizados, podem apresentar potencial para aplicações em embalagens de alimentos de baixa e intermediária umidade, como produtos secos (cereais, castanhas e biscoitos) que requerem barreiras físicas e gasosas eficientes afim de manter a integridade e textura do alimento.

Dessa forma, esta pesquisa contribui para o avanço na área de materiais biodegradáveis, demonstrando que o milho pode ser integralmente aproveitado como fonte de amido e celulose nanofibrilada para a produção de filmes com propriedades competitivas, oferecendo uma alternativa sustentável aos plásticos convencionais. Nesse contexto, pesquisas complementares são necessárias para otimizar as propriedades e viabilizar sua aplicação.

REFERÊNCIAS

- AAEN, R.; SIMON, S.; BRODIN, F. W.; SYVERUD, K. The potencial of TEMPO – oxidized cellulose nanofibrils as rheology modifiers in food systems. **Celullose**, v. 26, p. 5483–5496, maio 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02448-3>. Acesso em: 27 jun. 2024.
- AHMED, M. J.; ASHFAQ, J.; SOHAIL, Z.; CHANNA, I. A.; SÁNCHEZ-FERRER, A.; ALI, S. N.; CHANDIO, A. D. Lignocellulosic bioplastics in sustainable packaging – Recent developments in materials design and processing: A comprehensive review. **Sustainable Materials and Technologies**, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2024.e01077>. Acesso em: 25 fev. 2026.
- ALI, A.; BAIRAGI, S.; GANIE, S. A.; AHMED, S. Polysaccharides and proteins based bionanocomposites as smart packaging materials: From fabrication to food packaging applications a review. **Internacional Journal of Biological Macromolecules**, v. 252, dez. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126534>. Acesso em: 27 jun. 2024.
- ALMEIDA, V. S.; BARRETTI, B. R. V.; MAULUCELLI, L.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; DEMIATE, I. M.; PINHEIRO, L. A.; LACERDA, L. G. Thermal, Morphological, and Mechanical Properties of Regular and Waxy Maize Starch Films Reinforced with Cellulose Nanofibers (CNF). **Materials Research**, v. 23, n. 2, p. e20190576, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0576>. Acesso em: 01 jul. 2024.
- ANNOR, G. A.; MARCONE, M.; BERTOFT, E.; SEETHARAMAN, K. Physical and Molecular Characterization of Millet Starches. **Cereal Chemistry**, v. 91, n. 3, p. 286-292, maio 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1094/CCHEM-08-13-0155-R>. Acesso em: 27 jan. 2026.
- ARNS, B.; BARTZ, J.; RADUNZ, M.; EVANGELHO, J. A.; PINTO, V. Z.; ZAVAREZE, E. R.; DIAS, A. R. G. Impact of heat-moisture treatment on rice starch, applied directly in grain paddy rice or in isolated starch. **Food Science and Technology**, v. 60, e. 2, p. 708 – 713, mar. 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002364381400694X>. Acesso em: 27 jun. 2024.
- ARUNA, M.; PARIMALAVALLI, R. Influence of acid on isolation of starch from pearl millet (underutilized crop) and its characteristics. **Materials Today: Proceedings**, v. 66, n. 3, p. 920-927, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.650>. Acesso em: 08 jan. 2026.
- ARYASENA, R.; KUSMONO, UMAMI, N. Production of cellulose nanocrystals extracted from *Pennisetum purpureum* fibers and its application as a lubricating additive in engine oil. **Heliyon**, v. 8, n. 11, nov. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11315>. Acesso em: 19 mar. 2026.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for water vapor transmission of material – E-96-95, Philadelphia: ASTM, 1995.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Test methods for tensile properties of thin plastic sheeting - D-882-91. Annual book of ASTM. Philadelphia: ASTM, 1996.

BAHLOUL, A.; SEMLALI, F. Z.; OUMAM, M.; HANNACHE, H.; KASSAB, Z.; EL ACHABY, M. Starch bio-nanocomposites based on phosphorylated and sulphated cellulose nanocrystals extracted from pepper plant residue: effect of surface functionality on property improvements. **Cellulose**, v. 30, p. 5051–5070, abr. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05199-4>. Acesso em: 12 nov. 2024.

BALASUBRAMANIAN, S.; SHARMA, R.; KAUR, J.; BHARDWAJ, N. Characterization of modified pearl millet (*Pennisetum typhoides*) starch. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, p. 294–300, fev. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0490-1>. Acesso em: 29 jan. 2025.

BANGAR, S. P.; SIROHA, A. K.; NEHRA, M.; TRIF, M.; GANWAL, V.; KUMAR, S. Structural and Film-Forming Properties of Millet Starches: A Comparative Study. **Coatings**, v. 11, e. 8, ago. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/coatings11080954>. Acesso em: 03 jul. 2024.

BANGAR, S. P.; WHITESIDE, W. S.; DUNNO, K. D.; CAVENDER, G. A.; DAWSON, P. Pearl millet starch-based nanocomposite films reinforced with Kudzu cellulose nanocrystals and essential oil: Effect on functionality and biodegradability. **Food Research International**, v. 157, jul. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111384>. Acesso em: 27 jun. 2024.

BET C. D.; OLIVEIRA C. S.; COLMAN T. A. D.; MARINHO M. T.; LACERDA L. G.; RAMOS A. P.; SCHNITZLER, E. Organic amaranth starch: A study of its technological properties after heat-moisture treatment. **Food Chemistry**, v. 264, p. 435-442, out. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.05.021>. Acesso em: 06 jul. 2024.

BHARDWAJ, M.; BIST, Y.; SAXENA, D. C. Effect of Amylose Content and Starch Nanocrystals on the Structure–Function Properties of Pearl Millet Starch Nanocomposite Films. **Food Biophysics**, v. 20, n. 169, out. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11483-025-10058-9>. Acesso em: 21 fev. 2026.

BHATT, P.; KUMAR, V.; RASTOGI, H.; MALIK, M. K.; DIXIT, R.; GARG, S.; KAPOOR, G.; SINGH, S. Functional and Tableting Properties of Alkali-Isolated and Phosphorylated Barnyard Millet (*Echinochloa esculenta*) Starch. **American Chemical Society**, v. 8, n. 3, p. 30294 - 30305, ago. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c03158>. Acesso em: 09 jul. 2025.

BRASIL. Ministério da Saúde (MS); Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução da Diretoria Colegiada - RDC Nº 493, de 15 de abril de 2021**. Dispõe sobre os requisitos de composição e rotulagem dos alimentos contendo cereais para classificação e identificação como integral e para destaque da presença de ingredientes integrais. Disponível em: https://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/3390773/RDC_493_2021_.pdf/363fcc3c-27ea-4274-b4af-b74c4444d84e. Acesso em: 01 jul. 2024.

CHAVAN, P.; SINGH, G. P.; AAYUSH, K.; SHARMA, S.; CHAUHAN, P. K.; THORY, R.; SHANDILYA, M.; KUMAR, D. Development and characterization of pearl millet (AHB 1200) starch nanoparticle-based edible films: a paradigm shift in food packaging. **Journal of Food Process Engineering**, v. 47, fev. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jfpe.14575>. Acesso em: 05 fev. 2026.

CHEZINI, A. **Bagaço de amora (*Rubus spp.*) e sua aplicação em materiais biodegradáveis à base de amido**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos - Área de Concentração: Ciências e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, p. 82, 2022.

CHOUDHARY, A.; KUMAR, M.; CHAUDHARY, V. Isolation and characterization of starch from underutilized barnyard millet (*Echinochloa frumentacea*) and its utilization in the development of biopolymer film. **Food Measure**, v. 19, p. 8770–8784, ago. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11694-025-03455-8>. 23 fev. 2026.

COLMAN, T. A. D.; DEMIATE, I. M.; SCHNITZLER, E. The effect of microwave radiation on some thermal, rheological and structural properties of cassava starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 3, p. 2245–2252, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2866-5>. Acesso em: 25 jul. 2024.

CONTERATTO, C.; ARTUZO, F. D.; SANTOS, O. I. B.; TALAMINI, E. Biorefinery: A comprehensive concept for the sociotechnical transition toward bioeconomy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 151, nov. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111527>. Acesso em: 30 jul. 2024.

CORNEJO-RAMÍREZ, Y. I.; MARTÍNEZ-CRUZ, O.; DEL TORO-SÁNCHEZ, C. L.; WONG-CORRAL, F. J.; BORBOA-FLORES, J.; CINCO-MOROYOQUI, F. J. The structural characteristics of starches and their functional properties. **CyTA - Journal of Food**, v. 16, n. 1, p. 1003–1017, nov. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/19476337.2018.1518343>. Acesso em: 27 jul. 2025.

DAZA-ORSINI, S. M.; MEDINA-JARAMILLO, C.; CAICEDO-CHACON, W. D.; AYALA-VALENCIA, G.; LÓPEZ-CÓRDOBA, A. Isolation of taro peel cellulose nanofibers and its application in improving functional properties of taro starch nanocomposites films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 273, p. 2, jul. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.132951>. Acesso em: 14 nov. 2024.

DE MELLO, A. F. M.; MACHADO, C. M. B.; NEYRA, L. C. R.; OCÁN-TORRES, D. Y.; BARROS, R. N.; MEDEIROS, M. C.; SOCCOL, C. R.; VANDENBERGHE, L. P. S. Biorefinery-based production of biodegradable bioplastics: advances and challenges in circular bioeconomy. **npj Materials Sustainability**, v. 3, 2025, art. 42. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s44296-025-00086-4>. Acesso em: 25 fev. 2026.

DEMIATE, I. M.; FIGUEROA, A. M.; ZORTÉA GUIDOLIN, M. E. B.; RODRIGUES DOS SANTOS, T. P.; YANGCHENG, H.; CHANG, F.; JANE, J. Physicochemical characterization of starches from dry beans cultivated in Brazil. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 812 - 820, dez. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.07.014>. Acesso em: 25 jul. 2024.

DIAS-MARTINS, A. M.; PESSANHA, K. L. F.; PACHECO S.; RODRIGUES, J. A. S.; CARVALHO, C. W. P. Potential use of pearl millet (*Pennisetum glaucum* (L.) R. Br.) in Brazil: Food security, processing, health benefits and nutritional products. **Food Research International**, v. 109, p. 175-186, jul. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.04.023>. Acesso em 28 jun. 2024.

DOMINIC, C. D. M.; RAJ, V.; NEENU, K. V.; BEGUM, P. M. S.; FORMELA, K.; SAEB, M. R.; PRABHU, D. D.; VIJAYAN, P. P.; AJITHKUMAR, T. G.; PARAMESWARANPILLAI, J. Chlorine-free extraction and structural characterization of cellulose nanofibers from waste husk of millet (*Pennisetum glaucum*). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 206, p. 92-104, maio 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.02.078>. Acesso em: 12 fev. 2026.

DOS SANTOS COTTA, A. A. R.; FERREIRA, L. F.; BORGES, S. V.; NASCIMENTO, B. S.; CHAVES COTTA, A. A.; DIAS, M. V. Biodegradation, Water Sorption Isotherms and Thermodynamic Properties of Extruded Packaging Composed of Cassava Starch with Tomato Peel. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 32, p. 2221–2238, maio 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10924-023-03094-4>. Acesso em: 23 mar. 2026.

DUCEAC, I.A.; TANASA, F.; COSERI, S. Selective Oxidation of Cellulose-A Multitask Platform with Significant Environmental Impact. **Materials (Basel)**, v. 21, jul. 2022. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC9324530/>. Acesso em: 28 jun. 2024.

DRESCH, A. P.; CAVALI, M.; SANTOS, D. F.; FOGOLARI, O. O.; TIRONI, S. P.; PINTO, V. Z.; MIBIELLI, G. M.; BENDER, J. P. Different treatments of pearl millet for cellulose recovery: effects on lignocellulosic composition. Preprint (Version 1) available at **Research Square**, jun. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1689771/v1>. Acesso em: 28 jun. 2024.

ERRADHOUANI, B.; COMA, V.; SONNEMANN, G.; LOUBET, P. Transition to bio-based plastic packaging reveals complex climate–biodiversity trade-offs. **Nature Communications**, jan. 2026. <https://doi.org/10.1038/s41467-026-69016-9>. Acesso em: 25 fev. 2026.

EUROPEAN BIOPLASTICS. **What are bioplastics?** Berlim, out. 2022. Disponível em: https://docs.european-bioplastics.org/publications/fs/EuBP_FS_What_are_bioplastics.pdf. Acesso em: 29 ago. 2024.

FAN, H.; JI, N.; ZHAO, M.; XIONG, L.; SUN, Q. Characterization of starch films impregnated with starch nanoparticles prepared by 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO)-mediated oxidation. **Food Chemistry**, v. 192, p. 865–872, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.093>. Acesso em: 11 jul. 2024.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION (FAO). 2024. **Millets 2023: FAO is the lead agency for promoting millets to improve food security, nutrition, and resilience in the face of climate change**. Disponível em: <https://www.fao.org/millets-2023/en#:~:text=FAO%20is%20the%20lead%20agency,reliance%20on%20imported%20cereal%20grains>. Acesso em: 28 jun. 2024.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION (FAO). **FAOSTAT**. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL/visualize>. Acesso em: 12 nov. 2025.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION (FAO) Newsroom. **Six reasons to bring millets to the market**, jan. 2023. Disponível em: <https://www.fao.org/newsroom/story/Six-reasons-to-bring-millets-to-the-market!/en>. Acesso em: 28 jun. 2024.

FOOD FORUM. **Pesquisa aponta que quase 40% dos consumidores brasileiros estão dispostos a pagar mais por produtos sustentáveis**, abr. 2024. Disponível em: <https://foodforum.com.br/pesquisa-tendencia-mercado-alimentos-sustentabilidade-neogrid/#:~:text=Embalagens%20e%20alimentos%20mais%20saud%C3%A1veis,influencia%20suas%20escolhas%20no%20supermercado>. Acesso em: 26 ago. 2024.

GARCÍA-GUZMÁN, L.; VELAZQUEZ, G.; VELAZQUEZ-MARTÍNEZ, I.; ALPIZAR-REYES, E.; CASTAÑO, J.; GUADARRAMA-LEZAMA, A. Y. Thermodynamics of water vapor sorption of fiber-reinforced starch films. **Cellulose**, v. 31, p. 3681–3697, abr. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-024-05857-1>. Acesso em: 23 mar. 2026.

GAUTAM, N.; GARG, S.; YADAV, S. Underutilized finger millet crop for starch extraction, characterization, and utilization in the development of flexible thin film. **Journal of Food Science and Technology**, v. 58, p. 4411–4419, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04926-0>. Acesso em: 27 jun. 2024.

GÊNICA. **C3, C4 e CAM: o que são essas plantas e como diferenciá-las**, dez. 2023. Disponível em: <https://agro.genica.com.br/2023/12/28/c3-c4-e-cam/>. Acesso em: 25 ago. 2024.

GUPTA, R.; GAUR, S. Investigating the effect of natural fermentation in modifying the physico-functional, structural and thermal characteristics of pearl and finger millet starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 104, n. 4, mar. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jsfa.13129>. Acesso em: 29 jul. 2025.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (IAL). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. Primeira edição eletrônica, São Paulo, 2008, 1020p.

INSTITUTO OCEANOGRÁFICO. Universidade de São Paulo. **Estudo revela as cidades brasileiras que mais poluem o oceano com plástico**. Disponível em: <https://www.io.usp.br/index.php/noticias/1633-estudo-revela-as-cidades-brasileiras-que-mais-poluem-o-oceano-com-plastico.html#:~:text=Pesquisadores%20do%20Instituto%20de%20Oceanografia,chegam%20ao%20mar%20pelos%20rios>. Acesso em: 04 jul. 2024.

JHAN, F.; SHAH, A.; GANI, A.; AHMAD, M.; NOOR, N. Nano-reduction of starch from underutilized millets: Effect on structural, thermal, morphological and nutraceutical properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 159, p. 1113 – 1121, set. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.020>. Acesso em: 24 jul. 2024.

JIN, S.; XIAO, C.; LU, H.; DENG, X. Effects of extrusion temperature on structure and physicochemical properties of proso millet starch. **International Journal of Biological**

Macromolecules, v. 299, n. 140011, abr. 2025. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.140011>. Acesso em: 06 jan. 2026.

KAUR, P.; ANNAPURE, U. S. Effects of pin-to-plate atmospheric cold plasma for modification of pearl millet (*Pennisetum glaucum*) starch. **Food Research International**, v. 169, n. 112930, jul. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2023.112930>. Acesso em: 10 jul. 2025.

KHALIL, I.; BASHIR, S.; SAEED, K.; ALSULAMI, T.; RAFIQUE, H.; MUKONZO, E. K. L. Phytochemical and Structural Portrayal of Barley and Pearl Millet Through FTIR and SEM. **Food Science and Nutrition**, v. 13, n. 5, maio 2025. Disponível em:
<https://doi.org/10.1002/fsn3.70120>. Acesso em: 06 jan. 2026.

KHANDEPARKAR, A. S.; PAUL, R.; SRIDHAR, A.; LAKSHMAIAH, V. V.; NAGELLA, P. **Eco-friendly innovations in food packaging: A sustainable revolution**. Sustainable Chemistry and Pharmacy, v. 39, jun. 2024. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.sm.Pa.s.2024.101579>. Acesso em: 26 ago. 2024.

KUBIAKI, F. T.; FIGUERO, A. A. M.; OLIVEIRA, C. S.; DEMIATE, I. M.; SCHNITZLER, E.; LACERDA, L. G. Effect of acid–alcoholic treatment on the thermal, structural and pasting characteristics of European chestnut (*Castanea sativa*, Mill) starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, p. 587–594, 2018. Disponível em:
<https://doi.org/10.1007/s10973-016-5832-9>. Acesso em: 19 mar. 2026.

KUMAR, S. R.; TANGSRIANUGUL, N.; SUPHANTHARIKA, M. A Review on Isolation, Characterization, Modification, and Applications of Proso Millet Starch. **Foods**, v. 12, n. 12, jun. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/foods12122413>. Acesso em: 02 jul. 2024.

KRISHNAN, V.; AWANA, M.; SINGH, A.; GOSWAMI, S.; VINUTHA, T.; KUMAR, R. R.; SINGH, S. P.; SATHYAVATHI, T.; SACHDEV, A.; PRAVEEN, S. Starch molecular configuration and starch-sugar homeostasis: Key determinants of sweet sensory perception and starch hydrolysis in pearl millet (*Pennisetum glaucum*). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 183, p. 1087-1095, jul. 2021. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.05.004>. Acesso em: 27 jul. 2025.

LENGOWSKI, E. C.; BONFATTI JÚNIOR, E. A.; SIMON, L.; MUNIZ, G. I. B.; ANDRADE, A. S.; NISGOSKI, S.; KLOCK, U. Different degree of fibrillation: strategy to reduce permeability in nanocellulose-starch films. **Cellulose**, v. 27, p. 10855–10872, maio 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03232-4>. Acesso em: 30 jul. 2024.

MA, X.; CHENG, Y.; QIN, X.; GUO, T.; DENG, J.; LIU, X. Hydrophilic modification of cellulose nanocrystals improves the physicochemical properties of cassava starch-based nanocomposite films. **LWT**, v. 86, p. 318 – 326, dez. 2017. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.08.012>. Acesso em: 14 nov. 2024.

MAGALHÃES, W. L. E.; CLARO, F. C.; MATOS, M.; LENGOWSKI, E. C. **Produção de nanofibrilas de celulose por desfibrilação mecânica em moinho coloidal**. Comunicado Técnico 404 - Embrapa, out. 2017. Disponível em:
<https://www.researchgate.net/publication/329781685>. Acesso em: 30 jul. 2024.

MAHAJAN, P.; BERA, M. B.; PANESAR, P. S.; CHAUHAN, A. Millet starch: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 180, p. 61-79, jun. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.03.063>. Acesso em: 02 jul. 2024.

MALEKZADEH, E.; TATARI, A.; FIROUZABADI, M. D. Preparation, characteristics, and soil-biodegradable analysis of corn starch/nanofibrillated cellulose (CS/CNF) and corn starch/nanofibrillated lignocellulose (CS/NFLC) films. **Carbohydrate Polymers**, v. 309, jun. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120699>. Acesso em: 30 jul. 2024.

MARINHO, N. P.; CADEMARTORI, P. H. G.; NISGOSKI, S.; TANOBE, V. O. A.; KLOCK, U.; MUNIZ, G. I. B. Feasibility of ramie fibers as raw material for the isolation of nanofibrillated cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 230, fev. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115579>. Acesso em: 27 jul. 2024.

MARQUES, G. S.; CARVALHO, G. R.; MARINHO, N. P.; MUNIZ, G. I. B.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Production and characterization of starch-based films reinforced by ramie nanofibers (*Boehmeria nivea*). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, set. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.47919>. Acesso em: 14 nov. 2024.

MONTES, L. F. S.; LORENZO, M. C.; GARCÍA, M. A.; SALVAY, A. G.; RIBBA, L. Hydration and Water Vapor Transport in Films Based on Cassava Starch Reinforced with Topinambur Fiber (*Helianthus tuberosus*). **Fibers**, v. 13, n. 10, p. 141, out. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/fib13100141>. Acesso em: 23 mar. 2026.

MORANDINI, L. P.; DRESCH, A. P.; MIBIELLI, G. M.; BENDER, J. P. Isolamento e caracterização da fração de celulose obtida a partir da biomassa de milheto pérola (*Pennisetum glaucum*). In: SIMPÓSIO DE PÓS-GRADUAÇÃO DO SUL DO BRASIL, 3, 2023, Chapecó, Universidade Federal da Fronteira Sul. **Anais [...]**. Disponível em: <https://portaleventos.uffs.edu.br/index.php/JORNADA/article/download/18348/12574/>. Acesso em: 10 maio 2024.

NAGARAJAN, K. J.; BALAJI, A. N.; RAMANUJAM, N. R. Extraction of cellulose nanofibers from cocos nucifera var aurantiaca peduncle by ball milling combined with chemical treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 212, p. 312-322, maio 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.063>. Acesso em: 13 fev. 2026.

NARA, S.; KOMIYA, T. Studies on the Relationship Between Water-saturated State and Crystallinity by the Diffraction Method for Moistened Potato Starch. **Starch - Stärke**, v. 35, n. 12, p. 407-410, 1983.

OLIVATO, J. B.; MARINI, J.; YAMASHITA, F.; POLLET, E.; GROSSMANN, M.V. E.; AVÉROUS, L. Sepiolite as a promising nanoclay for nano-biocomposites based on starch and biodegradable polyester. **Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems (Print)**, v. 70, p. 296-302, jan. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.08.077>. Acesso em: 17 nov. 2025.

OLIVEIRA, M. F.; NETTO, D. A. M.; SILVA, D. D. Milheto reduz fungos no solo. **Embrapa: Campo e Negócios**, jan. 2013. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/76818/1/Milheto-reduz.pdf>. Acesso em: 25 ago. 2024.

ONU NEWS. **Ano Internacional do Milheto enfatiza oportunidades de um mercado sustentável**, jan. 2023. Disponível em: <https://news.un.org/pt/story/2023/01/1807552>. Acesso em: 02 jul. 2024.

OZTURK, O. K.; KAASGAARD, S. G.; PALMÉN, L. G.; VIDAL, B.; HAMAKER, B. R. Protein matrix retains most starch granules within corn fiber from corn wet-milling process. **Industrial Crops and Products**, v. 165, n. 113429, jul. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113429>. Acesso em: 23 jan. 2025.

OVALLE-SERRANO, S. A.; GÓMEZ, F. N.; BLANCO-TIRADO, C.; COMBARIZA, M. Y. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from Colombian Fique decortication by-products. **Carbohydrate Polymers**, v. 189, p. 169–177, 2018. Disponível em: <https://doi-org.ez82.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.carbpol.2018.02.031>. Acesso em: 27 jun. 2024.

PARVEEN, N.; NAIK, S. V. C. S.; VANAPALLI, K. R.; SHARMA, H. B.; Bioplastic packaging in circular economy: A systems-based policy approach for multi-sectoral challenges. **The Science of the Total Environment**, jun. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173893>. Acesso em: 25 fev. 2026.

PAVAS; SUMAN; MAJUMDAR, A. D.; MUNJAL, N.; KAMBOJ, U. Characterization of *Pennisetum Glaucum* (Pearl Millet). **Journal of Physics: Conference Series**, v. 2267, n. 012020, 2022. Disponível em: 10.1088/1742-6596/2267/1/012020. Acesso em: 12 jun. 2025.

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. DO A.; MENEGALLI, F. C. Nanocomposites based on banana starch reinforced with cellulose nanofibers isolated from banana peels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 505, p. 154–167, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.05.106>. Acesso em: 11 jul. 2024.

PIRES, M. B.; AMANTE, E. R.; PETKOWICZ, C. L. O.; ESMERINO, E. A.; RODRIGUES, A. M. C.; SILVA, L. H. M. Impact of extraction methods and genotypes on the properties of starch from peach palm (*Bactris gasipaes Kunth*) fruits. **LWT – Food Science and Technology**, v. 150, n. 111983, out. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111983>. Acesso em: 09 jul. 2025.

ROMKO, S. S.; BET, C. D.; BACH, D.; BISINELLA, R. Z. B.; SCHNITZLER, E. Thermal and structural evaluation of physically modified starch from loquat seeds (*Eriobotrya japonica Lindl.*), **Asian Journal of Science and Technology**, v. 16, p. 13362-13371, jan. 2025. Disponível em: <https://www.journalajst.com/sites/default/files/issues-pdf/9741.pdf>. Acesso em: 09 jun. 2025.

RUTHS, L. C.; MAIOR, L. de O.; BACH, D.; ROMKO, S. S.; SCHNITZLER, E.; DEMIATE, I. M.; LACERDA, L. G. Effects of continuous and repeated dry heat treatment on the technological properties of green banana (*Musa paradisiaca*) starch. **Food Science and Technology**, Campinas, Brasil, v. 44, fev. 2024. DOI: 10.5327/fst.00057. Disponível em: <https://fstjournal.com.br/revista/article/view/57>. Acesso em: 12 dez. 2025.

SANDHIYA, R.; BUVANESWARAN, M.; SUNIL, C. K. Effect of annealing and ultrasound treatments on physicochemical, functional, thermal, and structural properties of proso millet

starch. **Discover Food**, v. 5, n. 49, fev. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s44187-025-00323-8>. Acesso em: 16 jul. 2025.

SATTARI, P.; HASHEMI, H.; HOSSEINI, S. M. H. Alcoholic-alkaline modification of millet starch as an emerging resource to develop granular cold water swelling properties: physicochemical, morphological and rheological insights. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 328, n. 2, nov. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.147660>. Acesso em: 21 jan. 2026.

SHARMA, S.; THAKUR, K.; SHARMA, R.; BOBADE, H. Molecular morphology and interactions, functional properties, rheology and in vitro digestibility of ultrasonically modified pearl millet and sorghum starches. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 253, n. 7, dez. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127476>. Acesso em: 20 jan. 2026.

SHI, P.; ZHAO, Y.; QIN, F.; LIU, K.; WANG, H. Understanding the multi-scale structure and physicochemical properties of millet starch with varied amylose content. **Food Chemistry**, v. 410, n. 135422, jun. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.135422>. Acesso em: 21 jan. 2026.

SULTANA, A., ANGAR, S. P.; WHITESIDE, W. S. Effect of stearic acid modification on properties of pearl millet starch. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 15, p. 8745–8753, mar. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13399-024-05623-0>. Acesso em: 23 jul. 2025.

SYAFRI, E.; JAMALUDDIN, SARI, N. H.; MAHARDIKA, M.; AMANDA, P.; ILYAS, R. A. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from Agave gigantea by chemical-mechanical treatment. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 200, p. 25–33, mar. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.12.111>. Acesso em: 19 mar. 2026.

TAVARES, L.; SOUZA, L. R.; MAGALHÃES DA SILVA, S.; LIMA, P. S.; OLIVEIRA, J. M. Moisture Sorption Isotherms and Thermodynamic Properties of Biodegradable Polymers for Application in Food Packaging Industry. **Polymers**, v. 15, n. 7, p. 1634, mar. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym15071634>. Acesso em: 23 mar. 2026.

TEIXEIRA-COSTA, B. E.; ANDRADE, C. T. Natural polymers used in edible food packaging - History, function and application trends as a sustainable alternative to synthetic plastic. **Polysaccharides**, v. 3, p. 32–58, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polysaccharides3010002>. Acesso em: 26 ago. 2024.

TIAN, J.; KONG, Y.; QIAN, S.; ZHANG, Z.; XIA, Y.; LI, Z. Mechanically robust multifunctional starch films reinforced by surface-tailored nanofibrillated cellulose. **Composites Part B: Engineering**, v. 275, abr. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2024.111339>. Acesso em: 20 jul. 2024.

TRAVALINI, A. P.; LAMSAL, B.; MAGALHÃES, W. L. E.; DEMIATE, I. M. Cassava starch films reinforced with lignocellulose nanofibers from cassava bagasse. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 139, p. 1151–1161, out. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.115>. Acesso em: 21 fev. 2026.

TRAVALINI, A. P.; PRESTES, E.; PINHEIRO, L. A.; DEMIATE, I. M. Extraction and Characterization of Nanocrystalline Cellulose from Cassava Bagasse. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, p. 789–797, fev. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10924-017-0983-8>. Acesso em: 20 fev. 2026.

UTHRA, B.; RAAJESWARI, P. A. Production of starch and resistant starch from barnyard millet by enzymatic method: comparative evaluation of structural and functional characteristics. **Starch**, n. 70060, jun. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/star.70060>. Acesso em: 05 fev. 2026.

VAEZI, K.; ASADPOUR, G. Effects of HCl Hydrolyzed Cellulose Nanocrystals From Waste Papers on the Hydroxypropyl Methylcellulose/Cationic Starch Biofilms. **Waste and Biomass Valorization**, v. 13, p. 2035–2051, jan. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01651-3>. Acesso em: 12 nov. 2024.

VIDHYALAKSHMI, R.; MEERA, M. S. Dry heat and ultrasonication treatment of pearl millet flour: effect on thermal, structural, and in-vitro digestibility properties of starch. **Food Measure**, v. 17, p. 2858–2868, fev. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11694-023-01832-9>. Acesso em: 26 jan. 2026.

WANG, H.; YANG, Q.; FERDINAND, U. GONG, X.; QU, Y.; GAO, W.; IVANISTAU, A.; FENG, B. LIU, M. Isolation and characterization of starch from light yellow, orange, and purple sweet potatoes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 160, p. 660–668, out. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.259>. Acesso em: 02 jul. 2024.

WU, Y.; LIN, Q.; CUI, T.; XIAO, H. Structural and Physical Properties of Starches Isolated from Six Varieties of Millet Grown in China. **International Journal of Food Properties**, v. 17, n. 10, p. 2344–2360, jul. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10942912.2013.803119>. Acesso em: 08 jan. 2026.

XU, Z.; LIU, X.; ZHANG, C.; MA, M.; SUI, Z.; CORKE, H. Effect of Mild Alkali Treatment on the Structure and Physicochemical Properties of Normal and Waxy Rice Starches. **Foods**, v. 13, n. 15, ago. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/foods13152449>. Acesso em: 20 jan. 2026.

YASHINI, M.; KHUSHBU, S.; MADHURIMA, N.; SUNIL, C. K.; MAHENDRAN, R.; VENKATACHALAPATHY, N. Thermal properties of different types of starch: A review, Critical Reviews. **Food Science and Nutrition**, v. 2, p. 1–24, nov. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408398.2022.2141680>. Acesso em: 19 mar. 2026.

ZHANG, H. L.; WEI, J. K.; WANG, Q. H.; YANG, R.; GAO, X. J.; SANG, Y. X.; CAI, P. P.; ZHANG, G. Q.; CHEN, Q. J. Lignocellulose utilization and bacterial communities of millet straw based mushroom (*Agaricus bisporus*) production. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1151, fev. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37681-6>. Acesso em: 02 jul. 2024.

ZHAO, X.; WANG, Y.; CHEN, X.; YU, X.; LI, W.; ZHANG, S.; MENG, X.; ZHAO, Z. M.; DONG, T.; ANDERSON, A.; AIYEDUN, A.; LI, Y.; WEBB, E.; WU, Z.; KUNC, V.;

RAGAUSKAS, A.; OZCAN, S.; ZHU, H. Sustainable bioplastics derived from renewable natural resources for food packaging. **Matter**, v. 6, p. 97 – 127, jan. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matt.2022.11.006>. Acesso em: 02 abr. 2024.

ZHU, F. Structure, physicochemical properties, and uses of millet starch. **Food Research International**, v. 64, p. 200-211, out. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.06.026>. Acesso em: 02 jul. 2024.

ZHU, Y.; WEI, Z.; JIANG, F.; HU, W.; YU, X.; DU, S. Comparative analysis of millet bran nanocelluloses with various morphologies: Revealing differences in the formation mechanism and structure characteristics. **Carbohydrate Polymers**, v. 342, out. 2024, n. 122419. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2024.122419>. Acesso em: 11 fev. 2026.