

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GUILHERME RIBEIRO DE CARVALHO

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A
PARTIR DE BLENDS POLIMÉRICAS EMPREGANDO-SE RESÍDUOS DA
INDÚSTRIA DE AMIDO DE MANDIOCA**

CURITIBA

2018

GUILHERME RIBEIRO DE CARVALHO

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A
PARTIR DE BLENDS POLIMÉRICAS EMPREGANDO-SE RESÍDUOS DA
INDÚSTRIA DE AMIDO DE MANDIOCA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, no curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Regina Maria Matos Jorge

CURITIBA

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

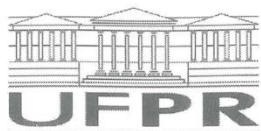
C331d Carvalho, Guilherme Ribeiro de
Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas poliméricas empregando-se resíduos da indústria de amido de mandioca / Guilherme Ribeiro de Carvalho. – Curitiba, 2018.
2018 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

Orientadora: Regina Maria Matos Jorge.

1. Amido de mandioca. 2. Bagaço de mandioca. 3. Compósitos verdes. 4. Propriedades mecânicas. 5. Permeabilidade ao vapor de água. I. Universidade Federal do Paraná. II. Jorge, Regina Maria Matos. III. Título.

CDD: 660.2



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA QUÍMICA

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **GUILHERME RIBEIRO DE CARVALHO** intitulada: **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE BLENDS POLIMÉRICAS EMPREGANDO-SE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE AMIDO DE MANDIOCA**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 23 de Fevereiro de 2018.



REGINA MARIA MATOS JORGE

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)



RAFAEL BRUNO VIEIRA

Avaliador Interno (UFPR)



DANIELLE CARPINE

Avaliador Externo (UFPR)

À Deus, meus pais, irmãos
e familiares por todo incentivo, carinho,
amor, paciência e compreensão durante esta fase da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por Seu imenso amor e salvação por meio de Jesus Cristo, a Ele eternamente louvarei.

Aos meus pais, Maria da Penha e José Maria, por me darem a base, apoio e incentivo para alcançar meus objetivos.

Aos meus irmãos, minha cunhada e meus sobrinhos pela união, incentivo e carinho.

Ao Pastor Loren e minha Vó Alice, pelos conselhos e orações.

À toda minha família e amigos.

À Universidade Federal do Paraná (UFPR), Centro de Tecnologia, Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) pela oportunidade da realização do mestrado.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão de bolsa e a oportunidade de estudo.

À minha professora orientadora Dr^a Regina Maria Matos Jorge pela oportunidade, dedicação, compreensão e pela confiança no desenvolver deste projeto.

À empresa Nerial Alimentos por ceder o bagaço de mandioca.

Aos laboratórios: Centro Microscopia Eletrônica de Varredura (CMEV), Central analítica, Laboratório de Polpa e Papel – Engenharia Florestal, FTIR – Química, Engenharia de Alimentos pelos espaços cedidos e pelas realizações de análises.

À todos os docentes do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pelos ensinamentos e dedicação dispensados.

Ao grupo de pesquisa do LEPSP (Laboratório de Engenharia de Processos em Sistemas Particulados) - Cristiane Borges, David Chacon, Fernanda Mattioda, Geovana Marques, Helen Costa, Ithiara Dalponte, Lucas Carvalho, Maíra Silveira, Rayssa Simoni, Thaisa Volpe, Viviane Botelho, inesquecíveis para mim.

Agradeço aos membros da banca examinadora, Dra. Danielle Carpiné e Dr. Rafael Bruno Vieira pelos conselhos, sugestões e enriquecimento na pesquisa.

A todos que não foram citados, mas que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho, muito obrigado!

“Tudo posso naquele que me fortalece.”

Felipenses 4:13

RESUMO

Questões ambientais tem impulsionado a busca de matérias-primas provenientes de recursos renováveis para a produção de embalagens. Neste contexto, o objetivo deste trabalho, foi avaliar o efeito da incorporação do bagaço de mandioca, resíduo da indústria de extração do amido, no desenvolvimento de filmes biodegradáveis, empregando amido de mandioca e glicerol como plastificante pela técnica *casting* e verificar a performance deste resíduo sobre as propriedades dos filmes. Executou-se um planejamento experimental central composto rotacional (DCCR) para a obtenção dos filmes, em que as variáveis dependentes (respostas) estudadas foram às propriedades mecânicas (tensão à ruptura e alongação máxima à ruptura) e espessura, e as variáveis independentes foram os teores de amido de mandioca (X_1), bagaço de mandioca (X_2) e glicerol (X_3), totalizando 17 filmes. As formulações que apresentaram as propriedades mecânicas adequadas foram selecionadas para avaliar o efeito da adição do bagaço de mandioca nos filmes. Estes filmes foram caracterizados por propriedades físicas (solubilidade e espessura), ópticas (cor e opacidade), estruturais (MEV e grupos funcionais-FTIR), mecânicas (alongação e tensão à ruptura), de barreira à água (permeabilidade ao vapor de água-PVA e cinética de sorção de água), e térmicas (TGA/DTG). Estes testes são fundamentais para produção em escala industrial dos filmes biodegradáveis. A incorporação do bagaço de mandioca como reforço provocou alterações em todas as propriedades analisadas, os diferenciando do filme controle (sem a adição do reforço). O principal efeito observado foi o de reforço físico dos filmes, fator confirmado pelas análises mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água. A incorporação do resíduo ocasionou um aumento significativo ($p < 0,05$) da tensão de ruptura que passou de 1,23 MPa na amostra controle para 7,94 MPa na amostra com 1,50 g do resíduo. Porém, houve diminuição na porcentagem de alongação, o que é característico do efeito reforçador de materiais fibrosos em compósitos de amido. No que se refere às propriedades de barreira, observou-se que o aumento do teor do bagaço de mandioca diminuiu a PVA provocando uma redução de 61,41% quando compara-se o filme sem reforço, com aquele com 1,50 g de bagaço de mandioca. Desse modo, os resultados obtidos mostraram a viabilidade do aproveitamento do bagaço de mandioca como agente da qualidade para a preparação de filmes de amido, sugerindo a aplicabilidade dos biocompósitos como embalagens.

Palavras-chave: amido, bagaço de mandioca, compósitos verdes, propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água.

ABSTRACT

Environmental issues have driven the search for raw materials from renewable resources for the production of packaging. In this context, the objective of this work was to evaluate the effect of the incorporation of cassava bagasse, residue of the starch extraction industry, in the development of biodegradable films, using cassava starch and glycerol as plasticizer by the casting technique and to investigate the performance of this residue over the properties of the films. A Central Composite Rotatable Design (CCRD) was used to produce the films, in which the dependent variables (responses) studied were mechanical properties (tensile strength and maximum elongation at break) and thickness, and the independent variables were cassava starch contents (X_1), cassava bagasse (X_2) and glycerol (X_3), totaling 17 films. The formulations that presented mechanical properties were selected to evaluate the effect of the addition of cassava bagasse the films. These films were characterized by physical (solubility and thickness), optical (color and opacity), structural (SEM and functional groups-FTIR), mechanical (elongation and tensile at break), water barrier (water vapor permeability - WVP and water sorption kinetics), and thermal (TGA / DTG) properties. These tests are critical for industrial scale production of biodegradable films. The incorporation of cassava bagasse as reinforcement caused changes in all the analyzed properties, differentiating them from the control film (without the addition of reinforcement). The main effect observed was the physical reinforcement of the films, a factor confirmed by the mechanical analysis and water vapor permeability. The incorporation of the residue caused a significant increase ($p < 0.05$) in the rupture stress from 1.23 MPa in the control sample to 7.94 MPa in the sample with 1.50 g of the residue. However, there was a decrease in the percentage of elongation, which is characteristic of the reinforcing effect of fibrous materials in starch composites. Regarding the barrier properties, it was observed that the increase in the contents of cassava bagasse decreased the PVA causing a reduction of 61.41% when the film without reinforcement was compared to that with 1.50 g of cassava bagasse. Thus, the results showed the feasibility of using cassava bagasse as a quality agent for the preparation of starch films, suggesting the applicability of the biocomposites as packaging.

Key-words: starch, cassava bagasse, green composites, mechanical properties, water vapor permeability.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTRUTURA QUÍMICA DA AMILOSE (A) E AMILOPECTINA (B)	20
FIGURA 2 - INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO COM EXCESSO DE ÁGUA SOBRE O ESTADO DO AMIDO	22
FIGURA 3 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO AMIDO, DESTACANDO A GERAÇÃO DO BAGAÇO DE MANDIOCA	23
FIGURA 4 - ESTRUTURA QUÍMICA DO GLICEROL	25
FIGURA 5 - ESQUEMA DA PERMEAÇÃO DE GASES E VAPORES ATRAVÉS DE MATÉRIAS POLIMÉRICOS.	28
FIGURA 6 - ESQUEMA PARA A OBTENÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS POR ESPALHAMENTO.....	41
FIGURA 7 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS	42
FIGURA 8 – MICROFOTOGRAFIA DO AMIDO (A) E BAGAÇO DE MANDIOCA (B).53	
FIGURA 9 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES SOBRE A TENSÃO À RUPTURA.....	59
FIGURA 10 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES SOBRE A ELONGAÇÃO.....	61
FIGURA 11 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES SOBRE A ESPESSURA DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO E BAGAÇO DE MANDIOCA.....	62
FIGURA 12 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS FILMES	67
FIGURA 13 - ESPECTROS DE FTIR PARA O FILME CONTROLE E OS FILMES COM A ADIÇÃO DO BAGAÇO DE MANDIOCA.	69
FIGURA 14 - PROPRIEDADES MECÂNICAS (ELONGAÇÃO E TENSÃO À RUPTURA) DOS FILMES.	71
FIGURA 15 - COMPARAÇÃO ENTRE AS PERMEABILIDADES AO VAPOR DA ÁGUA (PVA) PARA O FILME INCORPORADO COM BAGAÇO DE MANDIOCA E FILME CONTROLE.....	72
FIGURA 16 - CURVAS DE SORÇÃO DE UMIDADE DOS FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA INCORPORADOS COM BAGAÇO DE MANDIOCA E CONTROLE A 32% UR.....	74

FIGURA 17 - CURVAS DE SORÇÃO DE UMIDADE DOS FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA INCORPORADOS COM BAGAÇO DE MANDIOCA E CONTROLE A 65% UR.....	74
FIGURA 18 - CURVAS DE SORÇÃO DE UMIDADE DOS FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA INCORPORADOS COM BAGAÇO DE MANDIOCA E CONTROLE 91%UR.....	75
FIGURA 19 - CURVAS DE TGA (A) E SUA DERIVADA DTG (B) DOS FILMES C, 11, 12 E 15.....	77

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - TEOR DE AMIOSE DE AMIDO DE DIFERENTES FONTES	21
TABELA 2 - INTERVALO DE TEMPERATURA DE GELATINIZAÇÃO DE ALGUNS AMIDOS COMERCIAIS.....	22
TABELA 3 - TRABALHOS QUE DESENVOLVERAM COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS	32
TABELA 4 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NO PROCESSO DE DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS UTILIZANDO O BAGAÇO DE MANDIOCA COMO AGENTE DE REFORÇO.....	36
TABELA 5 - VARIÁVEIS INDEPENDENTES, NÍVEIS ESTUDADOS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (DCCR)	43
TABELA 6 - PLANEJAMENTO COMPLETO DO PROCESSO DE ELABORAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA, BAGAÇO DE MANDIOCA E GLICEROL.....	43
TABELA 7 - COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA (% M/M) DO AMIDO E BAGAÇO DE MANDIOCA.....	51
TABELA 8 - PLANEJAMENTO COMPLETO DO PROCESSO DE ELABORAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA, BAGAÇO DE MANDIOCA E GLICEROL.....	54
TABELA 9 - ESTIMATIVA DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS DE POLINÔMIOS DE SEGUNDA ORDEM ASSOCIADA À SIGNIFICÂNCIA PARA CADA RESPOSTA ESTUDADA.....	55
TABELA 10 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA A TR (MPA), E (%) E ESP (MM) DOS FILMES PARA O MODELO QUADRÁTICO.....	55
TABELA 11 - ESPESSURA E SOLUBILIDADE EM ÁGUA DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO E BAGAÇO DE MANDIOCA E CONTROLE	64
TABELA 12 - RESULTADOS DOS PARÂMETROS DE COR E OPACDADE DOS COMPÓSITOS À BASE DE AMIDO E BAGAÇO DE MANDIOCA	65
TABELA 13 - PARÂMETROS DO MODELO DE PELEG DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS	75

LISTA DE SÍMBOLOS

AM	Amido de mandioca
aw	Atividade de água
BM	Bagaço de mandioca
DTG	Derivada primeira da curva TGA
E	Elongação
F	Teste de Fisher
FA	Falta de ajuste
Esp	Espessura
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GI	Glicerol
GL	Graus de liberdade
K_1, K_2	Parâmetros do modelo de Peleg
L^*, a^*, b^*	Parâmetros colorimétricos
PEBD	Poliétileno de baixa densidade
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MQ	Média quadrática
P	Erro médio relativo
Pa	Pascal
R^2	Coefficiente de determinação
SF	Solução formadora de filme
SQ	Soma dos quadrados
TGA	Análise termogravimétrica
TR	Tensão à ruptura
UR	Umidade relativa
ΔE	Varição de cor

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVO GERAL	16
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 FILMES BIODEGRADÁVEIS	18
2.2 AMIDO DE MANDIOCA	19
2.3 GELATINIZAÇÃO DO AMIDO.....	21
2.4 INDUSTRIALIZAÇÃO DA MANDIOCA PARA OBTENÇÃO DO AMIDO E RESÍDUOS.....	23
2.5 PLASTIFICANTES	24
2.6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	25
2.6.1 Propriedades ópticas.....	25
2.6.2 Propriedades estruturais	26
2.6.3 Propriedades mecânicas	26
2.6.4 Propriedade de barreira.....	27
2.6.5 Análise termogravimétrica (TGA)	31
2.7 ESTADO DA ARTE	32
2.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 MATERIAIS	36
3.2 EQUIPAMENTOS	36
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO E BAGAÇO DE MANDIOCA	37
3.3.1 Teor de umidade, cinzas, proteínas, fibra bruta, lipídeos e carboidratos	37
3.3.2 Teor de extrativos no bagaço de mandioca.....	38
3.3.3 Teor de lignina e celulose no bagaço de mandioca	39
3.3.4 Determinação do teor de amilose do amido e bagaço de mandioca.....	39
3.4 DESENVOLVIMENTO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	40
3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	42
3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	44
3.6.1 Aspecto visual	44
3.6.2 Espessura	44
3.6.3 Solubilidade em água	44

3.6.4 Propriedades Ópticas	45
3.6.4.1 Cor.....	45
3.6.4.2 Opacidade	46
3.6.5 Propriedades estruturais	46
3.6.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	46
3.6.5.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	46
3.6.6 Propriedades mecânicas	46
3.6.7 Propriedades de barreira	47
3.6.7.1 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	47
3.6.7.2 Cinética de sorção de água	48
3.6.8 Análise Termogravimétrica (TGA)	49
3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	51
4.1.1 Caracterização do amido e bagaço de mandioca	51
4.1.2 Caracterização da microestrutura do amido de mandioca (MEV)	53
4.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	54
4.2.1 Estimativa dos efeitos dos modelos	55
4.2.2 Gráficos de superfície de resposta	58
4.3 CARACTERIZAÇÕES PROCEDENTES	63
4.3.1 Espessura e solubilidade	63
4.3.2 Propriedades Ópticas	65
4.3.3 Propriedades estruturais	66
4.3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	66
4.3.3.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	68
4.3.4 Propriedades mecânicas	70
4.3.5 Propriedades de barreira	72
4.3.5.1 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	72
4.3.5.2 Cinética de sorção de água	73
4.3.6 Análise Termogravimétrica (TGA)	76
5 CONCLUSÃO	79
REFERÊNCIAS	81

1 INTRODUÇÃO

A indústria de plásticos sintéticos de origem não biodegradável está em constante evolução para atender as demandas mundiais. Como resultado desta ação, a produção anual de plásticos no mundo alcançou 269 milhões de toneladas em 2015, e as embalagens plásticas de alimentos foi responsável por 40% da produção mundial (PLASTICS EUROPE, 2017).

Em paralelo à alta produção de plásticos se encontra o alto volume de descarte deste material após o uso. O descarte indevido de embalagens plásticas sintéticas de origem petroquímica representa um problema ambiental, que se agrava anualmente (JUMAIDIN et al. 2017). Em razão disso, pesquisas na área de materiais poliméricos e compósitos com característica biodegradável são exploradas a fim de preservar o meio ambiente e proporcionar a melhoria da qualidade dos materiais desenvolvidos, bem como da vida em sociedade (KARGARZADEH et al. 2017). Dentre as pesquisas nesta área, cresce o número de estudos que abordam a aplicação de recursos naturais na preparação destes materiais, podendo-se destacar as matrizes poliméricas renováveis e de fibras naturais.

Os filmes biodegradáveis são embalagens produzidas a partir de fontes renováveis e biodegradáveis e é uma alternativa promissora para substituir, ao menos em parte, os polímeros sintéticos convencionais das embalagens plásticas (LEITE et al. 2017). A funcionalidade e o desempenho dos filmes biodegradáveis dependem de suas propriedades mecânicas e da sua permeabilidade ao vapor de água, que por sua vez dependem da composição do filme, do processo de formação e do método de aplicação como embalagem para o produto final (AHMAD et al. 2012).

Em meio às possibilidades renováveis, o amido de mandioca é considerado um polímero com elevado potencial para produzir embalagens biodegradáveis, devido ao seu baixo custo e abundância para utilização em escala industrial. Além disso, é biodegradável quando lançado no meio ambiente (HALAL et al. 2015). Apesar dos benefícios desta fonte renovável para a produção de bioplásticos, sua aplicação em embalagens para alimentos ainda é restrita, uma vez que as propriedades físicas e de barreira são inferiores e desafiam sua implementação de acordo com as propriedades que se deseja conferir ao alimento (OLIVEIRA et al. 2017). Com o intuito de solucionar tais problemas de implementação, tratamentos

especiais necessitam serem aplicados ao filme como a adição de fibras vegetais e outros aditivos, como o glicerol, para conferem melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas e ao contato com a água (SHALWAN; YOUSIF, 2013).

Diferentes tipos de fibras naturais foram apresentadas na literatura como agentes de reforço em compósitos biodegradáveis, incluindo a fibra de sisal (CORRADINI; AGNELLI, 2008), fibra de luffa (KAEWTATIP; THONGMEE, 2012) bagaço de mandioca, álcool polivinílico (PVA) e óleos essenciais (DEBIAGI et al. 2014), fibra de kenaf (BABAEE et al. 2015), fibras de algodão (PEREDA et al. 2014), fibras de bambu (GUIMARÃES et al. 2015), e fibras de casca de arroz (KARGARZADEH et al. 2017).

O bagaço obtido no processamento industrial do amido de mandioca se destaca como possível agente de reforço de filmes biodegradáveis, devido a quantidades expressivas de fibras presentes em sua composição (PASQUINI et al. 2010). A eliminação inadequada do bagaço pode prejudicar o meio ambiente, em razão da grande quantidade gerada, estima-se que para cada tonelada de raiz processada são gerados 900 kg de bagaço com 85% de umidade (LEITE et al. 2017). Desta forma, a utilização do bagaço no desenvolvimento de compósitos verdes, se torna viável, reduzindo os impactos ambientais causados por esse resíduo e pelas embalagens plásticas não biodegradáveis.

Diante disto, este trabalho visa produzir filmes biodegradáveis à base do amido de mandioca, plastificados com glicerol e com adição do bagaço obtido a partir da extração do amido de mandioca. A incorporação do bagaço de mandioca foi avaliada como potencial aditivo para o melhoramento dos filmes obtidos quanto às suas propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e de barreira à água.

1.1 Objetivo geral

Desenvolver filmes biodegradáveis a partir do bagaço e do amido de mandioca pela técnica de *casting* e avaliar as suas propriedades.

1.2 Objetivos específicos

- Desenvolver filmes a partir de amido e de bagaço de mandioca, utilizando glicerol como agente plastificante;

- Desenvolver um modelo matemático por meio da metodologia de superfície de resposta para prever as propriedades mecânicas e físicas dos filmes segundo a proporção de amido, bagaço e plastificante;
- Caracterizar os filmes quanto suas propriedades físicas, como espessura e solubilidade em água, propriedades óticas (cor e transparência), mecânicas (resistência à tração e alongação na ruptura) e barreira à água (permeabilidade ao vapor de água e cinética de sorção de água);
- Avaliar a estrutura dos filmes e as possíveis interações químicas e a compatibilidade entre os componentes utilizados no desenvolvimento dos filmes (amido de mandioca, bagaço de mandioca e glicerol);
- Determinar a estabilidade térmica dos filmes biodegradáveis elaborados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FILMES BIODEGRADÁVEIS

Atualmente, com o crescimento da população mundial e do seu poder aquisitivo, o número de produtos comercializados tem crescido trazendo consigo um aumento na quantidade de embalagens sintéticas de origem não biodegradável (ARBULÚ et al. 2015). Estas embalagens são consideradas inertes ao ataque imediato de microrganismos, resultando em um período de degradação da ordem de 100 anos, e ocasionando sérios problemas ambientais (MORAES, 2009).

Estima-se que no Brasil cerca de 300 mil toneladas de resíduo urbano são despejadas no meio ambiente diariamente, dos quais 19% são plásticos sintéticos. Por essa razão, pesquisas na área de materiais poliméricos com característica biodegradável estão sendo exploradas para garantir a preservação ambiental e proporcionar uma melhor qualidade dos materiais desenvolvidos, bem como melhor padrão de vida a sociedade (REIS et al. 2011).

Neste cenário, pode-se destacar a utilização de filmes biodegradáveis obtidos a partir de materiais biológicos provenientes de polissacarídeos, proteínas ou lipídios que, quando empregados como embalagens, agem como barreira a elementos externos, óleo e gases, resultando na proteção do produto embalado. Além disso, reduzem os impactos ambientais causados pelo acúmulo das embalagens sintéticas no meio ambiente (CHEN et al. 2014).

Os polímeros biodegradáveis são definidos como aqueles que passam por uma quebra da cadeia polimérica por ação microbiana, como exemplo, o amido é biodegradável porque pode ser metabolizado por um grande número de microrganismos, levando-o à mineralização, processo no qual a matéria orgânica é naturalmente convertida em gases e elementos inorgânicos (LAROTONDA, 2002).

A produção de filmes a partir do amido está embasada nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis desidratados, dando origem a películas rígidas e transparentes. A técnica mais utilizada para a elaboração dos filmes é a *casting*, na qual são feitas dispersão, solubilização e gelatinização do amido em água, com a obtenção da solução formadora de filme. A solução é aplicada sobre um suporte, e então, é feita a secagem para a evaporação da água e formação dos filmes (HENRIQUE et al. 2008).

No entanto, a produção dos polímeros biodegradáveis ainda apresenta limitações quando comparada à produção dos polímeros convencionais, uma vez que apresentam propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água inferiores aos polímeros sintéticos (SHAH et al. 2015).

2.2 AMIDO DE MANDIOCA

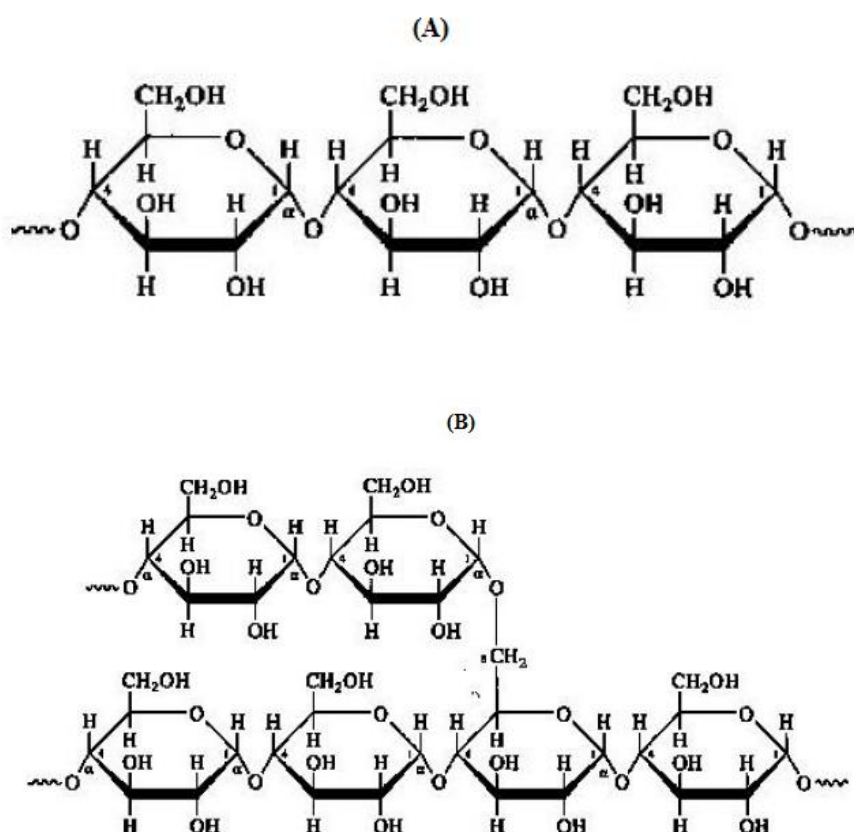
A mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) é um dos cultivares alimentares mais conhecidos na atualidade. Oriunda da América do Sul é um dos principais alimentos energéticos consumidos por cerca de 800 milhões de pessoas, principalmente nos países em desenvolvimento (TEIXEIRA et al. 2012). Segundo a Sociedade Brasileira de Mandioca (2017), mais de 80 países produzem mandioca, sendo que o Brasil participa com mais de 15% da produção mundial, com cerca de 25 milhões de toneladas de raízes. É o produto agrícola que apresenta a terceira maior produtividade, contribuindo satisfatoriamente para a economia do país. Dentre os principais estados produtores de mandioca destacam-se: Pará, com participação de 16,9%; Paraná, com 16,2% e Bahia com 15,7%. O consumo mundial de mandioca deverá atingir cerca de 290 milhões de toneladas em 2020 (ZHU, 2015).

Vários fatores contribuíram para a disseminação da cultura da mandioca: a facilidade de cultivo, por não exigir solos muito férteis e técnicas sofisticadas, diversidade genética, grande resistência a pragas, capacidade de regeneração e de adaptação ecológica, reprodução vegetativa, elevada tolerância a períodos de estiagem e possibilidade de cultivo consorciado com outras culturas (ADEKUNLE et al. 2016).

A mandioca "*in natura*" apresenta uma composição média de 66,2% de umidade, 30% de amido, 2% de cinzas, 1,3% de proteínas, 0,2% de lipídeos e 0,3 de fibras. As raízes de mandioca são, portanto, essencialmente energéticas, apresentando elevados teores de carboidratos, principalmente polissacarídeos (FENIMAN, 2004). Devido à quantidade expressiva de amido presente na mandioca, este é o principal produto extraído a partir dela. Para garantir que o amido extraído da mandioca seja de alto padrão é necessário que o processo de extração seja feito logo após a colheita, com isso é possível evitar ações enzimáticas que podem influenciar diretamente na qualidade do produto final (SCHIMIDT, 2006).

Após a celulose, o amido é o biopolímero mais abundante no mundo, podendo ser extraído comercialmente de várias fontes, como de cereais, tubérculos, raízes e leguminosas. É um homopolissacarídeo natural ($C_6H_{10}O_5$) constituído de cadeias lineares (amilose) e cadeias ramificadas (amilopectina) (FIGURA 1) que variam em proporções entre amidos oriundos de diferentes espécies vegetais, ou na mesma espécie. O amido entra na composição de vários produtos industriais, porém destaca-se a indústria de papel e papelão, os frigoríficos, a indústria alimentícia, química e têxtil (ROCHA, 2009).

FIGURA 1 - ESTRUTURA QUÍMICA DA AMILOSE (A) E AMILOPECTINA (B)



FONTE: Rocha (2009).

Em amidos de mandioca a amilose representa aproximadamente 18% do amido total e o restante corresponde a amilopectina. A amilose é a responsável pela capacidade de formação dos filmes, também é a parcela menos organizada (amorfa), com densidade que permite a penetração da água entre suas camadas. Já a amilopectina refere-se a parcela mais organizada (cristalina) dos grânulos, mais

densa e que confere maior resistência à penetração da água e ação enzimática. Ambas são ligadas entre si por ligação de hidrogênio e envoltas por uma matriz proteica (ZHU, 2015).

As proporções de amilose e amilopectina influenciam no poder de gelificação do amido. O teor de amilose e amilopectina (TABELA 1) de amidos varia de diferentes fontes.

TABELA 1 - TEOR DE AMILOSE DE AMIDO DE DIFERENTES FONTES

Fontes de amido	Teor de amilose (%)
Arroz ceroso*	0
Milho ceroso*	0
Milho	25
Arroz	16
Batata doce	18
Mandioca	18
Batata	18
Banana	21
Trigo	24
Ervilha	30

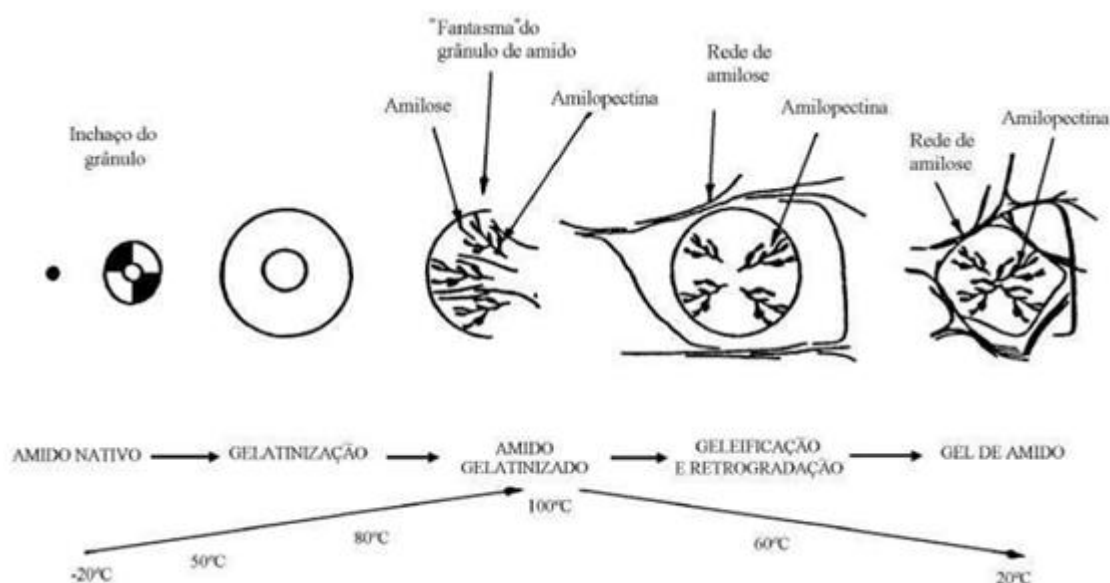
*Amido contendo apenas amilopectina.
 FONTE: Rigo (2006).

Devido à linearidade das moléculas de amilose em solução há uma tendência destas moléculas a se orientarem paralelamente, aproximando-se o necessário para a formação das ligações de hidrogênio entre as hidroxilas de polímeros adjacentes. Após a gelatinização térmica dos grânulos com excesso de água, a amilose e a amilopectina se dispersam na solução aquosa e, durante a secagem, se reorganizam, formando uma matriz contínua que dá origem aos filmes (MALI et al. 2010).

2.3 GELATINIZAÇÃO DO AMIDO

A gelatinização é uma transição irreversível causada pelo aquecimento de suspensões de amido em excesso de água (maior que 60%), transformando o amido em uma pasta viscoelástica, homogênea, com certa resistência à ruptura e ao alongamento (MATSUI, 2002). A FIGURA 2 esquematiza o fenômeno de gelatinização do amido.

FIGURA 2 - INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO COM EXCESSO DE ÁGUA SOBRE O ESTADO DO AMIDO



FONTE: adaptado de Dias (2008)

Quando as moléculas de água possuem energia cinética suficiente para exceder as ligações de hidrogênio entre as moléculas de amilose e amilopectina, ocorre a hidratação, provocando o aumento do grânulo. Ao continuar a expansão, o grânulo se rompe, liberando a amilose para a fase aquosa e iniciando a gelatinização. A temperatura na qual ocorre essa transformação é denominada temperatura de gelatinização (LUCHESE et al. 2017). A TABELA 2 apresenta as temperaturas de gelatinização de alguns amidos obtidos de diferentes espécies vegetais.

TABELA 2 - INTERVALO DE TEMPERATURA DE GELATINIZAÇÃO DE ALGUNS AMIDOS COMERCIAIS

Amido	Intervalo de temperatura de gelatinização (°C)
Batata	56 – 66
Mandioca	58 – 70
Milho	62 – 72
Sorgo	68 – 75
Trigo	52 – 63
Arroz	61 – 77
Milho Ceroso	63 – 72

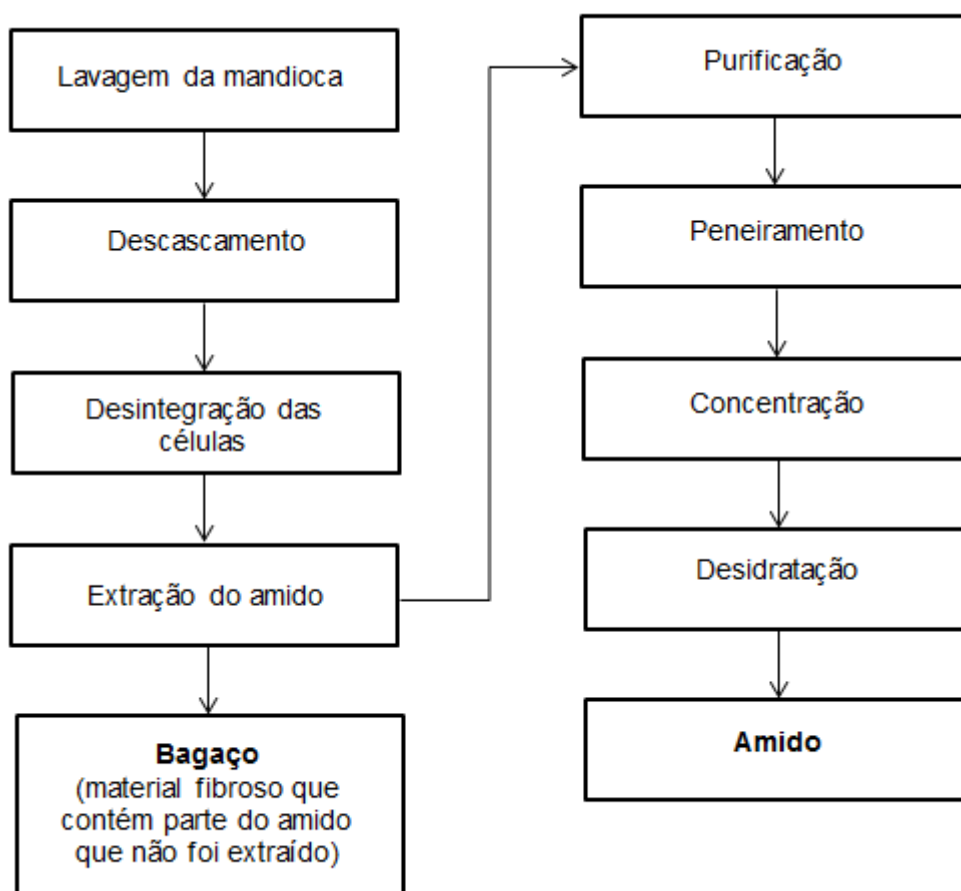
FONTE: Schmidt (2006).

De acordo com Schmidt (2006) se o aquecimento for prolongado a temperaturas acima de 100°C, a viscosidade da suspensão filmogênica pode diminuir pela destruição dos grânulos, ou seja, as estruturas naturais desaparecem e sobram somente as moléculas livres hidratadas.

2.4 INDUSTRIALIZAÇÃO DA MANDIOCA PARA OBTENÇÃO DO AMIDO E RESÍDUOS

O processo de extração do amido da mandioca, independente do grau de tecnologia empregada, consiste nas etapas de lavagem e descascamento das raízes, ralação para a desintegração das células e liberação dos grânulos de amido, separação das fibras e do material solúvel e finalmente, secagem (FIGURA 3) (LEONEL; CEREDA, 2000).

FIGURA 3 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO AMIDO, DESTACANDO A GERAÇÃO DO BAGAÇO DE MANDIOCA



O processamento industrial da mandioca causa sérios impasses ambientais, como a geração de quantidades expressivas de resíduos, sendo o bagaço o principal rejeito sólido gerado. O bagaço de mandioca, também conhecido como massa ou farelo é composto pelo material fibroso da raiz e contém parte do amido que não foi possível extrair no processamento (VERSINO et al. 2015).

A quantidade de bagaço produzido em fecularias é bastante expressiva, sendo gerados cerca de 900 kg de bagaço com 85% de umidade para cada tonelada de raiz processada (MATSUI et al. 2003). O bagaço de mandioca *in natura* é uma matéria-prima disponível em grandes quantidades e possui valor comercial muito baixo, com preços da tonelada em torno de R\$ 15,00 (FIORDA et al. 2013).

Pesquisas vêm apresentando alternativas pertinentes para a utilização do bagaço, como no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis, visando à diminuição do impacto ambiental causado pelo acúmulo de plásticos de origem petroquímica (FIORDA et al. 2013).

Romera et al. (2012) afirma que as fibras naturais podem ser adicionadas como um componente de reforço para materiais termoplásticos à base de amido, de modo a aumentar a resistência à tração.

2.5 PLASTIFICANTES

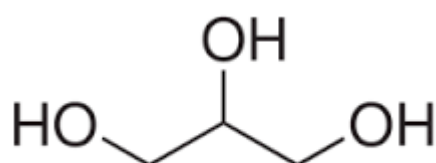
Os plastificantes são definidos como substâncias com alto ponto de fusão e baixa volatilidade, e quando adicionados a outro material provocam mudanças nas suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Os plastificantes são moléculas pequenas com caráter hidrofílico que são facilmente acopladas entre cadeias poliméricas devido à sua habilidade de reduzir as forças intermoleculares e aumentar a mobilidade das cadeias de polímeros, com diminuição de possíveis descontinuidades e zonas quebradiças (TURBIANI, 2007; DEBIAGI et al. 2010).

Os plastificantes mais recomendados para serem aplicados em filmes de amido são os polióis, como o glicerol, que possibilita a estes materiais uma melhoria nas suas propriedades mecânicas (CARMO; PAIVA, 2015). Entretanto, devido à natureza hidrofílica do glicerol sua incorporação em estruturas poliméricas aumenta permeabilidade ao vapor de água (SANTACRUZ et al. 2015).

O glicerol ou glicerina ou 1,2,3-propanotriol (FIGURA 4) é um composto orgânico pertencente à função álcool, líquido a temperatura ambiente, inodoro,

incolor, viscoso e de sabor adocicado. Utilizado em uma série de segmentos industriais (alimentos, farmacêutica, automotivo, tabaco, papel e celulose, couro e têxteis), também tem sido considerado como uma matéria-prima para produção de filmes biodegradáveis (PÉREZ et al. 2008). Na produção de biodiesel o glicerol é o principal subproduto gerado, representando aproximadamente 10% do volume total de biodiesel produzido (DASARI et al. 2005).

FIGURA 4 - ESTRUTURA QUÍMICA DO GLICEROL



No final da década de 60, o glicerol foi reconhecido como substância atóxica, permitido como aditivo em alimentos, e também considerado como substância “GRAS” (Generally Regraded as Safe) pelo Food and Drug Administration dos Estados Unidos, sendo assim permitido em alimentos enlatados (CORTEZ, 2005). No Brasil, seu uso em produtos alimentícios é assegurado pela Resolução de nº 386, de 5 de Agosto de 1999.

2.6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS

2.6.1 Propriedades ópticas

O estudo das propriedades ópticas é essencial para embalagens destinadas a produtos alimentícios pois envolve o acondicionamento de produtos sensíveis a reações de deterioração catalisadas pela luz. A proteção contra a incidência de luz se faz necessária de modo a garantir a integridade do produto embalado. Dentre as propriedades ópticas dos filmes biodegradáveis para ser utilizados como embalagens destacam-se a cor e a transparência (DASHIPOUR et al. 2015).

A cor pode ser considerada um importante parâmetro na caracterização dos filmes biodegradáveis, pois está relacionada com a matéria-prima utilizada na elaboração dos filmes (VICENTINI, 2003).

Um objeto é denominado transparente quando a luz incidente o atravessa com um mínimo de absorção ou reflexão. Já o oposto, isto é, um objeto opaco absorve e/ou reflete toda luz nele incidente, sem que ocorra alguma transmissão de luz (ROCHA, 2009). A transparência desempenha também um papel muito importante, uma vez que determinados produtos, principalmente alimentícios, estão suscetíveis à fotodegradação ou fotoxidação, tornando com que a embalagem seja uma importante ferramenta de barreira à ação da radiação ultravioleta (SOUSA, 2012).

2.6.2 Propriedades estruturais

As análises utilizadas para avaliar a microestrutura de filmes biodegradáveis são: microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR). Através delas podem-se obter informações sobre a superfície dos filmes (RIGO, 2006).

O MEV possibilita a obtenção de informações estruturais dos filmes biodegradáveis, tais como a homogeneidade ou a presença de rupturas e falhas. A presença de rupturas e falhas pode afetar significativamente as propriedades mecânicas de um material (BONA, 2007). As imagens têm alta profundidade de foco, que significa a obtenção de diferentes relevos da superfície (SOUSA, 2012).

Já a análise de espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) é uma técnica utilizada para avaliar interações entre os componentes constituintes dos filmes e, assim, auxiliar na caracterização estrutural de filmes compostos (TEIXEIRA, 2007).

2.6.3 Propriedades mecânicas

A utilização dos filmes biodegradáveis como embalagens exigem que estes materiais sejam resistentes à ruptura e abrasão, para que o produto embalado mantenha sua integridade durante o manuseio e transporte, e devem, também, ser flexíveis, para se adaptarem em eventuais deformações sem que haja danos mecânicos (GONTARD et al. 1992).

Os filmes a base de amido apresentam baixa flexibilidade, quando comparados as filmes sintéticos pois o amido gelatinizado apresenta fortes ligações

polares que os tornam quebradiços. Entretanto, este problema é parcialmente resolvido empregando um agente plastificante que atua entre as cadeias do polímero promovendo um enfraquecimento das forças intermoleculares e permitindo que as mesmas aumentem sua mobilidade. A incorporação destes plastificantes, se por um lado contribuem para o aumento da flexibilidade, por outro acabam diminuindo a resistência mecânica dos filmes e modifica outras propriedades (MULLER, 2007; LI et al. 2015).

Outros fatores que afetam as propriedades mecânicas dos filmes são o teor de amido e as características de suas cadeias poliméricas. O aumento do teor de amido na solução formadora de filme leva a formação de uma matriz densa, formando filmes mais resistentes à tração (MULLER, 2007).

As mesmas metodologias para avaliar as propriedades mecânicas de filmes sintéticos podem ser utilizadas em filmes biodegradáveis. O teste mais utilizado para medir força mecânica é o teste de tração. O objetivo dos ensaios mecânicos é orientar o desenvolvimento de materiais e estruturas permitindo a especificação e a avaliação da qualidade do material de embalagem (TURBIANI, 2007).

O teste de tração expressa a resistência do material à deformação por alongamento quando submetido à tração, e são dependentes do tipo de material, da espessura, do grau de orientação e, no caso do ensaio, das dimensões de corpo-de-prova (filme), da velocidade de tração, da forma de fixação dos corpos-de-prova, das distâncias entre as garras e da maneira de medir a deformação (SCHEIBE, 2012).

A deformação é a alongação (E , %) relativa do corpo-de-prova em relação ao seu comprimento original. Observa-se que inicialmente o material oferece resistência crescente à solicitação de tração, a qual provoca seu alongamento. A partir de certo ponto, o aumento da resistência passa a ser menor para um mesmo aumento de deformação até que se alcance o ponto de escoamento, no qual é possível alongar o filme sem que este responda com um aumento de resistência. Continuando o alongamento, o material resiste até que ocorre sua ruptura. O ensaio de tração também fornece à tensão de ruptura (TR , MPa), que refere-se à tensão máxima suportada pelo filme sob as condições de ensaio e que depende da velocidade de deformação aplicada (SCHEIBE, 2012; CARPINÉ, 2015).

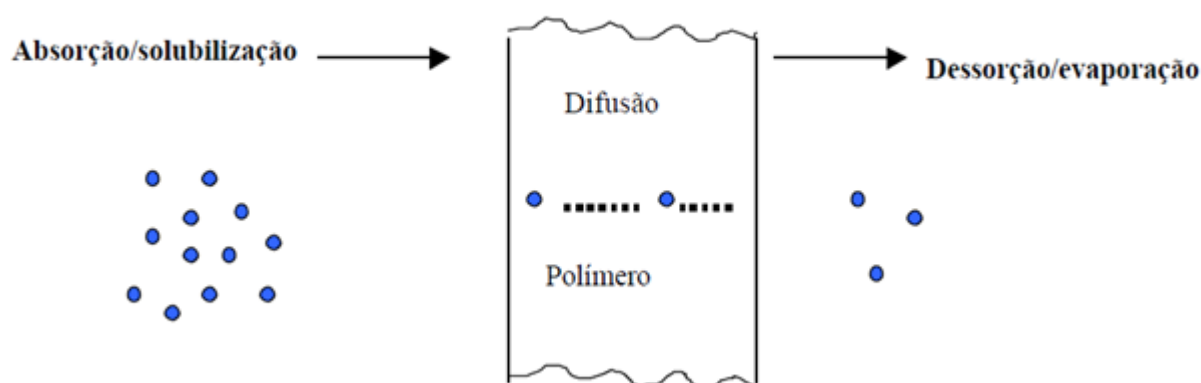
2.6.4 Propriedade de barreira

Os filmes biodegradáveis devem proteger o produto embalado de danos físicos e da permeabilidade a gases, luzes, vapor de água e odores. Os filmes devem também constituir uma barreira que impeça ou dificulte o contato entre o ambiente externo e o produto em seu interior (TURBIANI, 2007).

As propriedades de barreira podem ser afetadas pela presença de rachaduras ou cavidades nos filmes. Na ausência de rachaduras ou cavidades, o principal mecanismo para o fluxo de gases e vapor através do filme é a difusão molecular, que compreende a abertura de espaço vazio entre os segmentos das cadeias dos polímeros, devido às oscilações dos segmentos, seguido do deslocamento do permeante dentro do espaço vazio (ROCHA, 2009; SOUSA, 2012).

O processo de permeação aos gases por meio dos espaços intermoleculares acontece em três etapas (FIGURA 5), sendo estas: I) sorção e solubilização do permeante na superfície do material, II) difusão do permeante através do material devido à ação de gradiente de concentração e III) dessorção e evaporação do permeante na outra face do material (MALI et al. 2010).

FIGURA 5 - ESQUEMA DA PERMEAÇÃO DE GASES E VAPORES ATRAVÉS DE MATÉRIAS POLIMÉRICOS.



FONTE: adaptado de Vicentini (2003).

A primeira e a terceira etapa do processo de permeação (solubilização e dessorção) dependem da solubilidade do permeante no polímero, ou seja, as forças das ligações de hidrogênio no caso da água, entre o permeante e as moléculas do polímero, determinam a quantidade do permeante que irá dissolver. Na segunda

etapa do processo, a difusão envolve o transporte do permeante através das regiões não cristalinas dos polímeros, ou através dos espaços vazios formados pela movimentação da cadeia polimérica (MILLER; KROCHTA, 1997).

A difusão do permeante através do filme pode ser descrita pela lei de Fick. Para o caso de permeação da água através do filme, a equação de Fick é dada pela EQUAÇÃO 1:

$$J = -\rho^s D^w \frac{\partial X}{\partial L} \quad (1)$$

onde J é o fluxo de massa, ρ^s é a densidade dos sólidos desidratados (g sólidos / m³), D^w é o coeficiente de difusão da água no filme (m² / h) e $\partial X / \partial L$ é o gradiente de concentração de umidade na direção da permeação.

No estado estacionário, a taxa de transferência de massa através de um filme de espessura L é dada pela EQUAÇÃO 2:

$$J = \rho^s D^w \frac{X_1 - X_2}{L} \quad (2)$$

As etapas I e II do processo de permeação dependem da solubilização do permeante no filme. O coeficiente de solubilidade (análogo à constante de Henry e chamado de β^* neste trabalho) informa sobre a influência da umidade relativa do ar sobre a sorção da água no polímero e representa uma propriedade termodinâmica do sistema polímero-água. No equilíbrio, a concentração X de água sorvida pela matriz polimérica está relacionada com a atividade de água (a_w) do meio, o valor de β^* pode ser determinado pela EQUAÇÃO 3 (LAROTONDA et al. 2005).

$$\beta^* = \frac{X}{a_w} \quad (3)$$

Dividindo pela pressão de saturação da água na temperatura que caracteriza a sorção de água, tem-se o coeficiente de solubilidade (β) da água no filme, dado em [g água / (g sólidos.Pa)], conforme dado pela EQUAÇÃO 4. Sendo assim, β indica a variação do teor de umidade do filme quando a pressão parcial de vapor de água no ar varia em 1 Pa (MOORE et al. 2006; MÜLLER et al. 2008).

Dividindo pela pressão de saturação da água (p_s), temos o coeficiente de solubilidade em termos de g água / (g sólidos.Pa):

$$\beta = \frac{X}{p_s a_w} \quad (4)$$

Substituindo a EQUAÇÃO 4 na EQUAÇÃO 2, tem-se:

$$J = \rho^s D^w \beta \cdot p_s \frac{a_{w1} - a_{w2}}{L} \quad (5)$$

A permeabilidade do filme (PVA), definida pela EQUAÇÃO 6, incorpora propriedades cinéticas e termodinâmicas do sistema polímero-água:

$$PVA = \rho^s D^w \beta \quad (6)$$

A taxa de transferência do permeante através do filme com área A e a permeabilidade do filme, são dadas pelas EQUAÇÕES 7 e 8 respectivamente:

$$W = PVA A p_s \frac{a_{w1} - a_{w2}}{L} \quad (7)$$

$$PVA = \frac{WL}{A p_s (a_{w1} - a_{w2})} \quad (8)$$

Em que: PVA é a permeabilidade ao vapor de água ($\text{g.m} / \text{m}^2.\text{s.Pa}$), W é a taxa de ganho de massa (água) pela cápsula de difusão (g / s), L a espessura (m), A é a área (m^2), p_s é a pressão de saturação do vapor de água (Pa) e a_{w1} , a_{w2} , são as atividades de água nas condições externa e interna da célula, respectivamente.

Para a aplicação dos filmes biodegradáveis a base de amido é fundamental o conhecimento da permeabilidade ao vapor de água, a fim de obter a vida de prateleira desejada. Vários alimentos são susceptíveis à deterioração devido ao aumento do teor de umidade. Crescimento de microrganismos, alterações de cor e sabor, mudança de textura são alguns efeitos indesejáveis causados pelo aumento da umidade de um alimento (FELDMAN, 2001). Entretanto, esta não é uma

propriedade restritiva, um material extremamente permeável, poderá ser indicado para embalagens de vegetais frescos, enquanto filme pouco permeável poderá ser indicado para produtos desidratados (MALI et al. 2010).

2.6.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria (TGA) é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que começam a se decompor; acompanhar o andamento da desidratação e de reações de oxidação, combustão e decomposição (CANEVAROLO, 2003).

Ao analisar as curvas geradas pela análise termogravimétrica (TGA), é possível obter informações relativas à composição e à estabilidade térmica da amostra, dos produtos intermediários e do resíduo formado. A DTG é a derivada primeira da curva TGA. Na DTG as variações de massa da curva TGA são substituídas por picos que determinam áreas proporcionais às variações de massa, tornando as informações visualmente mais fáceis e com melhor resolução. A curva de DTG permite: obter a razão de Dm (variação de massa), a partir da altura do pico naquela temperatura; obter as temperaturas correspondentes ao início e ao final da reação com maior exatidão, e também, na maioria das vezes, calcular a Dm no caso de sobreposição de reações (SCHEIBE, 2012).

Dentre os principais fatores que podem afetar as curvas de degradação térmica estão diretamente relacionados a: amostra (afetada pela massa, volume e forma física da amostra), atmosfera da câmara (tipo, natureza e pressão do gás, tanto o de arraste como aquele ao redor da amostra) e condições operacionais (velocidade de variação da temperatura, aquecimento ou resfriamento, tamanho e geometria do cadinho) e o posicionamento do sensor e termopar, produzem efeitos que têm influência no processo ou detecção da decomposição dos materiais (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

Em materiais poliméricos, a TGA tem sido largamente utilizada para avaliação da estabilidade térmica, determinação de conteúdo de umidade e de aditivos,

estudos de cinética de degradação, análise de sistemas de copolímeros, estabilidade a oxidação e temperaturas de degradação (HATAKEYAMA; QUINN, 1994; ALTIOK et al. 2010).

2.7 ESTADO DA ARTE

Neste tópico é descrito um levantamento dos principais trabalhos na área de desenvolvimento e caracterização de polímeros biodegradáveis. O interesse por materiais biodegradáveis a base de amido cresceu nos últimos anos, onde pesquisas estão sendo aprimoradas com foco em sua biodegradabilidade e propriedades mecânicas (BABAEE et al. 2015).

A TABELA 3 apresenta alguns trabalhos retirados da literatura cujo objetivo foi desenvolver e caracterizar embalagens biodegradáveis compostas de diferentes matrizes fibrosas.

TABELA 3 – TRABALHOS QUE DESENVOLVERAM COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS

Referência	Matriz	Principais resultados	Aplicação
CORRADINI; AGNELLI, 2008	Amido de milho, glicerol e fibras de sisal	Aumento das propriedades mecânicas e diminuição da absorção de água.	Filmes de recobrimento
KAEWATATI; THONGME, 2012	Amido de mandioca, glicerol e fibras de luffa	Melhorias nas propriedades mecânicas, degradação térmica e absorção de água.	Embalagens alimentícias
DEBIAGI et al. 2014	Bagaço de mandioca, glicerol, álcool polivinílico (PVA) e óleos essenciais	Maior resistência ao mofo e leveduras, maior flexibilidade e menor permeabilidade de água.	Bandejas biodegradáveis
PEREDA et al. 2014	Quitosana, glicerol, óleo de oliva e fibras de algodão	Melhorias nas propriedades ópticas e barreira	Filmes comestíveis
BABAEE et al. 2015	Amido de milho, glicerol e fibras Kenaf	Melhorias nas propriedades mecânicas, barreira e de biodegradabilidade	Embalagens biodegradáveis
GUIMARÃES et al. 2015	Amido de mandioca, glicerol, PVA e fibras de bambu	Aumento das propriedades mecânicas e diminuição das propriedades de barreira	Filmes de recobrimento
KARGARZADE H et al. 2017	Amido de mandioca e fibras de casca de arroz	Redução das propriedades de barreira e aumento nas propriedades térmicas e mecânicas	Embalagens de alimentos e sacolas

Fonte: O autor (2017).

Corradini; Agnelli (2008) utilizaram fibras de sisal como reforço para a matriz polimérica constituída de amido de milho e glicerol. O teor de fibra em relação à matriz variou de 5 a 30%. As propriedades mecânicas e de absorção de água foram investigadas em função do teor de fibras na matriz de milho/glicerol. O aumento do conteúdo de fibra resultou na melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos com relação à matriz controle (sem a adição das fibras). O compósito reforçado com 30% de fibra de sisal apresentou aumento na tensão na ruptura de aproximadamente de 162%, e diminuição nos valores de alongação na ruptura de 81%. A incorporação das fibras na matriz também provocou diminuição da absorção de umidade e no coeficiente de difusão de água. A análise da morfologia dos compósitos mostrou boa dispersão das fibras na matriz.

Kaewtatip; Thongmee (2012) desenvolveram compósitos biodegradáveis a partir do amido de mandioca empregando-se fibras de luffa como agente de reforço na matriz. O conteúdo de fibras de luffa variou de 0% a 20% em massa. A resistência à tração do compósito com 10% em peso de fibra de luffa aumentou em 50% comparado ao compósito sem a adição das fibras. A perda de massa dos compósitos foi investigada pela análise termogravimétrica (TGA), e os compósitos reforçados com as fibras possuiu maior estabilidade térmica em relação ao compósito sem fibras. A absorção de água dos compósitos de fibra de luffa diminuiu significativamente quando os teores de fibra de luffa aumentaram.

Debiagi et al. (2014) produziram bandejas biodegradáveis a partir do bagaço de mandioca e álcool polivinílico (PVA) com a incorporação de dois tipos de óleos essenciais: cravo (CEO) e orégano (OEO), para estudar sua atividade antimicrobiana e investigar os efeitos da incorporação desses óleos essenciais nas propriedades mecânicas e capacidade de absorção de água. As bandejas com OEO apresentaram a maior atividade antimicrobiana, pois foram eficazes contra fungos, leveduras e bactérias Gram-positivas e Gram-negativas. A adição de OEO à matriz de bagaço de mandioca-PVA resultou em bandejas menos resistentes e mais flexíveis, com uma diminuição nas capacidades de absorção de água. As bandejas incorporadas com CEO e OEO tiveram resultados semelhantes na capacidade de absorção de água.

Pereda et al. (2014) desenvolveram filmes biodegradáveis a base de quitosana, glicerol, azeite de oliva incorporando fibras de celulose provenientes do algodão. O uso das fibras celulósicas e do azeite de oliva reduziu a permeabilidade

ao vapor de água, como também, nas propriedades de tração do filme. Verificou-se que a solubilidade em água diminuiu ligeiramente à medida que o teor das fibras aumentou. A opacidade dos filmes diminuiu à medida que o teor de fibras aumentou equilibrando a transparência que foi reduzida devido à adição de lipídios.

Babae et al. (2015) avaliaram os efeitos das fibras de Kenaf sobre a biodegradabilidade, propriedades mecânicas e de barreira dos compósitos de amido de milho plastificados com glicerol. Os resultados mostraram que a adição das fibras aumentou significativamente as propriedades mecânicas dos compósitos e reduziu a taxa de permeabilidade ao vapor de água e absorção de água. A adição das fibras melhorou a taxa de biodegradabilidade dos compósitos para a degradação com fungos.

Guimarães et al. (2015) analisaram os efeitos da inclusão de diferentes concentrações de fibras de bambu nas propriedades mecânicas e de barreira em compósitos de amido de mandioca e álcool polivinílico (PVA). A adição de 6,5% de fibras melhorou a resistência à tração do compósito em 24%, mas reduziu o módulo de tração em 40% em relação compósito controle (não reforçada). As fibras diminuíram a transparência dos filmes. A permeabilidade ao vapor de água e a solubilidade em água do compósito contendo altos teores de fibras diminuíram de 20% e 30%, respectivamente, em comparação ao compósito controle.

Kargarzadeh et al. (2017) desenvolveram compósitos a base de amido de mandioca e fibra de casca de arroz. As propriedades de tração e a estabilidade térmica do biocompósito com a adição das fibras aumentou enquanto que a absorção de água diminuiu. Esses resultados indicam que as fibras eram compatíveis com a matriz e podem atuar como agente de reforço em compósito de amido.

2.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A preocupação gerada pelo acúmulo de resíduos de embalagens no meio ambiente, produzidas com polímeros sintéticos, motivou o interesse na pesquisa com foco em biopolímeros para a elaboração de embalagens biodegradáveis, e diferentes materiais naturais têm sido utilizados para a produção dos mesmos. Entretanto, as limitações dessas embalagens biodegradáveis, como baixa barreira à

umidade ou baixa resistência mecânica, exigem estudos mais avançados para aprimorar suas propriedades.

Os conhecimentos descritos nas seções anteriores, concernentes à revisão de literatura, foram fundamentais para uma melhor compreensão do assunto. Foi constatado que a literatura ainda é escassa no que se trata do desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir dos resíduos da indústria. Dentro deste contexto, este trabalho aborda a obtenção e caracterização de filmes biodegradáveis empregando-se resíduos da indústria de extração do amido de mandioca.

Os componentes empregados na matriz para a formulação dos filmes biodegradáveis foram escolhidos pela disponibilidade, facilidade de obtenção e por possuírem propriedades que possibilitam a formação dos biocompósitos. Assim, dessa combinação são esperadas melhorias nas propriedades dos filmes elaborados. As formulações e as metodologias desenvolvidas visam produzir filmes que apresentem potencial de aplicação na indústria de alimentos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os experimentos foram realizados nos laboratórios de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná. O amido de mandioca (polvilho doce da marca Yoki Alimento S.A., Paranavaí-PR) utilizado para os experimentos, foi adquirido na rede local de supermercados (Curitiba, Brasil).

A farinha de bagaço de mandioca foi adquirido pela empresa Nerial Indústria e Comércio de Alimentos LTDA (Cianorte, Brasil). 10 Kg de farinha de bagaço de mandioca foram coletados em sacos plásticos, fechados hermeticamente e transportados até o laboratório onde foi moído em um moinho de facas e posteriormente tamisado em peneira de malha 53 μ m de diâmetro.

3.2 EQUIPAMENTOS

Na Tabela 4 encontram-se os equipamentos utilizados para elaboração e caracterização dos filmes biodegradáveis de amido reforçados com bagaço de mandioca.

TABELA 4 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NO PROCESSO DE DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS UTILIZANDO O BAGAÇO DE MANDIOCA COMO AGENTE DE REFORÇO

Continua

Equipamento	Marca	Modelo	Utilização	Laboratório
Moinho de facas	Marconi	MA 630/1	Moagem do bagaço de mandioca	LQAA - PPGEAL
Banho termostático	Warmnest	HH-S14	Análise de extrativos e lignina	Polpa e papel – Engenharia Florestal UFPR
Balança analítica	Shimadzu	AY220	Controle de peso da SF, Propriedades de barreira	LEPSP - PPGEQ
Agitador magnético	Fisatom	752A	Gelatinização do amido na SF	LEPSP - PPGEQ

TABELA 4 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NO PROCESSO DE DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS UTILIZANDO O BAGAÇO DE MANDIOCA COMO AGENTE DE REFORÇO

Continuação

Equipamento	Marca	Modelo	Utilização	Laboratório
Incubadora B.O.D	Biothec	BT60	Secagem dos filmes	LEPSP - PPGEQ
Micrômetro Digital	Mitutoyo	293-821	Espessura dos filmes	LATOS - PPGEAL
Texturômetro	Brookfield /Stable Micro Systems	CT3/TA.XT	Propriedades mecânicas	LABTECAL - PPGEAL
Estufa sem circulação de ar	Quimis	317 B242	Secagem dos filmes / Análise de solubilidade	LEPSP - PPGEQ
Extrator - Soxhlet	Prodicil	11.36	Determinação do teor de amilose e extrativos	Polpa e papel – Engenharia Florestal UFPR
Espectrofotômetro	Shimadzu	UV-1800	Opacidade dos filmes	LABTEC - PPGEAL
Espectrofotômetro	Pró-Análise	UV-1600.	Teor de amilose do amido e bagaço	LQAA - PPGEAL
Incubadora com agitação	Tecnal	TE-421	Análise de solubilidade em água	LATOS - PPGEAL
Colorímetro	HunterLab	EZ 4500L	Análise de cor	LQAA - PPGEAL
DSC	Pelkin Elmer	DSC 8500	Análise das mudanças de fase dos filmes	Central Analítica
TGA	Pelkin Elmer	TGA 4000	Análise da decomposição térmica dos filmes	Central Analítica
FTIR	Bruker, USA	Vertex 70	Interações dos componentes do filme	DQUI - UFPR
MEV	Tescan	VEGA3 LMU	Análises estruturais	CME - UFPR

Fonte: O autor (2017).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO E BAGAÇO DE MANDIOCA

3.3.1 Teor de umidade, cinzas, proteínas, fibra bruta, lipídeos e carboidratos

A determinação da umidade, expressa em base seca, foi realizada de acordo com o descrito pela Association of Official Analytical Chemists (AOAC, nº 925.09, 1995), assim como as seguintes análises: teor de cinzas (AOAC, nº 923.03, 1995), determinado pela carbonização e posterior incineração do bagaço em mufla a 550°C, segundo o método gravimétrico; o conteúdo de proteínas (AOAC, nº 920.87, 1995) obtido pelo método de Kjeldahl utilizando fator de conversão de nitrogênio em proteína de 6,25. Para a determinação dos teores de fibra bruta e lipídeos, por meio da extração por Soxhlet utilizando éter como solvente, foi utilizada a metodologia do instituto Adolf Lutz (1985). O teor de carboidratos foi estimado pela diferença entre 100% e o somatório dos valores obtidos nas análises de umidade, cinzas, fibras, proteínas e lipídeos.

3.3.2 Teor de extrativos no bagaço de mandioca

Os extrativos são compostos solúveis em solventes orgânicos. A extração é feita à base da mistura etanol-tolueno que permite retirar carboidratos de baixo peso molecular, tais como: sais, ácidos graxos, resinas, hidrocarbonetos não voláteis, e outros compostos solúveis em água (NORMA TAPPI T204 cm-97). Na extração, empregou-se o extrator Soxhlet sendo utilizados 2,2 g de amostra (seca em estufa a 105 °C) e 200 mL de uma solução de etanol-tolueno (1:2 (v/v)). As amostras foram condicionadas em um cartucho de extração e colocadas dentro da coluna do Soxhlet. O solvente foi colocado em um balão de 250 mL, sendo que o material foi extraído por 8 horas. Após esse período a amostra contida no cartucho foi transferida para um erlenmeyer de 1000 mL, adicionando-se 500 mL de água destilada, deixando-o em banho termostático a 100 °C durante 1 hora. O material foi filtrado em cadinho seco pesado e colocado em estufa a 105 °C para secagem da amostra. O teor de extrativos foi calculado de acordo com a EQUAÇÃO 9. Os ensaios foram realizados em triplicata.

$$\text{TEt (\%)} = \frac{P_{as} - (P_{ac} - P_c)}{P_{as}} \times 100 \quad (9)$$

Em que: TEt é o teor de extrativos (%), P_{as} é o peso da amostra seca (2,2 g), P_{ac} é o peso do cadinho e amostra e P_c é o peso do cadinho seco.

3.3.3 Teor de lignina e celulose no bagaço de mandioca

O teor de lignina foi determinado pelo método denominado lignina KLASON (NORMA TAPPI T222 om-88). Inicialmente, pesou-se 1,2 g de material livre de extrativos (base seca) e macerou-se em 12 mL de ácido sulfúrico a 72% (v/v), em banho termostático com temperatura de 30 °C, durante 1 hora. A seguir, o material foi transferido para um balão de 1000 mL, diluído em 336 mL de água destilada e fervido por 4 horas. Realizou-se a filtragem do material em cadinho seco e pesado, lavando-se o material residual (lignina KLASON) com água quente. O cadinho foi colocado em estufa a 105 °C para secagem da amostra. O teor de lignina foi determinado dividindo-se a massa de lignina obtida pela massa da amostra antes da extração e convertendo-se em porcentagem conforme a EQUAÇÃO 10. O teor de celulose foi estimado pela diferença entre 100% e o somatório dos valores obtidos nas análises de cinzas, extrativos e lignina. Os ensaios foram realizados em triplicata.

$$TL (\%) = \frac{(P_{ac} - P_c)}{P_{as}} \times 100 \quad (10)$$

Em que TL é o teor de lignina (%); P_{ac} é peso do cadinho com a amostra (g); P_c é peso do cadinho seco (g); P_{as} é Peso da amostra seca (1,2 g).

3.3.4 Determinação do teor de amilose do amido e bagaço de mandioca

A análise para determinação do teor de amilose foi realizada de acordo com o método n° 66470 da *Internacional Organization for Standarsization* (ISO, 1897), o qual se baseia no princípio da calorimetria por meio da reação da amilose com o iodo, formando um complexo de coloração azulada. Foi utilizado como padrão de referência o amido de mandioca AMITEC com teor de amilose conhecido, de $18,43 \pm 0,168\%$, em base seca.

O desengorduramento das amostras foi realizado pela pesagem de 1,5 g do amido de mandioca utilizado na produção dos filmes biodegradáveis e do amido padrão. Estes foram depositados em cadinhos feitos de papel filtro e colocados para refluxar por 4 horas em 400 mL de etanol 96%, em extrator Soxhlet. O solvente foi

removido e adicionado novamente 400 mL de etanol 96%, repetindo o procedimento por mais 4 horas. Os amidos foram secos em estufa a 100°C por 2 horas e armazenados em dessecador.

Foram pesados 0,1 g de amido em tubos Falcon e adicionados 1 mL de etanol 96% e 9 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 1 molL⁻¹. A solução foi aquecida e agitada constantemente, em banho térmico a 100°C por 10 minutos ou até a completa dissolução do amido. Posteriormente, esta foi resfriada em água a temperatura ambiente e, então, foi transferida para um balão de 100 mL, completando-se o volume com água destilada. Em balão volumétrico de 25 mL foi adicionado 20 mL de água destilada e uma alíquota de 1 mL da solução amilácea, sendo o balão agitado para posterior adição de 0,25 mL de ácido acético 1M e 0,5 mL de solução de iodo (2 g de KI + 0,2 g de I₂ em 100 mL). Após agitar o volume foi completado com água destilada. As soluções permaneceram em repouso por 20 minutos com ausência de luz. No preparo do branco apenas a amostra não foi adicionada. A leitura da absorbância foi realizada em 620 nm, utilizando espectrofotômetro.

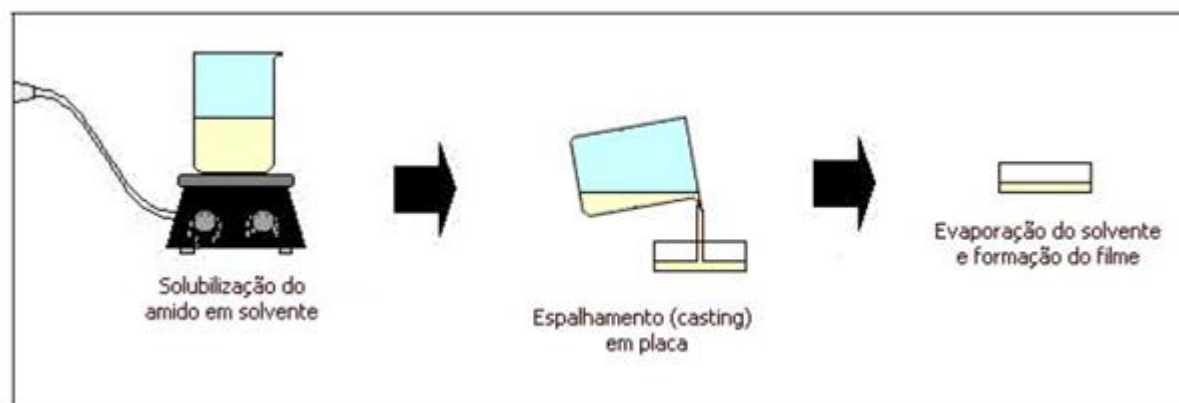
O teor de amilose foi determinado pela EQUAÇÃO 11, em que %AR é referente ao percentual de amilose do amido de referencia (18,43%), Abs_{aG} é a absorbância da solução de amido de mandioca analisados e Abs_{aR} a absorbância do amido referência.

$$\% \text{ Amilose} = \frac{\% \text{AR} \times \text{Abs}_{aG}}{\text{Abs}_{aR}} \quad (11)$$

3.4 DESENVOLVIMENTO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS

Os filmes foram elaborados (FIGURA 6) segundo a técnica de espalhamento (“*casting*”), que consiste na desidratação de uma solução formadora de filme (SF) aplicada sobre um suporte (GONTARD et al. 1992).

FIGURA 6 - ESQUEMA PARA A OBTENÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS POR ESPALHAMENTO



FONTE: adaptado de Larotonda (2002).

Experimentos preliminares foram realizados para determinar a capacidade de formação de filmes manuseáveis e flexíveis em relação às massas de amido de mandioca, bagaço de mandioca e glicerol.

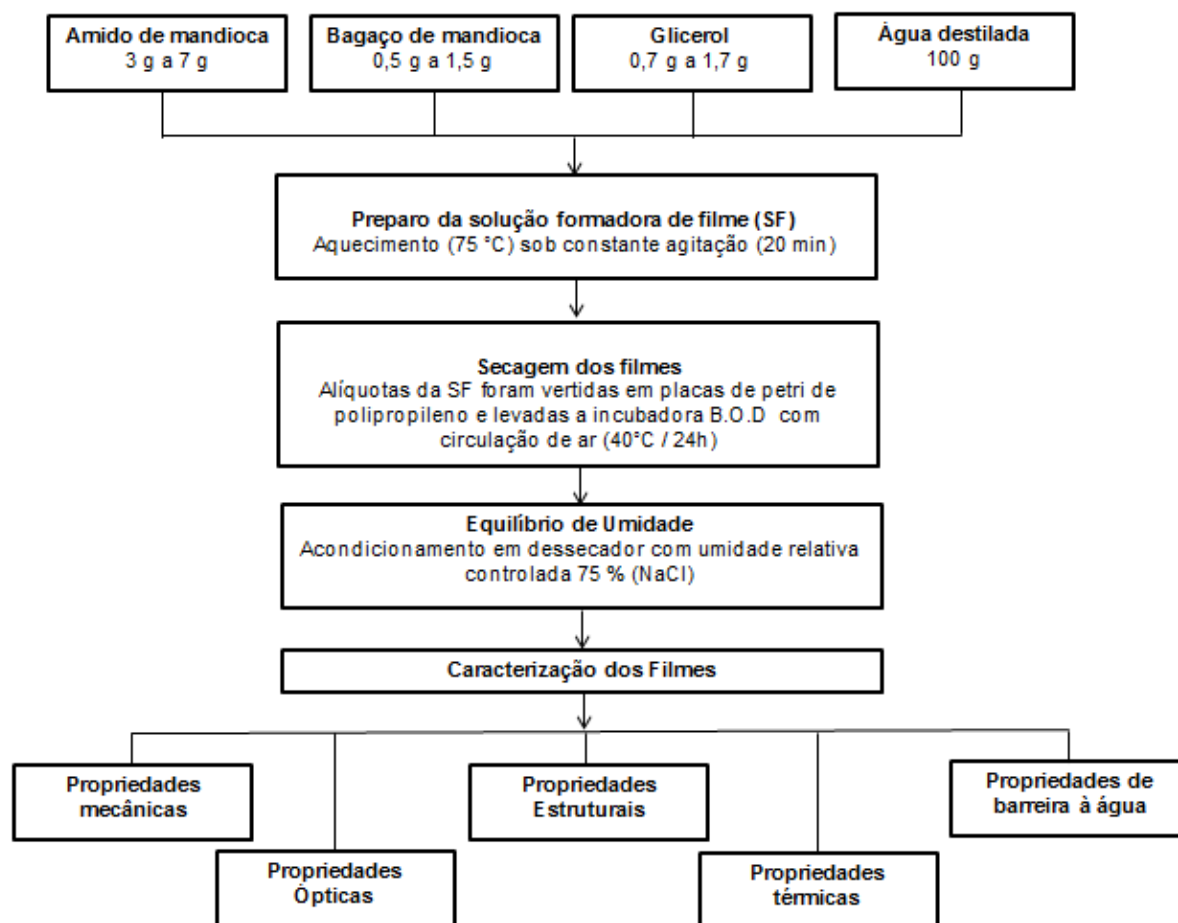
Foram estudadas as concentrações de amido (3 g a 7 g), glicerol (plastificante) (0,7 g a 1,7 g) e bagaço de mandioca (0,5 g a 1,5 g), suspensas em massa fixa de 100 g de água destilada. Os componentes da solução formadora de filme (SF) foram misturados em um agitador magnético e aquecidos até 75 °C durante 20 min, para assegurar a gelatinização do amido.

O controle de peso da SF foi feito em balança analítica, onde alíquotas de 15 g da SF foram vertidas em placas de Petri de polipropileno, com 90 mm de diâmetro para secagem em uma incubadora B.O.D. com circulação de ar com controle de temperatura a 40 °C e com um tempo de secagem médio de 24 h (VICENTINI, 2003).

Após a secagem, os filmes foram acondicionados durante 7 dias em umidade relativa (UR) de 75% em um dessecador contendo solução saturada de NaCl de forma a alcançar o equilíbrio do teor de umidade. Posteriormente, os filmes foram destacados das placas para serem caracterizados.

Na FIGURA 7 encontra-se o fluxograma da elaboração e caracterização dos filmes de amido e bagaço de mandioca. Em todos os experimentos foram utilizados os mesmos procedimentos de preparo, secagem e condicionamento dos filmes, variando apenas as massas dos componentes da solução formadora de filme (SF).

FIGURA 7 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS



FONTE: O autor (2017).

3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Utilizou-se um planejamento experimental central composto rotacional (DCCR) com triplicata no ponto central, para estudar o efeito de cada componente empregado no desenvolvimento dos filmes. As variáveis independentes foram as concentrações de: amido de mandioca (g), bagaço de mandioca (g) e de glicerol (g).

Foram realizados 17 ensaios, sendo oito fatoriais (combinação dos níveis -1 e +1), seis axiais (uma variável no nível $\pm\alpha$ e outra no nível 0) e três centrais servindo como estimativa do erro experimental e para determinar a precisão da equação polinomial (EQUAÇÃO 12). Os valores codificados e reais dos diversos níveis de variáveis independentes encontram-se na TABELA 5. Os limites dos valores reais foram escolhidos com base nos ensaios preliminares.

TABELA 5 - VARIÁVEIS INDEPENDENTES, NÍVEIS ESTUDADOS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (DCCR)

Variáveis independentes	Níveis Codificados e Reais				
	$-\alpha = -1,68$	-1	0	+1	$+\alpha = +1,68$
Amido de mandioca (g)	3	4	5	6	7
Bagaço de mandioca (g)	0,5	0,75	1	1,20	1,5
Glicerol (g)	0,7	0,9	1,2	1,5	1,7

Fonte: O autor (2017)

Na TABELA 6 apresentam-se os valores codificados e reais do planejamento experimental completo para três variáveis independentes e cinco níveis de variação.

TABELA 6 - PLANEJAMENTO COMPLETO DO PROCESSO DE ELABORAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA, BAGAÇO DE MANDIOCA E GLICEROL

*Ensaio	Níveis codificados das variáveis			Níveis reais das variáveis		
	Amido de mandioca	Bagaço de mandioca	Glicerol	Amido de mandioca	Bagaço de mandioca	Glicerol
1	-1	-1	-1	4	0,75	0,9
2	-1	-1	+1	4	0,75	1,5
3	-1	+1	-1	4	1,20	0,9
4	-1	+1	+1	4	1,20	1,5
5	+1	-1	-1	6	0,75	0,9
6	+1	-1	+1	6	0,75	1,5
7	+1	+1	-1	6	1,20	0,9
8	+1	+1	+1	6	1,20	1,5
9	-1,68	0	0	3	1	1,2
10	+1,68	0	0	7	1	1,2
11	0	-1,68	0	5	0,5	1,2
12	0	+1,68	0	5	1,5	1,2
13	0	0	-1,68	5	1	0,7
14	0	0	+1,68	5	1	1,7
15	0	0	0	5	1	1,2
16	0	0	0	5	1	1,2
17	0	0	0	5	1	1,2

*Aleatorizados previamente à experimentação.

Fonte: O autor (2017)

As variáveis dependentes (respostas) estudadas foram as propriedades mecânicas (tensão de ruptura e alongamento máximo) e espessura.

Para cada resposta foi verificada a significância das variáveis ou interações na equação polinomial. Os modelos foram desenvolvidos ignorando os efeitos que não apresentam significância e a equação resultante foi encontrada quando os níveis de significância (p) para a concentração de amido de mandioca, concentração de bagaço de mandioca e concentração de glicerol foram iguais ou menores que 5% ($p < 0,05$).

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 \quad (12)$$

Sendo y a variável dependente (resposta), β_n são os parâmetros (efeitos) do modelo e as variáveis independentes já estão codificadas (X_1 , X_2 e X_3). Este modelo foi ajustado aos pontos experimentais e o nível de significância do modelo foi analisado por meio dos coeficientes de correlação (R^2) e do teste F.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Os filmes foram caracterizados quanto ao seu aspecto visual, propriedades físicas (espessura e solubilidade em água), ópticas (cor e opacidade), estruturais (MEV e FTIR), mecânicas (resistência à tração e alongação na ruptura), de barreira (PVA e cinética de sorção de água) e termogravimétrica (TGA).

3.6.1 Aspecto visual

Análises visuais e táteis foram realizadas de acordo com os parâmetros estabelecidos por Gontard (1991), verificando-se as seguintes características dos filmes: continuidade (ausência de ruptura após a secagem), homogeneidade (ausência de partículas insolúveis, bolhas de ar ou zonas de opacidade) e manuseabilidade (possibilidade de ser manuseado sem riscos de ruptura).

3.6.2 Espessura

A espessura dos filmes foi determinada utilizando micrômetro digital (resolução de 0,001 mm). A espessura final foi calculada pela média aritmética de 10 medidas aleatórias do filme, conforme a metodologia descrita por Versino; García (2014).

3.6.3 Solubilidade em água

A solubilidade em água é uma propriedade relevante dos filmes biodegradáveis, uma vez que para várias aplicações é necessário conhecer a resistência e o comportamento do material à água.

A solubilidade em água foi determinada de acordo com a metodologia descrita por Gontard et al. (1994) utilizando-se amostras de filme de 2 cm de diâmetro seco em estufa a 105 °C durante 24 horas. As amostras foram colocadas em recipientes com 50 mL de água destilada, e mantidos em uma incubadora com agitação (150 rpm) por 24 h, a 25 °C. Após esse período, a solução foi filtrada com papel filtro para recuperar o filme não dissolvido e depois seco em estufa a 105 °C por 24 h. Os ensaios foram realizados em triplicata e a solubilidade (S) determinada utilizando-se a EQUAÇÃO 13.

$$S(\%) = \frac{(M_0 - M_f)}{M_0} \times 100 \quad (13)$$

Sendo M_0 a massa inicial do filme, expressa em massa seca, e M_f a massa seca do resíduo de filme não dissolvido em água.

3.6.4 Propriedades Ópticas

3.6.4.1 Cor

As análises de cor dos filmes biodegradáveis foram realizadas utilizando um colorímetro previamente calibrado, operando no sistema CIELab (L^* , a^* , b^*). As amostras foram colocadas sobre uma superfície branca (cerâmica de calibração) e as medições foram realizadas em pontos aleatórios do filme. Foram coletados os valores de luminosidade (L^* = 0 (preto) a 100 (branco)), os valores de a^* que demonstram a variação de cor do vermelho ao verde ($+a$ = vermelho, $-a$ = verde), e os valores de b^* referentes a variação de cor do azul ao amarelo ($+b$ = amarelo, $-b$ = azul). A diferença de cor foi quantificada meio da EQUAÇÃO 14 utilizando a cerâmica de calibração como padrão (HUNTERLAB, 1996).

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (14)$$

Em que: $\Delta L^* = L^*_{\text{padrão}} - L^*_{\text{amostra}}$; $\Delta a^* = a^*_{\text{padrão}} - a^*_{\text{amostra}}$; e $\Delta b^* = b^*_{\text{padrão}} - b^*_{\text{amostra}}$.

Os valores padrões obtidos para a placa branca foram: $L = 92,27$, $a = -0,96$ e $b = 1,21$, respectivamente. As determinações foram realizadas em triplicada.

3.6.4.2 Opacidade

A opacidade foi realizada por método espectrofotométrico, segundo Gontard et al. (1992). O espectro de cada corpo de prova (1 x 4 cm) foi determinado utilizando um espectrofotômetro UV-VIS. A área abaixo da curva de absorbância entre 360 a 800 nm é dado como a opacidade dos filmes, expresso em unidades de absorbância (AU x nm/ μm).

3.6.5 Propriedades estruturais

3.6.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise da superfície dos filmes foi realizada em um microscópio de varredura (MEV). As amostras foram fixadas em suportes com fita de cobre e metalizadas por uma fina camada de ouro (Balzers Union, modelo FL 9496). As imagens foram capturadas usando voltagem de aceleração de 10 kV.

3.6.5.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os filmes foram analisados utilizando-se a espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR), segundo Vicentini (2003). A análise foi realizada com o acessório de refletância total atenuada (ATR), equipado com um cristal de carbono, a 25 °C. Os filmes foram acondicionados em um suporte e comprimidos a uma pressão elevada e controlada. As análises espectrofotométricas foram realizadas na faixa espectral de 600–4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

3.6.6 Propriedades mecânicas

O alongamento a ruptura (E) e tensão de ruptura (TR) dos filmes foram determinadas em texturômetro, utilizando a probe TA-DGA (Conjunto aperto duplo, Brookfield) segundo o método padrão da American Society for Testing and Materials D882-12 (ASTM, 2012). Foram realizadas 6 repetições de cada amostra de filme, com dimensões de 25 mm de largura e 70 mm de comprimento. Foi utilizada velocidade de tração de 2 mm/s e distância inicial das garras de 100 mm com uma carga de disparo de 0,1 N.

O alongamento a ruptura E (%) é calculado pela a EQUAÇÃO 15 e a tensão de ruptura (TR, MPa) pela EQUAÇÃO 16.

$$E(\%) = \frac{(d_{ruptura} - d_{inicial})}{d_{inicial}} \times 100 \quad (15)$$

$$TR = \frac{F_{max}}{A} \quad (16)$$

Em que:

E: é o alongamento dos filmes (%);

$d_{ruptura}$: é a distância de separação no momento de ruptura da amostra (mm), que corresponde à diferença entre a distância de separação no momento da ruptura e a distância inicial;

$d_{inicial}$: distância inicial de separação (43 mm).

TR: é a resistência à tração (MPa);

F_{max} : é a força máxima no momento de ruptura do filme (N);

A: é a área da seção transversal do filme (m²).

3.6.7 Propriedades de barreira

3.6.7.1 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) é definida como a transferência do vapor permeante através de um material pelo método padrão da American Society for Testing and Materials (ASTM E96-00) com adaptações. Este consiste em um método gravimétrico, o qual é fundamentado no aumento ou perda de massa de um

material higroscópico colocado no interior de uma cápsula impermeável e isolado do meio ambiente pelo corpo-de-prova flexível cuja permeabilidade se deseja determinar. A cápsula é colocada em um ambiente com umidade relativa e temperatura constante. O ganho de massa da cápsula ao longo do tempo é usado para calcular a taxa de permeabilidade do vapor de água através do material.

Como cápsulas para acondicionamento do material higroscópico foram utilizados frascos plásticos transparentes com tampas rosqueadas. As tampas continham um furo, fornecendo uma área de passagem de $12,56 \text{ cm}^2$, o qual o vapor de água permeou pelo filme.

Em cada frasco foi adicionado 10 g de cloreto de cálcio anidro (CaCl_2), anteriormente dessecado em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24h. Os filmes foram cortados em forma de discos e adaptados a tampa de cada frasco.

Os frascos foram acondicionados em dessecadores contendo uma solução saturada de cloreto de sódio com o objetivo de se obter 75% de umidade relativa. Todo o conjunto foi colocado em uma estufa com temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O ganho de umidade foi determinado por meio de pesagens, em balança analítica, em intervalos de 24 horas por 8 dias.

A permeabilidade do filme foi calculada pela regressão linear entre o ganho de massa (g) e o tempo (h) durante o experimento, para obtenção do coeficiente angular da reta, o qual determina a quantidade de água ganha pelo tempo. A permeabilidade ao vapor de água do filme foi calculada através da EQUAÇÃO 8.

3.6.7.2 Cinética de sorção de água

A cinética de sorção de água foi determinada conforme Mali et al. (2005). Os filmes foram cortados em formatos de disco (2 cm de diâmetro) e foram previamente condicionados em dessecador contendo sílica gel por 20 dias. Em seguida, as amostras foram colocadas em placas de Petri de polipropileno e condicionados em potes hermeticamente fechados contendo solução saturada de nitrato de magnésio (32%, UR a $25 \text{ }^\circ\text{C}$), nitrito de sódio (65%, UR a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) e cloreto de bário (91%, UR a $25 \text{ }^\circ\text{C}$). As amostras foram pesadas em sucessivos intervalos de tempo até atingir o equilíbrio. Os dados de sorção de umidade foram ajustados ao modelo de Peleg (1988) (EQUAÇÃO 17).

$$M(t) = M_0 + \frac{t}{k_1 + k_2 t} \quad (17)$$

Sendo:

$M(t)$ = Umidade em função do tempo t ;

M_0 = Conteúdo de umidade inicial;

k_1 = Constante de velocidade de Peleg (h / (g água / g sólidos));

k_2 = Constante de capacidade de Peleg (g água / g sólidos);

t = Tempo (h).

3.6.8 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica e a degradação dos filmes foram analisadas por termogravimetria (TGA) em panelinhas de platina. Amostras pesando aproximadamente 10 mg foram aquecidas de 25 °C a 700 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹. O nitrogênio foi utilizado como gás de purga (20 mL min⁻¹) para evitar reações termo-oxidativas. As curvas de TGA e DTG (derivada termogravimétrica) foram utilizadas na interpretação dos dados.

3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para a análise dos resultados experimentais, a metodologia de superfície de resposta descreve o comportamento de um sistema no qual estão combinadas as variáveis independentes (X^k) e variável dependente ou de resposta (Y). A resposta é uma função dos níveis nos quais as variáveis independentes foram combinadas e definidas como pode ser observado na EQUAÇÃO 18 (BOX; DRAPER, 1967).

$$Y_i = F(X_1, X_2, \dots, X_k) \quad (18)$$

Aplicou-se uma análise de variância (ANOVA) de regressão não-linear para o modelo polinomial de segunda ordem para estabelecer o modelo matemático preditivo das variáveis respostas (EQUAÇÃO 12).

A análise de variância (ANOVA) e os coeficientes do modelo polinomial foram calculados utilizando-se os valores codificados das variáveis independentes, já os

gráficos foram gerados com os dados reais, em função de duas variáveis, mantendo-se para a outra variável o valor constante relativo ao ponto central.

Os resultados dos experimentos foram submetidos à ANOVA e as médias foram comparadas aplicando-se o teste de Tukey, ao nível de 95 % de significância, com auxílio do programa Statistica 12.0 (StatSoft, Tulsa, USA).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

4.1.1 Caracterização do amido e bagaço de mandioca

A composição físico-química (TABELA 7) indica que os carboidratos são os componentes principais do amido e bagaço de mandioca.

TABELA 7 - COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA (% M/M) DO AMIDO E BAGAÇO DE MANDIOCA

Composição	Amido de mandioca	Bagaço de mandioca
Amilose	21,9 ± 0,330	10,3 ± 0,280
Lignina Klason	--	5,35 ± 0,157
Celulose	--	67,9 ± 0,664
Extrativos	--	26,6 ± 0,430
Lípidios	0,533 ± 0,030	0,47 ± 0,057
Proteínas	1,23 ± 0,057	1,03 ± 0,208
Cinzas	0,266 ± 0,057	0,16 ± 0,011
Umidade	10,53 ± 0,057	12,3 ± 0,057
Fibra bruta	--	19,0 ± 0,025

Nota: os valores correspondem à média ± desvio padrão. Os resultados são expressos em base seca.

O teor de amilose e amilopectina encontrados para o amido e bagaço de mandioca utilizados neste estudo, os mesmos foram de 21,92 e 78,08%, para o amido de mandioca, respectivamente, e de 10,33 e 89,67%, para o bagaço de mandioca, respectivamente.

Segundo Marcon et al. (2007) o amido de mandioca apresenta teores de amilose de 17,0% e de amilopectina de 83,0%. Entretanto, existem diversos trabalhos que encontraram quantidades diferentes. Os teores observados em amido de mandioca por SILVA; CABELLO (2006) variaram de 17,17 a 19,67% para amilose e 80,33 a 82,83% para amilopectina. Oliveira (2011), também avaliou teores de amilose em diferentes genótipos e observou que os teores variaram de 19,51 a 24,07%. Desse modo, com base nos resultados obtidos neste trabalho, as diferenças nos teores de amilose encontradas na literatura podem ser devido à utilização de variedades diferentes.

Em relação ao teor de amilose e amilopectina encontrados no bagaço de mandioca confirmam a existência do amido não extraído durante o processamento da mandioca. O desempenho mecânico de filmes a base de amido podem ser

influenciados pela proporção entre a amilose e amilopectina existentes, devido ao diferente comportamento das duas moléculas (CANO et al. 2014). De acordo com Martins (2017) quanto maior o teor de amilose do amido utilizado para a produção de filmes, maior será a força de tensão dos filmes formados. A presença do glicerol tende a reduzir essa força devido a interação entre o glicerol e as cadeias de amilose (ALVES et al. 2007).

Para o bagaço de mandioca os teores de celulose e de lignina foram, respectivamente, 67,9 e 5,35%, sendo a quantidade de extrativos de 26,0%. A celulose e lignina são responsáveis pelas características de comportamento térmico e mecânico desses materiais. Sendo assim, é de fundamental importância determinar a quantidade de cada um desses componentes presentes na fibra (BENINE, 2011; REIS et al. 2011). A quantidade de cada um destes componentes presentes no bagaço de mandioca varia de acordo com o tipo de fibra (casca do coco, bagaço, juta, sisal entre outras) além do tempo de maturação da planta e do solo onde foi cultivada (WALLENBERGER; WESTON, 2004).

O amido geralmente apresenta em sua composição pequenas quantidades de substâncias como proteínas, lipídeos e cinzas (OLIVEIRA, 2011).

Álvares et al. (2013) afirmam que os teores de proteína e lipídeos encontrados no amido de mandioca estão diretamente relacionados à variedade da raiz a que lhe deu origem. O teor de cinzas pode estar relacionado com características intrínsecas das raízes, como teores significativos de nutrientes, e/ou com o processo de fabricação, como, por exemplo, o descascamento inadequado ou contaminação por material estranho ao produto. Pôde-se observar que todos os valores destas substâncias encontram-se dentro do limite fixado pela legislação vigente (teor máximo de 2,0%) (BRASIL, 2005).

O teor de umidade das matérias-primas esteve de acordo com o limite estabelecido pela Legislação Brasileira (máximo de 14%) (BRASIL, 2005). Segundo Chisté; Cohen (2011) a variação no teor de umidade está associada à eficiência do processo de prensagem na extração do amido, dentre outros. Quanto ao teor de fibras, a Legislação Brasileira não estipula valores.

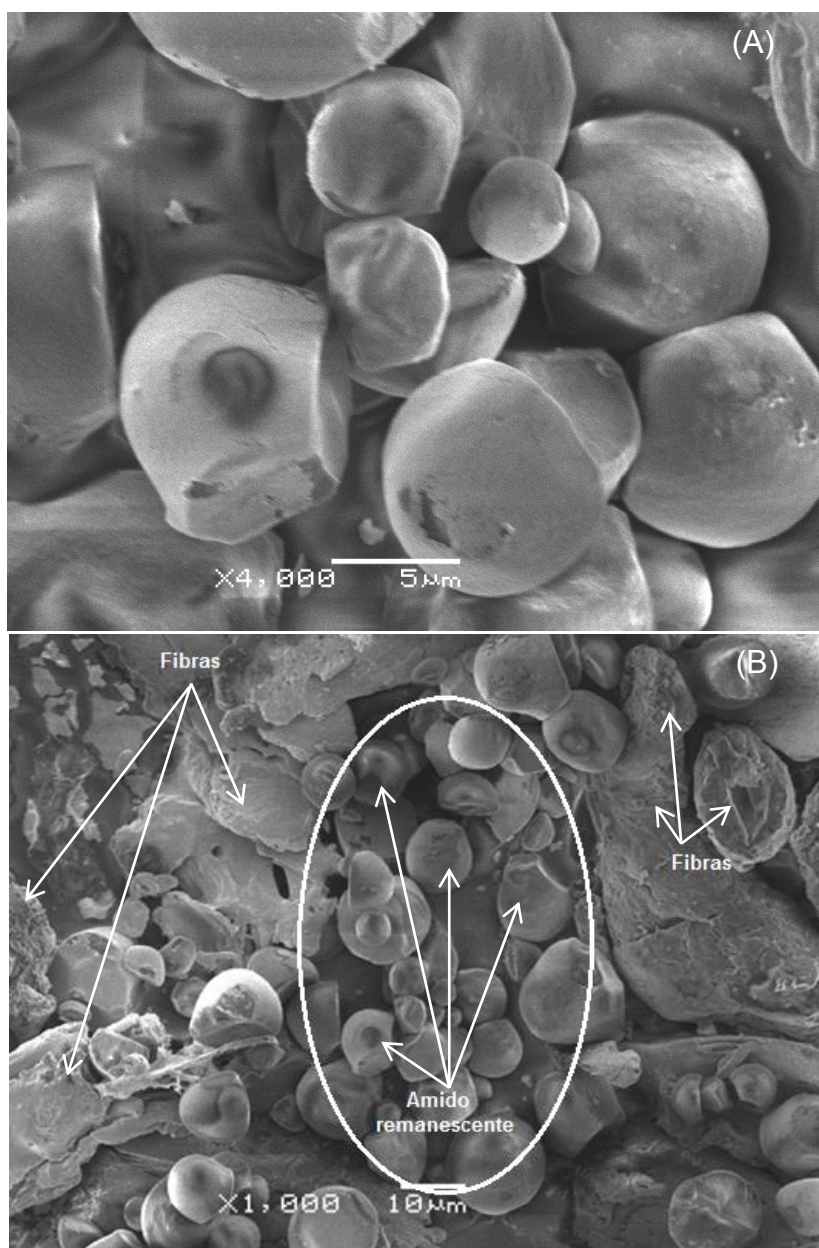
Os resultados obtidos foram semelhantes aos relatados para o resíduo remanescente da extração do amido de mandioca Versino; García (2014). A qualidade e a aparência deste subproduto variam de acordo com a planta, tempo

após a colheita, bem como, equipamentos industriais e método utilizado na extração (VERSINO et al. 2015).

4.1.2 Caracterização da microestrutura do amido de mandioca (MEV)

Os grânulos de amido de mandioca, quando observados em microscópico eletrônico de varredura (FIGURA 8A), apresentam superfícies lisas que evidencia a integridade dos amidos.

FIGURA 8 – MICROFOTOGRAFIA DO AMIDO (A) E BAGAÇO DE MANDIOCA (B).



Pôde-se observar na imagem do bagaço de mandioca (FIGURA 8B) grânulos de amido dispostos juntamente com as fibras, reiterando a procedência dos grânulos referente do processo industrial para obtenção do amido de mandioca.

De modo geral, os grânulos de amido exibiram formas esférica e poligonal, o mesmo foi observado nos trabalhos de Versino; García (2014). De acordo com Doporto et al. (2012) as geometrias encontradas para o amido de mandioca são esférica, oval, poligonal e cilíndrica.

Estas variações na forma dos grânulos se devem às origens fisiológicas das plantas. Podem, ainda, ocorrer em função dos diferentes teores de amilose e amilopectina presentes em cada planta (KAUR et al. 2007).

4.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Os resultados do planejamento experimental central composto rotacional (DCCR) da obtenção dos filmes juntamente com a matriz codificada e seus respectivos níveis estão apresentados na TABELA 8.

TABELA 8 - PLANEJAMENTO COMPLETO DO PROCESSO DE ELABORAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA, BAGAÇO DE MANDIOCA E GLICEROL.

*Ensaio	Níveis codificados das variáveis			Níveis reais das variáveis			Respostas		
	AM (X ₁)	BM (X ₂)	GI (X ₃)	AM (g)	BM (g)	GI (g)	E (%)	TR (MPa)	Esp (mm)
1	-1	-1	-1	4	0,75	0,9	6,63 ^{ef}	5,41 ^{degh}	0,105 ^h
2	-1	-1	+1	4	0,75	1,5	22,4 ^b	2,42 ⁱ	0,127 ^{fg}
3	-1	+1	-1	4	1,20	0,9	5,49 ^{etg}	6,94 ^{de}	0,108 ^h
4	-1	+1	+1	4	1,20	1,5	17,9 ^c	4,88 ^{efghi}	0,129 ^{fg}
5	+1	-1	-1	6	0,75	0,9	4,17 ^{fg}	12,0 ^{ab}	0,157 ^{bcd}
6	+1	-1	+1	6	0,75	1,5	18,1 ^c	6,68 ^{def}	0,159 ^{bc}
7	+1	+1	-1	6	1,20	0,9	4,35 ^{tg}	14,6 ^a	0,154 ^{cd}
8	+1	+1	+1	6	1,20	1,5	13,9 ^d	6,06 ^{defg}	0,173 ^{ab}
9	-1,68	0	0	3	1	1,2	16,0 ^{cd}	2,59 ^{hi}	0,106 ^h
10	+1,68	0	0	7	1	1,2	6,15 ^{etg}	10,3 ^{bc}	0,187 ^a
11	0	-1,68	0	5	0,5	1,2	35,0 ^a	3,91 ^{fghi}	0,131 ^h
12	0	+1,68	0	5	1,5	1,2	8,84 ^e	7,94 ^{cd}	0,156 ^{cde}
13	0	0	-1,68	5	1	0,7	2,48 ^g	12,6 ^{ab}	0,142 ^{det}
14	0	0	+1,68	5	1	1,7	31,9 ^a	3,23 ^{ghi}	0,137 ^{ef}
15(C)	0	0	0	5	1	1,2	16,8 ^{cd}	7,15 ^{de}	0,146 ^f
16(C)	0	0	0	5	1	1,2	16,1 ^{cd}	6,85 ^{de}	0,142 ^t
17(C)	0	0	0	5	1	1,2	16,4 ^{cd}	6,82 ^{de}	0,145 ^f

Nota: letras minúsculas iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa entre os ensaios pelo teste de Tukey (p < 0,05).

Fonte: O autor (2017).

4.2.1 Estimativa dos efeitos dos modelos

As estimativas dos efeitos das variáveis para cada modelo matemático de cada resposta (TABELA 9) foi avaliado e os resultados da análise de variância (ANOVA), os coeficientes de regressão e os valores de F calculado e tabelado para as variáveis dependentes, resistência à tração, alongação e espessura (TABELA 10).

TABELA 9 - ESTIMATIVA DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS DE POLINÔMIOS DE SEGUNDA ORDEM ASSOCIADA À SIGNIFICÂNCIA PARA CADA RESPOSTA ESTUDADA.

Efeitos	Respostas					
	TR (MPa)		E (%)		Esp (mm)	
	Estimado	p-valor	Estimado	p-valor	Estimado	p-valor
β_0	29,61	0,003540	52,22	0,0757	0,086068	0,059791
β_1	8,73	0,000024	17,30	0,0098	0,018214	0,042420
β_{11}	-0,08	0,539228	-1,75	0,0020	-0,001501	0,027476
β_2	22,50	0,003669	-34,43	0,1135	0,087648	0,021416
β_{22}	-3,63	0,096365	15,33	0,0306	-0,034789	0,005783
β_3	2,46	0,719081	66,30	0,0088	0,123717	0,003450
β_{33}	4,94	0,022279	-8,04	0,1802	-0,049005	0,000918
β_{12}	-1,27	0,173649	0,59	0,8081	0,005276	0,192317
β_{13}	-3,70	0,000040	-1,94	0,3148	0,008333	0,021570
β_{23}	-4,40	0,159744	-12,63	0,1588	-0,021171	0,127668

Os efeitos destacados em negrito indicam que a variável apresentou efeito significativo ($p < 0,05$).

Fonte: O autor (2017).

TABELA 10 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA A TR (MPa), E (%) E ESP (MM) DOS FILMES PARA O MODELO QUADRÁTICO.

Continua						
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F _{cal.}	F _{tab.}	R ²
Tensão à ruptura (MPa)						
Regressão	577,1	5	115,4	104,13	4,39	0,93
Resíduo	47,6	43	1,10			
FA	43,7	37	1,17	1,79	3,78	
Erro	3,92	6	0,654			
Total	628,1	50	12,5			

TABELA 10 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA A TR (MPa), E (%) E ESP (MM) DOS FILMES PARA O MODELO QUADRÁTICO

Continuação

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F _{cal.}	F _{tab.}	R ²
Elongação (%)						
Regressão	3464,4	5	692,8	36,9	4,39	0,82
Resíduo	807,0	43	18,7			
FA	466,3	37	12,6	1,48	3,78	
Erro	40,8	6	6,91			
Total	4330,7	50	86,6			
Espessura (mm)						
Regressão	0,021235	7	0,00303	82,1	4,21	0,91
Resíduo	0,001515	41	0,00003			
FA	0,001420	35	0,00004	0,91	3,76	
Erro	0,000095	6	0,00001			
Total	0,022328	50	0,00446			

Fonte: O autor (2017).

Para a resposta de tensão à ruptura (TR) (TABELA 9), verifica-se que os efeitos significativos foram: concentração de amido de mandioca (X_1) linear, concentração de bagaço de mandioca (X_2) linear, concentração de glicerol (X_3) quadrática e a interação de X_1 e X_3 . A maioria dos efeitos apresentou efeito positivo sobre a resposta, com exceção, interação de X_1 e X_3 linear.

Observando-se a Tabela 10, fica evidente que o modelo obtido (EQUAÇÃO 19) é preditivo, uma vez que o F_{cal} entre a regressão e o resíduo (104,13) mostrou-se superior ao F_{tab} (4,39), de acordo com a tabela do teste de Fisher com nível de significância de 5%. Para uma regressão ser significativa não apenas estatisticamente, mas também ser útil para fins preditivos, a relação de $F_{calculado}/F_{tabelado}$ deve ser superior a três (BOX et al. 1978).

Outra relação importante para observar a validade do modelo é o F_{cal} entre a falta de ajuste e o erro puro ser inferior ao valor do F_{tab} , ($F_{cal} 1,79 < F_{tab} 3,78$). O F da falta de ajuste em relação ao erro puro deve apresentar o menor valor possível, pois um alto F indica que há uma grande falta de ajuste dos dados ao modelo obtido (BOX; WETZ, 1973).

O coeficiente de determinação (R^2) para a tensão à ruptura, indicou que o modelo ajustado (TABELA 10) descreveu adequadamente o comportamento do

processo, explicando 93% da variação dos dados experimentais e pode ser considerado válido, pois obteve o valor de R^2 relativamente alto. Segundo Barros Neto, Scarminio, Bruns (2001), quanto mais próximo de 1 o valor de R^2 menor o erro e melhor o ajuste do modelo. Segundo estes autores, modelos com $R^2 < 0,60$ devem ser usados somente como indicadores de tendência, nunca para fins preditivos.

$$TR \text{ (MPa)} = 29,61 + 8,73X_1 + 22,50X_2 + 4,94X_3^2 - 3,70X_1X_3 \quad (19)$$

Com relação à alongação (TABELA 9) verifica-se que os efeitos significativos foram: concentração de amido de mandioca (X_1) linear e quadrático, concentração de bagaço de mandioca (X_2) quadrático e concentração de glicerol (X_3) linear. Como os efeitos X_1 e X_3 lineares apresentaram significância positiva em relação a esta resposta, um acréscimo dessas variáveis provocará no aumento da alongação.

Pode-se observar que o modelo obtido (EQUAÇÃO 20) para a alongação apresentou regressão significativa ($F_{\text{cal.}} > F_{\text{tab.}}$) e preditiva, pois o F da regressão foi 8 vezes maior comparado ao F tabelado e o F calculado da falta de ajuste não foi significativo, visto que foi menor que o F tabelado. O valor de R^2 , para a alongação, indica que o modelo descreveu adequadamente o comportamento do processo, explicando mais de 82% da variação dos dados experimentais.

$$E \text{ (\%)} = 17,30X_1 + 66,30X_3 - 1,75X_1^2 + 15,33X_2^2 \quad (20)$$

Para a espessura (TABELA 9), os efeitos que apresentaram significância foram: concentração de amido de mandioca (X_1) linear e quadrático, concentração de bagaço de mandioca (X_2) linear e quadrático, concentração de glicerol (X_3) linear e quadrático e glicerol (X_3) quadrático e a interação X_1 e X_3 linear. Analisando os dados da ANOVA (TABELA 10), observa-se que o modelo obtido para a espessura apresentou regressão significativa ($F_{\text{cal.}} > F_{\text{tab.}}$) e preditiva, pois o F da regressão foi 19 vezes maior que o F tabelado e o F calculado da falta de ajuste não foi significativo, visto que foi menor que o F tabelado. Através da análise de variância, o valor de R^2 determinado em 0,91, indicando que o modelo (EQUAÇÃO 21) definiu o comportamento do processo de forma adequada, explicando mais de 91% da variação dos dados experimentais.

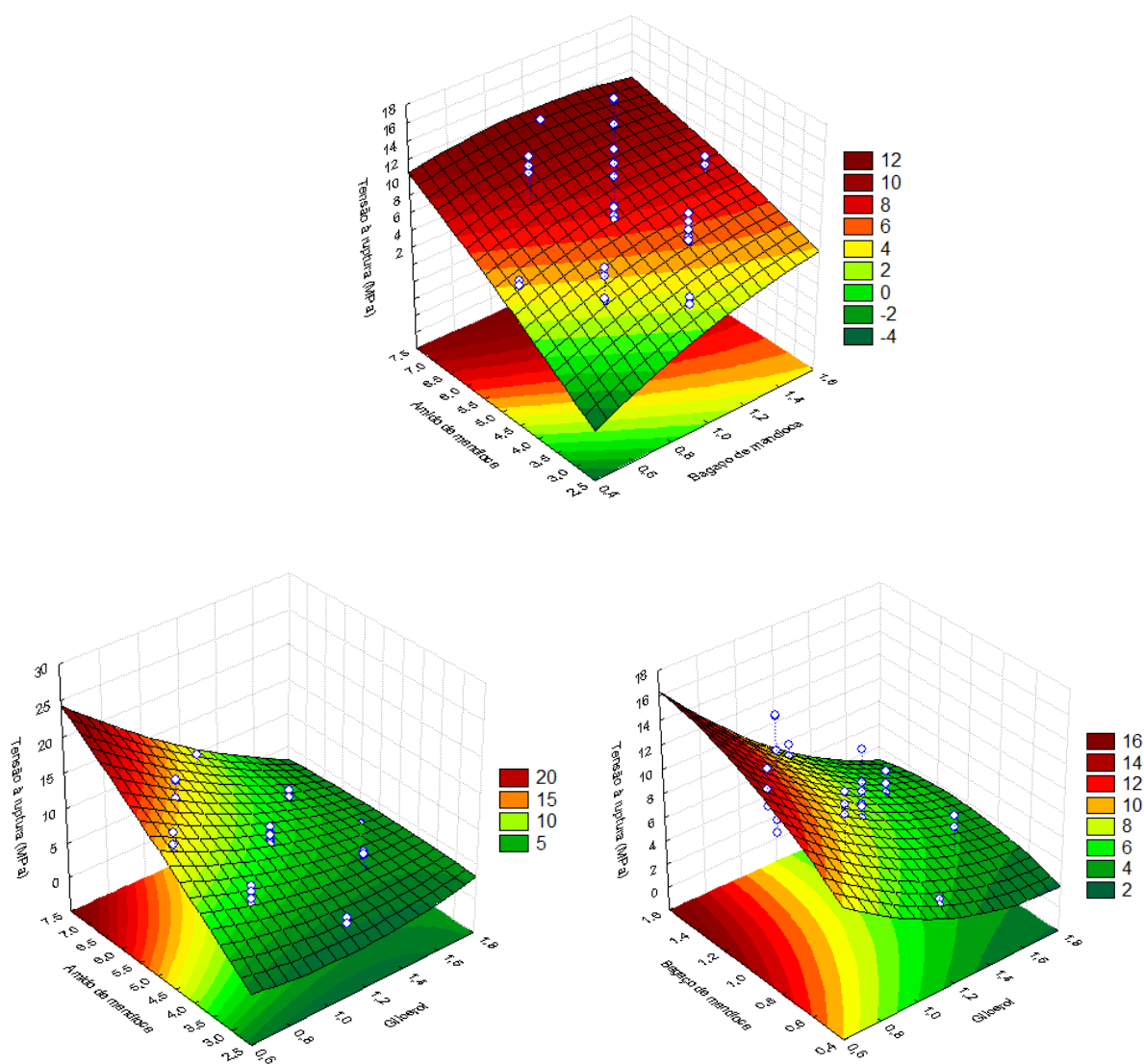
$$\begin{aligned} \text{Esp (mm)} = & 0,018214X_1 + 0,087648X_2 + 0,123717X_3 \\ & - 0,001501X_1^2 - 0,034789X_2^2 - 0,049005X_3^2 + 0,008333X_1X_3 \end{aligned} \quad (21)$$

4.2.2 Gráficos de superfície de resposta

Com base nos modelos polinomiais foram construídos gráficos de superfície de resposta para cada resposta analisada.

As superfícies de resposta para a tensão à ruptura (FIGURA 9) permite a visualização do comportamento desta resposta em função da concentração de amido e bagaço de mandioca e glicerol.

FIGURA 9 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES SOBRE A TENSÃO À RUPTURA.



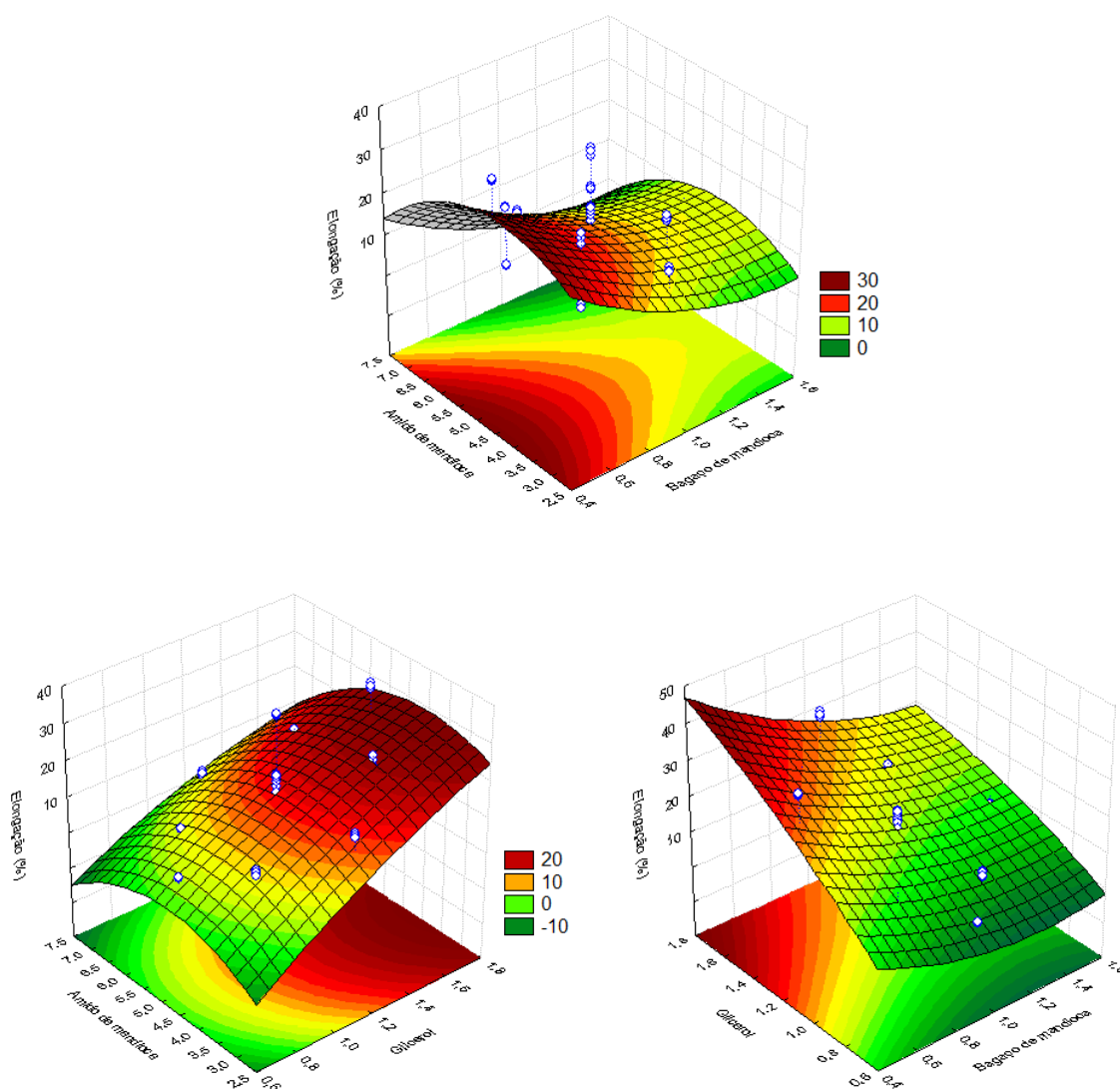
A tensão à ruptura foi influenciada pelas concentrações de glicerol, amido e bagaço de mandioca ($p < 0,05$), de forma que maiores concentrações de amido e bagaço de mandioca combinadas com baixos conteúdos de glicerol, induz a formação de filmes com alta força de ruptura.

Pôde-se observar que a tensão à ruptura aumentou com o aumento da concentração de amido e bagaço de mandioca. De acordo com Mali et al. (2005), esse comportamento pode ser explicado por meio da secagem da solução formadora do filme, sendo que quando houve evaporação da água, permitiu a formação de uma rede de amido, e durante este estágio, a proximidade das cadeias

induzidas pelo alto conteúdo de amido por área do filme. Resultados similares também foram reportados por Gontard et al. (1992) onde observaram que a tensão à ruptura de filmes a base de glúten de trigo diminuiu quando a concentração de glúten diminuiu.

O alongamento corresponde a máxima variação no comprimento da amostra antes da ruptura, ou seja, mede capacidade de esticar (RIGO, 2006). Pode-se observar (FIGURA 10) que o teor de glicerol (linear) apresentou efeito positivo sobre a alongação, indicando que o aumento do plastificante contribui para a elevação da resposta alongação. Enquanto maiores teores de bagaço de mandioca apresentam efeitos com valores negativos, indicando que a elevação deste componente provoca a diminuição da alongação.

FIGURA 10 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES SOBRE A ELONGAÇÃO.

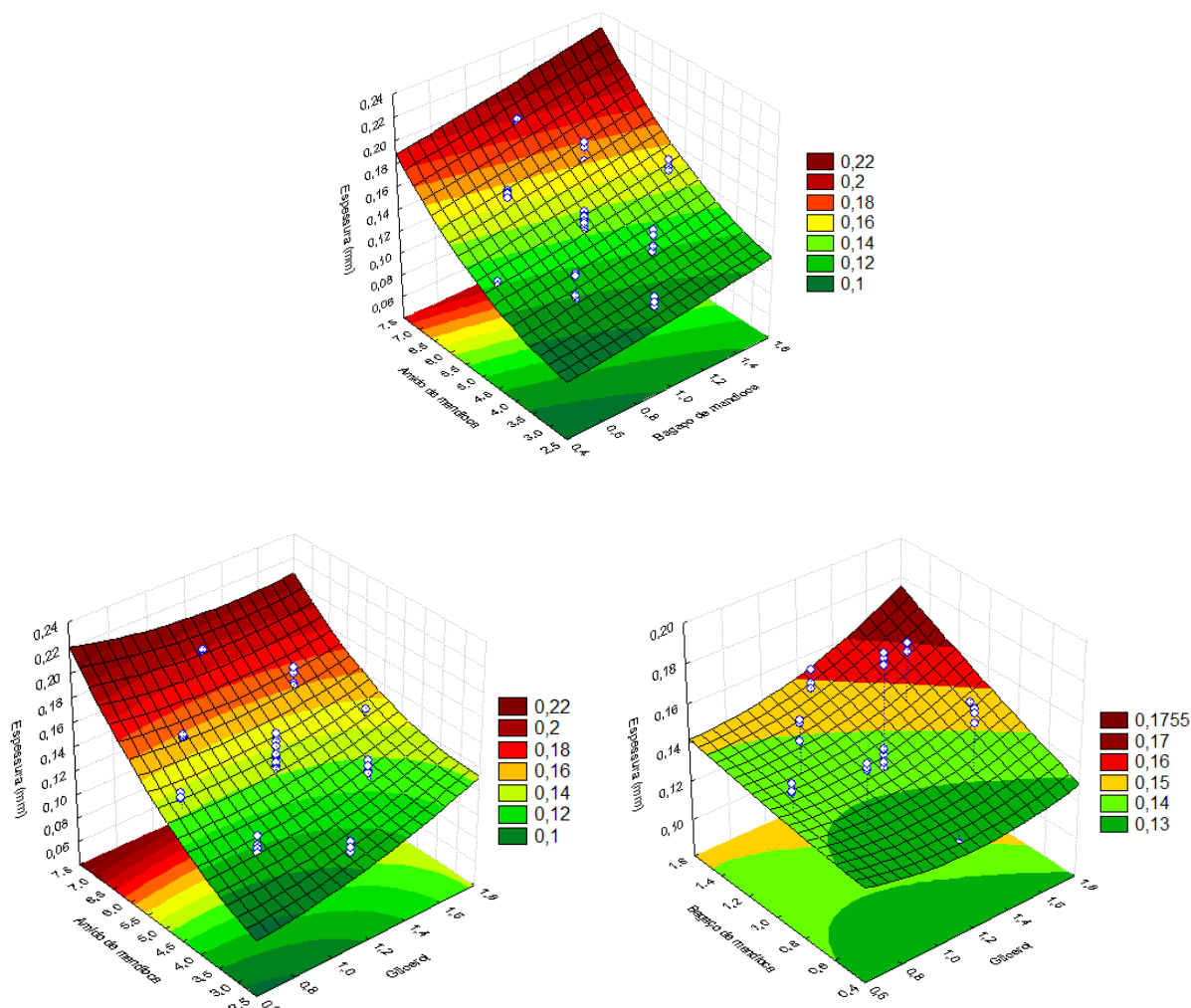


Observou-se que o glicerol é a variável que mais influencia na resposta, favorecendo a elevação da elongação dos filmes. De acordo com Rigo (2006) esse comportamento é característico dos filmes a base de amido. Sendo que a presença do plastificante diminuiu as interações moleculares, aumentando, assim, a mobilidade das cadeias tornando os filmes mais elásticos e com menores valores de tensão à ruptura (menos resistentes).

Um dos parâmetros que influenciam as propriedades dos filmes biodegradáveis é a espessura. Este é importante para avaliar a homogeneidade, para definir a uniformidade dos materiais (CUQ et al. 1996). As curvas de superfícies

de respostas (FIGURA 11) possibilita a visualização do comportamento da espessura em função da concentração de amido e bagaço de mandioca e glicerol.

FIGURA 11 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES SOBRE A ESPESSURA DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO E BAGAÇO DE MANDIOCA.



Pôde-se observar que com o aumento das concentrações de amido, de bagaço de mandioca e de glicerol, houve a consequente elevação da espessura dos filmes. De acordo com a TABELA 9 os componentes do filme (X_1 , X_2 e X_3) possuem efeitos significativos variando linearmente, em sentido positivo, indicando que quanto maiores as quantidades dos componentes adicionadas na solução formadora de filmes maior a espessura do filme. O efeito quadrático negativo dos componentes sugere uma superfície com concavidade voltada para baixo indicando a existência de um máximo na espessura do filme.

Como foi colocada a mesma quantidade (massa) de SF nas placas para a formação dos filmes com as diferentes formulações, a variação nas medidas das espessuras foi obtida em função dos teores de sólidos totais secos contidos nos filmes, desse modo, o aumento da concentração dos componentes dos filmes promove a elevação da espessura.

Esta variação pode ser explicada devido as mudanças estruturais causadas pelo inchamento da matriz hidrofóbica durante o preparo, afetando, assim a estrutura dos filmes e formando rearranjos diferentes para cada formulação, influenciando, então, na espessura dos filmes (RIGO, 2006).

Nos processos de produção do tipo “casting” ocorre muita variação principalmente por dificuldades no controle da relação massa/área no suporte, problemas no controle da umidade relativa do ar de secagem e variações na viscosidade da SF (SOBRAL, 2000).

4.3 CARACTERIZAÇÕES PROCEDENTES

As formulações F11, F12 e F15 foram selecionadas tendo em vista as propriedades mecânicas apresentadas e por apresentarem o mesmo teor de amido de mandioca e glicerol em sua composição, a fim de verificar a influência do bagaço de mandioca nos filmes. Para cada formulação estudada, os resultados identificados foram comparados com um filme controle (C – 5 g de amido e 1,2 g de glicerol) sem a adição de bagaço de mandioca para análise comparativa das propriedades físicas, ópticas, estruturais, mecânicas, de barreira e termogravimétricas

4.3.1 Espessura e solubilidade

A espessura dos filmes biodegradáveis deve ser a mais homogênea possível para evitar problemas mecânicos e de conservação. Esta deve ser definida levando-se em conta a utilização final do filme, que vai depender do produto a ser embalado (JIMÉNEZ et al. 2012).

Os filmes incorporados com o bagaço de mandioca mostraram-se mais espessos, em relação ao filme controle. Esse comportamento pode ser explicado pelo tamanho das fibras presentes no bagaço de mandioca, que formam relevos na superfície da matriz.

TABELA 11 - ESPESSURA E SOLUBILIDADE EM ÁGUA DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO E BAGAÇO DE MANDIOCA E CONTROLE

Filmes	Bagaço de mandioca (g)	Espessura (mm)	Solubilidade em água (%)
C	--	0,125 ± 0,006 ^c	65,4 ± 0,97 ^a
11	0,5	0,131 ± 0,004 ^{bc}	59,1 ± 2,33 ^b
15	1,0	0,146 ± 0,008 ^{ab}	31,9 ± 1,10 ^c
12	1,5	0,156 ± 0,007 ^a	22,6 ± 1,11 ^d

letras minúsculas iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa entre os ensaios pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Fonte: O autor (2017).

A adição do bagaço de mandioca em diferentes concentrações provocou variação de espessura entre 0,131 e 0,146 mm. Observou-se que os filmes com maiores teores de fibras apresentaram maiores valores de espessura, enquanto o filme controle apresentou menor valor (0,125 mm). Apesar dos filmes terem sido elaborados a partir de valores estabelecidos (15 g de solução formadora de filme), foram constatadas diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os filmes (TABELA 11). Esse resultado pode estar relacionado à natureza hidrofóbica das fibras, que podem provocar processos de sorção de água conseqüentemente alterando a espessura dos filmes (RINDLAV-WESTLING; GATENHOLM, 2001). Uma ampla faixa de valores de espessuras para filmes biodegradáveis tem sido reportada na literatura, e a espessura do filme é dependente da sua composição e dos parâmetros de processamento do filme (GARCÍA et al. 2009).

A solubilidade em água dos filmes biodegradáveis é uma propriedade que direciona a aplicação como embalagem de produtos alimentícios, e dependendo de cada aplicação, é desejado que o filme possua solubilidade ou não em água. Em produtos que devem sofrer uma hidratação prévia, a solubilidade é desejada. Entretanto, quando o alimento é líquido ou então exsuda uma solução aquosa, filmes de elevada solubilidade não são indicados. Filmes biodegradáveis à base de carboidratos como o amido, possui grande afinidade com a água, devido à característica hidrofílica da matriz (ALMEIDA, 2010).

A adição do bagaço de mandioca no desenvolvimento dos filmes culminou na diminuição da solubilidade dos biocompósitos em água. O filme controle apresentou maior solubilidade em água (65,38%), enquanto os filmes F11, F12 e F15 foram de 59,07; 22,57 e 31,93%, respectivamente, com diferenças significativas entre as amostras ($p < 0,05$), indicando assim que a presença do bagaço de mandioca em maiores concentrações diminui a solubilidade dos filmes em água.

Acredita-se que adição do bagaço de mandioca proporcionou uma barreira física por meio da interação com a matriz polimérica de amido e com o glicerol, reduzindo a permeação de água. Esta observação está de acordo com os resultados apresentados nas análises de permeabilidade ao vapor e cinética de sorção de umidade.

Resultados semelhantes ao deste estudo foram encontrados por Machado et al. (2014) em filmes de amido de mandioca reforçados com nanofibras de coco ($23,11 \pm 1,02\%$). Müller (2007) observou que a solubilidade diminui com o incremento de fibras celulósicas em filmes de amido de mandioca, comportamento que foi associado ao forte caráter hidrofóbico das fibras de celulose, descrito também por outros autores (FUNKE et al. 1998; CURVELO et al. 2001).

4.3.2 Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas dos filmes, opacidade, parâmetros de cor (L^* , a^* , b^*), a variação global de cor (ΔE) (TABELA 12) é de extrema relevância, pois direciona as suas possíveis aplicações como embalagens.

TABELA 12 - RESULTADOS DOS PARÂMETROS DE COR E OPACIDADE DOS COMPÓSITOS À BASE DE AMIDO E BAGAÇO DE MANDIOCA

Filme	BM (g)	L^*	a^*	b^*	ΔE	Opacidade (AU x nm/ μ m)
C	--	$90,3 \pm 0,01^a$	$-1,27 \pm 0,01^b$	$1,48 \pm 0,03^d$	$3,17 \pm 0,005^d$	$0,230^d$
11	0,5	$89,4 \pm 0,02^b$	$-1,46 \pm 0,01^c$	$6,37 \pm 0,03^c$	$6,92 \pm 0,02^c$	$0,997^c$
15	1,0	$85,2 \pm 0,01^d$	$-1,14 \pm 0,04^a$	$12,0 \pm 0,01^b$	$13,8 \pm 0,014^b$	$1,51^b$
12	1,5	$86,2 \pm 0,04^c$	$-1,16 \pm 0,02^a$	$12,7 \pm 0,01^a$	$13,9 \pm 0,008^a$	$1,94^a$

Letras minúsculas diferentes, na mesma coluna, indicam diferença significativa entre as amostras (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

Fonte: O autor (2017).

O parâmetro L^* , que caracteriza a luminosidade das amostras, apresentou os menores valores para as amostras com maiores teores de bagaço de mandioca, enquanto o filme controle apresentou maior valor de luminosidade. Famá et al. (2009), também observou que a adição de material fibroso leva ao escurecimento de materiais biodegradáveis, com o decréscimo da luminosidade. Os parâmetros a^* e b^* estão relacionados com a coordenada de cromaticidade das amostras e, assim como a luminosidade, ambos os parâmetros aumentaram ($p < 0,05$) com a adição do bagaço de mandioca.

A diferença de cor (ΔE) dos filmes empregando-se o bagaço de mandioca variou de 6,92 a 13,99, apontando que o maior efeito na cor dos filmes foi exercido pela adição do resíduo fibroso. O aumento dos parâmetros a^* e b^* podem ser atribuídos principalmente aos componentes fenólicos da lignina, explicado pela cor amarelada adquirida pelos filmes com a adição do material fibroso (BURANOV; MAZZA, 2008; VERSINO; GARCÍA, 2014). Estes efeitos também foram observados por Versino et al. (2015) em filmes de amido de mandioca incorporados com nanofibras celulósicas de cascas de mandioca que também obtiveram a mesma faixa de coloração dos filmes obtidos neste trabalho.

A cor pode ser considerada um importante parâmetro de caracterização dos filmes biodegradáveis e está associada com a matéria-prima utilizada na elaboração dos mesmos (BERTUZZI; ARMADA; GOTTIFREDI, 2007).

A opacidade dos filmes adicionados com o bagaço de mandioca e controle apresentaram diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) entre as amostras. A opacidade do filme controle foi a menor, sendo que os filmes incorporados com o material fibroso mostraram-se, em média, seis vezes mais opacos do que o filme controle (TABELA 12).

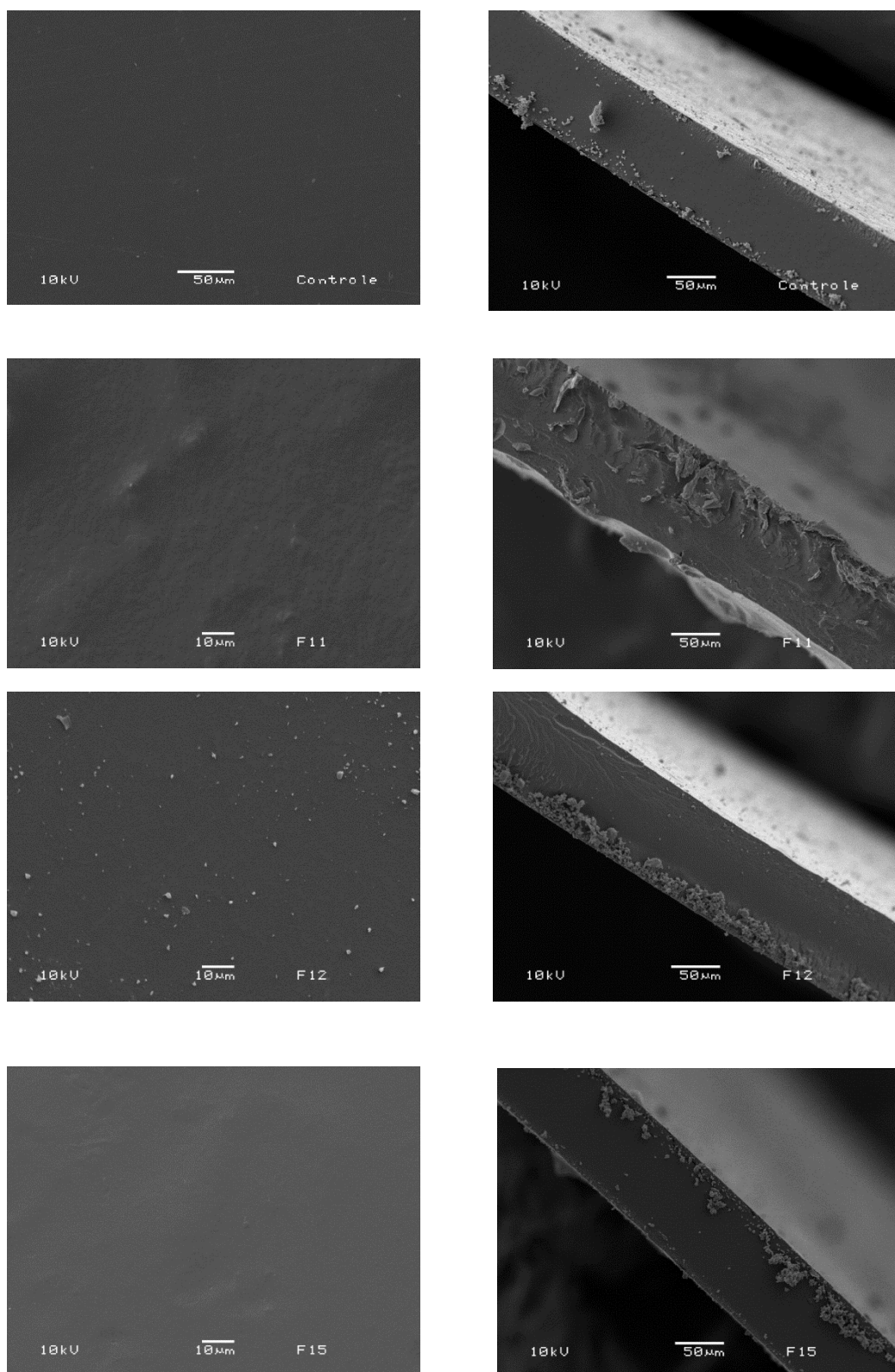
A opacidade de materiais poliméricos está diretamente relacionada com a estrutura química do material e a espessura (SCHEIBE, 2012). Os resultados indicam que a adição do bagaço de mandioca pode melhorar a propriedade de barreira à luz dos filmes. De acordo com Rigo (2006) produtos sensíveis a reações de deterioração catalisadas pela luz, necessitam de embalagens opacas, para a proteção do produto embalado contra a incidência de luz.

4.3.3 Propriedades estruturais

4.3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura fornece informações relevantes sobre a homogeneidade e a interação entre os componentes, permitindo uma melhor discussão de resultados sobre o impacto das diferentes concentrações de bagaço de mandioca na estrutura dos filmes. Através das imagens de MEV da superfície e da fratura dos filmes (FIGURA 12) é possível verificar que as superfícies não apresentaram rachaduras e nem bolhas

FIGURA 12 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS FILMES



Controle = sem adição de bagaço de mandioca; F11 = adição de 0,5 g de bagaço de mandioca; F12= adição de 1,5 g de bagaço de mandioca; F15= adição de 1 g de bagaço de mandioca.

Os filmes F11 e F15 apresentaram superfícies homogêneas e estruturas compactadas, indicando que durante o processo de gelatinização, os grânulos de amido foram desintegrados. O filme F12 possui a maior quantidade do material fibroso apresentando superfícies mais heterogêneas onde são observadas partículas com maior tamanho do material fibroso.

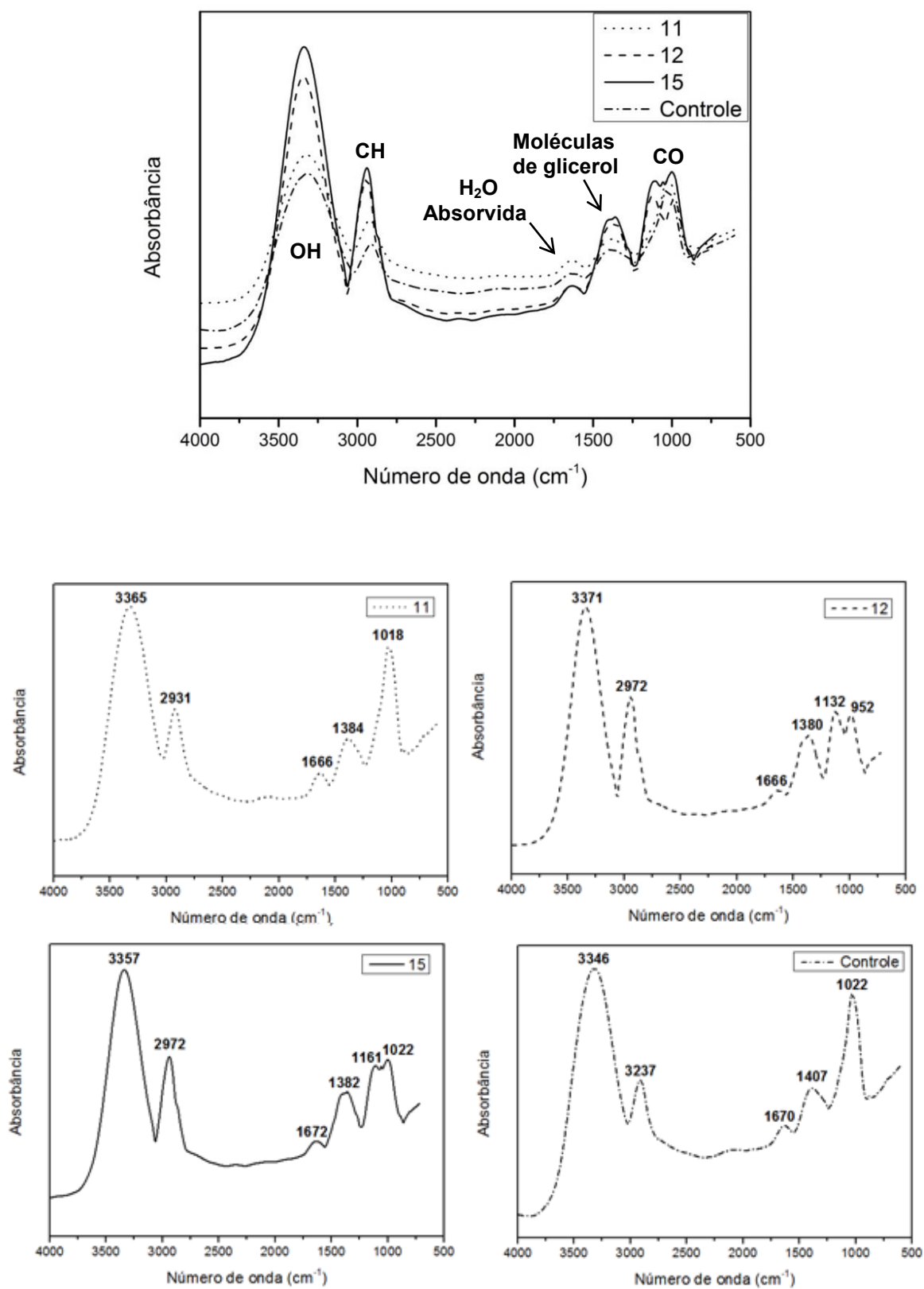
O fato das fibras serem agrupadas com a matriz de amido indica que o resíduo estava estruturalmente incorporado na mesma, devido a compatibilidade entre os dois componentes. Uma boa aderência entre o material de reforço e a matriz conduz a uma interface resistente, ocasionando no aumento de sua resistência mecânica (KUCIEL; LIBER-KNE, 2011). O mesmo comportamento foi observado por Satyanarayana et al. (2009) para filmes biodegradáveis a base amilácea.

O aspecto da seção transversal dos filmes foi semelhante para todos os tratamentos, as micrografias de fratura mostraram homogeneidade dos filmes. Considerando que o bagaço de mandioca é composto de amido, proteína e lipídios, cinzas e fibras em diferentes quantidades, o amido é o componente principal, pode ser concluído que as áreas densas da matriz polimérica são compostas por amido. A matriz homogênea desses filmes é um bom indicador da sua integridade estrutural (DIAS et al. 2010).

4.3.3.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi empregada para examinar as possíveis interações dos diferentes teores de bagaço de mandioca quando incorporado nos filmes. Essa análise é uma técnica instrumental que possibilita evidenciar a presença de grupos funcionais por meio da radiação infravermelha que provoca vibrações das ligações covalentes entre átomos de compostos orgânicos e, assim, auxiliar na caracterização estrutural de filmes compostos (SOLOMONS; FRYHLE, 2000). De modo geral, os espectros dos filmes (FIGURA 13) apresentaram comportamento similar quando submetidos à análise de FTIR.

FIGURA 13 - ESPECTROS DE FTIR PARA O FILME CONTROLE E OS FILMES COM A ADIÇÃO DO BAGAÇO DE MANDIOCA.



Comparando os espectros dos filmes é possível observar que as bandas visualizadas entre 3300-3400 cm^{-1} , referentes a interações do tipo de hidrogênio (JARAMILLO et al. 2016), aumentaram conforme aumentou a proporção de bagaço de mandioca. Isso é um indicativo de maiores interações moleculares, o que corrobora com os dados de tensão à ruptura, solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água.

Os picos referentes ao estiramento do C-H, H-C-H e C-O-H ocorrem em torno de 2900 cm^{-1} , e também podem ser observados em todos os espectros. Esta faixa está atribuída ao estiramento do grupo dos aldeídos presentes na matriz polimérica (MARTINS, 2017). A região da banda entre 1666 cm^{-1} a 1672 cm^{-1} está atribuída à água absorvida pelas moléculas de amido e a banda entre 1384 cm^{-1} a 1407 cm^{-1} , está relacionada às moléculas de glicerol (SELIGRA et al. 2016). Os picos compreendidos entre 1161 cm^{-1} a 1952 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento de C-O (TUMWESIGYE et al. 2016).

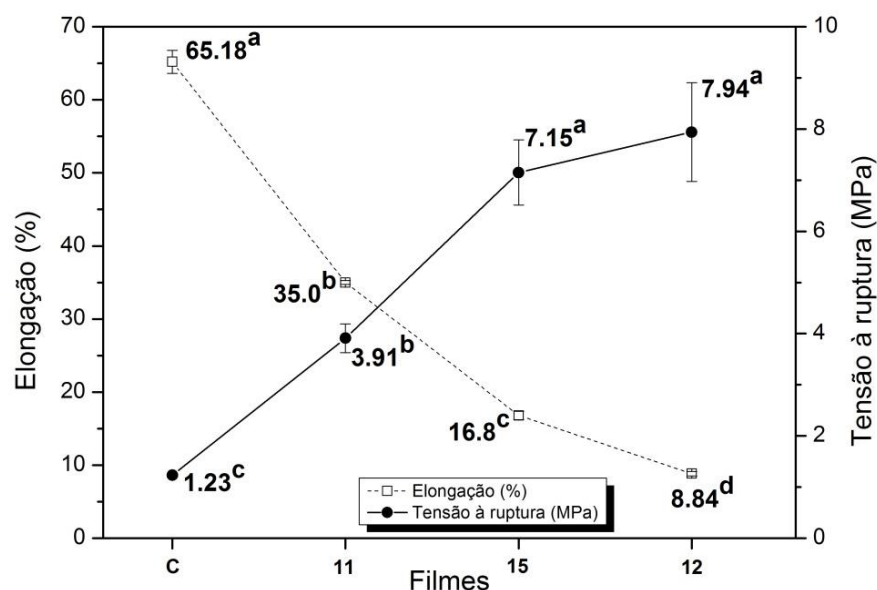
Os espectros foram similares aos relatados por Larotonda (2002) e Vicentini (2003). De modo geral, incorporação do bagaço de mandioca não modificou a natureza das regiões que se formam nos filmes contendo somente amido e glicerol.

De acordo com Sueiro et al. (2016) a similaridade dos espectros obtidos dos filmes, pode estar relacionada a natureza química dos componentes dos filmes, visto que os mesmos são constituídos de polissacarídeos (amido), e as pequenas diferenças observadas entre os espectros se deve às interações presentes nas misturas.

4.3.4 Propriedades mecânicas

Os resultados de tensão na ruptura (TR, MPa) e alongamento na ruptura (E, %) obtidos nos ensaios de tração (FIGURA 14), mostraram que a incorporação do bagaço de mandioca aumentou a resistência à tração dos filmes, entretanto, diminuiu a capacidade de alongação à medida que a concentração do material fibroso foi aumentada.

FIGURA 14 - PROPRIEDADES MECÂNICAS (ELONGAÇÃO E TENSÃO À RUPTURA) DOS FILMES.



Controle = sem adição de bagaço de mandioca; F11 = adição de 0,5 g de bagaço de mandioca; F12= adição de 1,5 g de bagaço de mandioca; F15= adição de 1 g de bagaço de mandioca. Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa entre as amostras (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

O filme 11 (0,5 g de bagaço de mandioca) apresentou tensão à ruptura cerca de 218 vezes maior quando comparado ao filme controle (0 g de bagaço de mandioca). Porém, o mesmo filme obteve redução 46,30% da elongação quando também comparado ao filme controle. Com isso, observou-se que a menor concentração do agente de reforço proporcionou um aumento na resistência mecânica, justificando sua utilização como reforço em matrizes poliméricas à base de amido de mandioca.

A redução do alongamento poderia ser explicado pelo efeito anti-plastificante do material fibroso, consequentemente aumentando a resistência dos filmes (ROMERA et al. 2012). Este comportamento é característico dos compósitos poliméricos reforçados com material fibroso (SHALWAN; YOUSIF, 2014), devido à natureza rígida das fibras presentes no bagaço de mandioca (PEREDA et al. 2014). O mesmo efeito foi observado no desenvolvimento de compósitos biodegradáveis reforçados com fibras de celulose bacteriana (WAN et al. 2009).

Em relação aos materiais sintéticos não biodegradáveis, os filmes reforçados com o bagaço de mandioca, desenvolvidos neste trabalho, podem ser comparados

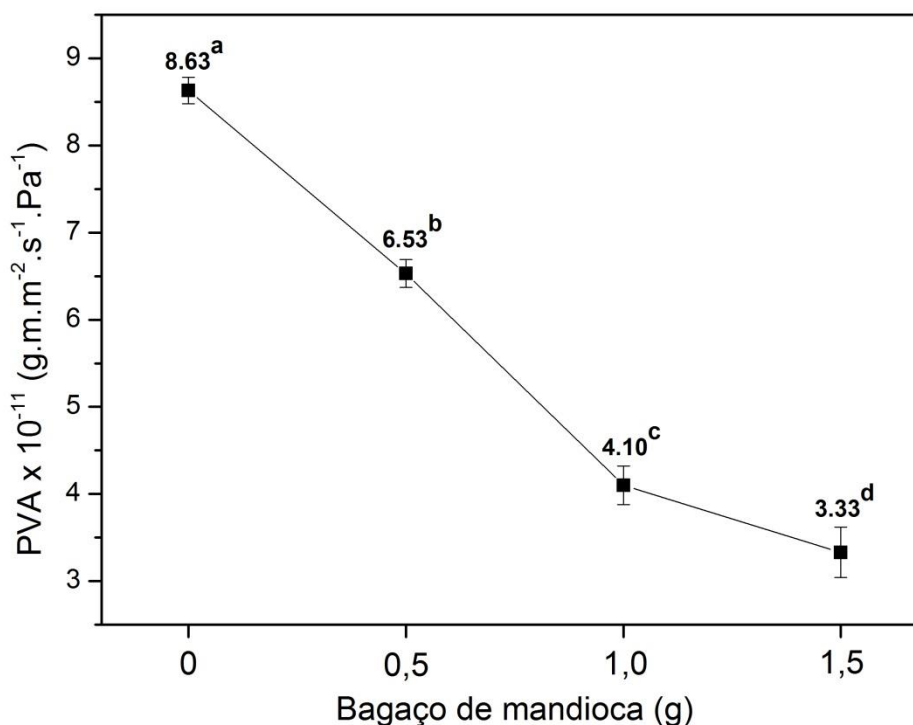
com o polietileno de baixa densidade (PEBD) que apresenta valor de resistência à tração em média de 4,6 MPa (VERSINO; GARCÍA, 2014).

4.3.5 Propriedades de barreira

4.3.5.1 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A incorporação do bagaço de mandioca reduziu significativamente ($p < 0,05$) a permeabilidade ao vapor de água dos filmes quando comparados ao filme controle. A PVA dos filmes variou de $6,53 \times 10^{-11} \text{ g.m.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ quando se utilizou 0,5 g de bagaço de mandioca a $3,33 \times 10^{-11} \text{ g.m.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ quando se utilizou 1,5 g de bagaço de mandioca, diminuindo em aproximadamente 50%. O filme controle apresentou maior permeabilidade ao vapor de água (FIGURA 15).

FIGURA 15 - COMPARAÇÃO ENTRE AS PERMEABILIDADES AO VAPOR DA ÁGUA (PVA) PARA O FILME INCORPORADO COM BAGAÇO DE MANDIOCA E FILME CONTROLE.



Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa entre as amostras (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

Foi observado que o aumento da concentração de bagaço de mandioca leva a diminuição da PVA dos filmes. Este comportamento indica que o material fibroso interagiu de forma adequada com a matriz polimérica hidrofílica de amido reduzindo a mobilidade molecular resultando na diminuição da difusão do vapor de água na superfície dos filmes (LEITE et al. 2017). As imagens de MEV (FIGURA 12) corroboram com esses resultados, revelando à superfície lisa e sem rachaduras dos filmes obtidos.

No estudo realizado por Scheibe (2012) que incorporou fibras de sisal em filmes contendo uma matriz de amido de mandioca, a permeabilidade foi de $2,13 \times 10^{-11} \text{ g.m.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, no filme contendo 0,3 g de fibra /g de amido. Guimarães et al. (2015) observaram que a PVA em filmes de amido de mandioca reforçados com teores de 0,5% e 1,5% de nanofibras de bambo diminuíram de $1,51 \times 10^{-11} \text{ g.m.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ para $1,45 \times 10^{-11} \text{ g.m.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, respectivamente.

Vários autores relatam o mesmo efeito, onde perceberam que as incorporações de diferentes frações fibrosas melhoraram significativamente essa propriedade em filmes de amido (CHEN et al. 2014; HALAL et al. 2015; SILVA et al. 2015).

Os dados de permeabilidades encontrados neste trabalho mostram-se coerentes com os dados da literatura, uma vez que foi verificada a importância da UR na determinação da mesma.

4.3.5.2 Cinética de sorção de água

A sorção de umidade dos filmes de amido adicionados de bagaço de mandioca e do filme controle (FIGURAS 16, 17 e 18) apresentou, claramente, duas zonas evidenciando as diferentes cinéticas de sorção: uma sorção de umidade mais rápida nos estágios iniciais (primeiras 12 horas) e outra com menor quantidade de água sorvida durante o prolongamento de tempo. Comportamento similar a deste estudo foi observado por Mali et al. (2005) em filmes de amido de mandioca plastificado com glicerol ou sorbitol e por Galdeano et al. (2013) em filmes de amido de aveia.

FIGURA 16 - CURVAS DE SORÇÃO DE UMIDADE DOS FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA INCORPORADOS COM BAGAÇO DE MANDIOCA E CONTROLE A 32% UR.

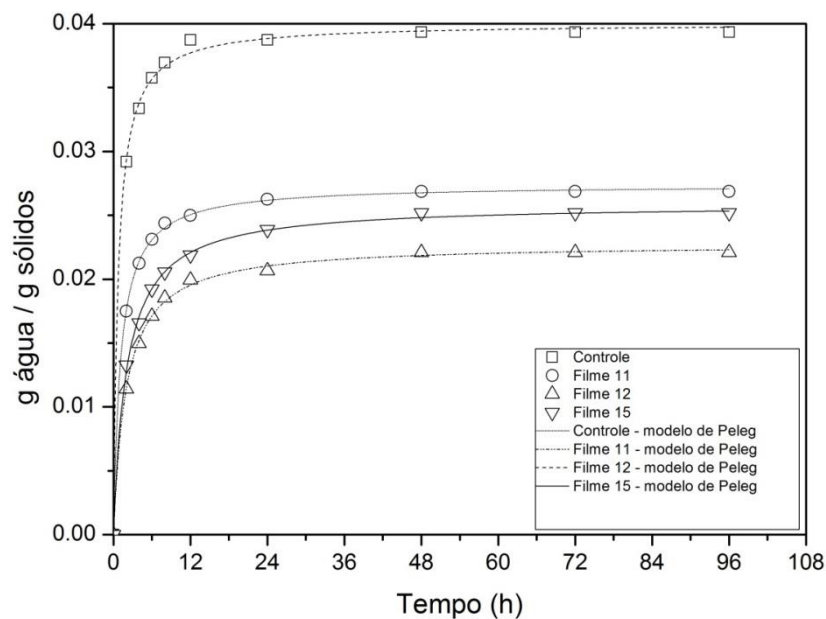


FIGURA 17 - CURVAS DE SORÇÃO DE UMIDADE DOS FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA INCORPORADOS COM BAGAÇO DE MANDIOCA E CONTROLE A 65% UR.

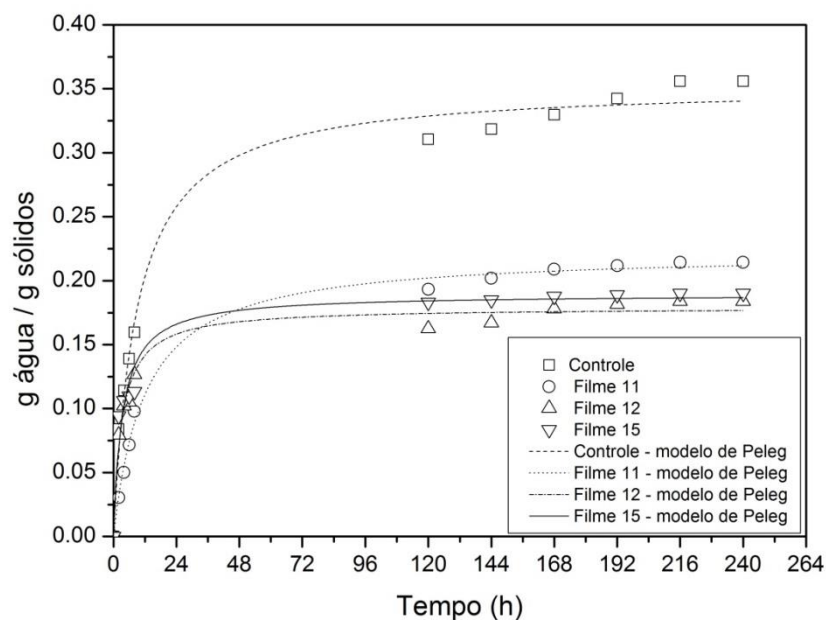
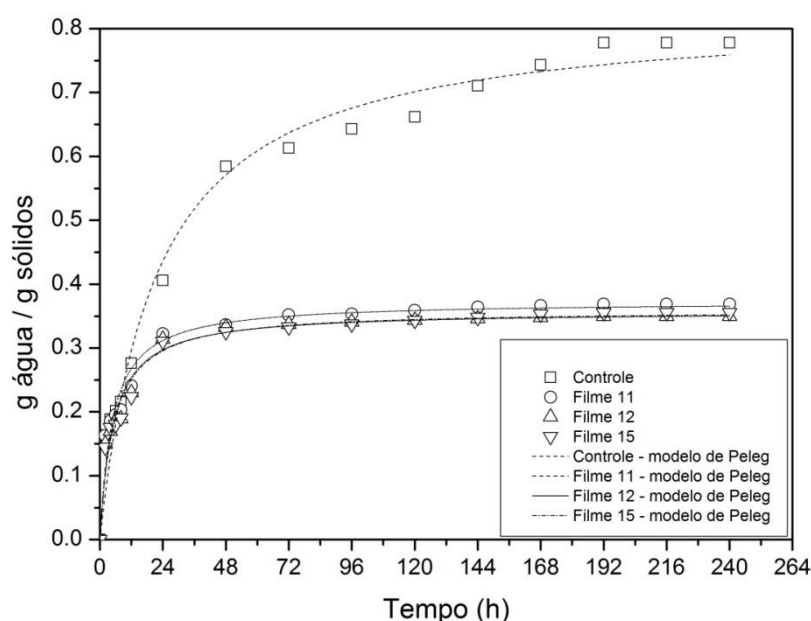


FIGURA 18 - CURVAS DE SORÇÃO DE UMIDADE DOS FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA INCORPORADOS COM BAGAÇO DE MANDIOCA E CONTROLE 91%UR.



Os valores dos parâmetros k_1 e k_2 , obtidos pelo ajuste dos dados de cinética pelo modelo de Peleg, podem ser visualizados na TABELA 13.

TABELA 13 - PARÂMETROS DO MODELO DE PELEG DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS

Umidade Relativa	Filmes	Bagaço de mandioca (g)	Parâmetros		R^2
			k_1	k_2	
32%	C	--	18,3	24,9	0,998
	11	0,5	40,9	36,5	0,999
	15	1,0	79,7	38,6	0,998
	12	1,5	86,8	43,9	0,998
65%	C	--	17,7	2,83	0,979
	11	0,5	25,1	4,45	0,989
	15	1,0	39,8	4,92	0,989
	12	1,5	43,5	5,39	0,966
91%	C	--	12,6	1,29	0,969
	11	0,5	13,6	2,68	0,972
	15	1,0	14,4	2,71	0,972
	12	1,5	25,9	2,79	0,980

k_1 = constante de velocidade de Peleg (h/ (g água/ g sólidos)); k_2 = constante de capacidade de Peleg (g água/ g sólidos); R^2 = coeficiente de determinação para equações da curva de sorção (modelo Peleg) a de amido de mandioca em UR selecionada.

O tempo de equilíbrio da umidade e o teor de água adsorvida foram influenciados pela UR de armazenagem. É possível observar que os filmes armazenados sob 91% de UR necessitam de maior tempo para alcançar o equilíbrio, como também apresentam maior teor de umidade. Destaca-se ainda que o aumento da umidade relativa ocasionou um aumento na capacidade de sorção de água,

demonstrando que a transferência de massa nos filmes é facilitada pelo aumento da umidade no ambiente de condicionamento.

Para investigação do comportamento de sorção dos filmes contendo o bagaço de mandioca em comparação com o filme controle, os teores de umidade sorvidos foram ajustados usando o modelo de Peleg. Neste modelo, o parâmetro k_1 está relacionado à transferência de massa, sendo que quanto menor k_1 , maior a velocidade inicial de sorção de umidade. O parâmetro k_2 está relacionado à capacidade de sorção de água e, quanto menor k_2 , maior a capacidade de sorção (SOPAIDE et al. 2007).

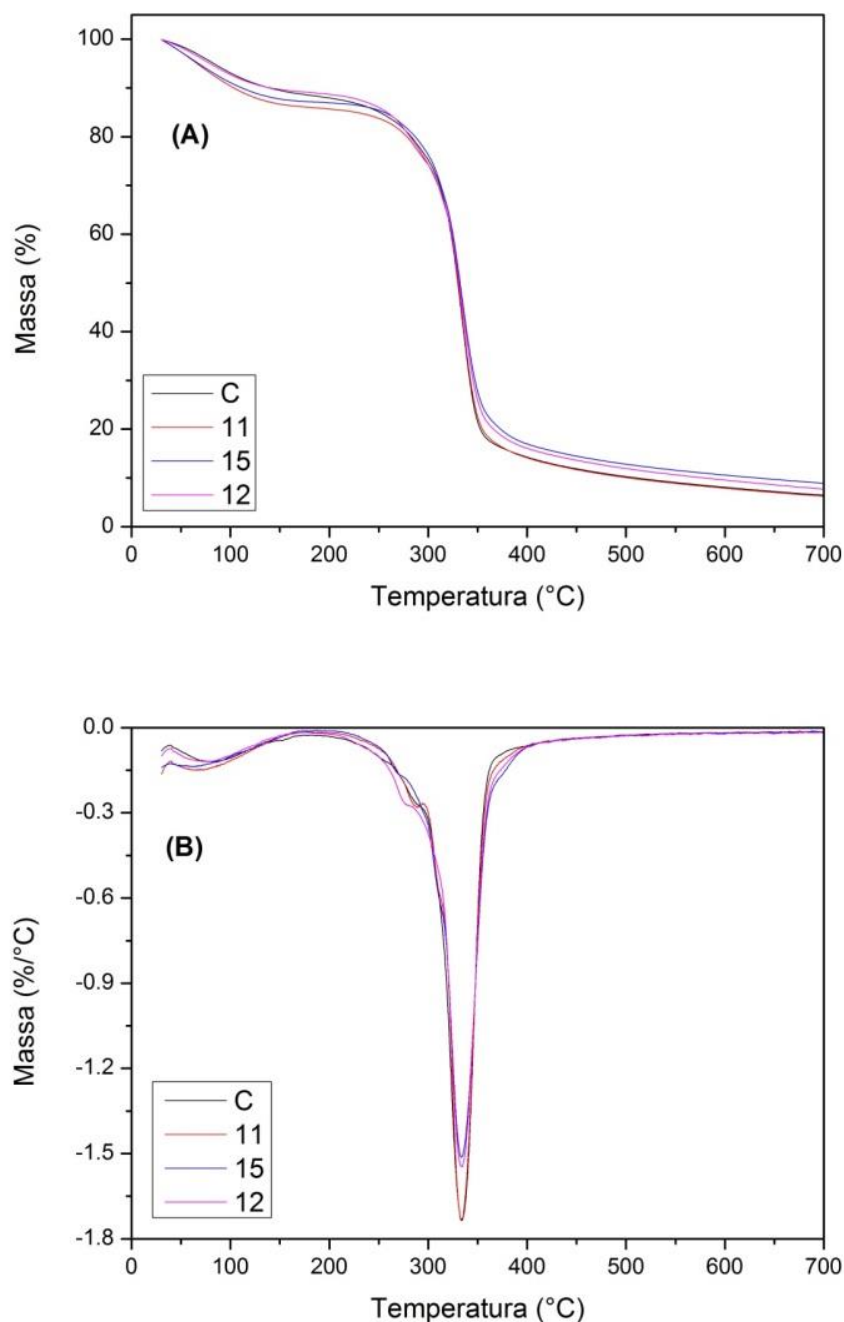
Em toda faixa de UR estudada (32% a 91%), os filmes reforçados com o bagaço de mandioca foram os que adsorveram umidade mais lentamente, apresentando o maiores valores de k_1 e k_2 . O mesmo efeito foram observados por Mello et al. (2013) na investigação da sorção de umidade de compósitos biodegradáveis a base de amido de mandioca reforçados com bagaço de malte. Este comportamento pode ser explicado pelo provável efeito hidrofóbico do resíduo fibroso.

Esses resultados estão correlacionados com os de permeabilidade ao vapor de água (PVA) discutidos anteriormente, onde maiores concentrações de bagaço de mandioca interferiram nas propriedades de sorção de água, conferindo um caráter levemente hidrofóbico aos filmes.

4.3.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada para avaliar a estabilidade térmica dos filmes de amido reforçados com bagaço de mandioca e controle (sem reforço). As curvas de TGA e DTG (FIGURA 19) das diferentes formulações revelam a perda de massa do material quando aquecido.

FIGURA 19 - CURVAS DE TGA (A) E SUA DERIVADA DTG (B) DOS FILMES C, 11, 12 e 15.



Observa-se que todos os filmes sofreram dois estágios de perda de massa, o primeiro estágio, compreendido até 100°C, representa a evaporação da água absorvida pelo amido, bagaço de mandioca e glicerol, juntamente com a evaporação dos compostos de baixa massa molar. Em torno de 250 a 350°C, verifica-se a decomposição do amido e do bagaço de mandioca (segundo estágio). Resultados

similares foram relatados por outros autores que trabalharam com compósitos biodegradáveis (ZHANG et al. 2007; CYRAS et al. 2008).

As temperaturas de taxa máxima de degradação de todos os filmes se encontram em torno de 350°C. Muller (2007) também encontrou valores de degradação térmica em torno de 350°C ao trabalhar com compósitos de amido de mandioca reforçados com fibras de celulose.

A adição do bagaço de mandioca na matriz polimérica não provocou efeito na estabilidade térmica dos filmes. Os eventos térmicos dos filmes apresentaram-se de modo geral bastante uniformes, indicando que os componentes (amido de mandioca, bagaço de mandioca e glicerol) tiveram uma boa interação, não influenciando no mecanismo de decomposição do amido.

5 CONCLUSÃO

Este estudo confirma que é possível elaborar filmes biodegradáveis a partir do amido e bagaço de mandioca e estes materiais apresentam-se promissores para o desenvolvimento de compósitos verdes, sendo uma alternativa viável para a redução de lixos plásticos sintéticos no meio ambiente, em substituição aos materiais já existentes.

A metodologia de superfície de resposta se mostrou uma ferramenta eficaz para definir filmes com características físicas e mecânicas apropriadas para serem utilizados como embalagens.

Verificou-se que a adição de diferentes concentrações do bagaço de mandioca culminou em melhorias na maior parte das propriedades estudadas quando comparadas ao filme controle, resultando em filmes com maior barreira à umidade, diminuindo a permeabilidade ao vapor de água ($3,3 \times 10^{-11} \text{ g.m.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) e a solubilidade na água (22,6%). Eficiente para aumentar a resistência mecânica (7,94 MPa) devido as características hidrofóbicas das fibras presentes no bagaço de mandioca. Porém, diminuiu a elasticidade e a transparência dos filmes.

A aplicação do bagaço de mandioca permitiu a obtenção de filmes com superfícies sem rachaduras e bolhas, conforme mostradas nas micrografias (MEV). Os resultados para ATR-FTIR mostraram-se similares, indicando que a incorporação do bagaço de mandioca não modificou a natureza química das regiões que se formam filmes, mas alterou a intensidade dessas interações, onde interações mais fortes foram verificadas para filmes incorporados com bagaço de mandioca.

As informações disponibilizadas neste estudo sugerem uma alternativa, técnica e economicamente viável para a utilização do bagaço de mandioca para melhor aproveitamento desse resíduo, o qual é encontrado em todo o território nacional.

Os filmes obtidos podem ser utilizados como embalagens e colocados no mercado, visto que tratam-se de um produto biodegradável e apresentaram propriedades físicas e mecânicas que podem permitir a manutenção da integridade do filme durante a manipulação, embalagem e transporte.

A alta temperatura de degradação apresentada garante a boa estabilidade térmica dos filmes podendo ser aplicados em produtos de origem orgânica, como frutas e hortaliças. Os valores de PVA encontrados também possibilitam esta

aplicação. Entretanto, para confirmar esta aplicação comercial são necessários teste mais detalhados para garantir o acondicionamento adequado.

REFERÊNCIAS

ADEKUNLE, A.; OSAZUWA, P.; RAGHAVAN, V. Socio-economic determinants of agricultural mechanisation in Africa: A research note based on cassava cultivation mechanisation. **Technological Forecasting and Social Change**, v. 112, p. 313–319, 2016.

AHMAD, M.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T.; AGUSTINI, T. W. Physico-mechanical and antimicrobial properties of gelatin film from the skin of unicorn leatherjacket incorporated with essential oils. **Food Hydrocolloids**, v. 28, n. 1, p. 189–199, 2012.

ALMEIDA, C. B. DE [UNESP]. Características estruturais e funcionais de biofilmes produzidos com zeína e óleos vegetais comestíveis. **Aleph**, p. 91 f.: il. color., 2010.

ÁLVARES, V. D. S.; DA COSTA, D. A.; VIANA FELISBERTO, F. Á.; DA SILVA, S. F.; SUDAN MADRUGA, A. L. Atributos físicos e físico-químicos da farinha de mandioca artesanal em Rio Branco, Acre. **Revista Caatinga**, v. 26, n. 2, p. 50–58, 2013.

ALVES, V. D.; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 3, p. 941–946, 2007

ALTIOK, D., ALTIOK, E., & TIHMINLIOGLU, F. (2010). Physical, antibacterial and antioxidant properties of chitosan films incorporated with thyme oil for potential wound healing applications. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, 21, 2227 e 2236.

AOAC. Association Of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis**, 1995. Washington.

ASTM Standard D882. “**Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting**”. ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/D0882-12. Disponível em: <<http://www.astm.org>>. Acesso em 04 de fev de 2017.

ASTM. Standard E96/E96M. “**Standard test methods for water vapor transmission of materials**”. ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/E0096_E0096M. Disponível em: <<http://www.astm.org>>. Acesso em 14 de fev de 2017.

ARBULÚ, I.; LOZANO, J.; REY-MAQUIEIRA, J. **Tourism and solid waste generation in Europe : A panel data assessment of the Environmental Kuznets Curve**. , v. 46, p. 628–636, 2015.

BABAE, M.; JONOBI, M.; HAMZEH, Y.; ASHORI, A. Biodegradability and mechanical properties of reinforced starch nanocomposites using cellulose

nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 132, p. 1–8, 2015.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: EDUNICAMP, 2001

BENINE. C. C. C. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: hips/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar**. 125p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. 2011.

BERTUZZI, M. A.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI J. C. Physicochemical characterization of starch based films. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 82, n. 1, p. 17-25, 2007

BONA. J. C. **Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno**. 115p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2007.

BOX, G. E. P.; WETZ, J. **Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function**. University of Wisconsin Technical Report, n.9, , 1973.

BOX, G.E.P., DRAPER, N.R. **Empirical model-building with response surface, a book be published**, 1967.

BOX, G.E.P., HUNTER, W.G., HUNTER, J.S. **Statistics for experimenters: An introduction to desing, data analysis and model building**, New York: John Wiley & Sons, 1978.

BRASIL. **Resolução nº 386 de 5 de Agosto de 1999**. Disponível em: www.anvisa.gov.br/alimentos/aditivos_alimentares.htm. Acesso em: 13 fev. 2017.

BURANOV, A. U.; MAZZA, G. **Lignin in straw of herbaceous crops**. , v. 8, p. 237–259, 2008.

CANEVAROLO-JR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Ed. **Artliber**. 2004. 448p.

CANO, A.; JIMÉNEZ, A.; CHÁFER, M.; GÓNZALEZ, C.; CHIRALT, A. Effect of amylose: amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 543–555, 2014.

CARMO, K. P. DO; PAIVA, J. M. F. DE. Biodegradable Films and Starch Compositions with Other Materials. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 2377–2386, 2015.

CARPINÉ. D. **Desenvolvimento e caracterização de filme emulsionado biodegradável produzido a partir de proteína isolada de soja, óleo de coco e**

surfactantes naturais. 116p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2015.

CHEN, G.; LIU, B.; ZHANG, B. Characterization of composite hydrocolloid film based on sodium cellulose sulfate and cassava starch. **Journal of Food Engineering**, v. 125, n. 1, p. 105–111, 2014.

CHISTÉ, R. C.; COHEN, K. O. Influência da fermentação na qualidade da farinha de mandioca do grupo d'água. **Revista Acta Amazônica**, Manaus, v. 41, n. 2, p. 279-284, 2011.

CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Functional properties of myofibrillar protein – based biopackaging as affected by film thickness. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 61, n. 3, p. 580- 584, 1996

CORRADINI, E.; AGNELLI, J. A. M. Estudo das Propriedades de Compósitos Biodegradáveis de Amido / Glúten de Milho / Glicerol Reforçados com Fibras de Sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, nº 4, p. 353-358, 2008.

CORTEZ. **Influência dos produtos de degradação da lignina na bioconversão de xilose em xilitol por candida guilliermondii**. 130p. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Universidade Estadual de São Paulo, Lorena. 2005.

CURVELO, A. A. S., CARVALHO, A. J. F., AGNELLI, J. A. M. Thermoplastic starchcellulosic fibers composites: preliminary results. **Carbohydrate Polymers**, vol 45, 183- 188, 2001.

DASARI, M. A.; KIATSIMKUL, P. P.; SUTTERLIN, W. R.; SUPPES, G. J. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. **Applied Catalysis A: General**, v. 281, n. 1–2, p. 225–231, 2005.

DASHIPOUR, A.; RAZAVILAR, V.; HOSSEINI, H.; SHOJAEI-ALIABADI, S. International Journal of Biological Macromolecules Antioxidant and antimicrobial carboxymethyl cellulose films containing Zataria multiflora essential oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 72, p. 606–613, 2015.

DEBIAGI, F.; KOBAYASHI, R. K. T.; NAKAZATO, G.; PANAGIO, L. A.; MALI, S. Biodegradable active packaging based on cassava bagasse, polyvinyl alcohol and essential oils. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 664–670, 2014.

DEBIAGI, F.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Efeito de fibras vegetais nas propriedades de compósitos biodegradáveis de amido de mandioca produzidos via extrusão. **Ciencia e Agrotecnologia**, v. 34, n. 6, p. 1522–1529, 2010.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**, p. 40, 2012.

DIAS, B. A. **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis obtidos de amido e de farinha de arroz**. 116p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2008.

DIAS, A. B.; MÜLLER, C. M. O.; LAROTONDA, F. D. S.; LAURINDO, J. B. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. **Journal of Cereal Science**, v. 51, n. 2, p. 213–219, 2010.

DOPORTO, M. C.; DINI, C.; MUGRIDGE, A.; VIÑA, S. Z.; GARCÍA, M. A. Physicochemical, thermal and sorption properties of nutritionally differentiated flours and starches. **Journal of Food Engineering**, v. 113, p. 569–576, 2012.

EDHIREJ, A.; SAPUAN, S. M.; JAWAID, M.; ZAHARI, N. I. Cassava/sugar palm fiber reinforced cassava starch hybrid composites: Physical, thermal and structural properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 75–83, 2017.

FAMÁ, L.; GERSCHENSON, L.; GOYANES, S. Starch-vegetable fibre composites to protect food products. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 2, p. 230–235, 2009.

FELDMAN, D. Polymer Barrier Films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, p. 49-55, 2001.

FENIMAN, C.M. **Caracterização de raízes de mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) do cultivar IAC 576-70 quanto à cocção, composição química e propriedades do amido em duas épocas de colheita**. 99p. Dissertação (Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2004.

FIORDA, F. A.; SOARES JÚNIOR, M. S.; SILVA, F. A.; SOUTO, L. R. F.; GROSSMANN, M. V. E. Farinha de bagaço de mandioca: Aproveitamento de subproduto e comparação com fécula de mandioca. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 43, n. 4, p. 408–416, 2013.

FUNKE, U.; BERGTHALLER, W.; LINDHAUER, M. G. Processing and characterization of biodegradable products based on starch. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 293-296, 1998.

GALDEANO, M. C.; WILHELM, A. E.; GROSSMANN, M. V. E.; MALI, S. Efeito do processamento e das condições ambientais nas propriedades de materiais biodegradáveis de amido de aveia. **Polímeros**, 2013.

GALDEANO, M. C. Filmes compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e proteína de soja. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 587–595, 2014.

GARCÍA, M. A.; PINOTTI, A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. **Edible Films and Coatings for Food Applications**. 2009.

GONTARD, N. **Films et enrobages comestibles: étude et amélioration des propriétés filmogènes du gluten**. 1991. 174 f. Thèse (Docteur en Biochimie, Biologie Cellulaire et Moléculaire – Science des Aliments) – Université Montpellier Montpellier, 1991.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.-L. Edible Wheat Gluten Films: Influence of the Main Process Variables on Film Properties using Response Surface Methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 190–195, 1992.

GONTARD, N., GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 1, p. 206–211, 1993.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J.-L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat and lipids: water vapour permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 29, n. 1, p. 39-50, 1994.

GUIMARÃES, M.; BOTARO, V. R.; NOVACK, K. M.; TEIXEIRA, F. G.; TONOLI, G. H. D. Starch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. **Industrial Crops and Products**, v. 70, p. 72–83, 2015.

HALAL, S. L. M.; COLUSSI, R.; DEON, V. G.; et al. Films based on oxidized starch and cellulose from barley. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, p. 644–653, 2015.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal analysis: Fundamentals and applications to polymer**. New York: Wiley, 1994. 158 p.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 231–240, 2008.

HUNTERLAB. **Applications note: CIE L*a*b* color scale**. Virginia, v. 8, n. 7, 1996.

INSTITUTO ADOLF LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolf Lutz**. 3 ed. São Paulo, 1985.

ISO. International Organization for Standardization. **Determination de la teneur en amylose**. Norme ISO 6647. Switzerland, 1987. 3p.

JARAMILLO, C.; GUTIÉRREZ, T. J.; GOYANES, S.; BERNAL, C.; FAMÁ, L. Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 150–159, 2016.

JIMÉNEZ, A.; FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 6, p. 2058–2076, 2012.

JUMAIDIN, R.; SAPUAN, S. M.; JAWAID, M.; ISHAK, M. R.; SAHARI, J.

Thermal, mechanical, and physical properties of seaweed/sugar palm fibre reinforced thermoplastic sugar palm Starch/Agar hybrid composites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 97, p. 606–615, 2017.

KAEWTATIP, K.; THONGMEE, J. Studies on the structure and properties of thermoplastic starch / luffa fiber composites. **Journal of materials e design**, v. 40, p. 314–318, 2012.

KARGARZADEH, H.; JOHAR, N.; AHMAD, I. Starch biocomposite film reinforced by multiscale rice husk fiber. **Composites Science and Technology**, v. 151, p. 147–155, 2017.

KAUR, L.; SINGH, J.; MCCARTHY, O. J.; SINGH, H. Physico-chemical, rheological and structural properties of fractionated potato starches. **Journal of Food Engineering**, v. 82, p. 383–394, 2007.

KUCIEL, A. W.; LIBER-KNE, A. Biocomposites based on PHB filled with wood or kenaf fibers. **Polimery**, p. 218–223, 2011.

LAROTONDA, F.D.S. **Desenvolvimento de Biofilmes a partir da fécula de mandioca**. 77p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2002.

LEITE, A. L. M. P.; ZANON, C. D.; MENEGALLI, F. C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from cassava root bagasse and peelings. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 962–970, 2017.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P. Extração da fécula retida no resíduo fibroso do processo de produção de fécula de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 1, p. 1–9, 2000.

LI, X.; QIU, C.; JI, N.; SUN, C.; XIONG, L.; SUN, Q. Mechanical , barrier and morphological properties of starch nanocrystals-reinforced pea starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 121, p. 155–162, 2015.

LUCHESE, C. L.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C. Industrial Crops & Products Starch content affects physicochemical properties of corn and cassava starch-based films. **Industrial Crops & Products**, v. 109, n. May, p. 619–626, 2017.

MACHADO, B. A. S., REIS, J. H. O., JANIA, B. S., CRUZ, L. S., NUNES, I. L., PEREIRA, F.V., DRUZIAN, J.I. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. **Química Nova**, Vol. 37, No. 8, 1275-1282, 2014.

MALI, S.; SAKANAKA, L.S.; YAMASHITA, F. & GROSSMANN, M.V.E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v.60, p.283-289, 2005

MALI, S.; VICTÓRIA, M.; GROSSMANN, E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização Starch films: production,

properties and potential of utilization. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137–156, 2010.

MARCON, M. J. A.; AVANCINI, S. R. P.; AMANTE, E. R. **Propriedades químicas e tecnológicas do amido de mandioca e do polvilho azedo**. Florianópolis: UFSC, 2007. 101p.

MARTINS, P. M. **Desenvolvimento e caracterização de filme de fécula de mandioca (Manihot esculenta) reforçado com nanocelulose extraída de resíduo de pupunha (Bactris gasipaes Kunth)**. 108p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2017.

MTSUI, K. N. **Desenvolvimento de materiais biodegradáveis a partir do bagaço de mandioca**. 87p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2002.

MATSUI, K. N., LAROTONDA, F. D. S., PIRES, A. T. N., LAURINDO, J. B. Moisture Isotherms of Cassava Bagasse Composites Impregnated With Cassava Starch Acetate Solutions. **Alim. Nutr.**, Araraquara, v.14, n.2, p. 137-140, 2003.

MELLO, L. R. P. F., VERGÍLIO, R. M., MALI, S. Sorção de Umidade de bandejas biodegradáveis a base de amido de Mandioca e bagaço de malte. Anais do III Simpósio de Bioquímica e Biotecnologia Trabalho Completo apresentado na seção. **Biochemistry and Biotechnology Reports** - ISSN 2316-5200 Número Especial v. 2, n. 3, p. 195-198, 2013

MILLER, K. S.; KROCHTA, J. M. **Oxygen and aroma barrier properties of edible films : A review**. Trends in Food Science e Technology, v. 81, n. July, 1997.

MOORE, G. R. P., MARTELLI, S. M., GANDOLFO, C., SOBRAL, P. J. A., LAURINDO, J. B. Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films. **Food Hydrocolloids**, v. 20, 975-982, 2006.

MORAES, J. O. **Propriedades de filmes de amido incorporados de nanoargilas e fibras de celulose**. 88p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2009.

MÜLLER, C. M. O. **Estudo dos processos de transferência de massa e propriedades mecânicas de biofilmes de amido de mandioca reforçados com fibras de celulose**. 193p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2007.

MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 1, p. 82–87, 2008.

OLIVEIRA, D. C. **Caracterização e potencial tecnológico de amidos de diferentes cultivares de mandioca (manihot esculenta crantz)**. 142p. Dissertação

(Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2011.

OLIVEIRA, T. Í. S.; ROSA, M. F.; RIDOUT, M. J. Bionanocomposite films based on polysaccharides from banana peels. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 1–8, 2017.

REIS, L. C. B., BARCELLOS, A. D., MACHADO, B. A. S., DRUZIAN, J. I. **Filme biodegradável incorporado com glicerol e aditivos naturais**. Congresso brasileiro de prospecção tecnológica. v. 4, p. 23–32, 2011.

ROMERA, C.; DE MORAES, J. O.; ZOLDAN, V. C.; PASA, A. A.; LAURINDO, J. B. Use of transient and steady-state methods and AFM technique for investigating the water transfer through starch-based films. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 1, p. 62–68, 2012.

PASQUINI, D.; TEIXEIRA, E. DE M.; CURVELO, A. A. DA S.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 486–490, 2010.

PELEG, M. An empirical model for the description of moisture sorption curves. **Polymers**, v. 72, p. 82-87, 2008.

PEREDA, M.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M. I.; MARCOVICH, N. E. Polyelectrolyte films based on chitosan/olive oil and reinforced with cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, n. 1, p. 1018–1026, 2014.

PÉREZ, O. E.; SÁNCHEZ, C. C.; PILOSO, A. M. R.; RODRÍGUEZ PATINO, J. M. Dynamics of adsorption of hydroxypropyl methylcellulose at the air-water interface. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 3, p. 387–402, 2008.

PLASTICSEUROPE. **Association of Plastics Manufactures**.. Disponível em: <<<http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2015.aspx>>>. Acesso em: 10/05/2017.

TURBIANI, F. R. B. **Desenvolvimento e caracterização de filmes ativos de alginato de sódio reticulados com benzoato de cálcio**. 126p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2007.

RIGO, L. N. **Desenvolvimento e caracterização de filmes comestíveis**. 130p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim. 2006.

RINDLAV-WESTLING, Ê.; GATENHOLM, P. Humidity-induced structural transitions in amylose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 209–217, 2001.

ROCHA, G. O. **Obtenção e caracterização de filmes biodegradáveis a**

partir de misturas de amido de mandioca e extrato protéico de soja. 92p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica. 2009

SANTACRUZ, S.; RIVADENEIRA, C.; CASTRO, M. Edible films based on starch and chitosan. Effect of starch source and concentration, plasticizer, surfactant's hydrophobic tail and mechanical treatment. **Food Hydrocolloids**, v. 49, p. 89–94, 2015.

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 9, p. 982–1021, 2009.

SBM. **Sociedade brasileira de mandioca.** Disponível em: <http://sbmandioca.org/>. Acesso em: 10 mai 2017.

SCHEIBE, A. S. **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE EMBALAGEM BIODEGRADÁVEL DE AMIDO DE MANDIOCA E FIBRAS USANDO A TÉCNICA DE TAPE-CASTING.** 154p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2012.

SCHMIDT, V.C.R. **Desenvolvimento de bandejas biodegradáveis a partir da fécula de mandioca, calcário e fibra de celulose.** 76p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2006.

SELIGRA, P. G.; JARAMILLO, C. M.; FAMÁ, L.; GOYANES, S. Biodegradable and nonretrogradable eco-films based on starch-glycerol with citric acid as crosslinking agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 138, p. 66–74, 2016.

SHAH, U.; GANI, A.; ASHWAR, B. A.; et al. FOOD SCIENCE & TECHNOLOGY | REVIEW ARTICLE A review of the recent advances in starch as active and nanocomposite packaging films. **Cogent Food & Agriculture**, v. 5, n. 1, p. 1–9, 2015. Cogent.

SHALWAN, A.; YOUSIF, B. F. In state of art: Mechanical and tribological behaviour of polymeric composites based on natural fibres. **Materials and Design**, v. 48, p. 14–24, 2013.

SILVA, F. I.; CABELLO, C. Caracterização das estruturas moleculares de amido de mandioca utilizando metodologia de permeação em gel. **Energia e Agricultura**, v. 21, n. 1, p. 50-68, 2006.

SILVA, J. B. A.; NASCIMENTO, T.; COSTA, L. A. S.; Effect of Source and Interaction with Nanocellulose Cassava Starch, Glycerol and the Properties of Films Bionanocomposites. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 200–207, 2015.

SOBRAL, P.J. Influência da espessura do biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Brasília, vol.35, n°.6, p. 1251-1259. Jun 2000.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química orgânica 1**. 7a ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2000.

SOPADE P.A.; XUN, P. Y.; HALLEY, P.J.; HARDIN, M. Equivalence of the Peleg, Piloosof and Singh-Kulshrestha models for water absorption in food, **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 730-734, 2007.

SOUSA. G. M. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis ativos e aplicação na conservação de massa alimentícia fresca**. 89p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia. 2012.

SOUSA. R. S. **Influência da concentração de óleo essencial de alecrim (*rosmarinus officinalis*) nas propriedades de filmes à base de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC)**. 83p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2016.

SUEIRO, A. C., TISCHER, P. C. S. F., LONNI, A. A. S. G., MALI, S. Filmes biodegradáveis de amido de mandioca, pululana e celulose bacteriana. **Química Nova**, Vol. XY, No. 00, 1-6, 2016.

TAPPI. **Acid-Insoluble Lignin in Wood and Pulp**. T 222 om-98. TAPPI Test Methods 2000-2001. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Atlanta, USA.

TAPPI. **Solvent Extractives of Wood and Pulp**. T 204 cm-97. TAPPI Test Methods 2000-2001. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Atlanta, USA

WALLENBERG, F. T., WESTON, N. Natural fibers, plastics and composites natural. Texas: **Materials Source Book**. 2004.

TEIXEIRA, E. M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. 201p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo. São Carlos. 2007.

TEIXEIRA, E. DE M.; CURVELO, A. A. S.; CORRÊA, A. C.; et al. Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid). **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, p. 61–68, 2012.

TUMWESIGYE, K. S.; OLIVEIRA, J. C.; SOUSA-GALLAGHER, M. J. New sustainable approach to reduce cassava borne environmental waste and develop biodegradable materials for food packaging applications. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 7, p. 8–19, 2016.

VERSINO, F.; GARCÍA, M. A. Cassava (*Manihot esculenta*) starch films reinforced with naturalfibrous filler. **Industrial Crops and Products**, v. 58, p. 305–314, 2014.

VERSINO, F.; LÓPEZ, O. V.; GARCÍA, M. A. Sustainable use of cassava

(*Manihot esculenta*) roots as raw material for biocomposites development. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 79–89, 2015.

VICENTINI, N. M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita**. 216p. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual Paulista, Botucatu. 2003.

WAN, Y. Z.; LUO, H.; HE, F.; et al. Mechanical, moisture absorption, and biodegradation behaviours of bacterial cellulose fibre-reinforced starch biocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 7–8, p. 1212–1217, 2009.

ZHU, F. Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 456–480, 2015.