

Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Fernanda Luiza Mendonça Oliveira

**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ARGILA E DE
CELULOSE MICROFIBRILADA NAS PROPRIEDADES DE MATERIAIS
BIODEGRADÁVEIS A BASE DE FÉCULA DE MANDIOCA**

Uberaba

2020

Fernanda Luiza Mendonça Oliveira

**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ARGILA E DE
CELULOSE MICROFIBRILADA NAS PROPRIEDADES DE MATERIAIS
BIODEGRADÁVEIS A BASE DE FÉCULA DE MANDIOCA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadora: Dra. Ana Cristina de Souza

Uberaba

2020

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

O47i Oliveira, Fernanda Luiza Mendonça
Influência da incorporação de nanopartículas de argila e de celulose microfibrilada nas propriedades de materiais biodegradáveis à base de fécula de mandioca / Fernanda Luiza Mendonça Oliveira. -- 2020.
80 f. : il., graf., tab.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2020
Orientadora: Profa. Dra. Ana Cristina de Souza

1. Biodegradação. 2. Embalagens. 3. Mandioca. 4. Argila-Nanopartículas. 5. Celulose-Biodegradação. I. Souza, Ana Cristina de. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 628.4.042

FERNANDA LUÍZA MENDONÇA OLIVEIRA

Influência da incorporação de nanopartículas de argila e de celulose microfibrilada nas propriedades de materiais biodegradáveis a base de fécula de mandioca.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração - Materiais Aplicados em Biociências, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro como requisito parcial para obtenção do título de mestre.

Uberaba-MG, 16 de outubro de 2020

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Ana Cristina de Souza – Orientadora
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Prof. Dr. Rogério Valentim Gelamo
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Prof.^a Dr.^a Fernanda Barbosa Borges Jardim
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro



Documento assinado eletronicamente por **ANA CRISTINA DE SOUZA, Coordenador(a) do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais**, em 06/12/2020, às 17:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#) e no art. 14 da [Resolução nº 34, de 28 de dezembro de 2017](#).



Documento assinado eletronicamente por **FERNANDA BARBOSA BORGES JARDIM, Usuário Externo**, em 07/12/2020, às 12:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#) e no art. 14 da [Resolução nº 34, de 28 de dezembro de 2017](#).



Documento assinado eletronicamente por **ROGERIO VALENTIM GELAMO, Professor do Magistério Superior**, em 07/12/2020, às 13:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#) e no art. 14 da [Resolução nº 34, de 28 de dezembro de 2017](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufmt.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0444490** e o código CRC **86E56FDE**.

Dedico este trabalho ao meu esposo, a minha mãe,
minha irmã e minha Melissa, que me apoiaram
incondicionalmente.

AGRADECIMENTOS

Chegando ao fim desta etapa, que não ocorreria sem a colaboração de várias pessoas às quais dirijo meus sinceros agradecimentos.

Primeiramente agradeço à Professora Doutora Ana Cristina de Souza pela paciência, orientação, colaboração e disponibilidade de tempo e esforço para me acompanhar durante o trabalho.

Também aos técnicos do laboratório de bioquímica da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, em especial a Doutora Thaíla de Mello Florêncio, por todo apoio técnico e pessoal, principalmente nos dias mais difíceis de trabalho.

À minha família que contribuíram diretamente neste trabalho, minha mãe e irmã por velarem pela Melissa para que eu pudesse trabalhar no projeto e seguir as aulas, além de me incentivarem sempre.

Ao meu esposo, pela colaboração nas análises, cuidado e paciência durante todo o projeto. E a Melissa, minha filha, por ter sido a parceira direta de trabalho.

A todos, que de uma ou outra forma deram o seu apoio, o meu muito obrigado!

RESUMO

A proposta deste trabalho foi analisar o efeito da incorporação de nanopartículas de argila (em três concentrações: A1 – 0,05 g/100g; A2 – 0,10 g/100g; A3 – 0,15 g/100g) e de celulose microfibrilada (em três concentrações: C1 – 0,20 g/100g; C2 – 0,30 g/100g; C3 – 0,40 g/100g) como reforços estruturais de materiais biodegradáveis a base de fécula de mandioca, objetivando melhorar suas propriedades para futura aplicação em embalagens de alimentos em substituição aos polímeros derivados do petróleo. Filmes controle (FM) foram elaborados sem adição dos reforços, contendo apenas fécula de mandioca como matriz filmogênica, glicerol e água como agentes plastificantes. Todos os materiais confeccionados foram caracterizados em relação às suas propriedades mecânicas (resistência à tração e alongação na ruptura), de barreira (permeabilidade ao vapor de água e coeficiente de permeabilidade ao oxigênio), morfológicas (teor de umidade, solubilidade e grau de intumescimento), visuais (espessura e opacidade) e degradação. Os materiais apresentaram espessura uniforme, boa aparência e superfície homogênea. Em relação à opacidade, a celulose microfibrilada ocasionou uma diminuição da transparência dos filmes, sendo esse efeito ressaltado com o aumento da quantidade incorporada. A incorporação de ambos os reforços diminuiu significativamente a permeabilidade ao vapor de água e o coeficiente de permeabilidade ao oxigênio, sugerindo uma maior dificuldade na troca de vapor de água e gás oxigênio entre o produto embalado e o meio externo à embalagem. Além disso, contribuíram para a diminuição do teor de umidade e da solubilidade dos filmes. Outra constatação foi que a incorporação dos reforços não causou alteração significativa nos valores do grau de intumescimento, devido a manutenção das quantidades de fécula de mandioca, glicerol e água em todas as formulações. As propriedades mecânicas dos materiais biodegradáveis a base de fécula de mandioca não foram melhoradas com a adição das partículas de reforços. Por fim, em relação à degradação, houve uma significativa perda de massa do sistema ao longo do tempo, concluindo-se que os filmes elaborados com fécula de mandioca e incorporados com nanopartículas de argila ou celulose microfibrilada podem ser considerados como biodegradáveis.

Palavras-chave – material biodegradável, fécula de mandioca, nanopartículas de argila, celulose microfibrilada, embalagem.

ABSTRACT

The purpose of this study was to analyze the incorporation effect of clay nanoparticles (in three concentrations: A1 - 0.05 g/100g; A2 - 0.10 g/100g; A3 - 0.15 g/100g) and cellulose microfibrils (in three concentrations: C1 - 0.20 g/100g; C2 - 0.30 g/100g; C3 - 0.40 g/100g) as structural reinforcements of biodegradable materials based on cassava starch, aiming to improve their properties for future application in food packaging to replace oil-derived polymers. Control films (FM) were elaborated without structural reinforcements, containing only cassava starch as filmogenic matrix, glycerol and water as plasticizing agents. All materials were characterized concerning their mechanical (tensile strength and elongation at break), barrier (water vapor permeability and oxygen permeability coefficient), morphological (moisture content, solubility and degree of swelling) and visual properties (thickness and opacity) and degradation. The materials showed uniform thickness, good appearance and homogeneous surface. Regarding the opacity, cellulose microfibrils caused a decrease in films transparency, being this effect highlighted with the increase of the incorporated amount. The incorporation of both reinforcements significantly decreased the water vapor permeability and the oxygen permeability coefficient, suggesting a greater difficulty in the exchange of water vapor and oxygen gas between the packaged product and the environment outside the packaging. In addition, they contributed to the decrease of films moisture content and solubility. Another finding was that the incorporation of the reinforcements did not cause a significant change in the values of the degree of swelling, due to the amount maintenance of cassava starch, glycerol and water in all formulations. Mechanical properties of biodegradable materials based on cassava starch were not improved with the addition of reinforcement particles. Finally, in relation to degradation, there was a significant loss of mass of the system over time, concluding that films elaborated with cassava starch and incorporated with clay nanoparticles or cellulose microfibrils can be considered as biodegradable.

Keywords - biodegradable material, cassava starch, clay nanoparticles, cellulose microfibrils, food packaging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular da (a) amilose e (b) amilopectina presentes no amido	9
Figura 2 – Solução antes do processo de gelatinização	11
Figura 3 – Sistema viscoelástico após o processo de gelatinização	11
Figura 4 – Fécula de mandioca.....	12
Figura 5 – Representação dos filossilicatos.....	16
Figura 6 – Esquema de estruturas de compósitos polímero-argila.....	17
Figura 7 – Estrutura química da celulose	18
Figura 8 – Estrutura da parede celular de uma célula vegetal com ênfase no aglomerado de celulose originando as microfibrilas.....	19
Figura 9 – Esquema simplificado do mecanismo de funcionamento do espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (<i>FTIR</i>)	24
Figura 10 – Células de permeação para cálculo da <i>PVA</i> em dessecador.....	31
Figura 11 – Representação das células do equipamento OXTRAN, para determinar a taxa de permeabilidade ao oxigênio.....	32
Figura 12 – Filme biodegradável de fécula de mandioca (FM) considerado ideal para a caracterização	36
Figura 13 - Filme biodegradável de fécula de mandioca (FM) que foi descartado devido à presença de bolhas.....	36
Figura 14 – Teste de tração: (a) corpo de prova alongando-se e (b) momento em que ocorreu a ruptura.....	45
Figura 15 – Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier dos filmes controle (FM) e dos filmes com adição de nanopartículas de argila (A1–0,05g, A2–0,10g, A3–0,15g) e de nanofibras de celulose (C1–0,20g, C2–0,30g, C3–0,40g)	49

Figura 16 – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier dos filmes controle (FM) e dos filmes reforçados com nanopartículas de argila (A1- 0,05g, A2 – 0,10g, A3 – 0,15g).....50

Figura 17 – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier dos filmes controle (FM) e dos filmes reforçados nanofibras de celulose (C1 – 0,20g, C2 – 0,30g, C3 – 0,40g).....51

Figura 18 – Perda de massa por biodegradação dos sistemas compostos por filmes a base de fécula de mandioca, com adição de nanopartículas de argila e celulose microfibrilada 53

Figura 19 – Estágio de degradação dos materiais elaborados a base de fécula de mandioca (FM), reforçados com nanopartículas de argila (A1 -0,05g, A2 – 0,10g, A3 – 0,15g) e celulose microfibrilada (C1 – 0,20g, C2 - 0,30 g, C3 – 0,40g), ao longo de 7 dias, 14 dias e 30 dias... 55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Quantidade de materiais utilizados em cada formulação.....	27
Tabela 2: Espessura dos materiais biodegradáveis a base de fécula de mandioca (FM), reforçados com nanopartículas de argila (a1- 0,05g, a2 – 0,10g, a3 – 0,15g) e celulose microfibrilada (C1 – 0,2g, C2 – 0,30g, C3 – 0,4g).	37
Tabela 3: Opacidade (obtida a 600 nm) dos materiais biodegradáveis a base de fécula de mandioca (FM), reforçados com nanopartículas de argila (A1- 0,05g, A2 – 0,10g, A3 – 0,15g) e celulose microfibrilada (C1 – 0,2g, C2 – 0,30g, C3 – 0,4g).	38
Tabela 4: Teor de umidade dos materiais biodegradáveis a base de fécula de mandioca (FM), reforçados com nanopartículas de argila (A1- 0,05g, A2 – 0,10g, A3 – 0,15g) e celulose microfibrilada (C1 – 0,2g, C2 – 0,30g, C3 – 0,4g).	39
Tabela 5: Solubilidade em água dos materiais biodegradáveis a base de fécula de mandioca (FM), reforçados com nanopartículas de argila (A1- 0,05g, A2 – 0,10g, A3 – 0,15g) e celulose microfibrilada (C1 – 0,2g, C2 – 0,30g, C3 – 0,4g).	41
Tabela 6: Grau de intumescimento dos materiais biodegradáveis a base de fécula de mandioca (FM), reforçados com nanopartículas de argila (A1- 0,05g, A2 – 0,10g, A3 – 0,15g) e celulose microfibrilada (C1 – 0,2g, C2 – 0,30g, C3 – 0,4g).....	42
Tabela 7: Permeabilidade ao vapor de água dos materiais biodegradáveis a base de fécula de mandioca (FM), reforçados com nanopartículas de argila (A1- 0,05g, A2 – 0,10g, A3 – 0,15g) e celulose microfibrilada (C1 – 0,2g, C2 – 0,30g, C3 – 0,4g).....	43
Tabela 8: Coeficiente de permeabilidade ao oxigênio dos materiais biodegradáveis a base de fécula de mandioca (FM), reforçados com nanopartículas de argila (A1- 0,05g, A2 – 0,10g, A3 – 0,15g) e celulose microfibrilada (C1 – 0,2g, C2 – 0,30g, C3 – 0,4g).	44
Tabela 9: Resistência máxima à tração dos materiais biodegradáveis a base de fécula de mandioca (FM), reforçados com nanopartículas de argila (A1- 0,05g, A2 – 0,10g, A3 – 0,15g) e celulose microfibrilada (C1 – 0,2g, C2 – 0,30g, C3 – 0,4g).....	47
Tabela 10: dos materiais biodegradáveis a base de fécula de mandioca (FM), reforçados com nanopartículas de argila (A1- 0,05g, A2 – 0,10g, A3 – 0,15g) e celulose microfibrilada (C1 – 0,2g, C2 – 0,30g, C3 – 0,4g).....	47

LISTA DE SIGLAS

ABIPLAST	ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIA DO PLÁSTICO
ABRE	ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGENS
ASTM	AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL
CNNPA	COMISSÃO NACIONAL DE NORMAS E PADRÕES PARA ALIMENTOS
EMBRAPA	EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA
ONU	ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS
UFTM	UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO
USP	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

LISTA DE SÍMBOLOS

A1	FILME COM ADIÇÃO DE 0,05 g DE NANOPARTÍCULAS DE ARGILA
A2	FILME COM ADIÇÃO DE 0,10 g DE NANOPARTÍCULAS DE ARGILA
A3	FILME COM ADIÇÃO DE 0,15 g DE NANOPARTÍCULAS DE ARGILA
C1	FILME COM ADIÇÃO DE 0,2 g DE CELULOSE MICROFIBRILADA
C2	FILME COM ADIÇÃO DE 0,3 g DE CELULOSE MICROFIBRILADA
C3	FILME COM ADIÇÃO DE 0,4 g DE CELULOSE MICROFIBRILADA
e	ESPESSURA
E	ELONGAÇÃO NA RUPTURA
FM	FILME CONTROLE
FTIR FOURIER	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER
GI	GRAU DE INTUMESCIMENTO
PVA	PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA
P'O ₂	COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE AO OXIGÊNIO
OP	OPACIDADE
R _{máx}	RESISTÊNCIA MÁXIMA À TRAÇÃO
S	SOLUBILIDADE
T	TEMPERATURA
TPO ₂	TAXA DE PERMEABILIDADE AO OXIGÊNIO
TPVA	TAXA DE PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA
U	UMIDADE
UR	UMIDADE RELATIVA

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS	3
2.1.	OBJETIVO GERAL	3
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3.	REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1.	EMBALAGENS	4
3.2.	PROPRIEDADES DESEJADAS EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS	6
3.3.	FILMES BIODEGRADÁVEIS	7
3.4.	FILMES A BASE DE AMIDO	8
3.4.1.	AMIDO	8
3.4.2.	GELATINIZAÇÃO E RETROGRADAÇÃO DO AMIDO	10
3.4.3.	FÉCULA DE MANDIOCA.....	12
3.5.	COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS	14
3.5.1.	COMPÓSITOS	14
3.5.2.	NANOCOMPÓSITOS.....	14
3.6.	PARTÍCULAS DE REFORÇO	14
3.6.1.	NANOPARTÍCULAS DE ARGILA	15
3.6.2.	CELULOSE MICROFIBRILADA	18
4.	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS	21
4.1.1.	ESPESSURA	21
4.1.2.	OPACIDADE	21
4.1.3.	TEOR DE UMIDADE; SOLUBILIDADE EM ÁGUA E GRAU DE INTUMESCIMENTO	22

4.1.4.	PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA	22
4.1.5.	COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE AO OXIGÊNIO	23
4.1.6.	PROPRIEDADES MECÂNICAS	23
4.1.7.	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	24
4.1.8.	BIODEGRADAÇÃO	25
5.	MATERIAIS E MÉTODOS	27
5.1.	MATERIAIS	27
5.2.	ELABORAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS	27
5.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS A BASE DE FÉCULA DE MANDIOCA.....	30
5.3.1.	ASPECTO VISUAL.....	30
5.3.2.	ESPESSURA	30
5.3.3.	OPACIDADE	30
5.3.4.	TEOR DE UMIDADE	31
5.3.5.	SOLUBILIDADE EM ÁGUA.....	31
5.3.6.	GRAU DE INTUMESCIMENTO.....	32
5.3.7.	PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA).....	32
5.3.8.	COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE AO OXIGÊNIO ($P'O_2$)	34
5.3.9.	PROPRIEDADES MECÂNICAS	35
5.3.10.	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	36
5.3.11.	ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO	36
5.4.	ANÁLISE DE DADOS	37
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
6.1.	ASPECTO VISUAL E ESPESSURA.....	38

6.2.	OPACIDADE	40
6.3.	TEOR DE UMIDADE	41
6.4.	SOLUBILIDADE EM ÁGUA.....	42
6.5.	GRAU DE INTUMESCIMENTO	44
6.6.	PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA).....	45
6.7.	COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE AO OXIGÊNIO ($P'O_2$)	46
6.8.	PROPRIEDADES MECÂNICAS	48
6.9.	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	50
6.10.	ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO	55
7.	CONCLUSÕES	59
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, segundo dados da Organização das Nações Unidas (ONU), há uma preocupação muito maior a respeito de sustentabilidade e utilização de recursos naturais do que há alguns anos. Tal fato deu-se por mudanças climáticas, aquecimento global, aumentos constantes no preço do petróleo, além de uma cobrança frequente a respeito de controle da poluição e geração excessiva de resíduos.

A fim de amenizar esses problemas, pois afetam diretamente toda a vida na Terra, iniciou-se uma incessante busca por energia alternativa, substitutos de petróleo, descartes conscientes de resíduos, e pesquisas de novos materiais, principalmente provenientes de fontes renováveis e biodegradáveis.

Um material bastante utilizado e que vem trazendo muitos problemas ambientais são os plásticos. Produzidos a partir de processos petroquímicos, estes polímeros apresentam, segundo a Associação Brasileira de Embalagens (ABRE, 2006), algumas vantagens como baixo peso, baixo custo e elevada resistência mecânica e química, por isso sua versatilidade.

Uma aplicabilidade dos plásticos está nas embalagens, alternativas às sacolas de papel desde os anos 80, segundo a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST, 2018). Porém, por serem derivadas do petróleo, acabam não sendo degradadas em curto período de tempo, causando danos ao meio ambiente, devido ao acúmulo em aterros, descarte inadequado em ruas (causando entupimento de bueiros), no mar (prejudicando os animais do ambiente), entre outros problemas.

Dessa maneira, o estudo com os filmes biodegradáveis amplia-se e torna-se relevante (SEBIO, 2003; VEIGA-SANTOS, 2004; BONA, 2007; COELHO, 2008; DIAS, 2008; HENRIQUE et al., 2008; MORAES, 2009; SILVA, 2009; SOUZA, 2010; ANDRADE, et al., 2011; MACHADO, 2011; SILVA, 2011; SOUZA, 2011; REIS, 2011; HELIODORO, 2013; MÜLLER, 2016; MONTEIRO, 2017; MARQUES, 2018; VEDOVE, 2019), uma vez que possuem características semelhantes aos plásticos, porém degradam-se com mais facilidade, por serem constituídos, geralmente, de polissacarídeos, proteínas ou lipídios.

O amido é de bastante interesse na formação desses filmes biodegradáveis devido à sua abundância em diversas fontes vegetais, apresentando baixo custo, além de apresentar elevada biodegradabilidade. Uma de suas fontes que pode ser utilizada como matriz dos filmes é a fécula de mandioca, que apresenta escolha justificada neste estudo principalmente

por ser bastante produzida no país. O Brasil em 2019 produziu 20,2 milhões de toneladas de mandioca de acordo com dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2019).

Apesar de os filmes a base de fécula de mandioca apresentarem importância no cenário da pesquisa devido sua biodegradabilidade, vale ressaltar que eles possuem propriedades mecânicas e de barreira pobres em relação aos polímeros sintéticos derivados de petróleo. Nesse sentido, justifica-se a relevância de estudos envolvendo reforços que melhorem a matriz polimérica (MACHADO, 2011).

As argilas são abundantes na natureza, atóxicas e de baixo custo, além de apresentarem versatilidade na sua utilização, sendo estudadas para preparação de nanocompósitos, pois apresentam elevada relação comprimento versus largura, e boa separação de suas camadas, que criam caminhos tortuosos, contribuindo com a redução das permeabilidades ao vapor de água e oxigênio dos filmes (BONA, 2007; SOUZA, 2011).

Já a celulose, que confere rigidez e firmeza à parede celular das plantas, quando extraída por tratamentos mecânicos e/ou químicos de plantas lignocelulósicas como a madeira, são chamadas de nanofibras de celulose ou celulose microfibrilada, sendo bastante estudadas por apresentarem biodegradabilidade e abundância e por aumentarem a resistência mecânica quando empregadas na matriz polimérica (MACHADO, 2011; IBGE, 2019).

Dessa forma, incorporar nanopartículas de argila e celulose microfibrilada em filmes biodegradáveis a base de fécula de mandioca, buscado melhorar suas propriedades de superfície, barreira e mecânicas, figura-se como uma alternativa promissora no campo de desenvolvimento de materiais poliméricos.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho foi desenvolver e caracterizar materiais biodegradáveis a base de fécula de mandioca, incorporados com dois diferentes reforços (nanopartículas de argila e celulose microfibrilada), com o intuito de verificar a influência desses aditivos nas suas propriedades dos novos materiais formados.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter filmes de fécula de mandioca pelo processo de *casting*.
- Estudar a incorporação de nanopartículas de argila atuando como carga de reforço nos filmes.
- Estudar a incorporação de celulose microfibrilada atuando como carga de reforço nos filmes.
- Classificar os materiais elaborados em relação ao aspecto visual, com o intuito de selecionar os materiais aptos para as caracterizações.
- Determinar os valores de espessura média dos materiais elaborados, os quais serão utilizados nas caracterizações.
- Caracterizar os materiais elaborados em relação à sua opacidade.
- Caracterizar os materiais elaborados em relação às propriedades mecânicas (resistência à tração e alongação na ruptura).
- Caracterizar os materiais elaborados em relação às propriedades de barreira (permeabilidade ao vapor de água e coeficiente de permeabilidade ao oxigênio).
- Caracterizar os materiais elaborados em relação às propriedades morfológicas (teor de umidade, solubilidade e grau de intumescimento).
- Caracterizar as propriedades químicas da estrutura dos materiais elaborados.
- Estudar a degradabilidade dos materiais elaborados, com o intuito de verificar se estes podem ser classificados como biodegradáveis.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. EMBALAGENS

Acredita-se que as embalagens surgiram há 10 mil anos, com a necessidade de transportar e conservar os alimentos durante as migrações. Desta forma, cestas e vasos eram considerados embalagens, que foram evoluindo concomitantemente à humanidade (SANTOS, YOSHIDA, 2011; ABRE, 2016).

Longas viagens marítimas, períodos de guerras e a necessidade de levar produtos perecíveis a militares são alguns exemplos de situações que levaram a inovações nas embalagens no sentido de proteger, conter e transportar. Já com a urbanização crescente e a ampliação dos meios de comunicação as embalagens começaram a ter a função de vender o produto, uma vez que os produtos ficavam expostos nas prateleiras, sendo sua aparência fundamental para chamar atenção do cliente. Com esta visão, foram surgindo as marcas e cada vez mais pensava-se na estética da mercadoria (SANTOS, YOSHIDA, 2011; ABRE, 2016).

De acordo com o contexto histórico as embalagens obedecem a quatro funções: conter, proteger, informar e promover. Isto é, embalagens devem proteger o produto que a contém, facilitando o transporte e evitando deterioração, devem apresentar informações sobre o que está armazenado (quantidade, composição e instruções) , e por fim, por se tratar do primeiro contato do consumidor ao produto, a embalagem vem sendo fator determinante na escolha e aquisição do produto (SANTOS, YOSHIDA, 2011).

Com o decorrer dos anos, as funções das embalagens foram ampliadas devido principalmente à industrialização, à preocupação com problemas ambientais, à globalização e à busca por rapidez e praticidade por parte dos consumidores. Além de conter, proteger, informar e promover, também se espera que elas apresentem logística, viabilizando transporte e exposição, ofereçam conveniência e individualização facilitando o preparo, armazenamento e porcionamento, além de serem sustentáveis (ABRE, 2016).

Segundo Santos e Yoshida (2011) o mercado de embalagens é o que mais cresce e gera empregos, pois movimentava vários setores como: distribuidores, fornecedores, produtores de matérias-primas, designers, fabricantes de tintas e colas, acessórios (como rótulos e tampas), além de fabricantes de maquinários.

As embalagens são constituídas por uma grande variedade de formas, modelos e materiais. As embalagens de vidro apresentam excelente barreira contra os gases, aromas e reciclabilidade, entretanto possuem alto custo e peso. As embalagens metálicas, geralmente utilizadas na indústria alimentícia para produtos tratados termicamente, apresentam boa resistência a altas pressões e temperaturas, além de estabilidade mecânica, mas não são inertes, podendo interagir com os alimentos. As embalagens celulósicas são fáceis de transportar e protegem também contra impactos. Já as embalagens plásticas são, em sua maioria, confeccionadas a base de petróleo, consideradas poluentes, todavia são versáteis, de baixo custo de produção e de baixo gasto de energia. Por fim, as embalagens de madeira, apesar de serem consideradas sustentáveis, apresentam restrições ao tipo de produto que irão armazenar (SOUSA, et al., 2012).

Com a crescente teoria do desenvolvimento sustentável, a utilização de novas tecnologias e com o mercado consumidor cada vez mais exigente, novos estudos são realizados visando melhorar a tecnologia das embalagens.

Nas últimas décadas surgiram as embalagens ativas que interagem com o produto modificando de forma positiva as suas propriedades sensoriais, nutricionais e de segurança microbiológica (SOUZA, 2011; SOUZA et al., 2012); e as embalagens inteligentes que controlam alguma característica dos alimentos com indicadores que podem ser (mecânicos, químicos ou enzimáticos).

Vislumbra-se também a nanotecnologia como uma nova estratégia para melhorar a qualidade física dos polímeros, incluindo as propriedades mecânicas e de barreira, e a estabilidade térmica. Nanocargas de reforço dispersas na matriz polimérica aumentam a resistência mecânica dos materiais, diminuem a sua permeância contra vapor de água e oxigênio, evitando o amolecimento e a oxidação do produto embalado e retardando o desenvolvimento de fungos, entre outras funções, e conferem proteção térmica ao polímero durante o seu processamento industrial (MARQUES, 2018).

Por fim, em relação ao desenvolvimento sustentável, temos os polímeros biodegradáveis, que surgem como alternativa para produzir os resíduos gerados por embalagens de material sintético (SOUZA, 2011; MARTINS, 2017). Além da biodegradabilidade, a utilização de matéria prima renovável é altamente desejável, com o objetivo de diminuir o consumo de matéria prima fóssil.

3.2. PROPRIEDADES DESEJADAS EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS

Embalagens são usadas como proteção mecânica e como tecnologia de preservação de um alimento, retardando a sua deterioração, aumentando sua vida de prateleira e mantendo a qualidade e segurança do produto embalado (SOUZA; DITCHFIELD; TADINI, 2010).

No Brasil, os requerimentos para proteção dos alimentos são mais críticos em função do seu clima tropical com temperaturas altas, elevada umidade relativa e sua extensão continental que implica em períodos longos de transporte e estrutura pobre das estradas brasileiras que aplicam alta tensão mecânica durante o transporte (MDIC, 2005).

Para uma proteção adequada, alguns aspectos devem ser respeitados. Primeiramente, a embalagem deve proteger o alimento de condições ambientais adversas (luz, gases, umidade e temperatura), dificultando seu contato com o ambiente externo. A permeabilidade a esses fatores citados é de grande importância em função do tempo de vida útil do alimento, pois a deterioração de alimentos embalados depende grandemente das transferências que podem ocorrer entre o meio interno, dentro do material de embalagem, e o meio externo, no qual ele é exposto aos danos na estocagem e distribuição (MDIC, 2005).

A capacidade de uma embalagem de resistir à absorção ou evaporação de gases e vapores, resistir à permeação de lipídios e à passagem de luz é definida como barreira (SARANTÓPOULOS et al., 2001).

A barreira à passagem de vapor de água assegura a estabilidade de vários alimentos. O aumento de umidade pode causar efeitos indesejáveis em alguns produtos: alimentos em pó empedram ou se aglomeram, biscoitos e snacks perdem a crocância e hortaliças e vegetais minimamente processados têm a sua estrutura alterada devido à perda de peso. Além disso, alguns alimentos podem sofrer perdas nutricionais e ficarem mais suscetíveis ao crescimento de microrganismos e a alterações de cor e sabor. Em relação à barreira ao oxigênio, alta permeabilidade é desejável para embalagens de carnes vermelhas, evitando a perda da cor avermelhada característica do produto, e indesejável para alimentos ricos em lipídios, devido à formação de radicais livres e desenvolvimento de ranço.

O material também deve ter adequado desempenho mecânico durante o processo de embalagem do produto e resistir a choques e quedas durante o manuseio e transporte do produto já embalado. Sabendo que as propriedades mecânicas de uma embalagem dependem de diversos fatores (estrutura química e molecular do polímero, composição do material, aditivação, temperatura de transição vítrea, entre outros), os fabricantes devem estar sempre

focados no seu uso final, levando em consideração as propriedades mais relevantes para cada tipo de produto.

Além desses fatores, quanto maior a biodegradabilidade do material da embalagem, mais de acordo com o emergente conceito sustentável ela estará, trazendo benefícios concretos ao meio ambiente e às gerações futuras.

3.3. FILMES BIODEGRADÁVEIS

De acordo com a ASTM Internacional (2019) D6400, polímeros biodegradáveis degradam-se de forma natural por microrganismos que metabolizam sua estrutura molecular em condições de temperatura e pressão e liberam água, dióxido de carbono e biomassa, devendo realizar esta conversão de matéria seca em até 180 dias para ser considerada satisfatória.

Os filmes biodegradáveis podem ser produzidos a partir de diversos polissacarídeos, proteínas e lipídeos ou de mistura entre eles. Podem ser utilizados como embalagens de alimentos, transportar enzimas, antimicrobianos e ingredientes ativos, podem revestir alimentos e encapsular medicamentos, dependendo da metodologia empregada de produção (MARTINS, 2017).

Sabe-se que filmes de polissacarídeos como matriz possuem alta permeabilidade ao vapor de água, porém evitam a passagem de óleos e gorduras. Já os filmes a base de proteínas apresentam ótima barreira aos gases, mas também possuem alta permeabilidade ao vapor de água. Por fim os filmes formados a partir de lipídeos possuem boa barreira contra a umidade, entretanto se oxidam e alteram suas características sensoriais (DIAS, 2008; MARQUES, 2018).

Para a formulação dos filmes biodegradáveis são necessárias macromoléculas, solventes (água; etanol; etanol/água ou ácidos orgânicos), e plastificantes. Deve-se ocorrer a dispersão da macromolécula em um solvente ou na mistura de solventes, e posterior adição de um plastificante que dará uma maior flexibilidade ao material, formando a solução filmogênica que deve passar por processo de secagem, a fim de formar o filme (Marques, 2018).

Dentre as possíveis matrizes de polissacarídeos para a produção de filmes, diversos trabalhos foram realizados com amido (SEBIO, 2003; VEIGA-SANTOS, 2004; BONA, 2007; DIAS, 2008; HENRIQUE et al. 2008; MORAES, 2009; SILVA, 2009; SOUZA, 2010;

MACHADO, 2011; SILVA, 2011; SOUZA, 2011; HELIODORO, 2013; MOLINA, 2013; MÜLLER, 2016; MARTINS, 2017; AZEVEDO, et al., 2018; CREPALDI E COLONETTI, 2018; MARQUES, 2018; VEDOVE, 2019).

3.4. FILMES A BASE DE AMIDO

3.4.1. AMIDO

Polissacarídeo de reserva vegetal, o amido está presente nos tecidos sob forma de grânulos intracelulares, parcialmente cristalinos ou semicristalinos que variam em tamanho, composição, funcionalidade e forma de acordo com a fonte botânica que é obtido (DENARDIN, SILVA, 2009).

A Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA) por meio da Resolução nº 12 (1978) apresenta que amido e fécula são sinônimos, sendo a fécula extraída das raízes tubérculos e rizomas, enquanto que o amido pode ser extraído de grãos e cereais (MARQUES, 2018).

O amido é um produto de grande disponibilidade no território brasileiro devido suas diferentes fontes, sendo as principais: milho; batata; trigo; arroz e mandioca. O Brasil ocupa lugar de destaque em termos de produção sendo um dos maiores produtores mundiais de mandioca e milho (BONA, 2007; MARQUES, 2018). Dessa forma, o desenvolvimento de novos materiais a partir destas fontes abundantes de amido, em destaque a mandioca, possui interesse tecnológico e acadêmico.

Quimicamente, trata-se de uma mistura de dois tipos de polímeros de glicose, a amilose, polissacarídeo linear, e a amilopectina, um polissacarídeo ramificado (que representam 98-99% do peso seco da molécula), responsáveis pelas características do amido (DENARDIN, SILVA, 2009; MARTINS, 2017).

A quantidade de amilose e amilopectina varia dependendo da fonte de amido, que faz com que cada fonte forneça materiais com propriedades diversificadas. Em relação à quantidade de amilose, o milho possui aproximadamente 25%, a batata 23%, o arroz de 15% a 25%, o trigo 20%, a mandioca entre 16% e 20%, o inhame 30% e a aveia de 16% a 33% (SÉBIO, 2003; SOUZA, 2010).

A molécula de amilose é longa, linear, formada por glicoses unidas em ligações glicosídicas sendo 99% das ligações α 1,4 e representa de 17 a 30% da massa total do amido.

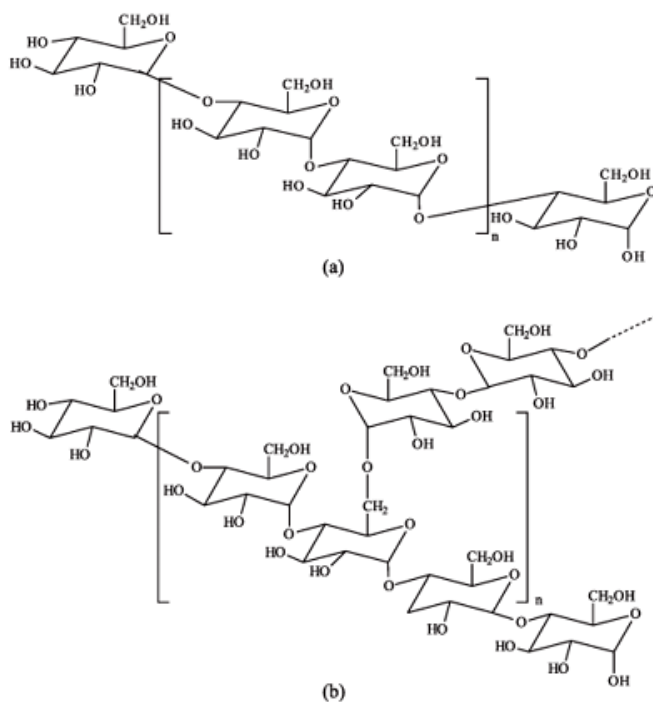
Suas moléculas são unidas por ligações de hidrogênio, portanto cristalinas nos amidos, mas quando em solução ficam dispostas em hélices nas quais cada volta é constituída por seis unidades de glicose (MORAES, 2009).

A amilose possui alta tendência a se retrogradar produzindo géis resistentes e filmes fortes, uma vez que em solução, devido à linearidade, realiza ligações de hidrogênio com os grupos OH de polímeros adjacentes. Portanto fontes botânicas com moléculas de amido contendo maiores quantidade de amilose são interessantes para a preparação de filmes (MARTINS, 2017; MARQUES, 2018).

A amilopectina é uma molécula de estrutura ramificada formada por ligações glicosídicas constituídas de 95% de ligações α 1,4 e 5% de ligações α 1,6, e compõe aproximadamente 75% da molécula de amido. Quando em solução aquosa possui maior estabilidade, porém produz filmes mais fracos (DENARDIN; SILVA, 2009).

Ainda, a amilopectina, é a maior responsável pelo inchamento do grânulo de amido, uma vez que durante o cozimento ocorre a absorção de água. Na Figura 1, são apresentadas as estruturas da amilose (a) e da amilopectina (b) presentes na molécula de amido.

Figura 1 – Estrutura molecular da (a) amilose e (b) amilopectina presentes no amido.



Fonte: Corradini, et al, 2005.

Os grânulos de amido estão organizados em duas regiões, a cristalina e a amorfa, sendo a amilopectina responsável pela cristalinidade do amido e acredita-se que a amilose esteja presente região amorfa. A transição entre essas duas regiões é gradual e repleta de ramificações que estão diretamente ligadas à mudanças na temperatura de gelatinização, entalpia, na viscosidade e no grau de retrogradação do amido (DENARDIN, SILVA, 2009).

Esta estrutura dos grânulos de amido permite que quando aquecidos a cerca de 80°C sob leve agitação em solução aquosa ocorra um aumento de viscosidade, produzindo um gel, por um processo conhecido como gelatinização (BONA, 2007; MORAES, 2009; DENARDIN; SILVA, 2009; MARTINS, 2017; MARQUES, 2018).

3.4.2. GELATINIZAÇÃO E RETROGRADAÇÃO DO AMIDO

O processo de gelatinização consiste, resumidamente, em inchamento dos grânulos e aumento da viscosidade, produzindo um gel, quando a os grânulos de amido são aquecidos a cerca de 80°C sob leve agitação em solução aquosa (BONA, 2007; MORAES, 2009; DENARDIN, SILVA, 2009; MARTINS, 2017; MARQUES, 2018).

Em contato com água fria, os grânulos de amido incham de 10% a 20%, devido à absorção de água pelas regiões amorfa, sendo tal processo é reversível ao submeter o amido a secagem. Entretanto, com o aquecimento, as ligações de hidrogênio são rompidas e as moléculas de amilose e amilopectina são lixiviadas para fora do grânulo de amido, levando a uma destruição da molécula e a mudanças irreversíveis nas propriedades, principalmente na cristalinidade (LOBO; SILVA, 2013).

Entretanto, para que o processo de gelatinização ocorra, deve-se ter o controle de temperatura, sendo que a temperatura depende de cada fonte de amido: 70 (\pm 2)°C para a mandioca, 85(\pm 2)°C para milho, batata e sagu, 80 (\pm 2)°C para pinhão e arroz (MARQUES, 2018). Nas Figuras 2 e 3, podem ser visualizado do processo de gelatinização, sendo que na Figura 2, é apresentada a solução em temperatura ambiente e na Figura 3 o sistema viscoelástico formado após o processo de gelatinização.

Após a solução estar gelatinizada, quando se inicia o resfriamento da solução, seja na refrigeração, congelamento ou secagem em temperatura ambiente, as cadeias de amido iniciam uma interação mais forte entre si ocasionando a expulsão da água, ocorrendo o processo de retrogradação (LOBO; SILVA, 2013).

Na retrogradação, as moléculas de amido vão perdendo energia tornando as ligações de hidrogênio mais fortes, assim as cadeias conseguem reassociar-se ordenadamente com formação de simples e duplas hélices resultando em zonas de junção entre as moléculas e conseqüentemente formando uma área cristalina. Já a amilose que foi expulsa dos grânulos durante o inchamento forma uma rede, por associação de cadeias, que rodeiam os grânulos gelatinizados. Neste momento, ocorre um aumento na viscosidade da solução, convertendo o sistema viscoelástico e turvo em um gel elástico opaco (DENARDIN; SILVA, 2009).

Figura 2 - Solução antes do processo de gelatinização.



Fonte: Do autor, 2020.

Figura 3 – Sistema viscoelástico após o processo de gelatinização.



Fonte: Do autor, 2020.

Visando a obtenção de um filme a base de amido, a estrutura do grânulo precisa ser destruída para dar origem a uma matriz polimérica homogênea e essencialmente amorfa (SOUSA, ANDRADE, 2000), portanto a gelatinização é importante no processo de *casting*.

3.4.3. FÉCULA DE MANDIOCA

Mandioca, aipim ou macaxeira é uma planta pertencente à ordem *Malpighiales*, a família das *Euforbiaceae*, do gênero *Manihot esculenta Crant*, apresenta ancestrais fossilizados na África, porém tem sua diversidade na América, com 80% das espécies encontradas no Brasil, intensificando a hipótese de seu surgimento no país. É considerada uma planta com ampla capacidade de adaptação, podendo ser cultivada em todas as regiões tropicais, portanto abundante, além de ter bastante resistência a pragas e a doenças segundo EMBRAPA (2006).

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de mandioca, ficando atrás da Nigéria segundo dados do IBGE (2019), sendo o Pará o maior estado produtor, seguido por Paraná e Bahia. E em relação ao amido de mandioca, o Paraná se destaca como o principal produtor brasileiro.

A fécula de mandioca (Figura 4) é extraída da raiz da mandioca por decantação e centrifugação, não ocorrendo o processo de fermentação. Por tratar-se de um processo simples, é possível alcançar um bom rendimento (MARQUES, 2018).

Figura 4 - Fécula de mandioca.



Fonte: Embrapa, 2003.

Uma característica interessante da fécula de mandioca, segundo o Ministério da Agricultura (2019), é sua cor, que é indicação da idade e do grau de limpeza da mandioca,

pois como se trata de um produto branco, quanto mais clara a fécula se apresentar maior o sinal de que a mandioca foi colhida recentemente e de que foram seguidos todos os padrões de higiene para a produção.

Além disso, o amido corresponde a cerca de 80% do peso seco da mandioca e possui características como: alta capacidade de reter água, baixa temperatura de gelatinização 70 (\pm 2°C) e ausência de odor característico do cereal, deixando-o em posição de destaque em relação às outras fontes de amido (MARTINS, 2017).

Diferentemente de outras fontes de amido, a fécula da mandioca é facilmente extraída, resultando em um produto de cor branca sem necessidade de se usar agentes de clareamento, uma vez que os tubérculos contêm baixa quantidade de proteínas (< 0,20 %), lipídios (< 0,15 %), cinzas (< 0,21 %) e fósforo (< 0,007 %). Os grânulos são, em sua maioria, arredondados, com a superfície plana em um dos lados e uma cavidade no outro lado, exibem uma grande variação em seu tamanho ((5 a 40) μ m) de acordo com a variedade e a estação do ano em que a colheita é realizada e possuem um conteúdo de amilose variando de (20 a 27) %, sendo que 40 % desse conteúdo corresponde à amilose solúvel (MOORTHY, 2004).

Existem diversos estudos com a utilização de fécula de mandioca para à produção de filmes biodegradáveis (HENRIQUE et al., 2008; SOUZA, 2010; REIS, 2011; SOUZA, 2011; MÜLLER, 2016; MONTEIRO, 2017; MARTINS, 2017; MARQUES, 2018; VEDOVE, 2019), por serem filmes transparentes, de fácil processamento, boa biodegradabilidade e compatibilidade com muitos materiais, o que facilita a incorporação de reforços e boa homogeneização durante sua elaboração.

Apesar das diversas vantagens da fécula de mandioca como polissacarídeo para produção de filmes biodegradáveis, ainda apresentam desvantagens quanto à alta permeabilidade ao vapor de água e à baixa resistência mecânica dos materiais desenvolvidos. Por isso, uma alternativa frequentemente estudada, a fim de melhorar tais propriedades dos materiais a base de amido, é a incorporação de aditivos que fazem a função de reforço dos materiais, tais como nanopartículas de argila (COELHO, 2008; MORAES, 2009; SOUZA, 2011; MONTEIRO, 2017) e celulose microfibrilada (MORAES, 2009; ANDRADE et al., 2011; MOLINA, 2013; MARTINS, 2017; MARQUES, 2018; VEDOVE, 2019).

3.5. COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS

3.5.1. COMPÓSITOS

Os compósitos são materiais heterogêneos multifásicos, sendo pelo menos uma fase contínua e uma descontínua, formados pela combinação de dois ou mais materiais, insolúveis entre si (MAIA, 2017).

A combinação de materiais visa uma melhora das propriedades do compósito, mesmo que tais características, de acordo com Maia (2017), sejam dependentes da quantidade relativa das fases e suas propriedades, do método de incorporação do reforço no polímero e do tipo de interação entre as matérias-primas.

Nos compósitos poliméricos, a fase contínua é denominada de matriz polimérica, responsável por unir as fibras. Enquanto que a fase descontínua é denominada de carga e atua como reforço do compósito, podendo ser encontrada sobre forma de particulados, lamelas ou fibras (MAIA, 2017).

3.5.2. NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos são compósitos em que pelo menos uma de suas fases esteja em escala nanométrica, na faixa de 100 nm. Apresenta, então, uma grande área superficial para um dado volume, o que permite a utilização de menos material e obtenção de propriedades semelhantes às observadas em compósitos convencionais. E ainda, os nanocompósitos podem apresentar algumas características multifuncionais, tais como resistência à umidade, decréscimo da permeabilidade a gases, aumento da resistência química e da biodegradabilidade de polímeros (SANTOS, 2014).

3.6. PARTÍCULAS DE REFORÇO

Como reforços, buscam-se compostos que melhorem o desempenho de polímeros em aplicações tecnológicas, além de apresentarem baixo custo, abundância e biodegradabilidade.

Marques (2018) utilizou as nanofibras de rami para melhorar a matriz dos filmes de amido de mandioca e glicerol, obteve filmes homogêneos, e as nanofibras apresentaram

efeitos positivos sobre as propriedades mecânicas e de barreira, ou seja, aumentou a resistência à tração e diminuiu a solubilidade em água.

Em seu trabalho utilizando polpa de manga e acerola como reforços aos filmes de fécula de mandioca, Souza (2010), conseguiu um aumento à resistência a tração apenas quando adicionados os reforços em baixas quantidades, entretanto maiores concentrações oxidam menos os materiais.

Molina (2013) utilizou farinha de banana com nanofibras de celulose e obteve um incremento da tensão de ruptura e módulo de Young favorecendo a resistência mecânica dos compósitos, além disso, seus materiais apresentaram baixa permeabilidade ao vapor de água, solubilidade e absorção de umidade.

Andrade et al. (2011) obtiveram uma melhora nas propriedades mecânicas, de barreira ao vapor de água e na solubilidade dos filmes de amido ao utilizar microfibras de celulose em filmes biodegradáveis.

Já Martins (2017) obteve filmes de fécula de mandioca com nanofibras de celulose com maior força de tensão, menor alongação, e PVA reduzida ao comparar aos materiais controle sem adição de reforço.

Moraes (2009), quando adicionou simultaneamente fibras de celulose e argila nos filmes de fécula de mandioca, observou um aumento 9,5 vezes maior da tensão de ruptura que nos filmes apenas de amido e glicerol.

Por sua vez, Coelho (2008), em seu estudo de nanocompósitos de poliestireno e argilas esmectíticas, afirmou que os reforços não melhoraram a resistência à tração dos filmes, porém aumentaram o módulo de elasticidade. Souza (2011) também afirma que as nanopartículas de argila em filmes de fécula de mandioca e glicerol levou à redução da resistência máxima a tração, mas apresentaram resultados positivos em redução às propriedades de barreira.

Monteiro (2017) utilizou argila bentonita modificada nos filmes de fécula de mandioca e obteve materiais com propriedades térmicas, de barreira ao vapor d'água e mecânicas melhoradas.

3.6.1. NANOPARTICULAS DE ARGILA

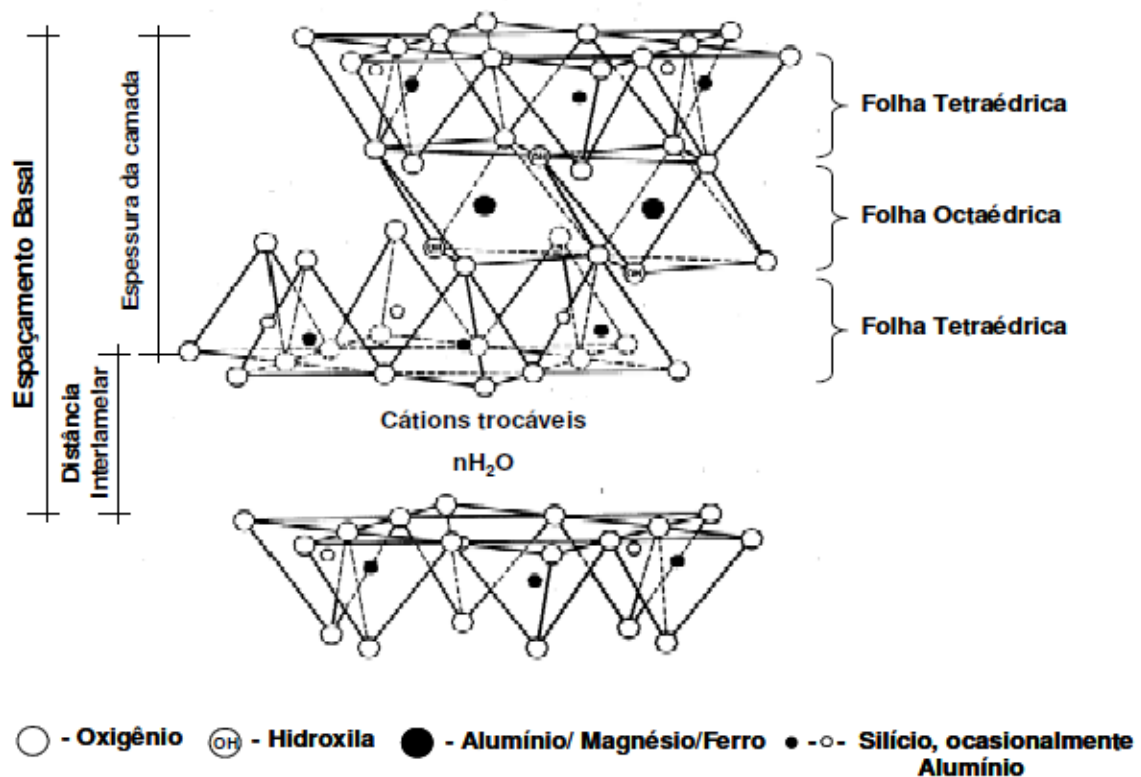
O termo “argila” é utilizado para qualquer resultado de intemperismo, portanto aceita em todas as áreas. Definida, geologicamente, como rochas sedimentares formadas pela alteração dos silicatos hidratados de alumínio e ferro (filossilicatos) de rochas magmáticas,

sedimentares e metamórficas. De maneira geral, é um material natural terroso de granulação fina e quando umedecido em água apresenta certa plasticidade (MONTEIRO, 2017).

Entende-se que plasticidade é a propriedade que o material úmido tem de ficar deformado sem se romper ao receber uma tração, e a deformação permanece mesmo quando a força aplicada é retirada (SOUZA, 2011).

Os filossilicatos derivam do grego *phylon* que significa folha, são formados por compostos lamelares de tetraedros de silício que compartilham três dos quatro oxigênios com outras unidades tetraédricas, originando as folhas de tetraedros, e octaedros de gibsite ($\text{Al}_2(\text{OH})_6$) ou brucita ($\text{Mg}_3(\text{OH})_6$), que também compartilham oxigênio entre si, formando as folhas octaédricas (Moraes, 2009), conforme a Figura 5.

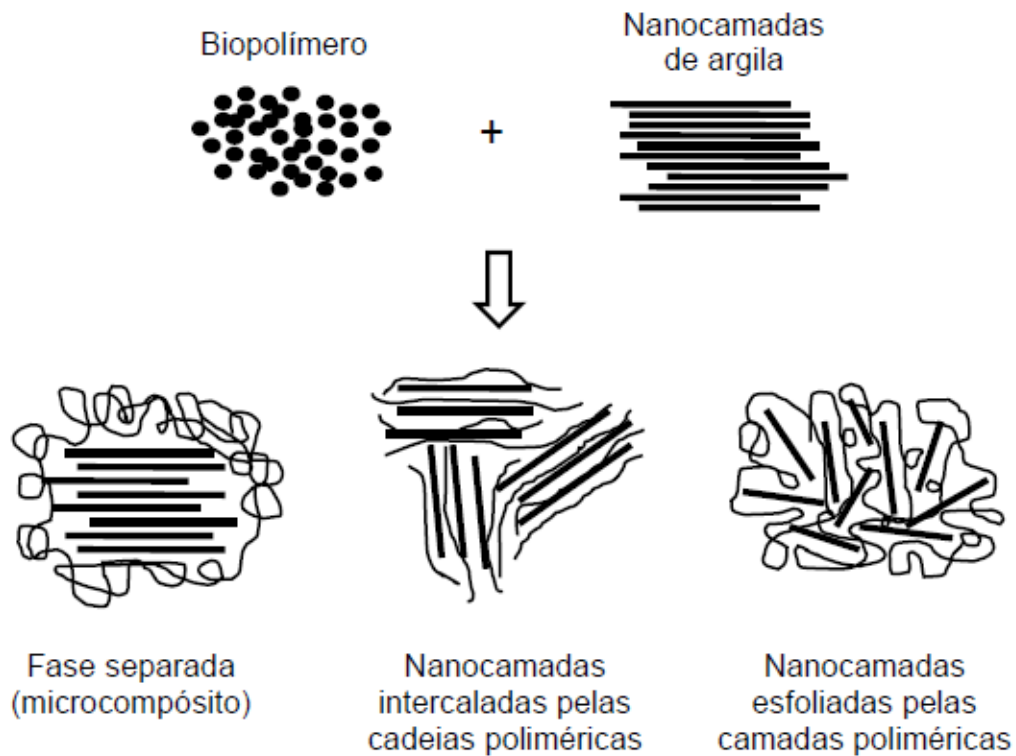
Figura 5 - Representação dos filossilicatos.



Fonte: Moraes, 2009.

Tal formação, quando preparado os nanocompósitos, permite obter três tipos de estruturas de compósitos polímeros-argila: a fase separada, nanocamadas intercaladas pelas cadeias poliméricas e nanocamadas esfoliadas pelas cadeias poliméricas (SOUZA, 2011), conforme ilustradas pela Figura 6.

Figura 6 – Esquema de estruturas de compósitos polímeros-argila.



Fonte: Souza, 2011.

Na fase microcompósito o polímero não consegue penetrar nas lamelas de argila, mantendo a estrutura lamelar e a interação ocorre pela área superficial da argila com o polímero. Já nas estruturas intercaladas e esfoliadas, mesmo não ocorrendo modificação na forma lamelar da argila (no caso das nanocamadas intercaladas, onde observa-se apenas distanciamento das lamelas), percebe-se uma melhor interação polímero-argila, melhorando as características do material formado (MORAES, 2009; SOUZA, 2011).

Para a formação de nanocompósitos visa-se usar a menor quantidade de nanocargas de reforço, obtendo um elevado nível de desempenho e um baixo custo. Nesse sentido as nanoargilas esmectitas montmorilonita recebem maior atenção, principalmente devido à estrutura lamelar que confere maior resistência ao calor, maiores propriedades de barreira e aumento da biodegradabilidade dos polímeros (COGO, 2011; BALDUÍNO, 2016; MONTEIRO, 2017).

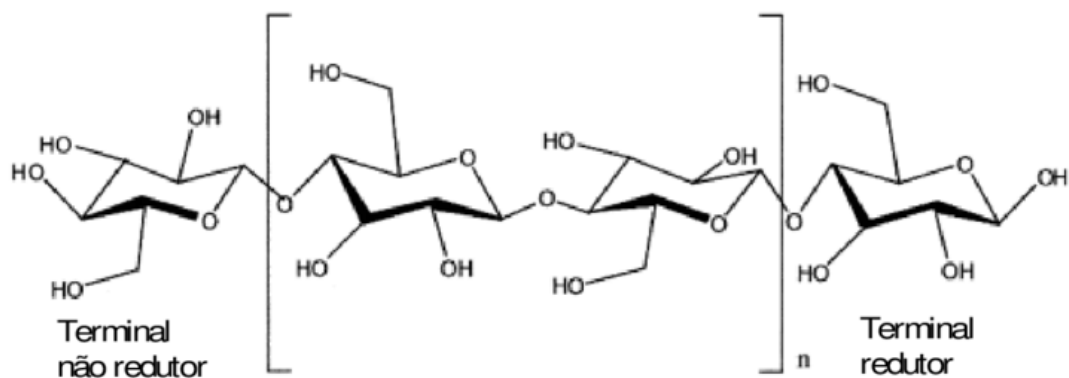
Assim, estudos com a incorporação de nanopartículas de argila a filmes de amido vêm sendo realizados como alternativa para melhorar algumas propriedades do material (COELHO, 2008; MORAES, 2009; SOUZA, 2011; SOUZA et al., 2012; MONTEIRO, 2017).

3.6.2. CELULOSE MICROFIBRILADA

As fibras vegetais são constituídas, principalmente, de 40 a 50% de celulose, 20 a 30% de hemicelulose e 20 a 28% de lignina, além de outras substâncias (carboidratos simples, pectina, terpenos, alcaloides, gomas e resinas) em menores proporções. Elas caracterizam-se estruturalmente devido à natureza da celulose, estrutura química, grau de polimerização, orientação molecular e cristalinidade (MORAES, 2009; ANDRADE et al., 2011; NUNES, 2014; MARQUES, 2018).

A celulose é um polímero linear e cristalino, componente mais abundante na parede celular dos vegetais, o que confere rigidez e firmeza às plantas. Formado por unidades β -D-glicopirranose unidas por ligações glicosídicas do tipo β -(1 β 4), além das ligações de hidrogênio entre as cadeias, conforme Figura 6, que conferem uma estabilidade e alta rigidez à molécula, características desejáveis ao um reforço de compósito (NUNES, 2014; MARQUES, 2018).

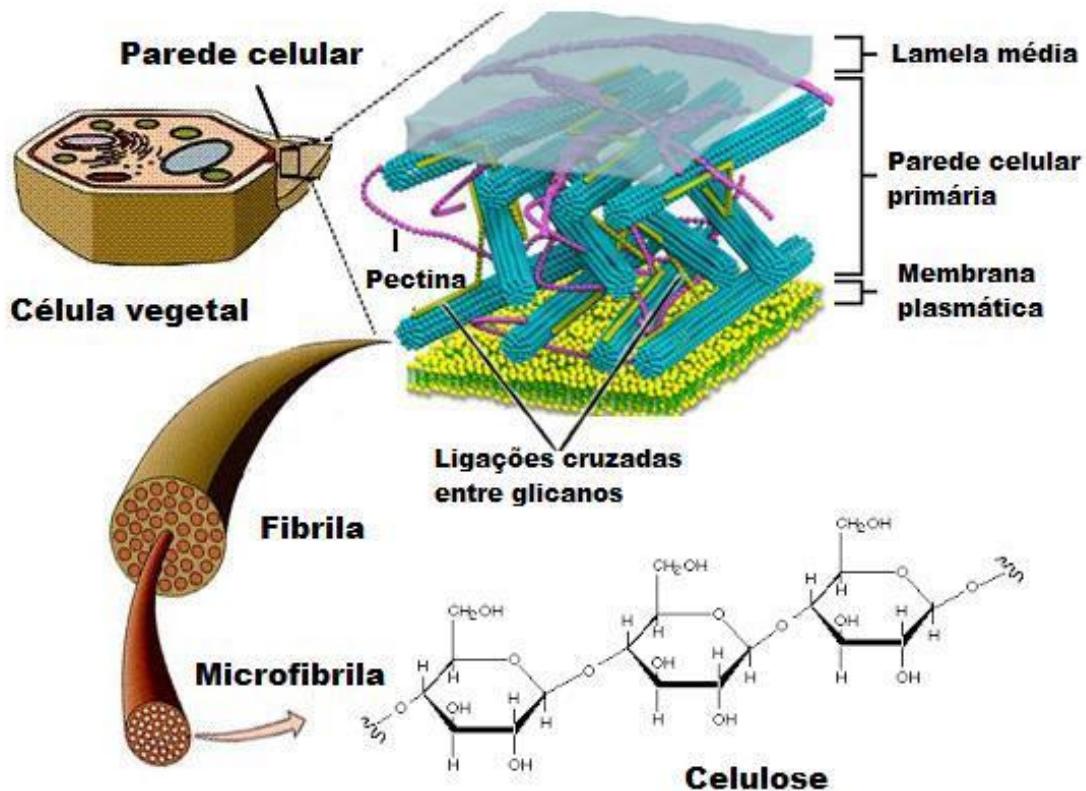
Figura 7 – Estrutura química da celulose.



Fonte: Zhang e Lynd (2004) apud Camara (2017).

Ao se arranjam as moléculas de celulose se aglomeram originando as microfibrilas, conforme a Figura 8, regiões ordenadas tridimensionalmente, constituída de hemicelulose, lignina e pectina. As regiões das microfibrilas podem ser separadas em duas etapas: a primeira visando isolar as fibras separando a lignina e a hemicelulose por processo de purificação e homogeneização, já a segunda por hidrólise ácida que isola os domínios cristalinos da celulose, obtendo-se a celulose microfibrilada (ANDRADE et al., 2011; NUNES, 2014; MARQUES, 2018).

Figura 8 - Estrutura da parede celular de uma célula vegetal com ênfase no aglomerado de celulose originando a microfibrilas.



Fonte: Adaptado de Alexander Silberman Institute of Life Sciences, 2015.

De acordo com a fonte de celulose e das condições que ocorreram à hidrólise três grupos de nanopartículas de celulose podem ser diferenciados: celulose nanocristalina, nanocelulose bacteriana e microfibrilas de celulose (VEDOVE, 2019).

A celulose nanocristalina ou nanocristais de celulose (também conhecidos como *nanowhiskers*) são extraídas por hidrólise ácida de celulose a partir de fontes diversas. Por sua vez, a nanocelulose bacteriana ou celulose microbiana é obtida pela síntese bacteriana em açúcares de baixo peso molecular e álcoois (VEDOVE, 2019).

Já as microfibrilas de celulose apresentam dimensões em torno de 4 a 30 nm de largura e 500 a 2000 nm comprimento, possuem como sinônimo celulose nanofibrilada, celulose microfibrilada e nanofibras de celulose. Compreendem regiões amorfas e cristalinas e são estabilizadas por uma rede de ligações de hidrogênio (LAVORATTI, 2015; MARQUES, 2018; VEDOVE, 2019).

A celulose microfibrilada é de uma fonte renovável, extraída por delaminação da polpa de madeira, ou beterraba, ou tubérculos de batata, cânhamo e linho, por pressão mecânica, antes e/ou depois de um tratamento químico ou enzimático (VEDOVE, 2019). É um reforço que vem sendo utilizado para materiais poliméricos, visando melhorias (MORAES, 2009; ANDRADE et al., 2011; MOLINA, 2013; MARTINS, 2017; MARQUES, 2018).

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS

4.1.1. ESPESSURA

A espessura é um parâmetro que está diretamente ligada às propriedades mecânicas e de barreira dos materiais. Pode variar de acordo com a composição, quantidade de solução filmogênica vertida ao suporte para secagem e processo de elaboração dos mesmos (FONSECA; GONÇALVES, 2013). Quando se utiliza a técnica de *casting* para elaboração dos materiais, a quantidade de sólido seco presente na solução filmogênica deve ser padronizada, para evitar ao máximo a variação desse parâmetro (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008).

A técnica para determinar a espessura consiste na medição em cinco ou mais pontos da amostra com a utilização de um paquímetro ou micrômetro digital, que mede a distância perpendicular entre as superfícies principais da amostra (FARIAS et al., 2012; FONSECA; GONÇALVES, 2013; HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008).

4.1.2. OPACIDADE

A opacidade de um material é um parâmetro ótico importante de ser estudado principalmente ao projetar qual produto irá ser acondicionado futuramente. Em se tratando de *marketing* espera-se sempre filmes transparentes e de boa aparência, a fim facilitar a apresentação do produto. Por outro lado, em se tratando de proteção contra a incidência de luz, os filmes com maiores opacidades são mais indicados.

A opacidade quantifica a luz que atravessa o filme, sendo os materiais opacos aqueles com transmitância baixa e alto espalhamento da luz incidente, e os translúcidos aqueles com alta transmitância e baixa absorção de luz incidente. Para filmes a base de amido, geralmente, esta característica é elevada, principalmente, devido aos elevados teores de amilose na molécula que formam pontes de hidrogênio pelas forças eletrostáticas.

4.1.3. TEOR DE UMIDADE; SOLUBILIDADE EM ÁGUA E GRAU DE INTUMESCIMENTO.

Uma vez que a água está presente nos filmes a base de amido, assim como na maioria dos produtos que possam ser armazenados, a análise do comportamento dos materiais a base de fécula de mandioca em água é bastante importante (BONA, 2017).

O teor de umidade é responsável por determinar a quantidade de água presente na estrutura dos filmes. Já o grau de intumescimento e a solubilidade em água são parâmetros importantes para determinar a intensidade d material após seu contato com a água, bem como a interação entre o polímero e o solvente. Ambos estão relacionados à absorção de água pelo material, sendo descritos, respectivamente, pela quantidade de água que o material suporta absorver em sua estrutura e pela quantidade de sólidos secos solúveis em relação à quantidade inicial de sólidos secos totais (BONA, 2017).

4.1.4. PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA

A permeabilidade ao vapor de água é uma das propriedades de barreira que mais influenciam na escolha da aplicação do material como embalagem, sendo um fator determinante para a qualidade e estabilidade dos produtos embalados. Segundo a ASTM E96M – 16 (2016), refere-se à taxa de propagação do vapor de água por unidade de área de um material plano de espessura unitária induzida por uma diferença de pressão de vapor entre duas superfícies específicas. O transporte de vapor de água ocorre em quatro etapas: 1) adsorção do vapor de água na superfície do polímero; 2) solubilização do vapor de água na matriz polimérica; 3) difusão do vapor de água através do polímero e 4) desorção do vapor de água na outra superfície do polímero (ROY et al. 2000, BONA, 2017).

A permeabilidade ao vapor de água de materiais a base de amido é relativamente alta quando comparada a polímeros sintéticos convencionais, que são materiais geralmente hidrofóbicos e possuem esse parâmetro pouco dependente da umidade relativa do ambiente.

4.1.5. COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE AO OXIGÊNIO

O método de determinação dessa propriedade de barreira consiste em medir a quantidade de oxigênio que atravessa uma unidade de área paralelamente à superfície de um filme por unidade de tempo, sob condições controladas de temperatura e umidade relativa.

Quimicamente falando o oxigênio é um gás à temperatura ambiente, é o elemento mais abundante da superfície terrestre, e por ser um ametal de elevada eletronegatividade apresenta facilidade em reagir com diversos produtos por meio das reações de oxidação, sejam elas de combustão ou corrosão (SANTOS, 2013).

Portanto, estudar o controle à passagem de oxigênio pelo filme biodegradável de fécula de mandioca é interessante. Por exemplo, para acondicionamento de carnes vermelhas, deseja-se uma alta permeabilidade ao oxigênio a fim de ocorrer a formação de oximioglobina, pigmento que dá a cor característica do produto. Por outro lado para alimentos a base de lipídios, a reação de oxidação leva à formação de radicais livres proporcionando ao alimento a característica rançosa (SOUZA, 2010).

4.1.6. PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas definem o comportamento de um material frente a um esforço físico. São determinadas como resposta da dependência tensão-deformação, sendo obtidas por ensaios mecânicos padronizados em conformidade com normas técnicas, simulando os esforços que o material irá sofrer em condições reais de uso, chegando a limites extremos de aplicação de força.

O teste consiste na aplicação de uma força perpendicular à área de seção transversal do material, geralmente até sua ruptura. Essa força, quando dividida pela área da seção transversal da amostra, determina a tensão aplicada no teste que gera uma deformação (CALLISTER, 2007; DOWLING, 2012).

Segundo a ASTM D882-18 (2018) quando uma tensão é exercida sobre o filme ele tenderá a sofrer deformação, e a norma permite calcular, dentre outros parâmetros, a resistência máxima à tração (MPa) e o alongamento na ruptura (%).

4.1.7. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

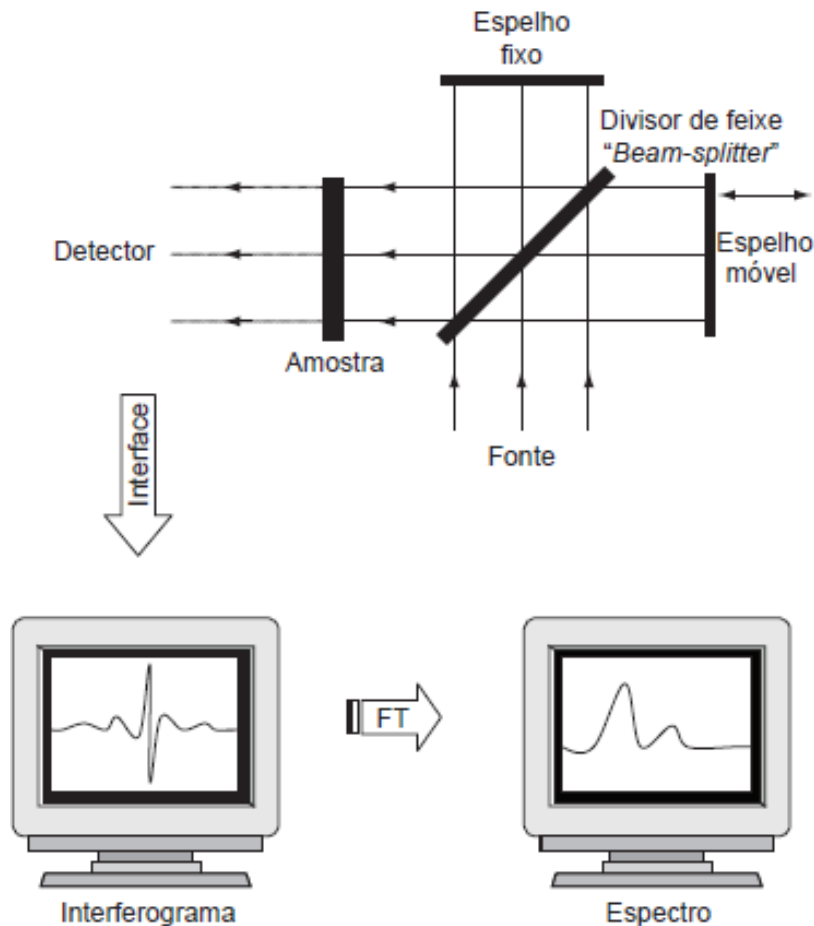
É importante conhecer a estrutura física e as ligações químicas existentes nos materiais, pois elas influenciam nas propriedades dos mesmos, sendo fortemente dependentes do tipo de processamento e da composição dos polímeros. Neste sentido, usa-se a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), com a obtenção de um espectro de boa resolução, permitindo a identificação de multicomponentes da estrutura macromolecular dos polímeros (PAVIA et al., 2016).

O equipamento separa as frequências de absorção individuais contidas no interferograma intensidade *versus* tempo em um espectro intensidade *versus* frequência pela transformada de Fourier, que também permite obter um espectro com razão melhor de sinal/ruído, com maior velocidade e sensibilidade que um instrumento dispersivo (PAVIA et al., 2016).

Na Figura 9, está representado, esquematicamente, o que ocorre no FTIR, a energia da fonte atravessa um espelho posicionado em 45° separando-a em dois feixes perpendiculares: um segue a direção original enquanto o outro é desviado por um ângulo de 90° . O feixe desviado vai para o espelho fixo, quanto o feixe que não sofreu desvio vai para um espelho móvel. Ambos os feixes se encontram no divisor de feixes onde se recombina e causam uma transferência construtiva e uma destrutiva. Assim, o conjunto de interferências dá origem ao interferograma, que contém toda a energia radiativa proveniente da fonte além de uma grande faixa de comprimento de onda (PAVIA et al., 2016).

O feixe formado pela combinação dos outros feixes atravessa a amostra, que absorve todos os comprimentos de onda simultaneamente. O computador compara o interferograma modificado com o produzido por um feixe de laser de referência para obter um padrão de comparação, gerando um interferograma com toda a informação que será extraída pelo computador em sinal de frequência individual pela transformada de Fourier, assim será construído um gráfico de espectro infravermelho. Na Figura 9, está apresentado o esquema, simplificado, de funcionamento de um equipamento de FTIR.

Figura 9 - Esquema simplificado do mecanismo de funcionamento do espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (*FTIR*).



Fonte: Helfer et al., 2006.

4.1.8. BIODEGRADAÇÃO

Segundo Schlemmer et al. (2014) a degradação é um processo que leva às alterações irreversíveis na estrutura do material, causando mudanças nas suas propriedades e/ou sua fragmentação. E biodegradação é a forma de degradação por atividade biológica, a qual o material orgânico é transformado em gás carbônico, água e húmus, desde que o sistema esteja na presença de oxigênio e esteja úmido, proporcionando um ambiente para a ação dos microrganismos.

A biodegradação ocorre por dois mecanismos. Inicialmente, tem-se a despolimerização, caracterizada pela quebra das ligações poliméricas por clivagem, resultando em material fragmentado, com maior área de contato entre polímero e

microrganismos. Esta etapa marca o início da decomposição das macromoléculas em cadeias menores e ocorre na superfície das amostras em razão do tamanho da cadeia polimérica e da sua natureza insolúvel. Em seguida, ocorre mineralização, que é a formação de fragmentos oligoméricos suficientemente pequenos, os quais são transportados pelo interior dos microrganismos, produzindo gases (CO_2 , CH_4 , N_2 e H_2), água, sais minerais e biomassa (SALAZAR, 2005).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a concretização dos objetivos propostos, o estudo foi dividido em algumas etapas.

Após a definição das formulações por testes preliminares, iniciou-se a primeira etapa do trabalho, que compreendeu a preparação dos novos materiais a base de fécula de mandioca, incorporados com nanopartículas de argila e com celulose microfibrilada. Os materiais elaborados foram selecionados e os que estavam considerados ideais, ou seja, com superfície lisa e homogênea, livre de bolhas e materiais insolúveis, seguiram para a caracterização. Todas as caracterizações foram realizadas em triplicata.

Na segunda etapa, os filmes foram caracterizados em relação a algumas propriedades de barreira, tais como opacidade, solubilidade em água, teor de umidade e grau de intumescimento. A terceira fase do estudo consistiu na caracterização dos materiais em relação às suas propriedades mecânicas. Já a quarta fase compreendeu o teste de permeabilidade ao oxigênio, o qual foi realizado em parceria com aluna de pós-graduação Universidade de São Paulo (USP). A quinta fase consistiu nos testes de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Para finalizar os estudos, realizou-se a sexta e última etapa, que compreendeu nos testes de biodegradação dos novos materiais.

5.1. MATERIAIS

Como matriz de formação dos filmes biodegradáveis, foi usada fécula de mandioca (Cargill Agrícola S. A.). Glicerol (Synth) foi usado, com a função de agente plastificante e água destilada como solvente da matriz polimérica; Celulose microfibrilada (Suzano Papel e Celulose®) e nanopartículas de argila esmectita sódica natural, sem modificações (Argel T, Bentonit União) foram usadas como agentes de reforço. Também foram usados sílica gel (Synth), cloreto de sódio (Synth) e terra vegetal (Terral), para as demais análises.

5.2. ELABORAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS

Os filmes foram elaborados por *casting*, consistindo na formação de uma solução filmogênica pela mistura homogênea dos componentes, sob aquecimento constante até aproximadamente 72°C e agitação manual. Foram elaborados filmes sem reforços mecânicos (FM); filmes reforçados com 0,05 g, 0,10 g e 0,15 g de nanopartículas de argila (denominados

A1, A2 e A3); filmes reforçados com 0,2 g, 0,3 g e 0,4 g de celulose microfibrilada (denominados C1, C2, C3); As quantidades usadas estão apresentadas na Tabela 1 e foram determinadas em testes preliminares.

Os filmes sem adição de reforços foram utilizados como controle e nomeados FM. Neles estão presentes apenas fécula de mandioca, glicerol e água. Para sua formulação 5,0 g de fécula de mandioca foram misturados com 95 g de água destilada e 0,75 g de glicerol. A mistura foi aquecida a 72 (± 2)°C utilizando aquecedor magnético (EVEN) sob leve agitação.

Durante este processo, o amido sofre o processo de gelatinização, um inchamento irreversível dos grânulos e solubilização da amilose e da amilopectina, gerando uma pasta viscosa, denominada solução filmogênica, que apresenta a maioria das ligações de hidrogênio destruídas, assim como a perda da integridade granular da fécula de mandioca (SOUZA, 2011).

Já para os filmes com adição das nanopartículas de argila (A1, A2 e A3) e da celulose microfibrilada (C1, C2 e C3), as nanocargas de reforços foram adicionadas juntamente com 95 g de água destilada e 0,75 g de glicerol e, foram homogeneizadas com ultrassom de ponteira (*Dynatech*, modelo 150VT) por 10 minutos, a fim de uma melhor mistura dos componentes. Posteriormente, 5 g da fécula de mandioca foram adicionadas, dando prosseguimento ao processo de *casting*.

Para todas as formulações, após formação da solução filmogênica foi realizado o espalhamento de 36,5 g de solução sobre placas de polipropileno com 14 cm de diâmetro e secagem em capela de fluxo laminar por 24 h.

Antes de realizar os ensaios de caracterização, os filmes foram acondicionados, por no mínimo 48 h, em ambiente controlado com solução saturada de cloreto de sódio, a qual fornece uma umidade relativa de 75% em temperatura ambiente (SOUZA, 2011).

TABELA 1 - Quantidades de materiais utilizados em cada formulação.

FORMLAÇÃO	FÉCULA MANDIOCA	DE GLICEROL	ÁGUA DESTILADA	NANOPARTÍCULAS DE ARGILA	CELULOSE MICROFIBRILADA
FM	5 g	0,75 g	95 g	0 g	0 g
A1	5 g	0,75 g	95 g	0,05 g	0 g
A2	5 g	0,75 g	95 g	0,10 g	0 g
A3	5 g	0,75 g	95 g	0,15 g	0 g
C1	5 g	0,75 g	95 g	0 g	0,20 g
C2	5 g	0,75 g	95 g	0 g	0,30 g
C3	5 g	0,75 g	95 g	0 g	0,40 g

Fonte: Do autor, 2019.

5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS A BASE DE FÉCULA DE MANDIOCA

5.3.1. ASPECTO VISUAL

A primeira caracterização realizada foi em relação ao aspecto visual dos materiais elaborados, sendo ideal que os filmes apresentem boa aparência, sem fissuras e ausência de bolhas. Os filmes não considerados ideais foram descartados (VEIGA, SANTOS, 2004; HENRIQUE, et al., 2008; SOUZA, 2010; SOUZA, 2011; MELLO, 2012; MONTEIRO, 2017; MARQUES, 2018).

5.3.2. ESPESSURA

Espessura é definida como a distância entre as duas superfícies principais do material (SILVA, 2011), a qual permite a comprovação da homogeneidade do filme. Seu controle é necessário para manter a uniformidade nas análises entre as propriedades dos filmes (SOUZA, 2010).

A espessura (e) [mm] dos filmes foi determinada por um micrômetro de ponta planar (Outside Micrometer, 0-25 mm), em 5 posições aleatórias e distintas. Os valores médios de espessura foram usados nos testes de opacidade, permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio e propriedades mecânicas.

5.3.3. OPACIDADE

Para a opacidade (OP), mediu-se a transmitância a 600 nm no espectrofotômetro UV-visível (marca Biochrom, modelo Ultrospec 8000). As amostras foram cortadas em retângulos, 1 cm \times 4 cm, que foram colocados na cubeta de quartzo, sendo a célula vazia usada como referência.

Os dados foram quantificados pela Equação 1, sendo OP a opacidade da amostra [mm^{-1}], e a espessura do filme [mm] e $T600$ a transmitância fornecida pelo equipamento.

$$OP = \frac{-\log T600}{e} \quad (1)$$

Essas análises foram realizadas, em triplicata, no Laboratório de Bioquímica localizado no Instituto de Ciências Biológicas e Naturais da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM).

5.3.4. TEOR DE UMIDADE

A água está presente na matriz da formulação dos filmes de fécula de mandioca, sendo que sua quantidade de 95 g se manteve constante em todas as formulações, porém os materiais diferem-se com a adição dos tipos e das quantidades dos reforços. Portanto a análise do teor de água após a secagem da solução filmogênica é importante para entender a relação das nanocargas com a água usada na formulação (BONA, 2007), pois a água afeta todas as propriedades dos materiais poliméricos.

O teor de umidade em base úmida dos filmes (U) [%] foi determinado pela Equação 2. A massa inicial (mi) [g] de uma amostra quadrada, 20 mm de lado, foi aferida pela balança (marca Marte, modelo Ay - 220). Em seguida, a amostra foi seca em estufa convencional (Famen SP, Patente32683) a 105 °C, até massa constante, que é considerada a massa final (mf) [g] (VEIGA, SANTOS, 2004).

$$U = \frac{(mf-mi)}{mi} \times 100 \quad (2)$$

Essas análises foram realizadas, em triplicata, no laboratório de Bioquímica, localizado no Instituto de Ciências Biológicas e Naturais da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM).

5.3.5. SOLUBILIDADE EM ÁGUA

A solubilidade em água é importante para observar a integridade do material após a sua imersão em água, sendo definida como a quantidade de sólidos solúveis em relação à quantidade inicial de sólidos secos, conforme Equação 3.

Para determinar a solubilidade em água dos filmes (S) [%], amostras quadradas de 20 mm de lado, com massa inicial (mi) [g] quantificada, ficaram 24 h imersas em 30 mL de água destilada a 25 (\pm 2) °C sob leve agitação mecânica. Em seguida foram levadas à secagem em estufa convencional (Fanem SP, Patente 32683) a 105 °C, sendo a massa aferida a cada 30

minutos, até apresentar a massa constante, o que corresponde à massa final (*mf*) [g] (SOUZA, 2011; MARQUES, 2018).

$$S = \frac{mi \times (1 - 0,01 \times U) - mf}{mi \times (1 - 0,01 \times U)} \times 100 \quad (3)$$

Essas análises foram realizadas, em triplicata, no Laboratório de Bioquímica localizado no Instituto de Ciências Biológicas e Naturais da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM).

5.3.6. GRAU DE INTUMESCIMENTO

Para determinar o grau de intumescimento (*GI*) [adimensional] dos filmes, ou seja, a quantidade de água absorvida pela amostra, amostras quadradas de 20 mm de lado, com massa inicial (*mi*) [g] quantificada, foram imersas em água destilada, sob leve agitação a 25 (± 2) °C. Em intervalos de 30 minutos a amostra foi retirada do béquer e colocada sobre um papel toalha para remover, delicadamente, o excesso de água, para então a massa úmida ser aferida (BONA, 2007; SOUZA, 2011; MARQUES, 2018).

Tal procedimento foi realizado até a massa tornar-se constante, correspondente à massa final (*mf*)[g] e os cálculos para determinação do grau de intumescimento foram realizados conforme Equação 4.

$$GI = \frac{mf - mi}{mi} \quad (4)$$

Essas análises foram realizadas, em triplicata, no Laboratório de Bioquímica localizado no Instituto de Ciências Biológicas e Naturais da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM).

5.3.7. PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (*PVA*)

A determinação da *PVA* tem o intuito de definir a quantidade de vapor de água que atravessa o material, por unidade de área e por unidade de tempo, no estado estacionário, sob as condições do ensaio, devido a uma diferença de pressão do meio externo e interno.

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada pelo procedimento gravimétrico de acordo com o método ASTM E 96/E96M - 16 (2016), com modificações.

Discos de filme foram cortados e fixados sobre a superfície de recipientes de vidro com 7,065 cm² de área, conforme Figura 10. Dentro dos recipientes colocou-se sílica gel ativada a 200°C por 24 h em estufa convencional (Fanem Sp, Patente 32683), conferindo ao interior da cápsula uma umidade relativa (UR1) de 0%, enquanto que no exterior a umidade (UR2) foi estipulada como 75% devido a presença de solução saturada de cloreto de sódio. Uma cápsula sem sílica foi adicionada ao sistema a fim de corrigir a variação de massa de vapor de água absorvida pelo filme em relação ao vapor que atravessou o filme.

Com a diferença de umidade relativa (*UR*) [%] dentro e fora da cápsula é possível prever o transporte de vapor de água do meio mais úmido para o menos úmido. A taxa de permeabilidade ao vapor de água (*TPVA*) [g×h⁻¹×m⁻²] foi calculada pela Equação 5 e a permeabilidade ao vapor de água (*PVA*) [g×mm×mm⁻²×d⁻¹×KPa⁻¹] pela Equação 6, nas quais *w* é o ganho de massa [g] no tempo *t* [h], *A* a área do filme [m²], *e* a espessura [mm], *P_s* [KPa] a pressão saturada do vapor na temperatura do ensaio, neste caso, temperatura ambiente.

$$TPVA = \frac{w}{t \times A} \quad (5)$$

$$PVA = TPVA \times \frac{e}{P_s} \times (UR1 - UR2) \quad (6)$$

Essas análises foram realizadas, em triplicata, no Laboratório de Bioquímica localizado no Instituto de Ciências Biológicas e Naturais da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM).

Figura 10 - Células de permeação para cálculo da *PVA* em dessecador.

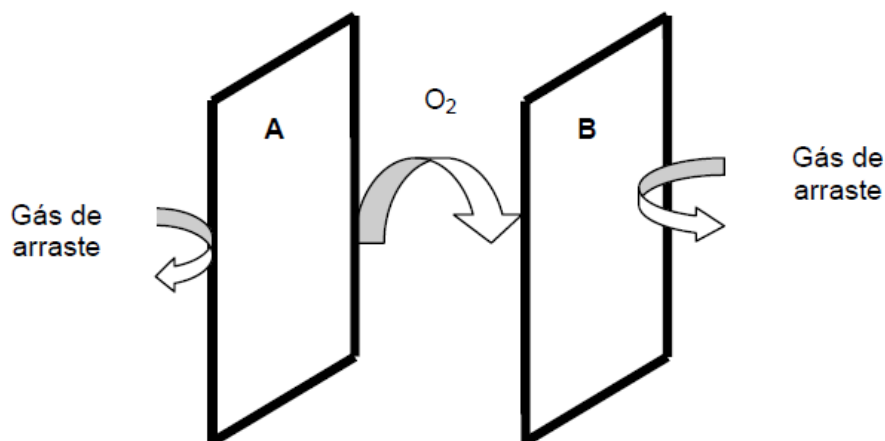


Fonte: Do autor, 2019.

5.3.8. COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE AO OXIGÊNIO ($P'O_2$)

Para determinar o coeficiente de permeabilidade ao oxigênio seguiu-se a metodologia ASTM F1927-20 (2020), utilizando o equipamento OXTRAN 2/21 (MOCON). O método consiste em medir a quantidade de oxigênio que atravessa uma unidade de área paralelamente à superfície de um filme por unidade de tempo, sob condições controladas de temperatura e umidade relativa. A Figura 11 é uma representação esquemática das células do equipamento OXTRAN 2/21.

Figura 11 – Representação das células do equipamento OXTRAN, para determinar a taxa de permeabilidade ao oxigênio.



Fonte: Souza, 2011.

Enquanto o gás de arraste, composto por uma mistura de 98% de nitrogênio e 2% de hidrogênio, com vazão de $10 \text{ mL} \times \text{min}$, passa pelo lado de fora da célula, o gás oxigênio é liberado entre as duas células, numa vazão de $20 \text{ mL} \times \text{min}$. Com o tempo o gás oxigênio permeia o filme e, mistura-se com o gás de arraste, a mistura passa por um sensor coulométrico, que mede a corrente elétrica formada por reações catódicas e anódicas proporcionais à quantidade de oxigênio (SOUZA, 2011).

As leituras são realizadas em intervalos de 30 min e, a cada 4 leituras, faz-se uma do zero, a fim de determinar a quantidade de oxigênio presente no gás de arraste antes do contato entre eles, assim a quantidade pode ser desconsiderada posteriormente (SOUZA, 2011).

Assim, o procedimento segue a seguinte sequência de leituras: zero, célula A, célula B, célula A, célula B, zero e assim sucessivamente, até os valores de taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO_2) estabilizam-se (SOUZA, 2011).

O equipamento é ligado a um computador, e o software fornece todos os resultados, para determinar a permeabilidade ao oxigênio (PO_2), utiliza-se o maior valor de TPO_2 fornecido, assim é possível determinar a maior quantidade de oxigênio que passou pelo filme biodegradável (SOUZA, 2011). A Equação 7, permite o cálculo da permeabilidade ao oxigênio (PO_2), sendo (Δp) a diferença de pressão parcial de oxigênio entre os dois lados dos filme [kPa], (TPO_2) [$\text{cm}^3 \times \text{m}^{-2} \times \text{d}^{-1}$] taxa de permeabilidade ao oxigênio

$$PO_2 = \frac{TPO_2}{\Delta p} \quad (7)$$

Essas análises foram realizadas, em triplicata, no Laboratório de Engenharia de Alimentos do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP).

5.3.9. PROPRIEDADES MECÂNICAS

Para determinar as propriedades mecânicas, amostras retangulares (90 mm x 25 mm) foram submetidas a teste de tração a uma velocidade de $0,5 \text{ mm} \times \text{s}^{-1}$ no equipamento Analisador de Textura (marca Stable Micro Systems, modelo TA.XT), utilizando o probe A/TGT, com separação inicial de 50 mm entre as garras, de acordo com o método ASTM D882-18 (2018). Foram avaliadas a resistência máxima à tração ($R_{\text{máx}}$) e a porcentagem de alongamento na ruptura (E), obtidos com auxílio do *software Exponent (Stable Micro Systems)*.

No ensaio, o corpo de prova foi preso entre as garras do equipamento, as quais se distanciam em velocidade constante de $0,5 \text{ mm} \times \text{s}^{-1}$, sendo então obtidos dois parâmetros de resistência que o material oferece à deformação: tração e alongamento na ruptura (MORAES, 2009; MARQUES, 2018; VEDOVE, 2019).

Essas análises foram realizadas, em triplicata, no Laboratório de Tecnologia de Alimentos e Desenvolvimento de Novos Produtos, localizado no Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM).

5.3.10. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Para a análise das interações químicas entre os componentes utilizados nos filmes controle e nos filmes com os reforços de nanopartículas de argila e celulose microfibrilada, os filmes foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (*FTIR*) (marca Agilent, modelo Care 600), na faixa espectral de 500-4000 cm^{-1} .

Essas análises foram realizadas, em triplicata, no Laboratório de Filmes Finos e Processos de Plasma localizado no Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM).

5.3.11. ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO

A análise de biodegradação foi realizada de acordo com a ASTM G160-12 (2019) com modificações. As amostras quadradas de 5,0 cm de lado foram pesadas e colocadas em recipientes de vidro, em seguida foi adicionada terra vegetal, em condições experimentais de solo fértil e pH em torno de 6,5 e 7,5, de forma que as duas faces do material ficassem em contato com o solo e o sistema foi mantido em estufa microbiológica (marca Heal Force, modelo 212 UV) na temperatura de 30 (± 2) °C.

A análise foi realizada por 60 dias, que é o tempo mínimo permitido pela norma ASTM G160-12 (2019), pois esse foi o tempo que os materiais puderam ser manuseados. Durante esse período a massa do sistema foi aferida a cada 7 dias e após aferição da massa 3 gotas de água destilada eram adicionadas a fim de manter o solo úmido.

As massas aferidas foram utilizadas para construção de um gráfico variação de perda de massa \times tempo, a fim de manter o controle do processo de decomposição dos filmes.

Por tratar-se de um teste também qualitativo, ao fim de cada pesagem os filmes foram retirados do solo e fotografados.

Essas análises foram realizadas, em triplicata, no Laboratório de Bioquímica, localizado no Instituto de Ciências Biológicas e Naturais da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM).

5.4. ANÁLISE DE DADOS

Todas as análises foram realizadas em triplicata com repetições e os resultados tratados estatisticamente usando o programa *Statgraphics Centurion 18*, considerando o erro puro. O teste de *Tukey* foi aplicado para análise das diferenças significativas entre os resultados obtidos, no intervalo de confiança de 95%.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. ASPECTO VISUAL E ESPESSURA

Visualmente os filmes apresentaram-se homogêneos, com massa bem distribuída e sem partículas insolúveis. A maioria formou-se com superfície lisa e ausência de bolhas, conforme o que está apresentado na Figura 12, sendo considerado ideal para os ensaios de caracterização. Poucos filmes apresentaram alguma deformidade, como os representados na Figura 13, os quais foram descartados, uma vez que a presença de bolhas poderia influenciar nos resultados das caracterizações.

Em relação à espessura, geralmente ocorre certa dificuldade em seu controle por se tratar de processo tipo *casting*, principalmente no caso de soluções filmogênicas gelatinizadas, pois a elevada viscosidade dificulta seu espalhamento na placa. Entretanto, as medidas obtidas não apresentaram diferença significativa de espessura, o que pode ser observado na Tabela 2, apresentando resultado médio de $99,81 \pm 3,75 \mu\text{m}$.

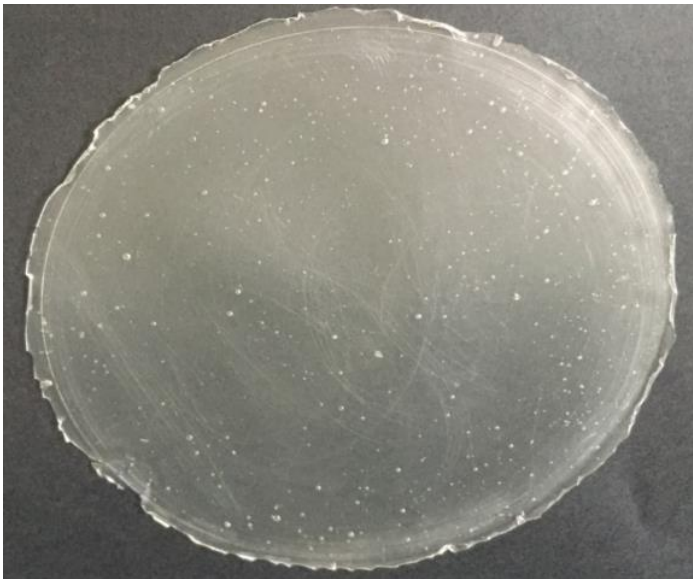
Com este resultado homogêneo de espessura percebe-se a efetividade do processo de espalhamento, o que foi garantido pela utilização da mesma quantidade de solução filmogênica adicionada às placas que serviram de suporte para a secagem dos filmes.

Figura 12 - Filme biodegradável de fécula de mandioca (FM) considerado ideal para a caracterização.



Fonte: Do autor, 2019.

Figura 13 - Filme biodegradável de fécula de mandioca (FM) que foi descartado devido à presença de bolhas.



Fonte: Do autor, 2019.

Tabela 2 - Espessura (e) dos materiais biodegradáveis a base de fécula de mandioca (FM), reforçados com nanopartículas de argila (A1- 0,05g, A2 – 0,10g, A3 – 0,15g) e celulose microfibrilada (C1 – 0,2g, C2 – 0,30g, C3 – 0,4g).

AMOSTRA	e (µm)
FM	91,33 ± 4,31 ^a
A1	100,48 ± 4,88 ^a
A2	102,78 ± 7,51 ^a
A3	100,95 ± 5,08 ^a
C1	101,67 ± 7,23 ^a
C2	102,78 ± 6,56 ^a
C3	100,42 ± 5,40 ^a
DMS**	91,22

Fonte: Do autor, 2019.

*Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre os resultados ($P > 0,05$).

**DMS: Diferença Mínima Significativa

6.2. OPACIDADE

A transparência das embalagens é uma propriedade que indica a quantidade de luz que atravessa a superfície analisada, sendo uma grandeza diretamente proporcional à passagem de luz e inversamente proporcional à opacidade (SOUZA, 2010), ou seja, quanto maior a passagem de luz, mais transparente e menos opaco o material será.

Trata-se de uma característica importante para as embalagens, responsável pela estética do produto, portanto, pode influenciar na aceitabilidade do consumidor (MARQUES, 2018).

Pela análise da Tabela 3, na qual estão apresentados os resultados para opacidade, nota-se que os materiais controle (FM) são mais transparentes que os demais, no entanto os materiais com nanopartículas de argila (A2, A3) não sofreram alteração significativa à passagem de luz em relação aos filmes FM.

Já a celulose microfibrilada (C1, C2, C3) dificultou a passagem da luz, tornando os materiais mais opacos em função do aumento da concentração das microfibrilas.

Tabela 3 - Opacidade (OP) dos materiais biodegradáveis a base de fécula de mandioca (FM), reforçados com nanopartículas de argila (A1- 0,05g, A2 – 0,10g, A3 – 0,15g) e celulose microfibrilada (C1 – 0,2g, C2 – 0,30g, C3 – 0,4g).

AMOSTRA	OP (mm ⁻¹)
FM	2,83 ± 0,072 ^a
A1	3,42 ± 0,028 ^b
A2	3,40 ± 0,11 ^{a, b}
A3	3,02 ± 0,08 ^{a, b}
C1	3,95 ± 0,46 ^b
C2	4,80 ± 0,42 ^c
C3	5,26 ± 0,25 ^c
DMS**	2,63

Fonte: Do autor, 2019

*Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre os resultados ($P > 0,05$).

**DMS: Diferença Mínima Significativa

O aumento da opacidade com a incorporação da celulose microfibrilada pode ser um efeito desejado em embalagens para alimentos quando se deseja impedir a entrada direta de luz, evitando alterações sensoriais desagradáveis. Entretanto, quando a intenção for deixar o produto à mostra as embalagens com nanopartículas de argila e as com apenas fécula de mandioca apresentará melhor resultado.

6.3. TEOR DE UMIDADE

O teor de umidade expressa a quantidade de água em relação à massa total da amostra e é uma medida relacionada com a estabilidade, qualidade e composição dos materiais. Além disso, a umidade afeta as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes de amido, devido à inerente característica hidrofílica, que tendem a absorver uma maior quantidade de água (BONA, 2007; VEDOVE, 2019).

Percebeu-se, pelos valores apresentados na Tabela 4, que a adição dos reforços causou uma diferença significativa nos valores de umidade em relação ao filme controle (FM), alterando a relação em que a água apresentou-se na estrutura dos filmes.

Os filmes com ambos os reforços apresentaram diminuição da umidade em relação à FM, podendo tal diminuição ser explicada por dois fatores: i) boa aderência entre a celulose ou a argila e a fécula de mandioca, dificultando a passagem de umidade; ii) baixo caráter higroscópico da celulose microfibrilada e das nanopartículas de argila e relação à fécula de mandioca, ou seja, a adição dos reforços diminuiu a absorção de água pela estrutura do filme, reduzindo a umidade dos materiais.

Os resultados obtidos estão de acordo com Moraes (2009), que estudou as propriedades dos filmes de amido incorporados de nanoargilas e fibras de celulose e também verificou uma diminuição do teor de umidade com a introdução dos reforços.

Tabela 4 - Teor de umidade (U) dos materiais biodegradáveis a base de fécula de mandioca (FM), reforçados com nanopartículas de argila (A1- 0,05g, A2 – 0,10g, A3 – 0,15g) e celulose microfibrilada (C1 – 0,2g, C2 – 0,30g, C3 – 0,4g).

AMOSTRA	U (%)
FM	9,16 ± 0,35 ^a
A1	8,41 ± 0,13 ^b
A2	8,57 ± 0,20 ^b
A3	8,58 ± 0,11 ^b
C1	8,28 ± 0,35 ^{b,c}
C2	8,10 ± 0,02 ^{b,c}
C3	7,83 ± 0,23 ^c
DMS	7,67

Fonte: Do autor, 2019.

*Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre os resultados ($P > 0,05$).

**DMS: Diferença Mínima Significativa

Para embalagens destinadas ao armazenamento de alimentos, a diminuição no teor de umidade é importante, pois, quanto menor é sua umidade, menores são os riscos de deterioração do material devido ao crescimento de microrganismos. Neste caso, o uso da fécula de mandioca associada à celulose microfibrilada pode favorecer o desenvolvimento de uma embalagem biodegradável mais adequada para a conservação dos alimentos.

6.4. SOLUBILIDADE EM ÁGUA

Ao medir a afinidade dos filmes com a água, por meio de suas solubilidades, pretende-se estudar o comportamento dos materiais quando imersos em água ou em contato com ambientes úmidos, e também uma aplicação futura às embalagens. Visando proteger o produto, o material de embalagem não deve ser muito solúvel. Porém quando a função é de encapsulamento, isto é, revestir um produto que em determinado momento deve ser liberado, então se espera um material com menor resistência à água (SOUZA, 2010; SOUZA, 2011), ou seja, com maior solubilidade.

Após a imersão dos filmes em água durante 24 horas, sob leve agitação constante, percebeu-se que os filmes ficaram com aspecto gelatinoso apesar de se manterem íntegros. Ademais, após o processo de secagem, os filmes apresentaram-se transparentes novamente.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5, percebeu-se que a adição dos reforços tornou os filmes menos solúveis. Tal fato deve-se ao fortalecimento das ligações de hidrogênio devido ao tamanho das partículas, o que reduz a presença de poros e fissuras nos filmes, dificultando a passagem de água (MARQUES, 2018).

Com as formulações C1, C2 e C3 observou-se um decréscimo da solubilidade com o aumento da quantidade de reforço. Esperava-se que as nanopartículas de argila apresentassem um comportamento semelhante, porém à medida que se aumentou a quantidade de reforços, a solubilidade em água também aumentou. Tal comportamento deveu-se, provavelmente, pelo fato da estrutura filmogênica apresentar maior porosidade devido a não esfoliação completa das nanopartículas de argila, o que permitiu maior a adesão da fécula de mandioca com as moléculas de água. Esses resultados são semelhantes aos de Bona (2007) no estudo de preparação de filmes a partir de blendas de amido com polipropileno, onde os filmes que continham maior quantidade de amido apresentaram solubilidade de 65,5%.

Outros autores também analisaram a solubilidade em água de seus materiais e obtiveram resultados diferentes de acordo com os tipos amidos que escolheram: Silva (2011), com os filmes de amido de pinhão, obteve $18,7 \pm 0,4\%$, Mahecha (2009) verificou a solubilidade de 17 % para materiais de amido de biri, 14 % para filmes de amido de milho, e 82% para amido de batata.

Tabela 5 - Solubilidade em água (S) dos materiais biodegradáveis a base de fécula de mandioca (FM), reforçados com nanopartículas de argila (A1- 0,05g, A2 – 0,10g, A3 – 0,15g) e celulose microfibrilada (C1 – 0,2g, C2 – 0,30g, C3 – 0,4g).

AMOSTRA	S (%)
FM	$66,35 \pm 1,46^a$
A1	$57,26 \pm 0,11^d$
A2	$62,11 \pm 0,02^c$
A3	$64,01 \pm 0,41^b$
C1	$61,85 \pm 0,90^d$
C2	$59,58 \pm 0,59^e$
C3	$55,33 \pm 0,83^f$
DMS	54,74

Fonte: Do autor, 2019.

*Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre os resultados ($P > 0,05$).

**DMS: Diferença Mínima Significativa

Para aplicação como embalagem para alimentos, espera-se que os filmes tenham baixa solubilidade, para impedir sua deterioração quando expostos a ambiente com alta umidade relativa. Sendo assim, de acordo com os resultados obtidos neste estudo, a incorporação das partículas de reforço foi benéfica, especialmente em baixa concentração para a argila e em maior concentração para a celulose.

6.5. GRAU DE INTUMESCIMENTO

O grau de intumescimento é caracterizado pela difusão das moléculas de solvente que migram para o interior dos filmes e se acomodam na fase polimérica ocasionando o aumento do volume da amostra. Além disso, determina a relação da resistência do material com a água, no caso dos filmes, por meio das ligações das moléculas de água com as de amilose e amilopectina presentes na fécula de mandioca (MORAES, 2009; TURBIANI; KIECKBUSH; GIMENES, 2011). Analisando os dados de grau de intumescimento apresentados na Tabela 6, percebe-se que não houve variação significativa entre as diferentes amostras. Como a quantidade inicial de água e fécula de mandioca não variou nas sete formulações estudadas, já se esperava que não houvesse variação no grau de intumescimento das amostras.

Rosina et al. (2004) sugerem que altos valores do grau de intumescimento levam a uma mais rápida degradação do material, uma vez que tal processo está relacionado à afinidade com a água.

Tabela 6 - Grau de intumescimento (GI) dos materiais a base de fécula de mandioca (FM), reforçados com nanopartículas de argila (A1- 0,05g, A2 – 0,10g, A3 – 0,15g) e celulose microfibrilada (C1 – 0,2g, C2 – 0,30g, C3 – 0,4g).

AMOSTRA	GI
FM	7,66 ± 0,34 ^a
A1	7,68 ± 0,58 ^a
A2	7,70 ± 0,44 ^a
A3	7,67 ± 0,64 ^a
C1	7,64 ± 0,82 ^a
C2	7,72 ± 0,22 ^a
C3	7,67 ± 0,47 ^a
DMS	6,77

Fonte: Do autor, 2019.

*Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre os resultados ($P > 0,05$).

**DMS: Diferença Mínima Significativa

6.6. PERMEABILIDADE EM VAPOR DE ÁGUA

A permeabilidade é uma característica influenciada pela matéria prima utilizada, quantidade de plastificantes, espessura dos filmes e umidade do ambiente. Durante o processo, notou-se o ganho constante de massa no sistema formado pelo filme e a sílica, ao encontrar massa constante os devidos cálculos foram realizados.

Em relação à permeabilidade ao vapor de água, os valores mostrados na Tabela 7 demonstram que a adição de reforços na matriz dos filmes diminuiu significativamente esta propriedade.

Tal redução deve-se à afinidade do amido às partículas de reforço, o que dificulta a passagem de umidade. Além disso, as nanocargas de reforços são menos higroscópicas que o amido, o que diminuem sua capacidade em absorver água (MARQUES, 2018).

Em comparação com o celofane, que apresenta permeabilidade de $7,27 \text{ g}\times\text{mm}/\text{m}^2\times\text{dia}\times\text{KPa}$, os filmes com nanocargas de reforços apresentaram-se menos permeáveis, entretanto são muito superiores ao polietileno de alta densidade que apresenta PVA de $0,2 \text{ g}\times\text{mm}/\text{m}^2\times\text{dia}\times\text{KPa}$ (SOUZA, 2011).

Os resultados dos filmes reforçados com nanopartículas de argila e microfibrilas de celulose ficaram semelhantes aos de Moraes (2009), que também estudou as propriedades dos

filmes de amido incorporados de nanoargilas e fibras de celulose e obteve resultado de $2,35 \pm 0,2 \text{ g}\times\text{mm}/\text{m}^2\times\text{dia}\times\text{KPa}$.

Entretanto, os filmes reforçados com celulose microfibrilada apresentaram menor permeabilidade comparado aos resultados obtidos por Marques (2018) de $3,18 \pm 0,2 \text{ g}\times\text{mm}/\text{m}^2\times\text{dia}\times\text{KPa}$, que estudou a incorporação de nanofibras de celulose nos filmes biodegradáveis de amido de mandioca.

Tabela 7 - Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos materiais biodegradáveis a base de fécula de mandioca (FM), reforçados com nanopartículas de argila (A1- 0,05g, A2 – 0,10g, A3 – 0,15g) e celulose microfibrilada (C1 – 0,2g, C2 – 0,30g, C3 – 0,4g).

AMOSTRA	PVA ($\text{g}\times\text{mm}/\text{m}^2\times\text{dia}\times\text{KPa}$)
FM	$10,48 \pm 1,72^a$
A1	$2,48 \pm 0,38^b$
A2	$2,22 \pm 0,37^b$
A3	$2,23 \pm 0,34^b$
C1	$2,14 \pm 0,21^b$
C2	$2,25 \pm 0,20^b$
C3	$2,23 \pm 0,30^b$
DMS	1,72

Fonte: Do autor, 2019.

*Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre os resultados ($P > 0,05$).

**DMS: Diferença Mínima Significativa

Os resultados encontrados neste trabalho tornam de extrema importância a aplicação, tanto das nanopartículas de argila quanto da celulose microfibrilada nos filmes a base de amido, uma vez que se sugere que tais compostos dificultam a troca de vapor de água entre o produto embalado e o meio externo à embalagem, evitando alterações sensoriais relacionadas principalmente ao amolecimento ou endurecimento precoce do mesmo.

6.7. COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE AO OXIGÊNIO ($P'O_2$)

De acordo com os dados apresentados na Tabela 8, assim como na PVA a adição de reforços na matriz dos filmes diminuiu significativamente o coeficiente de permeabilidade ao oxigênio, o que torna interessante a aplicação, tanto das nanopartículas de argila quanto das

microfibrilas de celulose, uma vez que tais compostos sugerem uma maior dificuldade na troca de gás oxigênio entre o produto embalado e o meio externo à embalagem, impedindo reações de oxidação que podem deteriorar o produto final.

Tabela 8 – Coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (PO_2) dos materiais biodegradáveis a base de fécula de mandioca (FM), reforçados com nanopartículas de argila (A1- 0,05g, A2 – 0,10g, A3 – 0,15g) e celulose microfibrilada (C1 – 0,2g, C2 – 0,30g, C3 – 0,4g).

AMOSTRA	$P'O_2$ (cm³/m×dia×Pa)
FM	33,50 ± 1,53 ^a
A1	21,99 ± 0,53 ^b
A2	20,50 ± 1,22 ^b
A3	20,44 ± 1,47 ^b
C1	20,12 ± 1,05 ^b
C2	21,90 ± 0,32 ^b
C3	20,45 ± 1,30 ^b
DMS	18,77

Fonte: Do autor, 2019.

*Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre os resultados ($P > 0,05$).

**DMS: Diferença Mínima Significativa

Comparando os valores a polímeros sintéticos convencionais, nota-se que os filmes elaborados neste estudo obtiveram resultados promissores, superiores ao do celofane (16 cm³/m×dia×Pa) e bastante inferiores ao observado para o polietileno (427 cm³/m×dia×Pa), que é um polímero frequentemente usado em embalagens de alimentos (SOUZA, 2011).

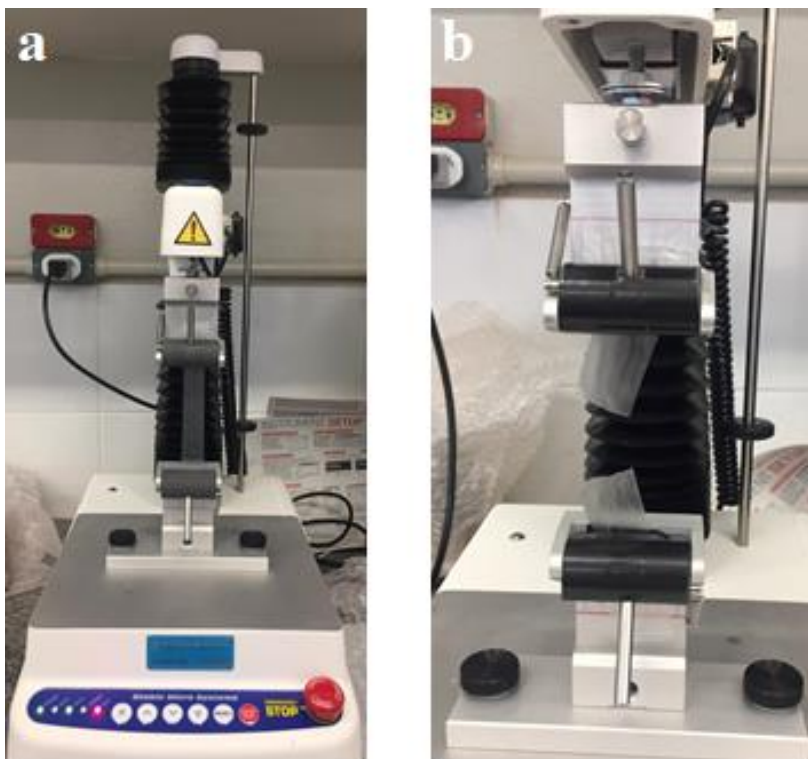
Os valores encontrados para os filmes a base de fécula de mandioca, tanto os incorporados com as nanopartículas de argila quanto os incorporados com a celulose microfibrilada, sugerem possibilidade de aplicação dos novos materiais em produtos alimentícios passíveis de oxidação, uma vez os valores são baixos, tornando os alimentos embalados seguros contra a entrada de gás oxigênio.

6.8. PROPRIEDADES MECÂNICAS

A tração é uma análise de grande importância, visto que a baixa resistência mecânica dos materiais biodegradáveis a base de amido é uma das grandes limitações do seu uso em substituição aos polímeros derivados de petróleo.

A força tração submete o material a um alongamento a taxa constante Figura 14 (a). Em seguida, a partir de certo ponto, ocorre uma diminuição da resistência e um aumento da deformação até o ponto de escoamento, sendo assim possível alongar o filme sem que ele responda com o aumento da resistência o que leva à ruptura do material (SOUZA, 2011). A Figura 14 (b), pode ser visualizado o momento em que ocorreu a ruptura do corpo de prova.

Figura 14 – Teste de tração: (a) corpo de prova alongando-se e (b) momento em que ocorreu a ruptura.



Fonte: Do autor, 2019.

Nas Tabelas 9 e 10, são apresentados os resultados de resistência máxima à tração e porcentagem de alongação durante à ruptura.

Pela análise dos resultados de resistência máxima à ruptura dos filmes, notou-se que os materiais reforçados com as duas maiores concentrações de nanopartículas de argila (A2 e A3) sofreram variação significativa em relação aos filmes de fécula de mandioca,

apresentando uma queda de aproximadamente 26% em seus valores. Tal fato deve-se à nanocarga de reforço que não ficou totalmente esfoliada durante a elaboração dos materiais, enfraquecendo as ligações nas cadeias poliméricas (SOUZA, 2011). Moraes (2009) sugere que as propriedades mecânicas dos filmes são melhoradas, mesmo usando alta concentração de nanoargilas, quando o período de utilização do ultrassom for prolongado, pois ocorrerá uma melhor dispersão da argila em água, conseqüentemente o inchamento das lamelas de argila que formará domínios na matriz do compósito.

A adição de nanopartículas de argila em menor concentração (A1) não apresentou diferença significativa nos valores médios de resistência máxima à ruptura em relação ao filme controle. Em relação à incorporação de microfibrilas de celulose nas duas menores concentrações (C1 e C2), não houve variação significativa em relação aos filmes controle (FM) para a resistência máxima dos filmes. Entretanto, ao aumentar a quantidade do reforço, ocorreu um aumento na resistência máxima à tração, sendo positiva a incorporação da celulose microfibrilada na maior concentração (C3) para a preparação dos filmes a base de fécula de mandioca.

Para a alongação durante a ruptura, a celulose microfibrilada contribuiu com o aumento significativo da porcentagem de alongação em relação aos filmes controle (FM). Por sua vez, a incorporação das nanopartículas de argila levou a uma diminuição significativa da porcentagem de alongação à medida que a concentração dos reforços foi aumentada.

Os valores de resistência máxima à tração para os filmes biodegradáveis reforçados com nanocargas apresentaram-se maiores em relação ao trabalho de Moraes (2009) que, trabalhando com filmes de fécula de mandioca e nanoargilas em diferentes concentrações, obteve uma média de resultados de $1,79 \pm 0,5$ MPa. Estes resultados também estão maiores aos apresentados nos estudos de Souza (2011), que obteve valores próximos a $2,17 \pm 0,21$ MPa, ao estudar a incorporação de nanopartículas de argila em filmes a base de fécula de mandioca.

Os materiais reforçados com celulose microfibrilada apresentaram valores superiores de resistência máxima à tração aos encontrados por Marques (2018) nos filmes de amido de mandioca reforçados com nanofibras de celulose de rami, os quais que variaram de 1,07 a 2,81 MPa dependendo da quantidade adicionada de celulose microfibrilada.

Nos estudos de Marques (2018) também à medida que se aumentava a concentração de nanofibras de celulose os filmes apresentavam menor alongação, tal comportamento foi

atribuído à forte interação entre a matriz e as fibras favorecendo uma maior superfície de contato.

Tabela 9 - Resistência Máxima à Tração ($R_{m\acute{a}x}$) dos materiais biodegradáveis a base de fécula de mandioca (FM), reforçados com nanopartículas de argila (A1- 0,05g, A2 – 0,10g, A3 – 0,15g) e celulose microfibrilada (C1 – 0,2g, C2 – 0,30g, C3 – 0,4g).

AMOSTRA	$R_{m\acute{a}x}$ (MPa)
FM	$3,35 \pm 0,21^b$
A1	$3,46 \pm 0,55^b$
A2	$2,50 \pm 0,46^c$
A3	$2,48 \pm 0,37^c$
C1	$3,42 \pm 0,50^b$
C2	$3,74 \pm 0,70^b$
C3	$4,35 \pm 0,69^a$
DMS	1,93

Fonte: Do autor, 2019.

*Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre os resultados ($P > 0,05$).

**DMS: Diferença Mínima Significativa

Tabela 10 – Elongação (E) dos materiais biodegradáveis a base de fécula de mandioca (FM), reforçados com nanopartículas de argila (A1- 0,05g, A2 – 0,10g, A3 – 0,15g) e celulose microfibrilada (C1 – 0,2g, C2 – 0,30g, C3 – 0,4g).

AMOSTRA	E (%)
FM	$111,61 \pm 2,81^c$
A1	$112,71 \pm 3,67^c$
A2	$127,24 \pm 2,28^a$
A3	$128,24 \pm 4,45^a$
C1	$120,51 \pm 5,87^b$
C2	$118,57 \pm 5,70^b$
C3	$118,57 \pm 4,74^b$
DMS	108,53

Fonte: Do autor, 2019.

*Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre os resultados ($P > 0,05$).

**DMS: Diferença Mínima Significativa

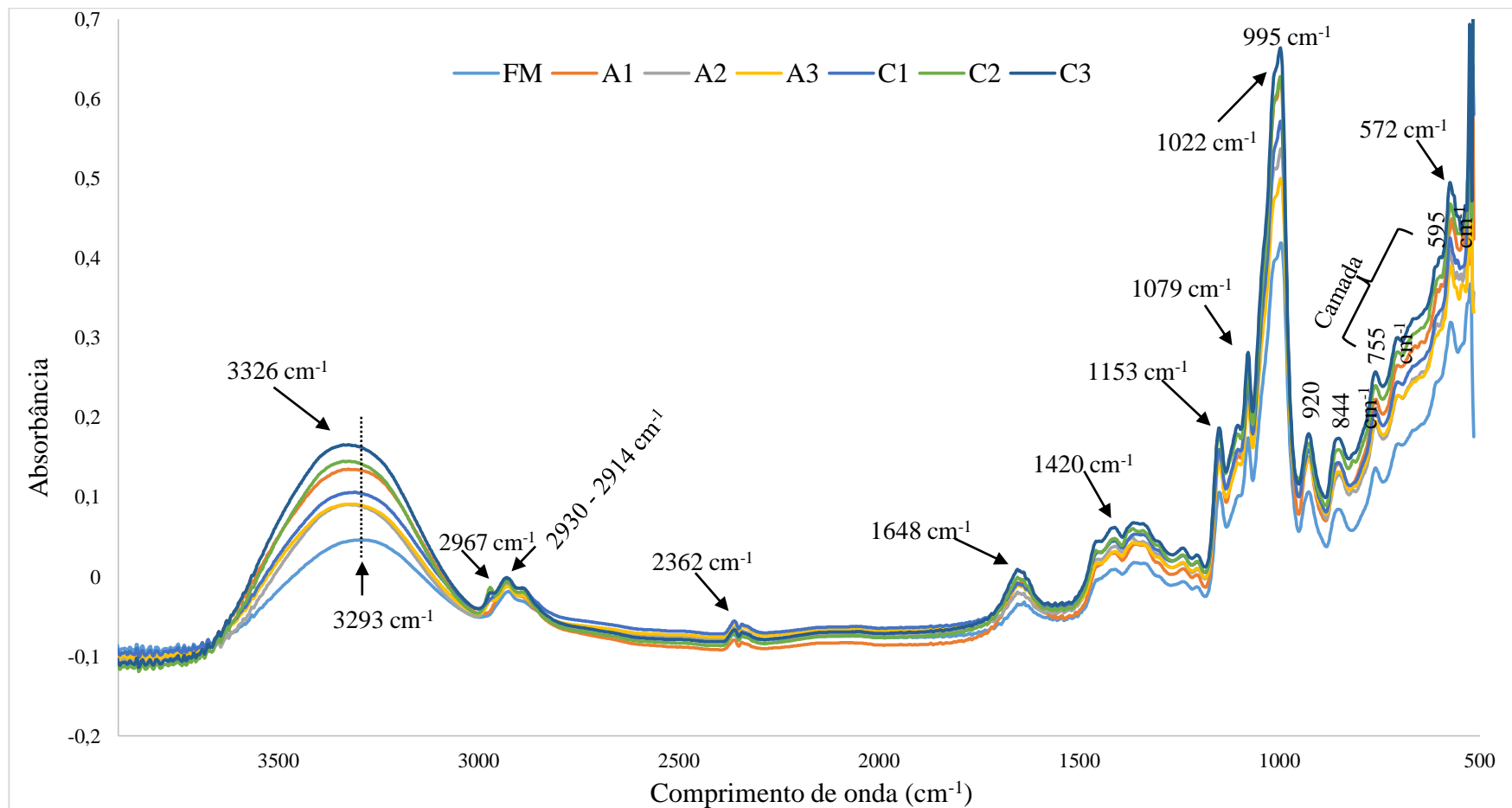
Os valores de resistência mecânica obtidos neste estudo infelizmente ainda estão abaixo do que se espera para materiais poliméricos com função de sustentação. Sendo assim, sugere-se que os files sejam usados apenas em aplicações cuja função seja conter e armazenar um produto alimentício, sem esperar que eles resistam a choques ou mesmo a objetos cortantes durante o manuseio e o transporte do produto embalado.

6.9. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A análise de espectroscopia no infravermelho fornece dados importantes referentes à estrutura molecular dos materiais, em virtude das bandas características das diferentes vibrações que ocorrem nas ligações entre átomos (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

No presente trabalho buscou-se determinar eventuais interações entre os componentes utilizados nos materiais estudados, fazendo-se uma comparação entre os espectros obtidos para os filmes elaborados a base de fécula de mandioca e incorporados com nanopartículas de argila e celulose microfibrilada (Figura 15).

Figura 15 – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier dos filmes controle (FM) e dos filmes reforçados com nanopartículas de argila (A1- 0,05g, A2 – 0,10g, A3 – 0,15g) e celulose microfibrilada (C1– 0,2g, C2 – 0,30g, C3 – 0,4g).

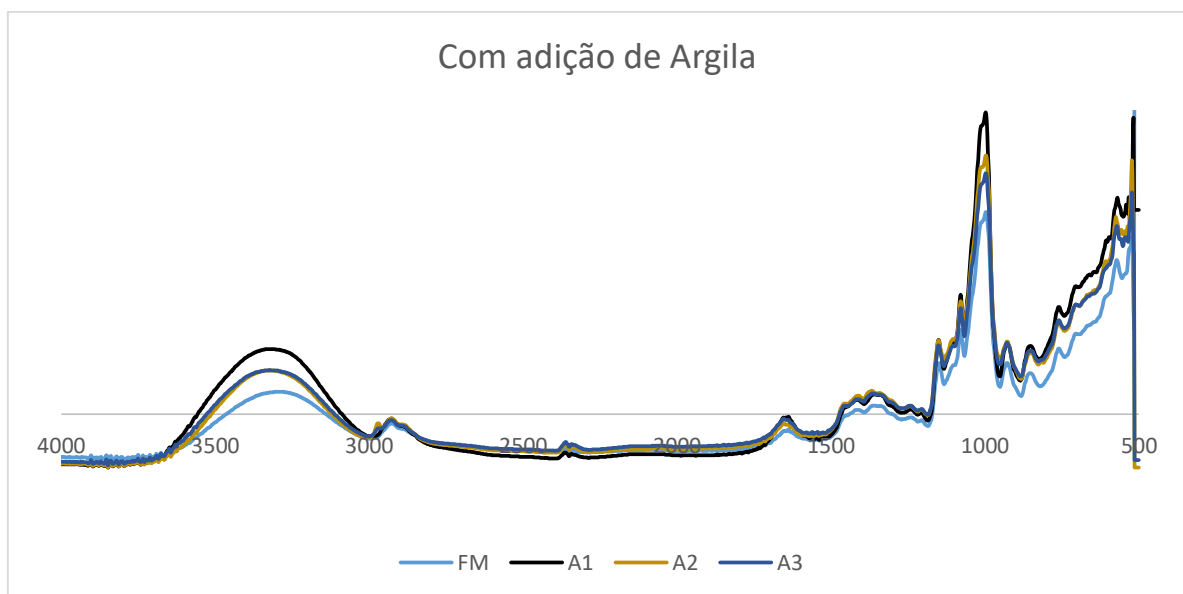


Fonte: Do autor, 2019.

Pela análise da Figura 15, observam-se as bandas de absorção correspondentes aos grupos funcionais do amido. Os picos em 920 cm^{-1} , 1022 cm^{-1} e 1148 cm^{-1} representam os estiramentos da ligação C-O e o pico em 2914 cm^{-1} representa o estiramento da ligação C-H (Mendes et al., 2016; Chatterjee; Kulshrestha; Gupta, 2016). Em 1078 cm^{-1} , encontra-se o pico referente ao estiramento da ligação C-O-H (YAN ET AL., 2013). Já o pico próximo a 1648 cm^{-1} está relacionado com a vibração das moléculas de água absorvidas na região não cristalina (XIONG ET AL., 2017; LINARES et al., 2019), ou seja, refere-se ao conteúdo de água ligada ao material.

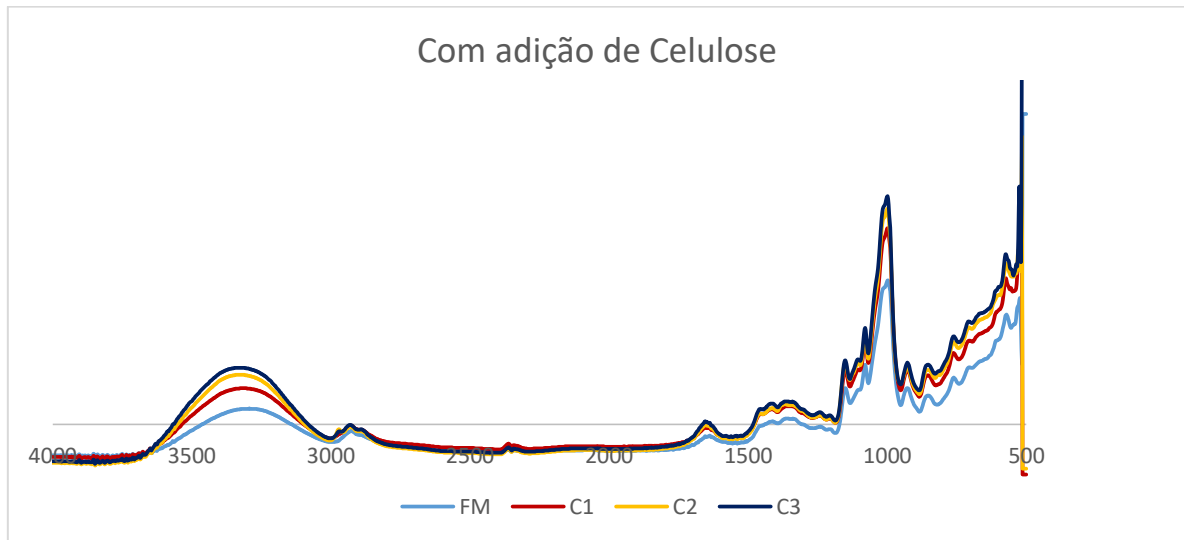
Pela análise, das Figuras 16 e 17, pode-se perceber que os espectros de todas as amostras são bastante parecidos, diferindo apenas na maior parte das vezes na intensidade das bandas. O que mostra uma homogeneização entre os tratamentos estudados ou evidencia que os tratamentos não causaram modificações tão aparente na estrutura molecular dos filmes devido a massa do amido ser maior em relação aos reforços adicionados (A1 = 1/100; A2 = 1/50; A3 = 1/33,33; C1 = 1/25; C2 = 1/16,67; C3 = 1/12,5). Talvez por isso C3 apresenta as maiores absorbâncias nos espectros de FTIR, sendo a menor razão amido/celulose. A diferença maior entre eles talvez se dê pela estrutura e resistência dos filmes.

Figura 16 – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier dos filmes controle (FM) e dos filmes reforçados com nanopartículas de argila (A1 - 0,05g, A2 – 0,10g, A3 – 0,15g).



Fonte: Do autor, 2019.

Figura 17 – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier dos filmes controle (FM) e dos filmes reforçados com celulose microfibrilada (C1 – 0,2g, C2 – 0,30g, C3 – 0,4g).



Fonte: Do autor, 2019.

Um amplo pico é observado na região de 3300 cm^{-1} , correspondente ao grupo O-H (hidroxila) do amido (HUANG, W.; SHI, E., 2012; WARREN; GIDLEY; FLANAGAN, 2016). Dois fenômenos são observados: i) deslocamento da banda referente ao estiramento da hidroxila do amido, deslocando-se de 3293 cm^{-1} para até 3326 cm^{-1} com a adição dos reforços; ii) aumento na intensidade dos picos devido à adição dos reforços, o que indica formação de novas ligações de hidrogênio entre as moléculas de fécula de mandioca com as microfibrilas de celulose e as nanopartículas de argila.

Em 1420 cm^{-1} , observam-se os picos que representam a molécula de glicerol, o qual está presente em todas as formulações (MENDES et al., 2016).

As bandas referentes as nanopartículas de aluminossilicatos adicionados podem estar sendo omitidas devido a menor massa de reforço adicionado, mas isso não quer dizer que as bandas características não estejam no espectro. Exemplo disso é a banda notada na região de 995 e 1022 cm^{-1} característica das ligações Si-O-Si na lamella. Além disso, as bandas em 595 e 755 cm^{-1} correspondem camadas octaédricas de aluminossilicatos e a banda em 920 cm^{-1} é referente a ligações Al-Al-OH. A banda 844 cm^{-1} está também relacionado com ligações do tipo Si-OSi. Também em 527 cm^{-1} nota-se, embora menos evidente a presença de um pico referente a vibração Si-O-Al onde Al é um cátion octaédrico (octahedral).

De maneira geral, a análise demonstrou que os materiais elaborados possuem estruturas semelhantes. O mesmo comportamento foi observado por outros autores que também estudaram filmes de amido (DANG; YOKSAN, 2014; MENDES et al., 2016), sendo justificado pelo fato dos reforços serem adicionados em pequenas quantidades em relação ao amido.

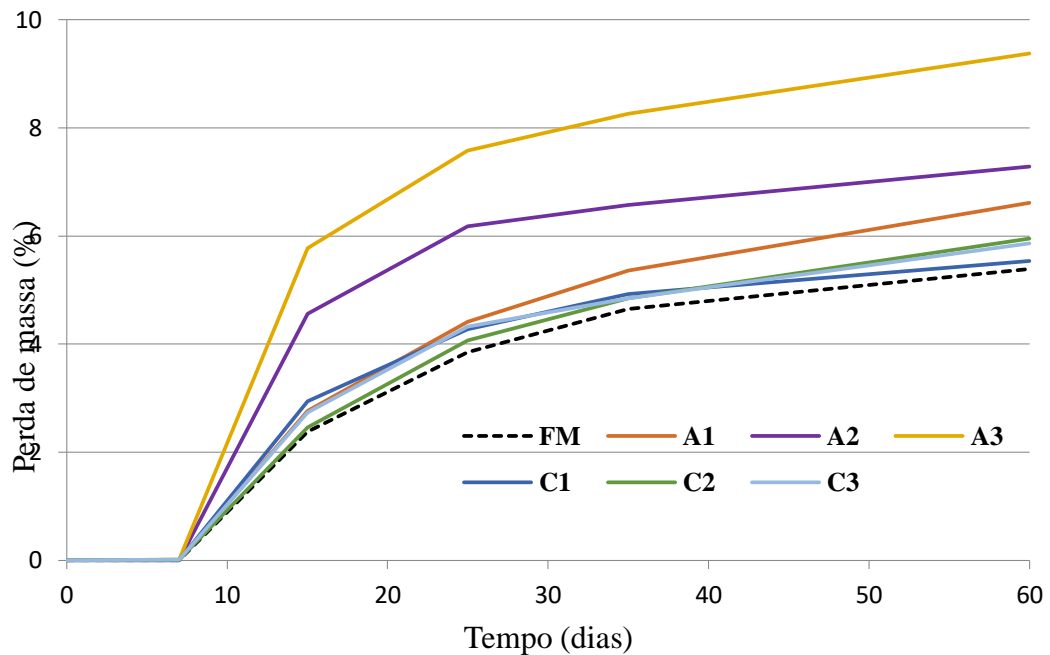
6.10. ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO

Durante o procedimento o pH do solo foi monitorado periodicamente, variando de 6,65 a 7,00, mantendo o valor estabelecido pela norma ASTM G160-12 (2019), que especifica valor entre 6,5 e 7,5. Além disso, os recipientes contendo os materiais a serem analisados foram mantidos na temperatura de 30 (± 2) °C, sendo adicionado a cada pesagem 3 gotas de água destilada para manter a umidade do solo.

De acordo com os dados apresentados pela Figura 16, observa-se que ocorreu um aumento progressivo da perda de massa do sistema em todas as amostras. Percebe-se que no período entre 7 e 15 dias ocorreu uma perda abrupta da massa, sendo que não apenas a amostra perdeu massa e sim todo o sistema, o que permite afirmar que houve a formação e liberação de gases, como CO₂, durante o processo de degradação. Tal fato é justificado por Schlemmer et al. (2014) que afirma que a degradação é completa quando há formação de CO₂ e outros produtos bioassimiláveis.

Os filmes, em todas as formulações, sofreram degradabilidade, isto é, degradação por fragmentação e mineralização em um curto período de tempo (Figura 18). A análise foi interrompida após 60 dias, pois o que restou de material era insignificante, ocorrendo a pesagem apenas da perda de gases e água para ambiente. Uma característica bastante vantajosa, pois sabe-se que sacolas de plástico levam séculos para se desfazerem.

Figura 18 - Perda de massa por biodegradação dos sistemas compostos por filmes a base de fécula de mandioca (FM), reforçados com nanopartículas de argila (A1- 0,05g, A2 – 0,10g, A3 – 0,15g) e celulose microfibrilada (C1 – 0,2g, C2 – 0,30g, C3 – 0,4g).



Fonte: Do autor, 2019.

Houve uma diferença significativa da perda de massa dos filmes incorporados com nanopartículas de argila (A1, A2, A3) em relação aos demais, mostrando que essa incorporação foi favorável em termos de acelerar o processo de biodegradação dos materiais elaborados a base de fécula de mandioca. A formulação que perdeu menos massa foi a controle, sem incorporação dos reforços.

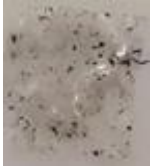














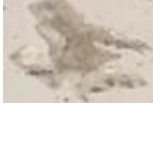





Na Figura 19, estão representadas fotografias dos filmes nos dias 7, 14 e 30, mostrando a fragmentação dos materiais com o passar do tempo. Só foi possível fotografar até 30 dias, pois a partir da quarta pesagem (45 dias) já não era possível retirar os fragmentos do sistema, devido à grande deterioração. Como não foi adicionado nenhum microrganismo ao material de acondicionamento não foi possível verificar a formação de colônias de bactérias por meio da modificação das cores dos filmes.

Bona (2007) afirma que o solo possui microrganismos, naturalmente, que foram os responsáveis por terem biodegradado o amido. A liberação do gás contribuiu diretamente para a redução constante da massa do sistema. Também, de acordo com os estudos da BASF (2009), a biodegradabilidade não depende da matéria-prima, mas sim da estrutura química do

polímero, no entanto plásticos de base biológica (feitos com matérias-primas renováveis) são geralmente biodegradáveis.

Diante do exposto, podemos afirmar que todos os materiais elaborados neste estudo são realmente biodegradáveis, pois houve degradação antes de 180 dias de exposição do material ao solo. A norma ASTM D6400-19 (2019) determina que todo material elaborado para reduzir agressão ambiental deve começar a se decompor em 180 dias. Pode-se, portanto, considerar que os materiais a base de fécula de mandioca são sustentáveis, gerando menor impacto ambiental do que os polímeros convencionais derivados de petróleo.

Figura 19 - Estágio de degradação dos materiais elaborados a base de fécula de mandioca (FM), r reforçados com nanopartículas de argila (A1- 0,05g, A2 – 0,10g, A3 – 0,15g) e celulose microfibrilada (C1 – 0,2g, C2 – 0,30g, C3 – 0,4g), ao longo de 7 dias, 14 dias e 30 dias.

	FM	A1	A2	A3	C1	C2	C3
7 dias							
14 dias							
30 dias							

Fonte: Do autor, 2019.

*Os pontos escuros nas imagens representam partículas de terra presentes nos materiais.

7. CONCLUSÕES

As propriedades de barreira dos filmes biodegradáveis de fécula de mandioca foram melhoradas pela adição das nanocargas de reforços. A permeabilidade ao vapor de água dos materiais reforçados sofreu uma redução de cerca de 80% em relação ao filme controle (FM), o que pode ser considerado com um fator positivo da incorporação dos reforços, uma vez que os carboidratos não oferecem adequada barreira ao vapor de água.

Em se tratando do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio, os filmes com nanopartículas de argila e com celulose microfibrilada sofreram uma redução de aproximadamente 35% em relação ao filme controle (FM), sendo uma vantagem dos novos materiais elaborados, pois possibilita-se o uso deles como embalagens de produtos sensíveis aos processos oxidativos.

Em relação à resistência mecânica, foi positiva a incorporação da celulose microfibrilada na maior concentração (C3), uma vez que os filmes obtidos apresentaram melhores propriedades que os filmes controle (FM). Uma possibilidade para estudos futuros seria o aumento da quantidade das nanocargas de reforços, usando o ultrassom por um tempo prolongado, na tentativa de causar uma maior esfoliação desses reforços, reduzindo a possibilidade de formação de aglomerados que podem atuar como pontos de ruptura nos materiais.

Os testes de degradação permitiram observar a biodegradação dos filmes enterrados no solo, confirmando a biodegradabilidade dos materiais. Sendo assim, os novos materiais elaborados podem ser considerados como uma viável alternativa para redução da contaminação do meio ambiente oriunda de polímeros sintéticos. Uma complementação do trabalho seria a continuidade desta análise, utilizando outras variáveis como microrganismos, umidade e pressão.

Portanto, conclui-se que é possível obter filmes biodegradáveis a base de fécula de mandioca utilizando nanopartículas de argila e celulose microfibrilada pelo processo de *casting*, apresentando boa aparência, homogeneidade em sua estrutura, livre de fissuras e bolhas e ausência de partículas insolúveis.

Cabe ressaltar o caráter inovador e científico deste trabalho, o qual representa um progresso no estudo de novos materiais, sendo interessantes como uma alternativa viável de futura aplicação em embalagens de alimentos em substituição às embalagens provenientes de materiais fósseis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, M. M. M.; TAPIA, B. D. R.; MENEGALLI, F. C. Películas biodegradables: la incorporación de microfibras y nanofibras de celulose obtenido a partir de fuentes vegetales.

Publicaciones e Investigaci3n, v. 5, p. 11-28, 2011.

Associa3n Brasileira da Ind3stria do Plastico. ABIPLAST. Dispon3vel em: <

<http://www.abiplast.org.br/>>. Acesso em: 17 jul. 2020.

Associa3n Brasileira de embalagens. ABRE -2009: Embalagens. Dispon3vel em: <

<http://www.abre.org.br/abremenu/apresentacao/>>. Acesso em: 17 jul. 2019.

Associa3n Brasileira de embalagens. ABRE -2016: Embalagem e Sustentabilidade: desafios e orienta3n3es no contexto da economia circular. Dispon3vel em: <

<http://www.abre.org.br/abremenu/apresentacao/>>. Acesso em: 17 jul. 2019.

Associa3n Brasileira de embalagens. ABRE -2006: Integra3n3o de Aspectos Ambientais no Projeto e Desenvolvimento da Embalagem. Dispon3vel em: <

<http://www.abre.org.br/abremenu/apresentacao/>>. Acesso em: 17 jul. 2019.

ASTM Standard D 882-18 (2018), "Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting", ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org/Standards.

ASTM Standard E 96/E 96M-16 (2016), "Standard Test Method for Water vapor transmission of materials", ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org/Standards.

ASTM Standard F1927-20 (2020), "Standard Test Methods for Determination of Oxygen Gas Transmission Rate, Permeability and Permeance at Controlled Relative Humidity Through Barrier Materials Using a Coulometric Detector", ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org/Standards.

ASTM Standard G160-98 (1998), "Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials by Laboratory Soil Burial", ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org/Standards.

AVELINO, M. C. **Vermiculitas organofuncionalizadas como adsorventes e sistemas de liberação de fármacos.** 163 f. Tese (Doutorado em química) – Universidade da Paraíba, João Pessoa, 2013.

AZEVEDO, L. C.; SÁ, A. S. C.; ROVANI, S.; FUNGARO, A. Propriedades do amido e suas aplicações em biopolímeros. **Caderno de Prospecção.**, v. 11, p. 351-358, 2018.

BALDUINO, A. P. Z. **Estudo da caracterização e composição de argilas de uso cosmético.** 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Aplicadas à Saúde) – Universidade Federal de Goiás, Jataí, 2016.

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

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction.** 7. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

CHATTERJE, B.; NIHARIKA, K. P.N. Gupta Nano composite solid polymer electrolytes based on biodegradable polymers starch and poly vinyl alcohol. **Measurement**, v. 82, p. 490–499, 2016.

COELHO, C. P. D. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poliestireno e argilas esmectíticas.** 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

COELHO, J. M. **Produto 32: Perfil de argilas para cerâmica vermelha – Relatório Técnico 32: Perfil da Argila.** Ministério de Minas e Energia – MME. 2009.

- CREPALDI, I.; COLONETTI, E. **Produção e caracterização de filmes plásticos a base de amido de milho e álcool polivinílico, com diferentes plastificantes**. 8f. Trabalho de conclusão de curso – Centro Universitário do Espírito Santo, Espírito Santo, 2018.
- COSTA, E. M.; MORAES, M. K. Efeito da adição de nanopartículas de argila nas propriedades da pasta de cimento classe e meios ricos em CO₂. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 22, 2016, Natal.
- COGO, J. M. **Caracterização e funcionalização de argila esmectita de alteração basáltica e utilização na remoção de corante com processo de adsorção: estudo da cinética e equilíbrio do processo**. 99 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá, 2011.
- DANG, K. M.; YOKSAN, R. Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 575–581, 2014.
- DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Starch granules structure and its regards with physicochemical proprieties. **Ciência Rural**, v. 39, p. 945-954, 2009.
- DIAS, A. B. **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis obtidos de amido e de farinha de arroz**. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2008.
- DOWLING, N. E. **Mechanical Behavior of Materials: Engineering Methods for Deformation, Fracture, and Fatigue**. 4. ed. Pearson, 2012.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. A indústria do Amido de Mandioca. 2003.
- FARIAS, M. G. et al. Caracterização físico-química de filmes comestíveis de amido adicionado de acerola (*Malpighia emarginata* D.C.). **Química Nova**, v. 35, n. 3, p. 546–552, 2012.

- FELIX, T. **Produção de compósitos e nanocompósitos de polipropileno de anti-chamas**. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal Florianópolis, Santa Catarina, 2010.
- FONSECA, L. M.; GONÇALVES, J. R. **Modificação química de amido de batata para produção de filmes biodegradáveis**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2013.
- FORINI, S. H. **Estudo da dispersão e incorporação de argilas esmectitas em plastisol**. 114 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- HELFER, G. A.; FERRÃO, M. F.; FERREIRA, C. V.; HERMES, N. Aplicação de métodos de análise multivariada no controle qualitativo de essências alimentícias empregando espectroscopia no infravermelho médio. **Ciência e Tecnologia Alimentos**, v. 26, p. 779-786, 2006.
- HELIODORO, V. F. M. **Estudo das propriedades físico-químicas de filmes de amido e blendas amido/látex: propriedades térmicas e de transporte de vapor de água**. 85 f. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2013.
- HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARAMENTO, S. B. S. Physical characteristics of cassava modified starch films. **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 1-10, 2008.
- HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª Edição, Editora Brookman, Porto Alegre, 2009.
- HUANG, W.; SHI, E. High-performance thermotropic starch-based liquid crystalline polymer. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 703–708, 2012.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <
[ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_\[mensal\]/Fasciculo/2017/lspa_201701.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_[mensal]/Fasciculo/2017/lspa_201701.pdf)>. Acesso em: 18 dez. 2018.

IFSul. Plástico Biodegradável. Sapucaia do Sul, 2010. Disponível em: <
<http://plasticobiodegradavel.blogspot.com/2010/05/processo-de-biodegradacao-de-polimeros.html>>. Acesso em: 31 dez. 2018.

KABIRI, K.; HESARIAN, S.; ZOHURIAAN-MEHR, M. J.; JAMSHIDI, A.; BOOHENDI, H.; POURHERAVI, M. R.; HASHEMI, S, A.; OMIDIAN, H.; FATHOLLAHI, S. superabsorbent polymer composites: does clay always improve properties?. **Journal of Materials Science**, v. 46, p. 6718–6725, 2011.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTROM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: a new Family of nature-based materials. **Angewandte Chemie International Edition**, e. 24, v. 50, 2011.

LAVORATTI, A. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos poliéster/nanocelulose**. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.

LINARES, A. B.; JIMÉNEZ, J. C.; LÓPEZ, P.; GÁSCUE, B. R. Biodegradability study by FTIR and DSC of polymers films based on polypropylene and cassava starch. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 11, p. 71-82, 2019.

LOBO, A. R.; SILVA, G. M. de L. Resistant starch and its physicochemical properties. **Revista de Nutrição**, v. 16, p.1-8, 2003.

MACHADO, B. A. S. **Desenvolvimento e caracterização de filmes flexíveis de amido de mandioca com nanocelulose de coco**. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

MAHECHA, M. M. A. **Elaboração e caracterização de biofilmes de farinha de biri**. 182 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

MAIA, T. H. S. **Compósitos e nanocompósitos de polietileno-celulose: efeito do tamanho e da composição da fibra e do processamento nas propriedades óticas e mecânicas dos filmes**. 133 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.

MALLI, S. GROSSMAN, M. V. E., YAMASHITA, F. Starch films: production, proprieties and potential of utilization. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, p. 137-156, 2010.

MAPRIC. **Argilas**. Disponível em: <www.mapric.com.br>. Acesso em: 1 ago. 2019.

MARIANO, M. J.; FROEMMING, L. M. S. **Considerações sobre a história da embalagem de alimentos: A evolução de uma poderosa ferramenta de marketing**. Unijuí, 2003.

MARTINS, M. P. **Desenvolvimento e caracterização de filmes de fécula de mandioca reforçado com nanocelulose extraída de resíduo de pupunha**. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de alimentos) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

MARQUES, G. S. **Obtenção de filmes biodegradáveis de amido de mandioca reforçados com nanofibras de celulose de rami**. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

MDIC Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. **O Futuro da Indústria de Transformados Plásticos: embalagens plásticas para alimentos**. Brasília: Instituto Evaldo Lodi – Núcleo Central, 2005, p. 25-34.

MENDES, J. F.; PASCHOALIN, V. B. C.; SENA NETO, A. R.; MARQUES, A. C. P.; MARCONCINI, L. H. C. M.; MEDEIROS, E.S.; OLIVEIRA, J. E. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 452–458, 2016.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. 2015. Disponível em:
<<https://www.gov.br/agricultura/pt-br>>. Acesso em: 15 dez. 2019.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos.
Resolução CNNPA nº 17, de 9 de maio de 1977.

MOLINA, F. M. P. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido e farinha de banana reforçados com nanofibras de celulose.** 247 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade de Campinas, Campinas, 2013.

MONTEIRO, M. K. S. **Obtenção e caracterização de bionanocompósitos de fécula de mandioca e argila bentonita organofilizada por mistura de tensoativos.** 106 f. Dissertação (estrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

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

MORENO, M. M. T. **Argilas: Composição Mineralógica, Distribuição Granulométrica e Consistência de Pastas.** 125 f. Tese (Doutorado em Argilas para Cerâmica) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2012.

MULLER, P. S. **Desenvolvimento de Embalagem ativa biodegradável de amido de pinhão e de mandioca com antioxidantes e antimicrobianos naturais para conservação de manteiga orgânica.** 179 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

NUNES, T. F. G. **Produção, caracterização e aplicação de nanofibras de celulose.** 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.

PAIVA, F. F.; VANIER, N. L.; BERRIOS, J. de J.; PINTO, V. Z.; WOOD, D.; WILLIAMS, T.; PAN, J., ELIAS, M. C. Polishing and parboiling effect on the nutritional and technological properties of pigmented rice. **Food Chemistry**, v. 191, p. 105 – 112, 2016.

PAVIA, D.; LAPMAN, G.; KRIZ, G.; VYVYAN, J. **Introdução à espectroscopia**. 5. ed. Estados Unidos: Cengage Learning, 2015. 733 p.

REIS, L. C. B. **Formulação e caracterização de filmes biodegradáveis de fécula de mandioca incorporados com poupa de manga e extrato de erva-mate, e seu efeito na preservação de alimentos**. 153 f. Dissertação (Mestrado em ciência de alimentos) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

ROSINA, C. R.; BARONI, S.; CAVALCANTI, O. A. Evaluation of swelling and permeability properties of films isolated from polymethacrylate containing polysacchride from Lotus root (*Nelumbo nicifera*). **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 40, n. 3, p. 425-431, 2004.

ROY, S.; GENNADIOS, A.; WELLER, C. L.; TESTIN, R. F. Water vapor transport parameters of a cast wheat gluten film. **Industrial Crops and Products**, v. 22, p. 43-50, 2000.

SALAZAR, V. L. P. **Estudo da biodegradação das fibras de coco e de sisal visando às aplicações na indústria automova**. 57 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual Paulista. Botucatu, 2005.

SANTOS, A. M. P., YOSHIDA, C. M. P. Técnico em Alimentos: Embalagem. **EDUFRPE**, 152 f., 2011.

SANTOS, B.; COELHO, T. M.; ASSAD FILHO, N. Produção de plástico biodegradável a base de amido modificado. **ENCONTRO DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA**, 9, 2014, Campo Mourão.

SANTOS, C. R. **Propriedades reológicas e mecânicas de compósitos poliamida 12 e montmorilonita**. 100 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, 2014.

SANTOS, S. S. Oxigênio: importância e causas para o organismo. CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 53, 2013, Rio de Janeiro.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L; ALVES, R. M. V. O.; GARCIA, E. E. C. Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades. Campinas: CETEA/ ITAL, 2001, 215p.

SARMENTO, S. B. S. Legislação Brasileira para Derivados da Mandioca. **Revista raízes amidos tropicais**, v. 6, p. 99-119, 2010.

SCHLEMMER, D. A.; ANDREANI, L.; VALADARES, L. F. Biomateriais: polímeros e compósitos. **Comunicado Técnico**, 2014.

SEBIO, L. **Desenvolvimento do plástico biodegradável a base de amido de milho e gelatina pelo processo de extrusão**: Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira. 179 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2003.

SOUZA, A. C. **Desenvolvimento de embalagem biodegradável ativa a base de fécula de mandioca e agentes antimicrobianos naturais**. 136 f. Tese (Doutorado em Engenharia química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

SOUZA, A. C.; DITCHFIELD, C.; TADINI, C. C. Biodegradable films based on biopolymers for food industries. In M. L. Passos, & C. P. Ribeiro (Eds), **Innovation 132 in Food Engineering: New techniques and products**, Boca Raton, FL: CRC Press, p. 511-537, 2010.

SOUZA, A. C.; DITCHFIELD, C. ; TADINI, C.C. . Cassava starch biodegradable films: influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass

transition temperature. **Lebensmittel-Wissenschaft Technologie / Food Science Technology**, v. 46, p. 110-117, 2012.

SOUZA, C. O. **Preparação, caracterização e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis a base de fécula de mandioca e incorporados com polpa de manga e de acerola como aditivos antioxidantes**. 143 f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.

SOUZA, K. A. F.; NEVES, V. A. **Experimentos de bioquímica: teste do iodo**. Universidade Estadual Paulista. Araraquara. 2004.

SOUZA, R. C.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Ciência e tecnologia**, v. 10, p. 24-30, 2000.

SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas. **Edgard Blucher Ltda**, v. 1, 2 ed., p. 303-330, 1989.

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**, v. 39, p. 109-1064, 2016.

TURBIANE, F. R. B.; KIECKBUSCH, T. G. Propriedades mecânicas e de barreiras de filmes de alginato de sódio reticulados com benzoato de cálcio e/ou cloreto de cálcio. **Brazilian Journal Food and Technology**, v. 14, n. 2, p. 82-90, 2011.

VEIGA SANTOS, P. **Elaboração, aditivação e caracterização de biofilmes à base de fécula de mandioca**. 262 f. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

VEDOVE, T. M. A. R. D. **Amido termoplástico com potencial indicador de mudança de pH para embalagem de alimentos**. 150 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

WARREN, F.; GIDLEY, M. J.; FLANAGAN, M. B. Infrared spectroscopy as a tool to characterise starch ordered structure—a joint FTIR–ATR, NMR, XRD and DSC study. **Carbohydrate Polymers** , v. 139, p. 35–42, 2016.

XIONG, J.; LI, Q.; SHI, Z.; YE, J. Interactions between wheat starch and cellulose derivatives in short-term retrogradation: Rheology and FTIR study. **Food Research International**, v. 100, p. 858–863, 2017.

YAN, Q.; ZHANG, L.; DONG, H.; HOU, H.; GUO, P. Properties and Antimicrobial Activities of Starch–Sodium Alginate Composite Films Incorporated with Sodium Dehydroacetate or Rosemary Extract. **Journal of Applied Polymer Science**, v.127, p.1951-1958, 2013.