

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *Stricto sensu*  
DOUTORADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

ANA PAULA TRAVALINI

FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA REFORÇADOS COM NANOPARTÍCULAS DE  
CELULOSE VISANDO APLICAÇÃO EM EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS “*ECO-  
FRIENDLY*”

PONTA GROSSA

2019

ANA PAULA TRAVALINI

FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA REFORÇADOS COM NANOPARTÍCULAS DE  
CELULOSE VISANDO APLICAÇÃO EM EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS “*ECO-  
FRIENDLY*”

Tese apresentada como requisito para a obtenção  
do título de doutora na Universidade Estadual de  
Ponta Grossa, Área de Ciência e Tecnologia de  
Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate

PONTA GROSSA

2019

T779      Travalini, Ana Paula  
Filmes de amido de mandioca reforçados com nanopartículas de celulose visando aplicação em embalagens alimentícias "*eco-friendly*" / Ana Paula Travalini. Ponta Grossa, 2019.  
148 f.

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

Orientador: Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate.

1. Amido de mandioca. 2. Celulose nanocristalina. 3. Celulose nanofibrilada. 4. Filmes de amido. 5. Embalagens de alimentos. I. Demiate, Ivo Mottin. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ciências e Tecnologia de Alimentos. III.T.

CDD: 664

## TERMO DE APROVAÇÃO

ANA PAULA TRAVALINI



### FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA REFORÇADOS COM NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE VISANDO APLICAÇÃO EM EMBALAGENS "ECO-FRIENDLY"

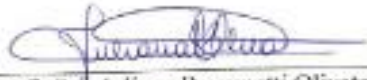
Tese aprovada como requisito para obtenção do grau de Doutor no Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

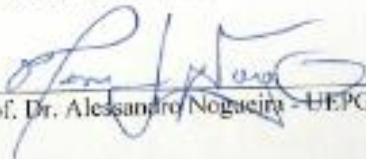
Orientador:

  
Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate - UEPG- PR

  
Prof. Dr. Marco Aurélio da Silva Carvalho Filho - UP- PR

  
Prof. Dr. Tiago André Denck Colman - UFGD -MS

  
Profª. Drª. Juliana Bonametti Olivato - UEPG- PR

  
Prof. Dr. Alessandro Nogueira - UEPG- PR

Ponta Grossa, 29 de julho de 2019.

Dedico aos meus pais, Carlos e Neuza e ao  
meu marido, Rômulo.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus por estar presente sempre em minha vida, me iluminando e abençoando todos os dias. Sigo todos os dias com a fé de que o Senhor estará sempre preparando o melhor para mim. Sou grata por tudo e por todos que Ele tem colocado em minha vida.

Ao meu orientador Prof. Ivo Mottin Demiate pela ajuda, ensinamentos, conselhos, trabalhos realizados e pela confiança depositada em mim. Foram muitos anos de trabalho e serei sempre grata por tudo.

Ao meu orientador externo, Prof. Buddhi Lamsal da Iowa State University, pelo acolhimento, ensinamentos e parceria. Nunca vou esquecer toda ajuda e receptividade!

Aos meus pais, Joaquim Carlos Travalini e Neuza M. S. Travalini, por serem a minha base e pelo apoio incondicional sempre que precisei. Sem vocês e seus ensinamentos não teria chego até aqui!

Ao meu marido, Rômulo Domingues, pelo apoio em minhas decisões, conselhos e por ser meu porto seguro. Com você, sei que tudo vai dar certo!

À toda a minha família, pelo apoio e ajuda sempre que precisei.

Aos colegas de laboratório pela parceria diária e pelos momentos de descontração.

Aos anjos brasileiros que conheci em Ames que me deram todo suporte quando estava longe da minha família, pois sem eles não teria conseguido. Os levarei para o resto da minha vida!

À UEPG e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela estrutura e oportunidade de fazer parte do grupo discente desde 2008.

À Iowa State University pela estrutura e oportunidade de desenvolvimento de parte do meu trabalho.

Ao C-Labmu e funcionários pelas diversas análises realizadas.

À Embrapa pela estrutura e auxílio no desenvolvimento de algumas análises.

À Capes pelo suporte financeiro com as bolsas de doutorado e de doutorado sanduíche.

## RESUMO

Durante a obtenção de amido de mandioca, ocorre formação de resíduos sólidos (bagaço) e líquidos (manipueira) em volumes elevados. A fração sólida possui em sua composição fibras e amido residual que não foi extraído no processo. Tendo em vista a dificuldade de destinação deste resíduo sólido, este trabalho teve como objetivo extrair a fibra do bagaço de mandioca e obter celulose nanocristalina (NCC) e lignocelulose nanofibrilada (LCNF). Estas nanopartículas foram incorporadas em filmes de amido de mandioca, avaliando as propriedades tecnológicas e comparando com a incorporação de nanopartículas comerciais. Com os melhores resultados, foi realizada a aplicação dos filmes de amido como embalagem para uvas sem semente, com avaliação da qualidade pós-colheita dos frutos durante um período de 30 dias, comparando-se com o desempenho de filme comercial de PVC e amostra controle (sem embalagem). As análises desenvolvidas para a avaliação das nanopartículas obtidas comprovou o tamanho nanométrico das mesmas. A partir da incorporação de NCC em filmes de amido foi possível obter menores valores de opacidade, absorção de água (AA) e permeabilidade ao vapor de água (PVA), além de aumento na tensão de tração e módulo de Young, resultando em filmes mais resistentes. Os filmes de amido desenvolvidos com LCNF resultaram em filmes com menores valores de opacidade e PVA, entretanto maiores valores de tensão de tração e módulo de Young. Todos os filmes de amido apresentaram biodegradabilidade em solo orgânico de acordo com teste qualitativo. A aplicação dos filmes com 1,3% de NCC e LCNF como embalagem de uvas sem semente resultou em menor perda de massa e conversão de glicose, além de maior resistência à penetração durante os 30 dias de armazenamento. Os filmes desenvolvidos com nanopartículas obtidas a partir do bagaço de mandioca apresentaram propriedades interessantes e competitivas se comparados com filmes comerciais.

Palavras-chave: amido de mandioca, celulose nanocristalina, celulose nanofibrilada, filmes de amido, embalagens de alimentos.

## ABSTRACT

During the production of cassava starch, solid and liquid wastes (bagasse and *manipueira*, respectively) are generated at high volumes. The solid fraction has in its composition fibers and residual starch that was not extracted in the process. Considering the difficulty in the destination of this solid residue, this work aimed to extract the fiber from the cassava bagasse and obtain nanocrystalline cellulose (NCC) and nanofibrillated lignocellulose (NFLC). These nanoparticles were incorporated into cassava starch films, evaluating the properties and comparing with the incorporation of commercial nanoparticles. With the best results, the starch films were applied as packaging of seedless grapes and the post-harvest quality of the grapes was evaluated during 30 days and comparing with commercial PVC film and control sample (without packaging). The analyzes developed for the evaluation of the obtained nanoparticles proved their nanometric size. The nanoparticles were analyzed for zeta potential, transmission electron microscopy and X ray diffraction. The films were evaluated for physical, mechanical, thermal and biodegradability tests. The grapes packed with the films were evaluated for loss of mass, bark color, total soluble solids, penetration strength and hardness. Based on the incorporation of NCC in starch films, it was possible to obtain lower values of opacity, water absorption (WA) and water vapor permeability (WVP), as well as increase in tensile stress and Young modulus. The starch films developed with NFLC resulted in films with lower values of opacity and WVP, however higher values of tensile stress and Young modulus, resulting in higher films. All starch films presented biodegradability in organic soil according to qualitative test. The application of 1.3% NCC and NFLC films as seedless grapes resulted in lower mass loss and glucose conversion, as well as greater resistance to penetration during the 30 days of storage. The films developed with nanoparticles obtained from cassava bagasse presented interesting and competitive properties when compared to commercial films.

Keywords: cassava starch, nanocrystalline cellulose, nanofibrillated cellulose, starch films, food packaging.

## LISTA DE FIGURAS

|             |                                                                                                                                    |     |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 1.1  | Diferentes tipos de grânulos de amido: (a) amido de milho (1 kx), (b) amido de feijão (1 kx) e (c) amido de mandioca (1,5 kx)..... | 21  |
| Figura 1.2  | Estrutura de fragmentos de amilose e amilopectina (A) e modelagem molecular do ponto de ramificação da amilopectina (B).....       | 25  |
| Figura 2.1  | Representação da obtenção da celulose nanocristalina.....                                                                          | 69  |
| Figura 2.2  | Recipientes com solo orgânico aplicados em teste de biodegradabilidade dos filmes.....                                             | 75  |
| Figura 2.3  | Micrografias de MET das nanopartículas NCC (esquerda) e I-NCC (direita).....                                                       | 76  |
| Figura 2.4  | Difratogramas de raios X de NCC e I-NCC.....                                                                                       | 77  |
| Figura 2.5  | Aspecto visual de filmes de amido de mandioca sem nanopartículas (AM) e com NCC e I-NCC em diferentes concentrações.....           | 78  |
| Figura 2.6  | Espectros de absorbância FT-IR de filmes de amido de mandioca.....                                                                 | 81  |
| Figura 2.7  | Imagens de MEV da superfície dos filmes (a): AM, (b): NCC 0,65, (c): NCC 1,3, (d): I-NCC 0,65 e (e): I-NCC 1,3.....                | 83  |
| Figura 2.8  | Difratogramas de raios X de AM, NCC 0,65, NCC 1,3, I-NCC 0,65 e I-NCC 1,3.....                                                     | 84  |
| Figura 2.9  | Curvas de DSC de filmes de amido de mandioca sem nanopartículas e com NCC (0,65 e 1,3%) e I-NCC (0,65 e 1,3%).....                 | 86  |
| Figura 2.10 | Curvas termogravimétricas (curvas TGA e DTA) de filmes de amido de mandioca.....                                                   | 87  |
| Figura 2.11 | Avaliação qualitativa da biodegradabilidade dos filmes de amido com e sem reforço nanocristalino.....                              | 90  |
| Figura 3.1  | Micrografias por MET das nanopartículas LCNF e Nclay.....                                                                          | 107 |
| Figura 3.2  | Difratogramas de Raios X de LCNF e Nclay.....                                                                                      | 108 |
| Figura 3.3  | Aspecto típico de filmes de amido de mandioca sem nanopartículas (AM) e com LCNF e Nclay em diferentes concentrações.....          | 109 |
| Figura 3.4  | Espectros de absorbância FT-IR de filmes de amido de mandioca.....                                                                 | 112 |
| Figura 3.5  | Imagens de MEV da superfície dos filmes (a): AM, (b): LCNF 0,65%, (c): LCNF 1,3%, (d): Nclay 0,65% e (e): Nclay 1,3% (2,5 kx)..... | 113 |
| Figura 3.6  | Difratogramas de Raios X de AM, LCNF 0,65, LCNF 1,3, Nclay 0,65 e Nclay 1,3.....                                                   | 114 |
| Figura 3.7  | Curvas de DSC de filmes de amido de mandioca sem nanopartículas e com LCNF (0,65 e 1,3%) e Nclay (0,65 e 1,3%).....                | 116 |
| Figura 3.8  | Curvas termogravimétricas (curvas TGA e DTA) de filmes de amido de mandioca.....                                                   | 117 |
| Figura 3.9  | Avaliação visual da biodegradabilidade dos filmes de amido e filmes com reforço (LCNF e Nclay).....                                | 120 |
| Figura 4.1  | Aspecto visual das uvas durante os diferentes períodos de análises.....                                                            | 132 |

|            |                                                                                                                                                                                          |     |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 4.2 | Relação entre a perda de massa e o período de armazenamento das uvas embaladas com diferentes filmes de amido (a) e comparativo entre os tratamentos com a perda de massa total (b)..... | 133 |
| Figura 4.3 | Representação da relação entre a acidez titulável com o tempo de armazenamento dos sucos de uvas sem semente armazenadas com diferentes tratamentos por 30 dias.....                     | 135 |
| Figura 4.4 | Relação entre sólidos solúveis totais (a), glicose oxidase (b) e relação entre SST e AT (c) do suco das uvas durante 30 dias de armazenamento.....                                       | 141 |
| Figura 4.5 | Relação entre a força de perfuração (a) e a dureza (b) das uvas avaliadas durante 30 dias de armazenamento.....                                                                          | 143 |

## LISTA DE TABELAS

|            |                                                                                                                                                                  |     |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1.1 | Diferentes formulações de filmes de amido e suas propriedades.....                                                                                               | 23  |
| Tabela 1.2 | Padrão de difração de Raios X (DRX), cristalinidade relativa e teor de amilose do amido de diferentes fontes.....                                                | 27  |
| Tabela 1.3 | Plastificante, condições de aquecimento (gelatinização) e secagem para algumas formulações de filmes de amido.....                                               | 36  |
| Tabela 1.4 | Propriedades físicas de filmes reforçados preparados a partir de diferentes fontes de amido.....                                                                 | 41  |
| Tabela 1.5 | Propriedades mecânicas de filmes reforçados preparados a partir de diferentes fontes de amido.....                                                               | 44  |
| Tabela 1.6 | Propriedades térmicas (DSC) e permeabilidade ao vapor de água de diferentes formulações de filmes de amido.....                                                  | 47  |
| Tabela 2.1 | Formulações empregadas para o preparo das soluções filmogênicas.....                                                                                             | 71  |
| Tabela 2.2 | Média dos valores e desvio padrão da espessura, densidade e opacidade dos filmes de amido de mandioca.....                                                       | 79  |
| Tabela 2.3 | Valores de média e desvio padrão do conteúdo de água, absorção de água, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes de amido de mandioca..... | 80  |
| Tabela 2.4 | Propriedades térmicas por DSC de filmes de amido de mandioca sem nanopartículas e com NCC (0,65 e 1,3%) e I-NCC (0,65 e 1,3%).....                               | 82  |
| Tabela 2.5 | Propriedades térmicas por TGA de filmes de amido.....                                                                                                            | 88  |
| Tabela 2.6 | Valores de tensão de tração, alongamento na ruptura e módulo de Young para o filme controle (AM) e filmes com NCC e I-NCC.....                                   | 89  |
| Tabela 3.1 | Valores de média e desvio padrão da espessura, densidade e opacidade dos filmes de amido de mandioca.....                                                        | 110 |
| Tabela 3.2 | Valores de média e desvio padrão do conteúdo de água, absorção de água, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes de amido de mandioca..... | 110 |
| Tabela 3.3 | Propriedades térmicas por DSC de filmes de amido de mandioca sem nanopartículas e com LCNF (0,65 e 1,3%) e Nclay (0,65 e 1,3%).....                              | 115 |
| Tabela 3.4 | Propriedades térmicas por TGA de filmes de amido.....                                                                                                            | 118 |
| Tabela 3.5 | Valores de tensão de tração, alongamento na ruptura e módulo de Young para o filme controle (AM) e filmes com LCNF e Nclay...                                    | 119 |
| Tabela 4.1 | Valores de acidez do suco das uvas avaliadas com diferentes tratamentos.....                                                                                     | 134 |
| Tabela 4.2 | Relação entre os parâmetros de cor avaliados nas cascas das uvas durante os 30 dias de armazenamento.....                                                        | 137 |

|            |                                                                                                                   |     |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 4.3 | Valores de sólidos solúveis totais, glicose oxidase e a relação entre SST e AT.....                               | 139 |
| Tabela 4.4 | Valores da força de perfuração e dureza das uvas armazenadas embaladas com diferentes filmes durante 30 dias..... | 142 |

## LISTA DE SIGLAS

AA – Absorção de água

AM – Amido de mandioca

APV – Álcool polivinílico

AR – Alongamento na ruptura

ASTM – Sociedade Americana de Testes e Materiais (*American Society for Testing and Materials*)

AT – Acidez titulável

AU – Unidades de absorbância

ATR – Refletância total atenuada

C/D – Comprimento / Diâmetro

CA – Conteúdo de água

CNF – Celulose nanofibrilada

DLS – Espalhamento dinâmico da luz

DP – Grau de polimerização

DRX – Difração de raios X

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

DTA – Análise térmica diferencial

FT-IR – Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier

G-C – Filme controle (sem tratamento)

G-NCC – Filmes de amido com celulose nanocristalina (NCC)

G-LCNF – Filmes de amido com lignocelulose nanofibrilada (LCNF)

GOD – Glicose oxidase

G-PVC – Filmes de PVC comercial

G-ST – Filmes de amido

H° – Ângulo Hue

I-NCC – Celulose nanocristalina industrial

I-NCC 0,65 – Filme de amido de mandioca com 0,65% de celulose nanocristalina industrial

I-NCC 1,3 – Filme de amido de mandioca com 1,3% de celulose nanocristalina industrial

L\* – Luminosidade

LCNF – Lignocelulose nanofibrilada

LCNF 0,65 – Filme de amido de mandioca com 0,65% de lignocelulose nanofibrilada

LCNF 1,3 – Filme de amido de mandioca com 1,3% de lignocelulose nanofibrilada

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NCA – Nanocristais de amido

NCC – Celulose nanocristalina

NCC 0,65 – Filme de amido de mandioca com 0,65% de celulose nanocristalina

NCC 1,3 – Filme de amido de mandioca com 1,3% de celulose nanocristalina

Nclay – Nanoargila

Nclay 0,65 – Filme de amido de mandioca com 0,65% de nanoargila

Nclay 1,3 – Filme de amido de mandioca com 1,3% de nanoargila

NPA – Nanopartículas de amido

PET – Polietileno tereftalato

PELBD – Polietileno linear de baixa densidade

PVA – Permeabilidade ao vapor de água

PVC – Policloreto de vinila

RA – Razão de aspecto

SST – Sólidos solúveis totais

Tc – Temperatura de conclusão

Tg – Temperatura de transição vítrea

TGA – Análises termogravimétricas

Tm – Temperatura de fusão

To – Temperatura de início

Tp – Temperatura de pico

TPA – Análise de perfil de textura (*Texture Profile Analysis*)

TPS – Amido termoplástico

TTVA – Taxa de transmissão de vapor de água

UR – Umidade relativa

$\Delta E$  – Diferença de cor

$\Delta H$  – Variação de entalpia

## SUMÁRIO

|                                                                           |           |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>INTRODUÇÃO.....</b>                                                    | <b>17</b> |
| <b>OBJETIVOS.....</b>                                                     | <b>19</b> |
| <b>Objetivo Geral.....</b>                                                | <b>19</b> |
| <b>Objetivos Específicos.....</b>                                         | <b>19</b> |
| <b>CAPÍTULO I: REVISÃO DA LITERATURA - PLÁSTICOS A BASE DE AMIDO.....</b> | <b>20</b> |
| <b>1.1 Amido e sua estrutura molecular.....</b>                           | <b>21</b> |
| 1.1.1 Estrutura molecular do amido.....                                   | 24        |
| 1.1.2 Fontes convencionais de amido.....                                  | 28        |
| 1.1.3 Amidos não-convencionais.....                                       | 29        |
| <b>1.2 Amido termoplástico e suas aplicações.....</b>                     | <b>30</b> |
| 1.2.1 Filmes de amido.....                                                | 31        |
| 1.2.2 Reforços de filmes de amido.....                                    | 32        |
| <b>1.3 Formulação de plásticos a base de amido.....</b>                   | <b>34</b> |
| 1.3.1 Plastificantes.....                                                 | 34        |
| <b>1.4 Condições de operação para produção de filmes de amido.....</b>    | <b>37</b> |
| 1.4.1 <i>Casting</i> de filmes de amido.....                              | 37        |
| 1.4.2 Sistemas de extrusão.....                                           | 38        |
| <b>1.5 Propriedades de filmes de amido.....</b>                           | <b>39</b> |
| 1.5.1 Propriedades físicas dos filmes.....                                | 39        |
| 1.5.2 Propriedades mecânicas.....                                         | 42        |
| 1.5.3 Propriedades térmicas.....                                          | 45        |
| 1.5.3.1 <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i> .....          | 45        |
| 1.5.3.2 <i>Análises Termogravimétricas (TGA)</i> .....                    | 48        |
| 1.5.3.3 <i>Teste Mecânico Dinâmico (Dynamic Mechanical Testing)</i> ..... | 48        |
| 1.5.4 Propriedades de transmissão e barreira.....                         | 49        |
| 1.5.4.1 <i>Permeabilidade ao vapor de água (PVA)</i> .....                | 49        |
| 1.5.4.2 <i>Permeabilidade ao oxigênio</i> .....                           | 50        |
| <b>1.6 Considerações Finais.....</b>                                      | <b>51</b> |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>                                                   | <b>52</b> |

## CAPÍTULO II: FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA REFORÇADOS COM CELULOSE NANOCRISTALINA DE BAGAÇO DE MANDIOCA.....

|            |                                                                                    |    |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------|----|
|            |                                                                                    | 64 |
| <b>2.1</b> | <b>Introdução.....</b>                                                             | 65 |
| <b>2.2</b> | <b>Materiais e Métodos.....</b>                                                    | 67 |
| 2.2.1      | Materiais.....                                                                     | 67 |
| 2.2.2      | Preparação e Caracterização de Celulose Nanocristalina.....                        | 67 |
| 2.2.2.1    | <i>Branqueamento da Fibra de Mandioca.....</i>                                     | 67 |
| 2.2.2.2    | <i>Celulose Nanocristalina (NCC).....</i>                                          | 68 |
| 2.2.2.3    | <i>Potencial Zeta.....</i>                                                         | 69 |
| 2.2.2.4    | <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....</i>                            | 69 |
| 2.2.2.5    | <i>Difração de Raios X pelo Método do Pó.....</i>                                  | 70 |
| 2.2.3      | Casting e Caracterização dos Filmes de Amido de Mandioca contendo<br>Reforços..... | 70 |
| 2.2.3.1    | <i>Método Casting dos filmes de amido.....</i>                                     | 70 |
| 2.2.3.2    | <i>Espessura e Densidade.....</i>                                                  | 71 |
| 2.2.3.3    | <i>Opacidade e Conteúdo de água (CA).....</i>                                      | 71 |
| 2.2.3.4    | <i>Absorção de água (AA) e Solubilidade.....</i>                                   | 72 |
| 2.2.3.5    | <i>Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....</i>                                  | 72 |
| 2.2.3.6    | <i>Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)....</i>    | 73 |
| 2.2.3.7    | <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i>                              | 73 |
| 2.2.3.8    | <i>Difração de Raios X.....</i>                                                    | 74 |
| 2.2.3.9    | <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....</i>                            | 74 |
| 2.2.3.10   | <i>Análises termogravimétricas (TGA).....</i>                                      | 74 |
| 2.2.3.11   | <i>Testes mecânicos.....</i>                                                       | 74 |
| 2.2.3.12   | <i>Biodegradabilidade.....</i>                                                     | 75 |
| 2.2.3.13   | <i>Análise Estatística.....</i>                                                    | 75 |
| <b>2.3</b> | <b>Resultados e Discussões.....</b>                                                | 76 |
| 2.3.1      | Caracterização da celulose nanocristalina.....                                     | 76 |
| 2.3.2      | Caracterização dos filmes.....                                                     | 78 |
| 2.3.2.1    | <i>Morfologia dos filmes.....</i>                                                  | 78 |
| 2.3.2.2    | <i>Propriedades de barreira.....</i>                                               | 80 |

|            |                                                                                                                                                                |     |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.3.2.3    | <i>Estrutura e morfologia dos filmes.....</i>                                                                                                                  | 81  |
| 2.3.2.4    | <i>Propriedades térmicas e propriedades mecânicas.....</i>                                                                                                     | 85  |
| <b>2.4</b> | <b>Conclusão.....</b>                                                                                                                                          | 91  |
|            | <b>REFERÊNCIAS.....</b>                                                                                                                                        | 92  |
|            | <b>CAPÍTULO III: FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA REFORÇADOS COM LIGNOCELULOSE NANOFIBRILADA OBTIDA A PARTIR DO BAGAÇO DE MANDIOCA.....</b>                         | 98  |
| <b>3.1</b> | <b>Introdução.....</b>                                                                                                                                         | 99  |
| <b>3.2</b> | <b>Materiais e Métodos.....</b>                                                                                                                                | 100 |
| 3.2.1      | Materiais.....                                                                                                                                                 | 100 |
| 3.2.2      | Caracterização dos Nanomateriais.....                                                                                                                          | 101 |
| 3.2.2.1    | <i>Potencial Zeta.....</i>                                                                                                                                     | 101 |
| 3.2.2.2    | <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão.....</i>                                                                                                              | 101 |
| 3.2.2.3    | <i>Difração de Raios X pelo Método do Pó.....</i>                                                                                                              | 101 |
| 3.2.3      | Caracterização dos Filmes.....                                                                                                                                 | 102 |
| 3.2.3.1    | <i>Método Casting dos Filmes de Amido.....</i>                                                                                                                 | 102 |
| 3.2.3.2    | <i>Espessura e densidade.....</i>                                                                                                                              | 102 |
| 3.2.3.3    | <i>Opacidade e Conteúdo de Água.....</i>                                                                                                                       | 103 |
| 3.2.3.4    | <i>Absorção de água (AA) e Solubilidade.....</i>                                                                                                               | 103 |
| 3.2.3.5    | <i>Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA).....</i>                                                                                                              | 104 |
| 3.2.3.6    | <i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - Refletância Total Atenuada (FT-IR / ATR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i> | 105 |
| 3.2.3.7    | <i>Difração de Raios X.....</i>                                                                                                                                | 105 |
| 3.2.3.8    | <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA).....</i>                                                                      | 105 |
| 3.2.3.9    | <i>Ensaio Mecânicos.....</i>                                                                                                                                   | 106 |
| 3.2.3.10   | <i>Biodegradabilidade.....</i>                                                                                                                                 | 106 |
| 3.2.3.11   | <i>Análise Estatística.....</i>                                                                                                                                | 106 |
| <b>3.3</b> | <b>Resultados e Discussão.....</b>                                                                                                                             | 107 |
| 3.3.1      | Características dos Nanomateriais.....                                                                                                                         | 107 |
| 3.3.2      | Caracterização dos Filmes de Amido de Mandioca.....                                                                                                            | 109 |

|            |                                                                                                                                                                                                                 |     |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.3.2.1    | <i>Características Físicas e Aparência.....</i>                                                                                                                                                                 | 109 |
| 3.3.2.2    | <i>Propriedades de barreira dos filmes.....</i>                                                                                                                                                                 | 111 |
| 3.3.2.3    | <i>Propriedades Morfológicas e Estruturais.....</i>                                                                                                                                                             | 112 |
| 3.3.2.4    | <i>Propriedades Térmicas e Propriedades Mecânicas.....</i>                                                                                                                                                      | 115 |
| 3.3.2.5    | <i>Biodegradabilidade.....</i>                                                                                                                                                                                  | 120 |
| <b>3.4</b> | <b>Conclusão.....</b>                                                                                                                                                                                           | 121 |
|            | <b>REFERÊNCIAS.....</b>                                                                                                                                                                                         | 122 |
|            | <b>CAPÍTULO IV: CONSERVAÇÃO PÓS-COLHEITA DE UVA SEM SEMENTE<br/>CV. ‘THOMPSON’ PROTEGIDA POR FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA<br/>ADICIONADOS DE LIGNOCELULOSE NANOFIBRILADA OU CELULOSE<br/>NANOCRISTALINA.....</b> | 127 |
| <b>4.1</b> | <b>Introdução.....</b>                                                                                                                                                                                          | 128 |
| <b>4.2</b> | <b>Materiais e Métodos.....</b>                                                                                                                                                                                 | 129 |
| 4.2.1      | Materiais.....                                                                                                                                                                                                  | 129 |
| 4.2.2      | Métodos.....                                                                                                                                                                                                    | 130 |
| 4.2.2.1    | <i>Formação dos filmes de amido.....</i>                                                                                                                                                                        | 130 |
| 4.2.2.2    | <i>Preparação e avaliação dos frutos.....</i>                                                                                                                                                                   | 130 |
| <b>4.3</b> | <b>Resultados e Discussão.....</b>                                                                                                                                                                              | 131 |
| <b>4.4</b> | <b>Conclusão.....</b>                                                                                                                                                                                           | 144 |
|            | <b>REFERÊNCIAS.....</b>                                                                                                                                                                                         | 145 |
|            | <b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>                                                                                                                                                                                | 148 |

## INTRODUÇÃO

A indústria de embalagens apresenta um grande apelo no que diz respeito a inovação e conservação do meio ambiente. As embalagens alimentícias representam uma parte dos resíduos sólidos urbanos, sendo consideradas uma grave preocupação do ponto de vista ambiental. Normalmente, as embalagens são compostas por uma ampla variedade de plásticos derivados do petróleo, sendo que seu descarte por incineração produz dióxido de carbono em grande quantidade e contribui para o aquecimento global, inclusive com possível liberação de gases tóxicos. Estudos se fazem necessários na busca de alternativas viáveis à substituição de polímeros não biodegradáveis, não renováveis e derivados de petróleo, com a valorização de novos materiais provenientes de fontes renováveis.

Os filmes de amido podem ser utilizados em substituição aos filmes sintéticos, representando um material biodegradável, além de serem facilmente desenvolvidos devido as características próprias do amido, como biodegradabilidade, baixo custo (aproximadamente R\$ 5,00 por quilo) e disponibilidade. Entretanto, filmes de amido apresentam certas limitações no que diz respeito a algumas propriedades, como moderada permeabilidade ao oxigênio, baixa barreira à umidade e baixa resistência mecânica. A incorporação de agentes de reforço aos filmes de amido, como a nanocelulose, pode melhorar as propriedades de barreira, além de não descaracterizar sua biodegradabilidade.

A fim de aproveitar resíduos e subprodutos da indústria de alimentos, o bagaço de mandioca foi utilizado neste estudo como material para a obtenção de celulose nanocristalina e lignocelulose nanofibrilada. Apesar de haver diversos trabalhos científicos desenvolvidos nas últimas décadas, há necessidade de se estudar a melhoria das propriedades citadas de filmes de amido e a incorporação de nanopartículas representa uma alternativa para que este objetivo seja alcançado.

Sendo assim, este projeto visou desenvolver filmes de amido de mandioca reforçados com celulose nanocristalina e lignocelulose nanofibrilada, e verificar a viabilidade quanto a performance mecânica e aplicação em embalagens destinadas a frutas não climatéricas.

Este trabalho está estruturado em quatro capítulos, sendo que o Capítulo I apresenta uma revisão da literatura abrangendo as características do amido e dos filmes obtidos com este e com misturas com outros reforços, como as nanopartículas. Os Capítulos II e III abrangem as propriedades das nanopartículas de bagaço de mandioca e dos filmes obtidos, comparando-se com filmes adicionados de nanopartículas disponíveis comercialmente (I-

NCC e Nclay), com o objetivo de verificar o potencial efeito dos reforços para futuras aplicações. O Capítulo IV apresenta a aplicação dos filmes de amido com as nanopartículas obtidas a partir do bagaço de mandioca (NCC 1,3 e LCNF 1,3) em uvas sem semente cv. ‘Thompson’, e comparadas com o filme de amido sem reforço e com o filme de PVC.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo Geral**

Obter filmes de amido de mandioca incorporados com celulose nanocristalina e lignocelulose nanofibrilada e avaliar as propriedades dos filmes.

### **Objetivos Específicos**

- Extrair a fibra do bagaço de mandioca;
- Obter celulose nanocristalina a partir do bagaço de mandioca;
- Obter lignocelulose nanofibrilada em moinho coloidal a partir do bagaço de mandioca;
- Aplicar as nanopartículas em filmes de amido e comparar com nanopartículas comerciais;
- Avaliar a qualidade pós-colheita de uvas sem sementes embaladas com filmes de amido incorporados com nanopartículas.

## **CAPÍTULO I: REVISÃO DA LITERATURA - PLÁSTICOS A BASE DE AMIDO**

### **Resumo**

O desenvolvimento de filmes a base de amido foi extensivamente estudado nos últimos anos devido a sua natureza biodegradável, bem como as propriedades tecnológicas adequadas para aplicação. Os amidos de fontes distintas apresentam atributos únicos, resultando em diferentes propriedades do filme, tais como barreira, térmicas e mecânicas. A adição de reforços aos filmes de amido também influencia seu potencial tecnológico. Existem vários estudos que relatam melhoria nas características do filme por vários reforços (principalmente nanopartículas orgânicas ou inorgânicas). Os métodos de produção de filmes, os plastificantes utilizados, o tipo de amido e a concentração de reforços adicionados influenciam nas características do filme. Estudos adicionais são necessários para otimizar as condições de obtenção de filmes a base de amido de baixo custo, visando alta performance para aplicações industriais com consequente redução da poluição ambiental causada por embalagens plásticas.

Palavras-chave: Filmes de amido, biodegradabilidade, nano-reforços

### **Abstract**

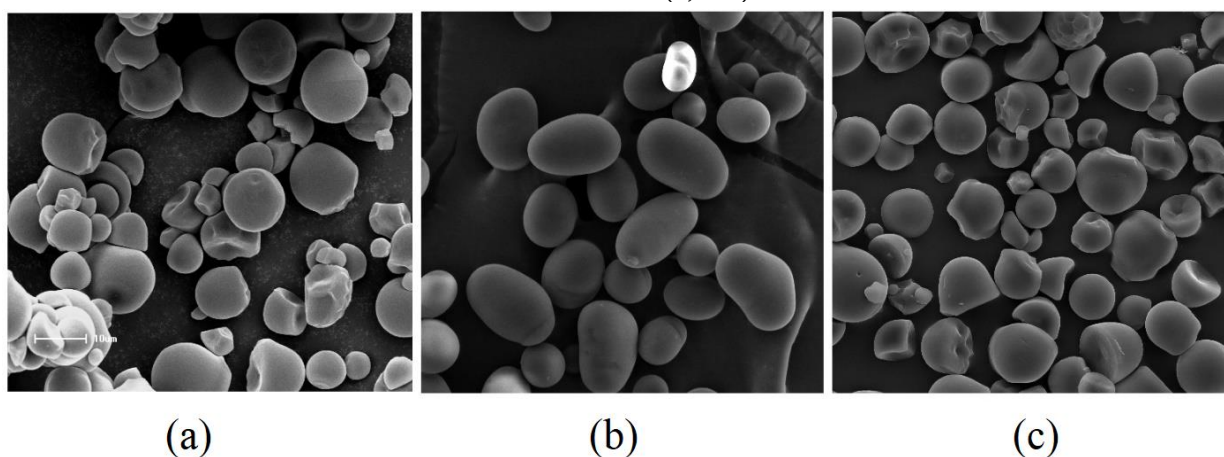
The development of starch-based films has been extensively studied in recent years due to their biodegradability as well as suitable technological properties for application. Starches from different sources have unique characteristics, resulting in different film properties, such as barrier properties, thermal and mechanical properties. The addition of reinforcements to starch films also influences their technological potential. There are several studies that report improvements in film properties by various reinforcements (mainly organic or inorganic nanoparticles). The film making methods, the plasticizers used, the type of starch and the concentration of added reinforcements influence the characteristics of the film. Further studies are needed to optimize the conditions for obtaining low-cost starch-based films, aiming for high performance for industrial applications with consequent reduction of environmental pollution caused by plastic packaging.

Keywords: Starch films, biodegradability, nano reinforcements

## 1.1 Amido e sua estrutura molecular

O amido, principal fonte de calorias dietéticas para a população mundial, consiste no principal polissacarídeo de reserva presente nos tecidos fotossintéticos em muitos tipos de órgãos de armazenamento de plantas, como sementes, tubérculos, raízes, caules e frutas (BERTOFT, 2017; HE; WEI, 2017). O amido ocorre na natureza como grânulos microscópicos insolúveis em água (Figura 1.1), essencialmente compostos por dois polissacarídeos principais: amilose e amilopectina. Alguns componentes menores, como lipídios e proteínas, também estão presentes, os quais podem interagir com os polissacarídeos. Amidos de diferentes origens botânicas possuem diferenças em seus mecanismos de biossíntese e podem exibir estrutura molecular e propriedades tecnológicas distintas, bem como diversidade na forma, tamanho e composição (HALLEY; AVÉROUS, 2014).

Figura 1.1: Diferentes tipos de grânulos de amido: (a) amido de milho (1 kx), (b) amido de feijão (1 kx) e (c) amido de mandioca (1,5 kx)



(Fonte: os autores)

Características intrínsecas do amido, por exemplo, conteúdo de amilose, comprimento da cadeia ramificada da amilopectina, padrão de difração de raios X, tamanho e forma dos grânulos e comportamento semi-cristalino dos grânulos, podem ser modificados por métodos físicos, químicos, enzimáticos ou suas combinações (ZIA-UD-DIN; XIONG; FEI, 2017). Essas modificações contribuem para superar as limitações tecnológicas do polissacarídeo nativo, por exemplo, capacidade de retenção de água, sinérese, retrogradação, além de melhor comportamento após estresse térmico e mecânico durante o processamento (PRATIWI; FARIDAH; LIOE, 2018). Um vasto portfólio de amidos modificados está comercialmente

disponível em todo o mundo; no entanto, ainda existem muitas possibilidades de desenvolver opções mais baratas, mais inteligentes e melhores para amidos modificados convencionalmente (KAUR et al., 2012).

Considerando a estrutura macromolecular do amido e suas propriedades físico-químicas após o processamento hidrotérmico, uma variedade de aplicações se torna possível, incluindo a produção de filmes biodegradáveis. Polímeros derivados de petróleo têm sido amplamente utilizados ao longo de muitas décadas. No entanto, devido a importância da preservação ambiental, muitos estudos analisaram a possibilidade de substituição de plásticos sintéticos por plásticos biodegradáveis (Tabela 1.1).

Tabela 1.1: Diferentes formulações de filmes de amido e suas propriedades

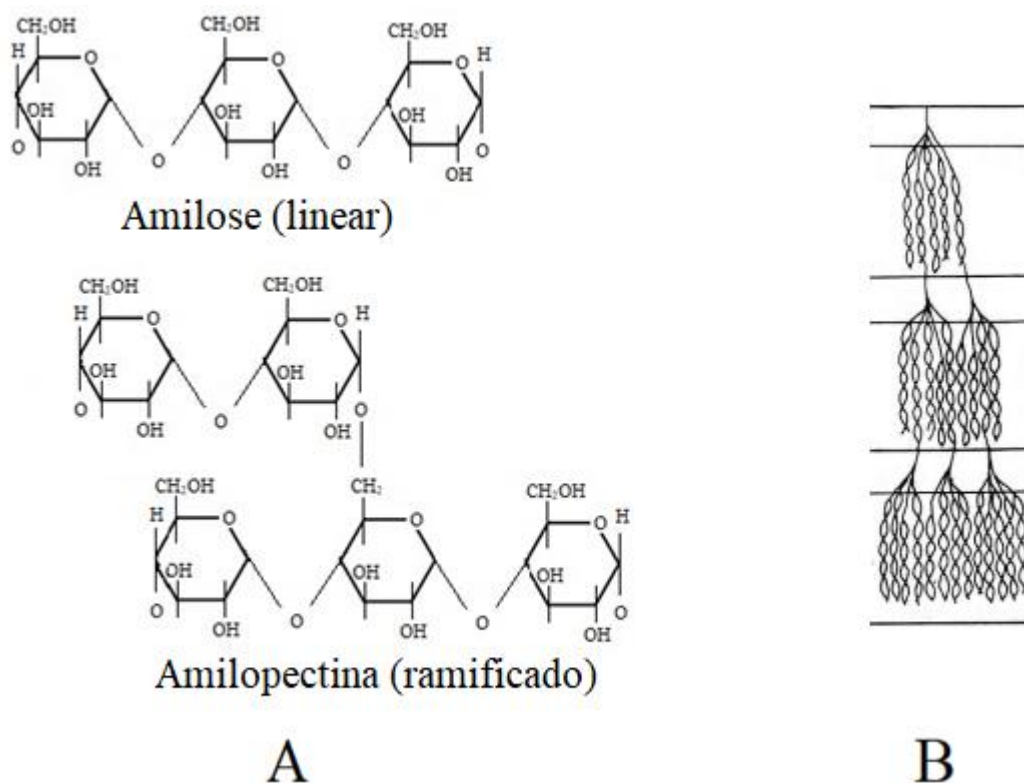
| Amido                    | Reforço                                                | Concentração de reforço | Principais resultados                                                                                                                                    | Referência                |
|--------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| <b>Ervilha, mandioca</b> | batata, Farelo de arroz                                | 10%                     | Filmes mais resistentes a fraturas e menos extensíveis, com menor permeabilidade ao oxigênio, entretanto sem mudanças na permeabilidade ao vapor de água | CANO et al., 2015         |
| <b>Milho</b>             | Celulose nanocristalina de palha de arroz              | 2,5; 5; 10 e 15%        | Resistência a tração e módulo aumentaram significativamente com o aumento da NCC                                                                         | AGUSTIN et al., 2014      |
| <b>Mandioca</b>          | Celulose nanocristalina de bagaço de mandioca          | 5, 10 e 20%             | Redução do caráter hidrofílico e da capacidade de absorção de água                                                                                       | TEIXEIRA et al., 2009     |
| <b>Mandioca</b>          | Celulose nanocristalina de batata doce                 | 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5%    | Redução da permeabilidade ao vapor de água e da absorção de umidade                                                                                      | MA et al., 2017           |
| <b>Batata branca</b>     | Nanopartículas de amido                                | 3, 5 e 7%               | Propriedades mecânicas foram melhoradas                                                                                                                  | MARTINEZ et al., 2016     |
| <b>Batata</b>            | Celulose microcristalina                               | 1, 3, 5, 7, 10 e 15%    | Melhores propriedades mecânicas e maior temperatura de transição vítrea; Diminuição da absorção de água e solubilidade                                   | WILPISZEWSKA; CZECH, 2014 |
| <b>Milho</b>             | Nanocristais de amido                                  | 0; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0% | Aumento da força de tração e do alongamento na ruptura e manutenção dos valores de módulo de Young                                                       | REN et al., 2017          |
| <b>Batata</b>            | Fibra de celulose                                      | 20%                     | Aumento da solubilidade em água e redução da PVA                                                                                                         | EL HALAL et al., 2018     |
| <b>Não informado</b>     | Celulose nanocristalina de <i>Cladophora rupestris</i> | 1, 3 e 5%               | Reforço de 1% de NCC para filme a base de amido melhorou sua resistência a tração em 78%.                                                                | SUCALDITO; CAMACHO, 2017  |

Nessa perspectiva, considera-se o amido como uma matéria-prima em potencial para materiais biodegradáveis com aplicações variadas, como embalagens. O amido de milho constitui o mais utilizado para a produção de amido termoplástico (TPS) por indústrias de diversos países (RÍOS-SOBERANIS et al., 2016).

#### 1.1.1 Estrutura molecular do amido

Estruturalmente, os grânulos de amido são compostos por amilose e amilopectina, cuja proporção difere com base na fonte e no tipo. A amilose, menor componente dos amidos regulares, consiste essencialmente em ligações  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4) de resíduos de D-glicopirranose. O peso molecular da amilose varia entre  $10^5$  e  $10^6$  Da (HOOVER et al., 2010). A amilopectina consiste de uma grande molécula ramificada, composta de ligações lineares  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4) e ligações ramificadas  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6) de D-glicopirranose (Figura 1.2a). O peso molecular da amilopectina varia aproximadamente entre  $10^7$  e  $10^9$  Da. O teor de amilose da maioria dos amidos regulares está entre 20 e 30%, no entanto, a proporção de amilose para amilopectina varia com a fonte botânica, o que conferirá características diferentes a cada tipo diferente de amido. As cadeias laterais externas de amilopectina estão dispostas como duplas hélices orientadas paralelamente, formando os domínios cristalinos, como apresentado na Figura 1.2b (CORZANA et al., 2004; TESTER; KARKALAS; QI, 2004). Essas cadeias laterais externas de amilopectina possuem comprimentos médios mais curtos (DP 23-29) a mais longos (DP 30-44); milho, milho ceroso e amidos de mandioca são exemplos do primeiro, enquanto batata e amido de milho com alto teor de amilose, exemplos do último. Amidos com cadeias curtas e longas de amilopectina exibem os padrões de cristalinidade do tipo A e B, respectivamente (JANE; WONG; MCPHERSON, 1997). A amilose constitui uma molécula predominantemente linear distribuída em regiões amorfas dos grânulos de amido.

Figura 1.2: Estrutura de fragmentos de amilose e amilopectina (A) e modelagem molecular do ponto de ramificação da amilopectina (B)



(Adaptado de JANE; WONG; MCPHERSON, 1997)

Quando submetidos a análise de difração de raios X, os grânulos de amido mostram a intensidade de pico em diferentes ângulos de difração, permitindo a classificação de amidos com cristalinidade do tipo A, B e C. Grânulos do tipo A apresentam picos em ângulos de  $2\text{-}\theta$  de 15, 17, 18 e 23°, enquanto grânulos do tipo B têm intensidades de pico em 5, 6, 15, 17, 22 e 23° (HE; WEI, 2017). Amidos de cereais possuem a cristalinidade do tipo A como característica, enquanto que tubérculos e alguns amidos de cereais com alto teor de amilose possuem cristalinidade do tipo B (HE; WEI, 2017). O tipo C (leguminosas, raízes e amido de algumas frutas) consiste em uma mistura dos tipos A e B. As estruturas helicoidais duplas no tipo A e no tipo B são as mesmas, entretanto as hélices no tipo A são mais compactas quando comparadas com o tipo B (COPELAND et al., 2009).

O teor relativo de amilose e amilopectina determina a cristalinidade dos grânulos de amido, uma vez que a amilopectina confere regiões mais densas e cristalinas. As cadeias laterais das moléculas de amilopectina altamente ramificadas são dobradas em estrutura cristalina dupla helicoidal densamente compactada, enquanto moléculas de amilose predominantemente lineares são distribuídas em regiões amorfas dos grânulos de amido (JANE et al., 2003). A Tabela 1.2 apresenta o padrão de raios X, a cristalinidade relativa e o teor de amilose dos amidos de fontes selecionadas (ervilha, banana, batata, mandioca, milho e arroz).

Tabela 1.2: Padrão de difração de Raios X (DRX), cristalinidade relativa e teor de amilose do amido de diferentes fontes

| Amido                                      | Padrão DRX | Cristalinidade Relativa (%) | Conteúdo de Amilose (%) | Tipo       | Forma      | Tamanho (µm) | Referência                                                                                                                              |
|--------------------------------------------|------------|-----------------------------|-------------------------|------------|------------|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Ervilha (<i>Pisum sativum</i>)</b>      | C          | -                           | 24,9                    | Leguminosa | Reniforme  | 5-10         | CANO et al., 2014; QIN et al., 2016; TESTER; KARKALAS; QI, 2004                                                                         |
|                                            | C          | 38,9                        | 40                      |            |            |              |                                                                                                                                         |
| <b>Batata (<i>Solanum tuberosum</i>)</b>   | C          | 37,1                        | 17,9                    | Tubérculo  | Lenticular | 5-100        | CANO et al., 2014; LEMOS et al., 2018; QIN et al., 2016; TESTER; KARKALAS; QI, 2004                                                     |
|                                            | B          | -                           | 20,46                   |            |            |              |                                                                                                                                         |
|                                            | A          | 36,9                        | 28                      |            |            |              |                                                                                                                                         |
| <b>Milho (<i>Zea mays</i>)</b>             | A          | 19,58                       | 19,70                   | Cereal     | Esférico   | 2-30         | GHANBARI et al., 2018; LEMOS et al., 2018; QIN et al., 2016; ROMERO-BASTIDA et al., 2015; TESTER; KARKALAS; QI, 2004; YANG et al., 2017 |
|                                            | A          | 27,6                        | -                       |            |            |              |                                                                                                                                         |
|                                            | A          | 21,8                        | -                       |            |            |              |                                                                                                                                         |
|                                            | -          | 15                          | 30                      |            |            |              |                                                                                                                                         |
|                                            | A          | 34,5                        | 26,5                    |            |            |              |                                                                                                                                         |
| <b>Banana (<i>Musa spp.</i>)</b>           | C          | 57,3                        | 16,36                   | Fruta      | -          | -            | AGAMA-ACEVEDO et al., 2015; LEMOS et al., 2018                                                                                          |
|                                            | B          | 28-30                       | 23,8                    |            |            |              |                                                                                                                                         |
| <b>Mandioca (<i>Manihot esculenta</i>)</b> | C          | 38                          | -                       | Raiz       | Esférico   | 5-45         | LE MOS et al., 2018; MEI et al., 2015; QIN et al., 2016; TESTER; KARKALAS; QI, 2004                                                     |
|                                            | A          | 37,64                       | -                       |            |            |              |                                                                                                                                         |
|                                            | A          | 36,7                        | 18,9                    |            |            |              |                                                                                                                                         |
| <b>Arroz (<i>Oryza sativa</i>)</b>         | A          | 41,0                        | 14,6                    | Cereal     | Poliédrico | 3-8          | KONG et al., 2015; TESTER; KARKALAS; QI, 2004; VAN HUNG; CHAU; PHI, 2016                                                                |
|                                            | A          | 38,0                        | 21,6                    |            |            |              |                                                                                                                                         |
|                                            | A          | 32,3                        | 28,1                    |            |            |              |                                                                                                                                         |
|                                            | A          | 21,7                        | 33,4                    |            |            |              |                                                                                                                                         |
|                                            | A          | 26,7                        | 31,7                    |            |            |              |                                                                                                                                         |

Como visto na Tabela 1.2, o amido de ervilha apresenta uma estrutura do tipo C, enquanto que amidos de milho e arroz são do tipo A. Amidos de banana e de raízes e tubérculos (mandioca e batata, respectivamente), são relatados como tipos A, B e C. Os conteúdos de amilose também são variáveis quando relatados por diferentes autores para as mesmas fontes; essas mesmas discrepâncias também foram observadas para a cristalinidade relativa dos grânulos.

As diferentes formas polimórficas das estruturas cristalinas do amido afetam diversas propriedades de importância tecnológica. A digestibilidade dos grânulos de amido pela  $\alpha$ -amilase pancreática porcina, por exemplo, consideravelmente favorecida no tipo A quando comparado ao polimorfo do tipo B. O amido do tipo B pode desenvolver uma estrutura cristalina superior, com grânulos exibindo superfície lisa e não porosa (JANE; WONG; MCPHERSON, 1997). Filmes desenvolvidos com amido de milho contendo alto teor de amilose (tipo B) apresentaram propriedades mecânicas (testes de tração e elasticidade) mais estáveis quando comparados com outros que continham amidos com baixos níveis (20-30%) de amilose (LAWTON, 1996). Em outro estudo, amidos de milho com diferentes teores de amilose (4,3; 29; 61,5 e 77,4%) também foram testados para produção de filmes comestíveis e propriedades mecânicas melhoradas foram encontradas para aqueles com os maiores níveis de amilose (LI et al., 2011).

### 1.1.2 Fontes convencionais de amido

Raízes e tubérculos, leguminosas e frutas têm geralmente alto teor de amido (40-80%, m/m, base seca), sendo que raízes e tubérculos contêm 70-80% de umidade e 16-24% de amido. Um grande número de raízes e tubérculos são cultivados nos trópicos para fins comestíveis, incluindo inhame, batata-doce, mandioca, taro e gengibre (HALLEY; AVÉROUS, 2014).

Em comparação com as raízes e tubérculos ou frutas, os grãos e cereais (trigo, arroz, milho, aveia, cevada, painço, sorgo e quinoa), além de altos níveis de amido, apresentam maiores teores de proteínas, lipídios e minerais. Entre estes diferentes recursos, amidos obtidos a partir de alguns cereais (milho e trigo) ou de alguns tubérculos e raízes (particularmente batata e mandioca) são os principais produtos comerciais e em grande parte dominam o mercado global de amido (KHLESTKIN; PELTEK; KOLCHANOV, 2018). Até o ano de 2015, a produção mundial de amido atingiu 85 milhões de toneladas métricas por ano, com predomínio do amido

de milho em cerca de 80% do mercado mundial de amido (WATERSCHOOT et al., 2015). Amidos de tubérculos e raízes (particularmente batata e mandioca) representaram 4 e 12% do mercado global de amido, respectivamente (WATERSCHOOT et al., 2015).

Diversos estudos relataram o uso de amidos convencionais no desenvolvimento de filmes biodegradáveis, como a batata (CANO et al., 2014; EL HALAL et al., 2018; MARTINEZ et al., 2016; OLEYAEI et al., 2016; WILPISZEWSKA; CZECH, 2014; ZHANG; THOMPSON; LIU, 2011), mandioca (KIM et al., 2015; MA et al., 2017; TEIXEIRA et al., 2009; ZHAO et al., 2018), e milho (AGUSTIN et al., 2014; ORTEGA-TORO et al., 2016; REN et al., 2017; SLAVUTSKY; BERTUZZI, 2014; SLAVUTSKY; BERTUZZI; ARMADA, 2012). Filmes produzidos a partir de amidos com altos teores de amilose mostraram propriedades mecânicas superiores. Além disso, durante a secagem, filmes ricos em amilose são formados, apresentando maior rigidez e resistência a fratura, porém com menor extensibilidade e permeabilidade ao oxigênio (COLUSSI et al., 2017).

### 1.1.3 Amidos não-convencionais

Existem vários estudos relatando a caracterização físico-química e tentativas de aplicação de amidos não convencionais para o desenvolvimento de bioplásticos; alguns deles incluem amido de ervilha (CANO et al., 2015), amido do caroço da manga (NAWAB et al., 2017), amido de feijão mungo (ROMPOTHI et al., 2017), amido de sorgo (BIDUSKI et al., 2017), amido de banana (PELLISSARI et al., 2017), amido de sagu (GUTIÉRREZ; ALVAREZ, 2017; NOURI; NAFCHI, 2014), amido de quinoa (PAGNO et al., 2015), e amido de inhame chinês (WANG; LIU; WANG, 2017). Ríos-Soberanis et al. (2016) produziram amido termoplástico (TPS) a partir de sementes de ramón (*Brosimum alicastrum* Swarts) destinadas a substituir o amido termoplástico de milho, amido termoplástico predominante em uso. Os autores mencionam que não se aplica essa fonte não convencional de amido como alimento, o que seria uma vantagem contra o uso do milho para a produção de TPS.

Quando comparado ao processamento convencional de amidos, a produção de amidos não convencionais se torna desafiadora devido aos custos mais elevados e a necessidade de desenvolver ou adaptar o processamento industrial. Algumas fontes de amido podem ter maiores

teores de proteína, exigindo etapas adicionais de purificação, enquanto outras podem precisar de maiores volumes de água durante o processamento e gerar volumes mais altos de efluentes, com potencial impacto ambiental. O tamanho e a forma dos grânulos de amido de fontes não convencionais variam consideravelmente com o seu grau de cristalinidade e teor de amilose (SUKHIJA; SINGH; RIAR, 2016). Uma grande variação em relação as propriedades físico-químicas, térmicas e tecnológicas dos amidos de raízes e tubérculos não convencionais da Costa do Marfim foi relatada (TETCHI et al., 2007). Amidos de diferentes fontes podem resultar em filmes com propriedades distintas. As diferenças na relação amilose:amilopectina, bem como no comprimento da cadeia ramificada da amilopectina, influenciam definitivamente as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes a base de amido (GARCÍA et al., 2009).

## **1.2 Amido termoplástico e suas aplicações**

Os plásticos amplamente utilizados na indústria mundial são derivados do petróleo. Tendo em vista a conservação ambiental, torna-se necessário substituir os polímeros sintéticos por materiais biodegradáveis que possam ter aplicações em diversas áreas (CANO et al., 2014). O amido possui características para ser aplicado como um desses biomateriais abundantes com potencial de aplicação tecnológica desejável.

Grânulos de amido na presença de água e aquecimento podem ser solubilizados em um processo denominado gelatinização. O aquecimento da suspensão de amido aquoso resulta na quebra das ligações de hidrogênio e hidratação dos grupos hidroxila das glicoses, resultando em um inchamento irreversível dos grânulos. A capacidade de intumescimento e solubilidade pode ser variável de acordo com o tipo de amido, devido as diferenças na relação de amilose e amilopectina, e outras características; por exemplo, peso molecular, grau e comprimento de ramificação e conformação de amilopectina. Cada tipo de amido tem uma temperatura típica de gelatinização; esta temperatura depende da presença de água, da estrutura molecular da amilopectina, da proporção de estruturas cristalinas e amorfas e da relação de amilose e amilopectina no amido. Após a temperatura de gelatinização, o grânulo perde sua birrefringência natural, com redução da viscosidade (COPELAND et al., 2009). Este processo atua como um pré-requisito para um amido funcional para bioplásticos e outras aplicações, onde tem sido

extensivamente estudado por décadas. Os bioplásticos são formados a partir da gelatinização/fusão dos grânulos de amido com adição de pequenas quantidades de plastificantes. Como os polímeros de amido se fundem de forma semelhante aos polímeros sintéticos, na literatura frequentemente refere-se como amido termoplástico (TPS) (XIE; HALLEY; AVÉROUS, 2012).

Polímeros termoplásticos são materiais sólidos, porém elásticos a temperatura ambiente, que se tornam líquidos viscosos quando submetidos a altas temperaturas. O amido se transforma em uma massa termoplástica devido ao aquecimento além da temperatura de gelatinização e cisalhamento, e mistura com um plastificante, como água, glicerol e sorbitol. O TPS tem sido amplamente estudado nas últimas décadas devido ao baixo custo, renovabilidade, fácil disponibilidade e fácil modificação química e mecânica (KHANOONKON; YOKSAN; OGALE, 2016; RÍOS-SOBERANIS et al., 2016). No entanto, o amido termoplástico possui limitações estruturais e de barreira, e diversas abordagens têm sido investigadas para melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e de barreira (ESPINACH et al., 2015; GHANBARI et al., 2018; GRAY et al., 2018; LENDVAI et al., 2016; TEIXEIRA et al., 2009).

### 1.2.1 Filmes de amido

Como o amido classifica-se como um material biodegradável, a adição de resíduos agroindustriais compatíveis resulta em um plástico biodegradável e de baixo preço. Alguns estudos mostram a incorporação de diferentes reforços no TPS como fibras (ESPINACH et al., 2015; ZHANG; THOMPSON; LIU, 2011), polpa (ZHANG; THOMPSON; LIU, 2011), nanofibras (GHANBARI et al., 2018), e quitina/quitosana (LOPEZ et al., 2014). As nanopartículas de celulose podem ser aplicadas como reforço em matrizes a base de amido, resultando em melhorias nas propriedades estruturais e mecânicas das embalagens e a diminuição da taxa de crescimento de fissuras de nanocompósitos. Um compósito possui dois ou mais componentes de material, consistindo de uma matriz e um reforço. A adição de reforço visa melhorar as propriedades do material, como o aumento da resistência térmica e mecânica. Existem alguns estudos sobre a aplicação de reforços em matrizes poliméricas não biodegradáveis (AL-OQLA; SAPUAN, 2014; NG et al., 2015). O desenvolvimento de

compósitos termoplásticos de amido com reforços também tem sido estudado (GRAY et al., 2018; LENDVAI et al., 2016), resultando em um composto biodegradável, quando o reforço também apresenta esta característica.

### 1.2.2 Reforços de filmes de amido

Celulose, hemicelulose e lignina consistem nos três principais componentes de qualquer fonte lignocelulósica, sendo a proporção desses componentes variável com a idade, a fonte da fibra e as condições de extração (REDDY; YANG, 2005).

A celulose consiste no material orgânico renovável mais abundante produzido na biosfera. Em geral, a celulose apresenta-se como uma substância fibrosa, resistente, insolúvel em água, que desempenha um papel essencial na manutenção da estrutura da parede celular das plantas (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010). A celulose consiste de unidades de D-glicopirranose unidas por ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4, constituída por regiões cristalinas e amorfas, e pode ser encontrada na madeira, algodão, cânhamo, entre outras fontes (KHAN et al., 2012; PIRANI; HASHAIKEH, 2013).

A hemicelulose consiste em açúcares, incluindo xilose, galactose, arabinose e manose, facilmente hidrolisável (REDDY; YANG, 2005). A hemicelulose pode ser recuperada por ser solúvel em água após a extração alcalina e aplicada como matéria-prima para etanol, adesivos, espessantes, estabilizadores, formadores de filme e emulsionantes (DONER; HICKS, 1997; REDDY; YANG, 2005).

A lignina consiste no mais abundante polímero aromático (fenólico) encontrado naturalmente. A lignina pode ser recuperada após tratamento com hidróxido de sódio por precipitação, seguida de separação líquido/sólido e secagem, reduzindo o impacto ambiental dessas operações (LORA; GLASSER, 2002; MOHANTY; MISRA; HINRICHSSEN, 2000).

O termo “nanocelulose” geralmente se refere a materiais celulósicos tendo pelo menos um tamanho na faixa nanométrica (100-500 nm), que pode ser produzido aplicando métodos diferentes de várias fontes lignocelulósicas (KHALIL et al., 2014). Celulose nanocristalina e celulose nanofibrilada constituem as duas principais famílias de nanocelulose. Celulose nanocristalina (NCC) pode ser obtida a partir das fibras após uma completa dissolução das

frações amorfas por hidrólise ácida (BRAS et al., 2010), com regiões cristalinas intactas, devido a maior resistência (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010). NCC resulta em comprimento e largura com tamanho nanométrico e em forma de agulha. Essas nanopartículas possuem potencial para melhorar as propriedades mecânicas, de barreira, térmicas e ópticas de filmes ou compósitos quando incorporados em matrizes obtidas a partir de fontes renováveis, resultando em nanobiocompósitos totalmente biodegradáveis (MACHADO et al., 2012).

A celulose nanofibrilada (CNF), geralmente preparada a partir da aplicação de fortes forças de desintegração (principalmente mecânicas), possui um maior grau de fibrilação, produzindo fibrilas altamente interconectadas (KALIA et al., 2014). Contém partes amorfas e cristalinas da estrutura da celulose, portanto, variam em funcionalidade. CNF resulta em nanofibrilas com larguras e comprimentos nanométricos que podem atingir micrômetros e conter ambos os domínios de celulose amorfa e cristalina. O emaranhamento das partículas longas resulta em suspensões aquosas altamente viscosas em concentrações relativamente baixas (ABITBOL et al., 2016).

As nanopartículas de celulose podem ser aplicadas como reforço em diferentes matrizes poliméricas, contribuindo para o aprimoramento estrutural e propriedades mecânicas das embalagens, além de diminuir a taxa de crescimento de fissuras de compósitos em nanoescala. Além disso, a alta área superficial específica das nanopartículas de celulose contribui para melhorar a adesão entre as partículas nos compósitos (CORREIA et al., 2018).

Diferentes tipos de nanocelulose são mais adequados para diferentes aplicações específicas. As propriedades exclusivas da nanocelulose incluem alto módulo/resistência à tração, uma faixa de proporção que pode ser dependente do tipo de partícula e compatibilidade potencial com outros materiais, como polímeros, proteínas e células vivas (ABITBOL et al., 2016). As nanopartículas têm sido utilizadas em diversas aplicações, como filmes de barreira biopolimérica, filmes antimicrobianos, filmes translúcidos, displays flexíveis, implantes biomédicos e fármacos (HENRIQUE et al., 2013).

### 1.3 Formulação de plásticos a base de amido

Os biopolímeros de polissacarídeos/agropolímeros têm recebido atenção considerável como materiais alternativos e são frequentemente utilizados para formular filmes e revestimentos comestíveis, desempenhando assim um papel vital na melhoria do prazo de validade dos alimentos (JIANG et al., 2016). Vários estudos relataram o uso de amido de diferentes fontes para preparar filmes por processamento de *casting* e demonstraram que são materiais promissores. Estas fontes incluem amidos extraídos da mandioca (COLIVET; CARVALHO, 2017; LÉIS et al., 2017; LUCHESE et al., 2018; MALI et al., 2005; MARAN et al., 2013; PIÑEROS-HERNANDEZ et al., 2017), batata (DAVOODI; KAVOOSI; SHAKERI, 2017; LIU et al., 2016; MORENO; ATARÉS; CHIRALT, 2015; PODSHIVALOV et al., 2017), milho (CHEN et al., 2017; KIM; JANE; LAMSAL, 2017; LUCHESE et al., 2018; REN et al., 2017), e trigo (BONILLA et al., 2013; MENZEL et al., 2017; SONG; ZUO; CHEN, 2018). As diferenças nas propriedades tecnológicas de cada tipo de amido, por exemplo, propriedades reológicas, solubilidade em água, tamanho e morfologia dos grânulos, podem influenciar as propriedades dos filmes resultantes. Diversos estudos relataram a influência dos tipos de amido nas formulações de filmes e no próprio filme resultante (AGUSTIN et al., 2014; CANO et al., 2014; MA et al., 2017; MARTINEZ et al., 2016; TEIXEIRA et al., 2009).

#### 1.3.1 Plastificantes

Plastificantes consistem em pequenas moléculas com baixo peso molecular que são compatíveis com moléculas de biopolímero. Eles podem ocupar os espaços entre as cadeias poliméricas, reduzindo as forças secundárias e a rigidez. Modifica-se a organização molecular dos polímeros e o movimento molecular requer menor energia, resultando na formação de pontes de hidrogênio entre as cadeias, tornando os filmes mais macios e flexíveis (JARAMILLO et al., 2016). A adição de plastificantes ao amido resulta no aumento da flexibilidade das moléculas de amido a altas temperaturas e cisalhamento, semelhante aos polímeros termoplásticos (SANYANG et al., 2016). Por exemplo, Cano et al. (2014) desenvolveram filmes com goma de amido, amido de batata e mandioca com glicerol. A permeabilidade ao vapor de água e ao

oxigênio foi menor nos filmes desenvolvidos com amido de mandioca, além de menor tensão de tração e alongamento na ruptura dos filmes de amido de batata. Basiak, Lenart e Debeaufort (2017) desenvolveram filmes de amido de trigo, milho e batata com glicerol. A permeabilidade ao vapor de água e o alongamento na ruptura foram menores nos filmes com amido de batata, enquanto a tensão de tração foi menor nos filmes desenvolvidos com amido de trigo.

O uso de plastificantes em filmes biopoliméricos visa reduzir as forças intermoleculares nas cadeias de biopolímeros, aumentando a flexibilidade e mobilidade do material (LIEW; TAN; PEH, 2014). A escolha do plastificante adequado se torna importante para os filmes a base de amido, pois eles conferem propriedades semelhantes ao plástico e permitem a remoção mais fácil do filme do suporte de *casting* (KIM; JANE; LAMSAL, 2017; NAWAB et al., 2017). Geralmente, os plastificantes são higroscópicos e o conteúdo de água no filme/polímero depende das condições ambientais as quais o material está exposto (FENG et al., 2016). Existem vários tipos de plastificantes comerciais; no entanto, os mais utilizados no desenvolvimento de bioplásticos a base de amido são a água, o glicerol e o sorbitol. O glicerol tem um peso molecular relativamente mais baixo e uma maior hidrofilicidade em comparação com outros polióis, como o sorbitol. Normalmente, a adição de glicerol ao amido aumenta o teor de umidade, absorção e solubilidade em água, além de aumento na permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio. A Tabela 1.3 apresenta exemplos de formulações de filmes de amido, plastificantes utilizados, condições de gelatinização e condições de secagem para filmes.

Tabela 1.3: Plastificante, condições de aquecimento (gelatinização) e secagem para algumas formulações de filmes de amido

| <b>Tipo de amido</b>         | <b>Plastificante</b>                      | <b>Condições de gelatinização</b> | <b>Condições de secagem dos filmes</b> | <b>Referência</b>                 |
|------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------|
| <b>Açúcar de palma</b>       | Glicerol<br>Sorbitol<br>Glicerol-sorbitol | 95°C, 15 min                      | 40°C, 24 h                             | SANYANG et al., 2016              |
| <b>Milho</b>                 | Glicerol                                  | 160°C, 30 min                     | 160°C, 2 min (moldagem por compressão) | ORTEGA-TORO et al., 2016          |
| <b>Mandioca</b>              | Glicerol                                  | Temperatura ambiente, 48 h        | 65°C, 18 h                             | DANG; YOKSAN, 2015                |
| <b>Batata</b>                | Glicerol                                  | 90°C, 5 min                       | 30°C, 24 h                             | SANTACRUZ;                        |
| <b>Mandioca</b>              | Glicose                                   |                                   |                                        | RIVADENEIRA; CASTRO, 2015         |
| <b>Milho</b>                 | Glicerol                                  | 75°C                              | 25°C                                   | ALVES et al., 2015                |
| <b>Mandioca</b>              | Glicerol                                  | 80°C, 10 min                      | 60°C, 2 h                              | MA et al., 2017                   |
| <b>Mandioca</b>              | Glicerol                                  | 70°C, 30 min                      | 60°C, 24 h                             | TEODORO et al., 2015              |
| <b>Ervilha</b>               | Glicerol                                  | Temperatura de ebulição, 30 min   | 40°C, durante a noite                  | LI et al., 2015                   |
| <b>Banana</b>                | Glicerol                                  | 81°C, 15 min                      | 20°C                                   | SARTORI; MENEGALLI, 2016          |
| <b>Mandioca</b>              | Glicerol                                  | Reator (75 – 150°C), 10 min       | 40°C, 48 h                             | ZHAO et al., 2018                 |
| <b>Ervilha</b>               | Glicerol                                  | 95°C, 30 min                      | 40°C, 48 h                             | CANO et al., 2015                 |
| <b>Mandioca</b>              | Glicerol                                  | 80°C                              | 40°C, 16 h                             | MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009 |
| <b>Batata</b>                | Glicerol                                  | 90°C, 30 min                      | 60°C, 15 h                             | OLEYAEI et al., 2016              |
| <b>Batata</b>                | Glicerol                                  | 80°C, 10 min                      | 55°C, 16 h                             | NOSHIRVANI et al., 2018           |
| <b>Açúcar de palma</b>       | Glicerol<br>Sorbitol                      | 90°C, 30 min                      | 50°C, durante a noite                  | POELOENGASIH et al., 2016         |
| <b>Amido de mandioca</b>     | Glicerol                                  | 80°C, 20 min                      | 60°C, 6 h                              | VU; LUMDUBWONG, 2016              |
| <b>Amido de feijão mungo</b> | Sorbitol                                  |                                   |                                        |                                   |
| <b>Amido de trigo</b>        | Glicerol                                  | 85°C, 30 min                      | 25°C, 48 h                             | BASIAK; LENART; DEBEAUFORT, 2017  |
| <b>Amido de milho</b>        | Glicerol                                  | 68°C, 25 min                      | 60°C, 5h                               | SUN; SHAO; MA, 2016               |
| <b>Amido de milho</b>        | Polietilenoglicol                         |                                   |                                        |                                   |

Os plastificantes diminuem as forças intermoleculares e aumentam a mobilidade das cadeias de amido, reduzindo as zonas frágeis, resultando em menores temperaturas de transição vítrea. O uso de água como plastificante resulta em aumento da cristalinidade e umidade. No entanto, quando se aplica o glicerol ou sorbitol, a taxa de recristalização fica reduzida devido a maior interação entre glicerol/sorbitol e amido (KIM; JANE; LAMSAL, 2017; MALI et al., 2006). Nos últimos anos, maior interesse surgiu no desenvolvimento de filmes bioplásticos com plastificantes naturais devido a sua baixa toxicidade e migração. Entre esses grupos de plastificantes estão monossacarídeos (glicose, manose, frutose e sacarose), triglicérides de óleo vegetal, lecitina, ceras, aminoácidos, surfactantes, água e ésteres de ácidos graxos (CHEN et al., 2015; VIEIRA et al., 2014).

#### **1.4 Condições de operação para produção de filmes de amido**

Os filmes plásticos podem ser produzidos de diferentes maneiras, sendo as principais a extrusão e pela técnica de *casting* (FENG et al., 2016; GHANBARI et al., 2018). O amido termoplástico possui diversas vantagens, entre elas: baixo custo, produzido a partir de fontes renováveis, alta disponibilidade, biodegradável, além da possibilidade de ser processado em equipamentos simples. O amido termoplástico processado resulta em um material biodegradável que pode ser aplicado em substituição aos polímeros sintéticos em diversas áreas, como embalagens e materiais descartáveis (LOPEZ et al., 2014; LÓPEZ et al., 2015). Entretanto, o amido termoplástico consiste na mistura entre o amido e um agente plastificante a altas temperaturas, onde o processo de obtenção dos filmes pode ser variável, sendo a mais aplicável a extrusão ou *casting* (DANG; YOKSAN, 2015; GHANBARI et al., 2018).

##### **1.4.1 *Casting* de filmes de amido**

O amido termoplástico pode ser submetido ao processo de *solution casting* na formação de filmes de amido. Este processo consiste em inserir a solução polimérica em um molde e submetê-lo a secagem sob temperatura e tempo controlados, onde o solvente será evaporado (MARTINEZ-PARDO et al., 2017). Os filmes de amido podem ser obtidos por uma dispersão

seguida de solubilização e gelatinização do amido em solvente, geralmente água, com a formação de uma solução formadora de filme sobre uma base, após secagem (KIM; JANE; LAMSAL, 2017). A espessura do filme formado dependerá da quantidade de suspensão adicionada sobre a base, bem como da quantidade de solvente na formulação. Após a evaporação completa do solvente, o suporte com a solução formadora de filme deverá ser armazenado em local com maior umidade relativa, a fim de facilitar a remoção dos filmes sem alteração no formato (MARTINEZ-PARDO et al., 2017).

#### 1.4.2 Sistemas de extrusão

O processo de obtenção de filmes de amido termoplástico por extrusão consiste em expor a mistura de amido e o agente plastificante a altas temperaturas e condições de cisalhamento, em uma extrusora, sob baixa umidade. Alguns dos parâmetros do processo de extrusão que afetam as propriedades reológicas do material fundido e do produto final incluem velocidade de rotação do parafuso, qualidade de mistura, taxa de alimentação, tempo e perfil de temperatura. O equipamento opera com um ou dois eixos de parafuso em um tambor cilíndrico aquecido, por meio do qual o material será derretido e transportado até o final do equipamento (GONZÁLEZ-SELIGRA et al., 2017). Um polímero altamente viscoso fundido forma-se dentro do barril, onde sob alta pressão ele se torna moldado na forma apropriada (LI et al., 2015).

Normalmente, o amido termoplástico pode ser processado utilizando extrusoras de rosca simples ou dupla, sendo que a extrusora dupla proporciona maior homogeneidade da mistura devido a maior força de cisalhamento (GONZÁLEZ-SELIGRA et al., 2017). A extrusora possui várias zonas, variáveis com o modelo de cada equipamento; as temperaturas em cada zona são diferentes, iniciando em temperaturas mais baixas próximas a temperatura ambiente, terminando o processo de extrusão em zonas com temperaturas mais altas (normalmente 130°C ou mais). Dentro do equipamento, comumente emprega-se uma pressão na faixa de 5 a 6 MPa, umidade entre 15 e 23%, e variável vazão e velocidade, dependendo do material e equipamento utilizado (LI et al., 2011; XIE et al., 2009). O processo de extrusão possui algumas vantagens, como melhor homogeneidade, maior rendimento de amido, temperaturas mais altas; além de ser um

processo mais rápido, requer menor espaço e menor quantidade de etapas de produção, em comparação com o método de *solution casting* (LOPEZ et al., 2014).

### 1.5 Propriedades de filmes de amido

Grânulos de amido semicristalinos com estrutura supramolecular complexa devem ser dissociados para se tornar amido termoplástico amorfo (TPS), um pré-requisito para a formação de filmes. Tratamento hidrotérmico, cisalhamento e presença de plastificantes se tornam importantes para a gelatinização do amido e conversão para TPS (DUFRESNE; CASTAÑO, 2017).

O desenvolvimento de materiais contendo amido como matéria-prima tem sido amplamente estudado nas últimas décadas. Considerando a biodegradabilidade do material obtido devido a incorporação de amido, este pode atuar como alternativa na substituição de materiais poliméricos a base de petróleo. Os materiais de embalagem desempenham um papel importante na contenção e conservação de alimentos em toda a cadeia de fornecimento. Os materiais de embalagem utilizados com maior frequência baseiam-se em polímeros de fontes não renováveis, associados a preocupações ambientais (ZHU; ROMAIN; WILLIAMS, 2016). Algumas pesquisas têm relatado nos últimos anos a respeito do desenvolvimento de novas embalagens para alimentos baseadas em polímeros naturais como amido, celulose, gelatina e alginatos (LÓPEZ-CÓRDOBA et al., 2017).

#### 1.5.1 Propriedades físicas dos filmes

Os filmes plásticos desenvolvidos devem ser avaliados quanto as propriedades e comportamento relevantes para comparar sua eficiência com os filmes disponíveis comercialmente. Exemplos de tais propriedades físicas relevantes incluem espessura, hidrofobicidade superficial, solubilidade em água, conteúdo de água e absorção de água pelo filme; tais propriedades indicam os potenciais de aplicação para os mesmos (Tabela 1.4). Mede-se a espessura do filme com um micrômetro digital e a hidrofobicidade da superfície pode ser avaliada medindo o ângulo de contato das superfícies do filme até a gota de água. A solubilidade

em água do filme indica a quantidade de filme dissolvido quando embebida durante um determinado tempo. Verifica-se o conteúdo de água do filme para avaliar a atividade da água por análise gravimétrica após o filme ser seco em estufa a 105°C por 24 horas (PAGNO et al., 2015). Dependendo da formulação do filme, pode apresentar maiores ou menores valores de absorção de água, onde essa propriedade pode ser um fator determinante na aplicação do filme.

Tabela 1.4: Propriedades físicas de filmes reforçados preparados a partir de diferentes fontes de amido

| Filme                                         | Solubilidade (%) | Conteúdo de água (%) | Densidade (g cm <sup>-3</sup> ) | Opacidade                                 | Referência                 |
|-----------------------------------------------|------------------|----------------------|---------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------|
| Amido de milho + celulose nanocristalina      | 18,5             | 33                   | 1,36                            | -                                         | SLAVUTSKY; BERTUZZI, 2014  |
| Amido de batata                               | 24               | 19                   | -                               | -                                         | ZHANG; THOMPSON; LIU, 2011 |
| Açúcar de palma                               | 19               | 8                    | 1,5                             | -                                         | SANYANG et al., 2015       |
| Amido de milho + nanoargila 3%                | 24,03            | 15                   | 1,48                            | 222AU nm                                  | SLAVUTSKY;                 |
| Amido de milho + nanoargila 10%               | 21,35            | 14,5                 | 1,62                            | (400-800 nm)                              | BERTUZZI; ARMADA, 2012     |
|                                               |                  |                      |                                 | 249AU nm                                  |                            |
|                                               |                  |                      |                                 | (400-800 nm)                              |                            |
| Amido de milho                                | 13,48            | 9,1                  | -                               | 138AU nm                                  | GARCIA; PINOTTI;           |
| Amido de milho + glicerol                     | 30,3             | 25,2                 | -                               | (400-800 nm)                              | ZARITZKY, 2006             |
|                                               |                  |                      |                                 | 109,6AU nm                                |                            |
|                                               |                  |                      |                                 | (400-800 nm)                              |                            |
| Amido de batata                               | 28,08            | 19,6                 | -                               | 0,32 (A <sub>600</sub> mm <sup>-1</sup> ) | OLEYAEI et al., 2016       |
| Amido de batata + TiO <sub>2</sub> 1%         | 26,64            | 15,03                | -                               | 3,61 (A <sub>600</sub> mm <sup>-1</sup> ) |                            |
| Amido de mandioca + quitosana 25%             | 30               | 15,47                | -                               | -                                         | ZHAO et al., 2018          |
| Amido de mandioca + quitosana 25%             | 28               | 12,31                | -                               | -                                         |                            |
| Amido de banana                               | 20               | 11,3                 | 1,04                            | 62,1%                                     | SARTORI;                   |
| Amido de banana + ácido ascórbico             | 18               | 12,2                 | 1,12                            | 65,6%                                     | MENEGALLI, 2016            |
| Amido de banana + ácido láurico/ ácido oleico | 12               | 17,3                 | 1,11                            | 75,8%                                     |                            |
| Amido de mandioca                             | 2                | 12                   | -                               | -                                         | KIM et al., 2015           |
| Amido de mandioca + goma arábica              | 15               | 13                   | -                               | -                                         |                            |
| Amido de mandioca                             |                  | 12                   | 2,41                            | -                                         | MÜLLER; LAURINDO;          |
| Amido de mandioca + fibras 10%                |                  | 11,5                 | 1,47                            | -                                         | YAMASHITA, 2009            |
| Amido de mandioca + fibras 50%                |                  | 9                    | 1,31                            | -                                         |                            |
| Amido de milho                                | 24               | 7,9                  | -                               | -                                         | ORTEGA-TORO et al.,        |
| Amido de milho + 20% policaprolactona         | 13,7             | 6,1                  | -                               | -                                         | 2015                       |
| Amido de milho + 40% policaprolactona         |                  |                      |                                 |                                           |                            |
|                                               | 13               | 4,6                  | -                               | -                                         |                            |
| Amido de trigo                                | 30,16            | 44,5                 | -                               | -                                         | BASIAK; LENART;            |
| Amido de milho                                | 44,76            | 36,7                 | -                               | -                                         | DEBEAUFORT, 2017           |
| Amido de batata                               | 14,52            | 31,6                 | -                               | -                                         |                            |

### 1.5.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas mais comuns dos filmes são a tensão de tração, o alongamento na ruptura e o módulo de Young (PAGNO et al., 2015; VALENÇA et al., 2015). A tensão de tração consiste na resistência máxima oferecida pelo material quando submetido a uma força de tração, expressa em MPa ou N/m<sup>2</sup>. Este parâmetro consiste em uma razão entre a força medida ( $F_{max}$ ) e a área da seção transversal inicial ( $A_{min}$ ) da amostra (Equação 1.1). Quanto maior o valor da tensão de tração, maior a rigidez do material estudado.

$$\alpha_{max} = \frac{F_{max}}{A_{min}} \quad (1.1)$$

O alongamento na ruptura consiste na relação percentual (%) entre o alongamento da amostra e seu comprimento inicial. Este parâmetro avalia a tensão do material, pois a maior porcentagem de alongamento até a ruptura indica maior elasticidade do material. O módulo de Young (E) está geralmente expresso como MPa ou GPa, onde a rigidez do material pode ser avaliada. O módulo de Young equivale a relação entre tensão de tração e deformação na região elástica.

As propriedades mecânicas dos filmes de amido estão diretamente relacionadas aos seus componentes e a espessura, além da metodologia de obtenção do plástico. O uso de plastificantes na formulação possui extrema importância, considerando que influencia diretamente nas propriedades mecânicas dos filmes resultantes, tornando-os mais flexíveis e deformáveis. Por exemplo, no desenvolvimento de embalagens de alimentos, conhecer as propriedades mecânicas dos materiais torna-se essencial; enquanto isso, a integridade da embalagem influencia diretamente na preservação dos alimentos durante as operações de armazenamento, transporte e varejo. Amidos de diferentes fontes (milho, arroz, trigo e batata) e com diferentes tamanhos de partícula (amido de milho de pequenas partículas e grânulos de amido de trigo) foram reportados como cargas renováveis e biodegradáveis em filmes de polietileno de baixa densidade (LIM et al., 1992). Houve um efeito direto do tamanho dos grânulos na espessura do filme e na transmissão de luz através do filme. A tensão de tração dos filmes foi correlacionada

negativamente com os diâmetros dos grânulos de amido. Essas propriedades mecânicas dos filmes de amido (Tabela 1.5) podem ser medidas por testes mecânicos, como perfuração, tração, tensão, alongamento e relaxamento.

Tabela 1.5: Propriedades mecânicas de filmes reforçados preparados a partir de diferentes fontes de amido

| Filme                                 | Tensão de tração (MPa) | Alongamento ruptura (%) | na | Módulo de Young (MPa) | de Referência             |
|---------------------------------------|------------------------|-------------------------|----|-----------------------|---------------------------|
| Amido de feijão                       | 7,14                   | 2,46                    |    | 16,29                 | ROMPOTHI et al., 2017     |
| Amido de milho + NCC                  | 17,4                   | 9,1                     |    | 520                   | SLAVUTSKY; BERTUZZI, 2014 |
| Amido de mandioca                     | 35                     | 6                       |    | -                     | KIM et al., 2015          |
| Amido de trigo                        | 3,4                    | 116                     |    | 40,3                  | LU et al., 2005           |
| TPS + quitosana 5%                    | 12,4                   | 1,69                    |    | 1136,7                | LOPEZ et al., 2014        |
| Amido de milho + glicerol             | 9,2                    | 8                       |    | 800                   | JIMÉNEZ et al., 2012      |
| Amido de milho + glicerol             | 15,7                   | 4,1                     |    | 587                   | ORTEGA-TORO et al., 2016  |
| Amido de mandioca + glicerol          | 6                      | 80                      |    | 350                   | DANG; YOKSAN, 2015        |
| TPS                                   | 7,9                    | 29,2                    |    | 0,30                  | LENDVAI et al., 2016      |
| Batata                                | 10,61                  | -                       |    | 0,08                  | SANTACRUZ;                |
| Mandioca                              | 9,27                   | -                       |    | 0,12                  | RIVADENEIRA; CASTRO, 2015 |
| Amido de mandioca + NCC 0,2           | 10                     | 19                      |    | -                     | MA et al., 2017           |
| Amido de mandioca + NCC 0,5           | 22,5                   | 8,5                     |    | -                     |                           |
| Amido de mandioca                     | 47,05                  | 329                     |    | 315,78                | TEODORO et al., 2015      |
| Amido de ervilha                      | 5,76                   | 29,23                   |    | 21,15                 | LI et al., 2015           |
| Amido de ervilha + NCA 9%             | 6,68                   | 26,7                    |    | 27,56                 |                           |
| Amido de milho                        | 47,4                   | 3,6                     |    | -                     | GARCIA; PINOTTI;          |
| Amido de milho + glicerol             | 7,1                    | 22,5                    |    | -                     | ZARITZKY, 2006            |
| Amido de milho                        | 15,7                   | 4,1                     |    | 278                   | ORTEGA-TORO et al., 2015  |
| Amido de milho + 20% policaprolactona | 9,9                    | 1,7                     |    | 405                   |                           |
| Amido de milho + 40% policaprolactona | 7,1                    | 2,0                     |    | 390                   |                           |
| Amido de trigo                        | 3,29                   | 15,21                   |    | 0,12                  | BASIAK; LENART;           |
| Amido de milho                        | 3,72                   | 19,13                   |    | 0,10                  | DEBEAUFORT, 2017          |
| Amido de batata                       | 6,56                   | 5,67                    |    | 5,33                  |                           |

Notas - NCA: nanocristais de amido; NCC: celulose nanocristalina; TPS: amido termoplástico

Como visto na Tabela 1.5, quando se adiciona um reforço na formulação (por exemplo, amido de mandioca com nanocristais de celulose, amido de ervilha com nanocristais de amido), a tensão de tração aumenta enquanto o alongamento na ruptura diminui; o reforço aumenta a força do filme, reduzindo a elasticidade. O plastificante (glicerol) aumenta a elasticidade do filme, aumentando o alongamento na ruptura enquanto diminui a tensão de tração como reportado para filmes com amido de milho (GARCIA; PINOTTI; ZARITZKY, 2006). Os amidos de tubérculo e cereais apresentaram valores diferentes para todos os testes, indicando que a classe de amido afeta as propriedades mecânicas dos filmes resultantes.

### 1.5.3 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas dos materiais fornecem informações sobre a estabilidade, degradação, gelatinização e fusão, e transição vítrea dos materiais quando submetidos a variações térmicas. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) consiste em uma transição de fase identificada em materiais amorfos. Materiais que estão em temperaturas abaixo da  $T_g$  estão no estado vítreo e possuem baixa mobilidade molecular, resultando em aumento da rigidez; enquanto que acima da  $T_g$ , os materiais são mais flexíveis devido a maior mobilidade das moléculas. A temperatura de transição vítrea se torna um parâmetro importante a ser avaliado dependendo da aplicação do material polimérico, principalmente devido aos processos de recristalização e armazenamento (XIE et al., 2017). Alguns métodos analíticos empregados para avaliar as características térmicas de filmes biopoliméricos estão mencionados abaixo.

#### 1.5.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial, amplamente empregada para estudar a gelatinização do amido, consiste em um fenômeno irreversível na estrutura cristalina do amido como resultado da exposição ao calor e a umidade. Esta técnica tem sido amplamente utilizada nas últimas décadas para medir a temperatura e o fluxo de calor na amostra, associados ao tempo e temperatura a que a amostra se submete. As mudanças físicas e químicas são medidas quantitativa e qualitativamente por meio de processos endotérmicos e exotérmicos

(VAMADEVAN; BERTOFT, 2015). Normalmente, coloca-se a amostra em um cadinho selado (suspensão de amido com água, em uma proporção de aproximadamente 1:3 m/m) e um cadinho vazio utilizado como referência. A amostra e a referência são colocadas no equipamento que trabalha sob condições definidas pelo usuário de taxas de aquecimento e resfriamento. Como resultado, o equipamento fornecerá temperaturas de início, pico e conclusão ( $T_o$ ,  $T_p$  e  $T_c$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ) e variação de entalpia ( $\Delta H$ ).

Pode ser visto na Tabela 1.6 que a adição de plastificante resulta em uma temperatura de início aumentada, bem como uma redução na temperatura de fusão. O amido de mandioca (raiz) apresentou a menor temperatura de início de fusão (154°C), seguido por milho (cereal) com 171,7°C e ervilha (186,6°C). Amido de mandioca (5-45  $\mu\text{m}$ ) e milho (2-30  $\mu\text{m}$ ) têm forma esférica, enquanto amido de ervilha (5-10  $\mu\text{m}$ ) apresenta forma reniforme. Estes resultados apresentados indicam que o tipo de amido, forma e tamanho influenciam nas propriedades térmicas.

Filmes de amido de milho produzidos por *casting* foram testados quanto a estabilidade térmica utilizando o DSC. O ácido cítrico foi utilizado para modificar o amido de milho e os filmes de amido nativo e ácido cítrico foram comparados. Os filmes obtidos a partir de amido apresentaram um largo pico de fusão e maior estabilidade ao calor (REDDY; YANG, 2010). Filmes de amido de milho reforçados com nanofibras de celulose foram produzidos por extrusão e suas propriedades térmicas foram avaliadas; a interação das nanofibras de celulose e da matriz de amido aumentou a temperatura de degradação se comparado ao filme de amido termoplástico sem reforço (GHANBARI et al., 2018). O gel de amido de banana apresentou rápida cinética de retrogradação e maior estabilidade térmica (alta temperatura de dissociação de amido retrogradado) que foi associado com a sua cadeia de amilopectina (ZHANG; HAMAKER, 2012).

Tabela 1.6: Propriedades térmicas (DSC) e permeabilidade ao vapor de água de diferentes formulações de filmes de amido

| Filme                                        | T <sub>o</sub> (°C) | T <sub>m</sub> (°C) | ΔH <sub>m</sub> (J g <sup>-1</sup> ) | PVA (g m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> x 10 <sup>-11</sup> ) | Referência                       |
|----------------------------------------------|---------------------|---------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| TPS + CNF 0,5                                |                     | 107,0               | 0,3                                  | -                                                                             | GHANBARI et al., 2018            |
| TPS + quitosana 5                            | 135,4               | 154,8               | 105,2                                | -                                                                             | LOPEZ et al., 2014               |
| Amido de sagu                                | 123,6               | 157,2               |                                      | -                                                                             | ABDORREZA; CHENG; KARIM, 2011    |
| Amido de ervilha                             | 186,6               | 188,5               | 23,5                                 | -                                                                             | LI et al., 2015                  |
| Amido de ervilha + NCA 9%                    | 187,5               | 190,1               | 22,2                                 |                                                                               |                                  |
| Amido de milho                               | 171,7               | 210,2               | 45,5                                 | 7,6                                                                           | DAI et al., 2015                 |
| Amido de milho + 2% NPA de taro              | 187,4               | 223,2               | 50,8                                 | 5,1                                                                           |                                  |
| Amido de milho + 5% NPA de taro              | 184,1               | 218,1               | 50,0                                 | 4,1                                                                           |                                  |
| Amido de milho + 10% NPA de taro             | 187,3               | 222,3               | 55,3                                 | 3,3                                                                           |                                  |
| Amido de milho + glicerol                    | -                   | -                   | -                                    | 9,14                                                                          | JIMÉNEZ et al., 2012             |
| Amido de batata                              | -                   | 132,3               | -                                    | 27,5                                                                          | OLEYAEI et al., 2016             |
| Amido de batata + TiO <sub>2</sub> 1%        | -                   | 142,6               | -                                    | 23,3                                                                          |                                  |
| Amido de banana                              | -                   | -                   | -                                    | 7                                                                             | SARTORI;                         |
| Amido de banana + ácido ascórbico            | -                   | -                   | -                                    | 6,5                                                                           | MENEGALLI, 2016                  |
| Amido de batata                              | -                   | -                   | -                                    | 21,1                                                                          | NOSHIRVANI et al., 2018          |
| Amido de batata + APV                        | -                   | 210                 | -                                    | 20,6                                                                          |                                  |
| Amido de milho                               | -                   | -                   | -                                    | 7,90                                                                          | BASIAK; LENART; DEBEAUFORT, 2017 |
| Amido de milho                               | -                   | -                   | -                                    | -                                                                             | ORTEGA-TORO et al., 2015         |
| Amido de milho + 20% policaprolactona        | -                   | 63,3                | 82,3                                 | -                                                                             |                                  |
| Amido de milho + 40% policaprolactona        | -                   | 63,3                | 81,9                                 | -                                                                             |                                  |
| Amido de mandioca                            | 154                 | 157,9               | 172,4                                | -                                                                             | VU; LUMDUBWONG, 2016             |
| Amido de mandioca + glicerol                 | 160,5               | 164,6               | 157,2                                | -                                                                             |                                  |
| Amido de mandioca + sorbitol                 | 176,3               | 180,6               | 138,2                                | -                                                                             |                                  |
| Amido de mandioca + feijão mungo             | 146,2               | 154,1               | 165,3                                | -                                                                             |                                  |
| Amido de mandioca                            | -                   | -                   | -                                    | 4,10                                                                          | BERSANETI et al., 2016           |
| Amido de mandioca + frutooligossacarídeos 1% | -                   | -                   | -                                    | 2,86                                                                          |                                  |
| Amido de mandioca + frutooligossacarídeos 5% | -                   | -                   | -                                    | 2,71                                                                          |                                  |

Notas – T<sub>o</sub>: temperatura de início; T<sub>m</sub>: temperatura de fusão; ΔH<sub>m</sub>: variação de entalpia; APV: álcool polivinílico; CNF: celulose nanofibrilada; TPS: amido termoplástico; NCA: nanocristais de amido

### 1.5.3.2 Análises Termogravimétricas (TGA)

A análise termogravimétrica fornece informações sobre a estabilidade térmica dos materiais. Em geral, as temperaturas correspondentes a desidratação (remoção de moléculas de água) e decomposição dos componentes do material diferem dependendo da natureza de cada componente avaliado. A perda de massa de uma amostra em função da temperatura pode ser observada a uma taxa de aquecimento constante. Em polímeros, esta análise visa verificar a estabilidade térmica, decomposição térmica e identificação de impurezas e água no material (TSANAKTSIS et al., 2015). A análise resulta em uma curva termogravimétrica relacionando temperatura e massa. Alguns parâmetros que podem afetar os resultados são a razão de aquecimento ( $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ), a atmosfera do forno (gás inerte ou oxidante) e o tipo de cadinho utilizado (EL-SAYED; MOSTAFA, 2015).

O teor de amilose de filmes a base de amido de milho esteve positivamente relacionado com a estabilidade térmica. Esse comportamento foi atribuído aos cristalitos compactos produzidos a partir de amilose que necessitam de mais calor para atingir a despolimerização e ruptura de ligações químicas, se comparados com a agregação amorfa (FU et al., 2018).

### 1.5.3.3 Teste Mecânico Dinâmico (Dynamic Mechanical Testing)

O ensaio mecânico dinâmico consiste em uma técnica aplicada para determinar a temperatura de transição vítrea e o coeficiente linear de expansão térmica. Submete-se a amostra a uma carga constante em função do tempo e temperatura (aquecimento e resfriamento). De acordo com as deformações que ocorrem no corpo de prova, obtém-se o coeficiente angular a partir de uma curva fornecida pelo equipamento (TABKHPAZ et al., 2017). Este teste está sendo amplamente utilizado na caracterização de polímeros amorfos ou semi-cristalinos, por exemplo com o amido, onde se torna possível determinar a temperatura a qual o polímero passa de um estado sólido para um estado de maior mobilidade sem alterações estruturais.

#### 1.5.4 Propriedades de transmissão e barreira

As moléculas de vapor de água e gás podem ser transportadas por meio de um polímero ou filme por difusão, solubilidade e/ou permeabilidade. A difusão ocorre quando uma molécula permeia através de uma matriz polimérica e depende do tamanho e da estrutura da matriz. A solubilidade depende da hidrofilicidade, da superfície da matriz e do meio ao qual o sistema está inserido. A permeabilidade refere-se a uma combinação de difusão e solubilidade (CUI; KUNDALWAL; KUMAR, 2016). Os polímeros são relativamente permeáveis as moléculas de gás e líquido, em comparação com outros materiais. Moléculas penetrantes no polímero podem ser compostas de gases, como oxigênio ( $O_2$ ), nitrogênio ( $N_2$ ) ou dióxido de carbono ( $CO_2$ ), ou por vapores como água ( $H_2O$ ).

A permeabilidade de filmes poliméricos a gases e vapores torna-se uma propriedade importante a ser avaliada devido as inúmeras aplicações que envolvem esse fenômeno. Entre as possíveis aplicações estão embalagens de uma ampla gama de produtos, proteção de substratos e encapsulamento (CUI; KUNDALWAL; KUMAR, 2016). A permeabilidade ao vapor de água (Tabela 1.6) consiste na propriedade de barreira frequentemente estudada em bioplásticos de amido.

##### *1.5.4.1 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)*

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) pode ser quantificada pela medição da taxa de transmissão de vapor de água (TTVA), considerando a espessura do filme (mm ou  $\mu m$ ) e a pressão atmosférica (Pa). Geralmente, coloca-se o filme de polímero no topo de um recipiente (copo) de teste específico contendo um agente dessecante e o copo de teste inserido em uma câmara com umidade controlada. Define-se PVA como a taxa de tempo de transmissão de vapor de água através de uma determinada área com uma certa espessura, induzida pela diferença de pressão de vapor unitária entre duas superfícies, sob condições específicas de temperatura e umidade (ASTM, 2000; PAGNO et al., 2015). Realiza-se o teste em temperatura ambiente, com umidade relativa (UR) dentro do recipiente sendo 0% e 50% na câmara (externa).

Os filmes de amido exibem elevada permeabilidade ao vapor de água devido a natureza hidrofílica do amido, no entanto, os filmes reforçados de diversas formas apresentam

uma redução no valor de PVA (SANYANG et al., 2015). A baixa permeabilidade ao vapor de água pode ser necessária na embalagem de alimentos de baixa e média umidade, evitando a absorção de umidade e o crescimento microbiano (VERSINO et al., 2016). Amido de milho fisicamente modificado por meio de um homogeneizador de alta velocidade em diferentes taxas de cisalhamento foi aplicado para produzir filmes de amido. A resistência a água e a permeabilidade ao vapor de água melhoraram consideravelmente no filme, o que seria adequado para embalagens de alimentos (SHAHBAZI; MAJZOABI; FARAHNAKY, 2018). O amido de milho acetilado (com 1,5% de glicerol m/m) foi utilizado para produzir filmes que apresentaram redução de 87% na PVA e aumento de 34% na flexibilidade, quando comparado com o filme desenvolvido com amido de milho nativo (LÓPEZ; GARCÍA; ZARITZKY, 2008).

Os valores de PVA, expressos em  $\text{g m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1} \times 10^{-11}$ , para diferentes formulações de filmes de amido são mostrados na Tabela 1.6. Os resultados para filmes de amido de milho são semelhantes (entre 7,6 e 9,14  $\text{g m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1} \times 10^{-11}$ ), que foi ainda mais reduzida pelo reforço de NPA. Filmes de amido de mandioca (4,10  $\text{g m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1} \times 10^{-11}$ ) e filmes de amido de batata (21,1  $\text{g m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1} \times 10^{-11}$ ) apresentaram valores menores e maiores, respectivamente, se comparados com os filmes de amido de milho.

#### *1.5.4.2 Permeabilidade ao oxigênio*

A permeabilidade ao oxigênio refere-se a quantidade de oxigênio que permeia através de uma área unitária de um filme por unidade de tempo, sob certas condições de teste. A permeabilidade ao oxigênio apresenta-se variável em polímeros de embalagens. A oxidação pode limitar a preservação dos alimentos, sendo um aspecto negativo para as propriedades nutricionais e sensoriais. Alta permeabilidade pode ser interessante em embalagens de curto prazo de carne vermelha fresca, permitindo a formação de oximioglobina, responsável pela desejável cor vermelha brilhante da carne (MCMILLIN, 2017). Por outro lado, baixa permeabilidade se torna necessária em embalagens que envolvam alimentos ricos em gorduras, a fim de evitar a oxidação e a formação de radicais livres.

## 1.6 Considerações Finais

Diversas características e propriedades de filmes de amido podem ser modificadas dependendo do tipo de amido e plastificantes aplicados, além da adição de diferentes tipos de reforços. Diferentes estudos estão sendo desenvolvidos a fim de verificar as melhores formulações com propriedades similares aos filmes e plásticos comercialmente disponíveis. Espera-se que filmes de amido com características biodegradáveis possam competir e ser inseridos no mercado, reduzindo a utilização de plásticos provenientes do petróleo, auxiliando na preservação ambiental.

## REFERÊNCIAS

- ABDORREZA, M. N.; CHENG, L. H.; KARIM, A. A. Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 1, p. 56–60, 2011.
- ABITBOL, T.; RIVKIN, A.; CAO, Y.; NEVO, Y.; ABRAHAM, E.; BEN-SHALOM, T.; LAPIDOT, S.; SHOSEYOV, O. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 39, p. 76–88, 2016.
- AGAMA-ACEVEDO, E.; NUÑEZ-SANTIAGO, M. C.; ALVAREZ-RAMIREZ, J.; BELLO-PÉREZ, L. A. Physicochemical, digestibility and structural characteristics of starch isolated from banana cultivars. **Carbohydrate Polymers**, v. 124, p. 17–24, 2015.
- AGUSTIN, M. B.; AHMMAD, B.; ALONZO, S. M. M.; PATRIANA, F. M. Bioplastic based on starch and cellulose nanocrystals from rice straw. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 33, n. 24, p. 2205–2213, 2014.
- AL-OQLA, F. M.; SAPUAN, S. M. Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 66, p. 347–354, 2014.
- ALVES, J. S.; DOS REIS, K. C.; MENEZES, E. G. T.; PEREIRA, F. V.; PEREIRA, J. Effect of cellulose nanocrystals and gelatin in corn starch plasticized films. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 215–222, 2015.
- ASTM. **American Society for Testing and Materials – E96**. Annual Book of ASTM Standards. **Anais...** Philadelphia: 2000
- BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 348–356, 2017.
- BERSANETI, G. T.; MANTOVAN, J.; MAGRI, A.; MALI, S.; CELLIGOI, M. A. P. C. Edible films based on cassava starch and fructooligosaccharides produced by *Bacillus subtilis* natto CCT 7712. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 1132–1138, 2016.
- BERTOFT, E. Understanding starch structure: Recent progress. **Agronomy**, v. 7, n. 3, p. 56, 2017.
- BIDUSKI, B.; DA SILVA, F. T.; DA SILVA, W. M.; EL HALAL, S. L. DE M.; PINTO, V. Z.; DIAS, A. R. G.; DA ROSA ZAVAREZE, E. Impact of acid and oxidative modifications, single or dual, of sorghum starch on biodegradable films. **Food Chemistry**, v. 214, p. 53–60, 2017.
- BONILLA, J.; ATARÉS, L.; VARGAS, M.; CHIRALT, A. Properties of wheat starch film-forming dispersions and films as affected by chitosan addition. **Journal of Food Engineering**, v. 114, n. 3, p. 303–312, 2013.
- BRAS, J.; HASSAN, M. L.; BRUZESSE, C.; HASSAN, E. A.; EL-WAKIL, N. A.; DUFRESNE, A. Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose

whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 627–633, 2010.

CANO, A. I.; CHÁFER, M.; CHIRALT, A.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C. Physical and microstructural properties of biodegradable films based on pea starch and PVA. **Journal of Food Engineering**, v. 167, p. 59–64, 2015.

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

CHEN, J.; LIU, Z.; JIANG, J.; NIE, X.; ZHOU, Y.; MURRAY, R. E. A novel biobased plasticizer of epoxidized cardanol glycidyl ether: synthesis and application in soft poly (vinyl chloride) films. **Rsc Advances**, v. 5, n. 69, p. 56171–56180, 2015.

CHEN, X.; HE, X.-W.; ZHANG, B.; FU, X.; JANE, J.; HUANG, Q. Effects of adding corn oil and soy protein to corn starch on the physicochemical and digestive properties of the starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, n. Part A, p. 481–486, 2017.

COLIVET, J.; CARVALHO, R. A. Hydrophilicity and physicochemical properties of chemically modified cassava starch films. **Industrial Crops and Products**, v. 95, n. Supplement C, p. 599–607, 2017.

COLUSSI, R.; PINTO, V. Z.; EL HALAL, S. L. M.; BIDUSKI, B.; PRIETTO, L.; CASTILHOS, D. D.; DA ROSA ZAVAREZE, E.; DIAS, A. R. G. Acetylated rice starches films with different levels of amylose: Mechanical, water vapor barrier, thermal, and biodegradability properties. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1614–1620, 2017.

COPELAND, L.; BLAZEK, J.; SALMAN, H.; TANG, M. C. Form and functionality of starch. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 6, p. 1527–1534, 2009.

CORREIA, V.; COSTA, D.; COSTA, S. F.; TEIXEIRA, R. S.; JUNIOR, H. S. Nanofibrillated cellulose and cellulosic pulp for reinforcement of the extruded cement based materials. **Construction and Building Materials**, v. 160, p. 376–384, 2018.

CORZANA, F.; MOTAWIA, M. S.; DU PENHOAT, C.; VAN DEN BERG, F.; BLENNOW, A.; PEREZ, S.; ENGELSEN, S. B. Hydration of the amylopectin branch point. Evidence of restricted conformational diversity of the  $\alpha$ -(1→6) linkage. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 40, p. 13144–13155, 2004.

CUI, Y.; KUNDALWAL, S. I.; KUMAR, S. Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites. **Carbon**, v. 98, p. 313–333, 2016.

DAI, L.; QIU, C.; XIONG, L.; SUN, Q. Characterisation of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles. **Food Chemistry**, v. 174, p. 82–88, 2015.

DANG, K. M.; YOKSAN, R. Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 575–581, 2015.

DAVOODI, M.; KAVOOSI, G.; SHAKERI, R. Preparation and characterization of potato starch-thymol dispersion and film as potential antioxidant and antibacterial materials.

**International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, n. Part A, p. 173–179, 2017.

DONER, L. W.; HICKS, K. B. Isolation of hemicellulose from corn fiber by alkaline hydrogen peroxide extraction. **Cereal Chemistry**, v. 74, n. 2, p. 176–181, 1997.

DUFRESNE, A.; CASTAÑO, J. Polysaccharide nanomaterial reinforced starch nanocomposites: A review. **Starch-Stärke**, v. 69, n. 1–2, p. 1–19, 2017.

EL HALAL, S. L. M.; BRUNI, G. P.; DO EVANGELHO, J. A.; BIDUSKI, B.; SILVA, F. T.; DIAS, A. R. G.; DA ROSA ZAVAREZE, E.; DE MELLO LUVIELMO, M. The properties of potato and cassava starch films combined with cellulose fibers and/or nanoclay. **Starch - Stärke**, v. 70, n. 1–2, p. 1700115, 2018.

EL-SAYED, S. A.; MOSTAFA, M. E. Kinetic parameters determination of biomass pyrolysis fuels using TGA and DTA techniques. **Waste and Biomass Valorization**, v. 6, n. 3, p. 401–415, jun. 2015.

ESPINACH, F. X.; DELGADO-AGUILAR, M.; PUIG, J.; JULIAN, F.; BOUFI, S.; MUTJÉ, P. Flexural properties of fully biodegradable alpha-grass fibers reinforced starch-based thermoplastics. **Composites Part B: Engineering**, v. 81, p. 98–106, 2015.

FENG, X.; VO, A.; PATIL, H.; TIWARI, R. V.; ALSHETAILI, A. S.; PIMPARADE, M. B.; REPKA, M. A. The effects of polymer carrier, hot melt extrusion process and downstream processing parameters on the moisture sorption properties of amorphous solid dispersions. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 68, n. 5, p. 692–704, 2016.

FU, L.; ZHU, J.; ZHANG, S.; LI, X.; ZHANG, B.; PU, H.; LI, L.; WANG, Q. Hierarchical structure and thermal behavior of hydrophobic starch-based films with different amylose contents. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, p. 528–535, 2018.

GARCIA, M. A.; PINOTTI, A.; ZARITZKY, N. E. Physicochemical, water vapor barrier and mechanical properties of corn starch and chitosan composite films. **Starch - Stärke**, v. 58, n. 9, p. 453–463, 2006.

GARCÍA, N. L.; FAMÁ, L.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; GOYANES, S. A comparison between the physico-chemical properties of tuber and cereal starches. **Food Research International**, v. 42, n. 8, p. 976–982, 2009.

GHANBARI, A.; TABARSA, T.; ASHORI, A.; SHAKERI, A.; MASHKOUR, M. Preparation and characterization of thermoplastic starch and cellulose nanofibers as green nanocomposites: Extrusion processing. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 112, p. 442–447, 2018.

GONZÁLEZ-SELIGRA, P.; GUZ, L.; OCHOA-YEPES, O.; GOYANES, S.; FAMÁ, L. Influence of extrusion process conditions on starch film morphology. **LWT-Food Science and Technology**, v. 84, p. 520–528, 2017.

GRAY, N.; HAMZEH, Y.; KABOORANI, A.; ABDULKHANI, A. Influence of cellulose nanocrystal on strength and properties of low density polyethylene and thermoplastic starch composites. **Industrial Crops and Products**, v. 115, p. 298–305, 2018.

GUTIÉRREZ, T. J.; ALVAREZ, V. A. Films made by blending poly ( $\epsilon$ -caprolactone) with

starch and flour from sagu rhizome grown at the venezuelan amazons. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 25, n. 3, p. 701–716, 2017.

GUTIÉRREZ, T. J.; MORALES, N. J.; PÉREZ, E.; TAPIA, M. S.; FAMÁ, L. Physico-chemical properties of edible films derived from native and phosphated cush-cush yam and cassava starches. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 3, p. 1–8, 2015.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 2010.

HALLEY, P.; AVÉROUS, L. **Starch polymers: from genetic engineering to green applications**. [s.l.] Newnes, 2014.

HE, W.; WEI, C. Progress in C-type starches from different plant sources. **Food Hydrocolloids**, v. 73, p. 162–175, 2017.

HENRIQUE, M. A.; SILVÉRIO, H. A.; NETO, W. P. F.; PASQUINI, D. Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. **Journal of Environmental Management**, v. 121, p. 202–209, 2013.

HOOVER, R.; HUGHES, T.; CHUNG, H. J.; LIU, Q. Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review. **Food Research International**, v. 43, n. 2, p. 399–413, 2010.

JANE, J.; AO, Z.; DUVICK, S. A.; WIKLUND, M.; YOO, S.-H.; WONG, K.-S.; GARDNER, C. Structures of amylopectin and starch granules: How are they synthesized? **Journal of Applied Glycoscience**, v. 50, n. 2, p. 167–172, 2003.

JANE, J.; WONG, K.; MCPHERSON, A. E. Branch-structure difference in starches of A- and B-type X-ray patterns revealed by their Naegeli dextrans. **Carbohydrate Research**, v. 300, n. 3, p. 219–227, 16 maio 1997.

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

JIANG, S.; LIU, C.; WANG, X.; XIONG, L.; SUN, Q. Physicochemical properties of starch nanocomposite films enhanced by self-assembled potato starch nanoparticles. **LWT - Food Science and Technology**, v. 69, p. 251–257, 2016.

JIMÉNEZ, A.; FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Effect of re-crystallization on tensile, optical and water vapour barrier properties of corn starch films containing fatty acids. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n. 1, p. 302–310, 2012.

KALIA, S.; BOUFI, S.; CELLI, A.; KANGO, S. Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. **Colloid and Polymer Science**, v. 292, n. 1, p. 5–31, 2014.

KAUR, B.; ARIFFIN, F.; BHAT, R.; KARIM, A. A. Progress in starch modification in the last decade. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n. 2, p. 398–404, 2012.

KHALIL, H. P. S. A.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, M. N.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.;

- DUNGANI, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649–665, 2014.
- KHAN, A.; KHAN, R. A.; SALMIERI, S.; LE TIEN, C.; RIEDL, B.; BOUCHARD, J.; CHAUVE, G.; TAN, V.; KAMAL, M. R.; LACROIX, M. Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 4, p. 1601–1608, 2012.
- KHANOONKON, N.; YOKSAN, R.; OGALE, A. A. Morphological characteristics of stearic acid-grafted starch-compatible linear low density polyethylene/thermoplastic starch blown film. **European Polymer Journal**, v. 76, p. 266–277, 2016.
- KHLESTKIN, V. K.; PELTEK, S. E.; KOLCHANOV, N. A. Review of direct chemical and biochemical transformations of starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, p. 460–476, 2018.
- KIM, H. Y.; JANE, J. LIN; LAMSAL, B. Hydroxypropylation improves film properties of high amylose corn starch. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 175–183, 2017.
- KIM, S. R. B.; CHOI, Y.-G.; KIM, J.-Y.; LIM, S.-T. Improvement of water solubility and humidity stability of tapioca starch film by incorporating various gums. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 1, p. 475–482, 2015.
- KONG, X.; ZHU, P.; SUI, Z.; BAO, J. Physicochemical properties of starches from diverse rice cultivars varying in apparent amylose content and gelatinisation temperature combinations. **Food Chemistry**, v. 172, p. 433–440, 2015.
- LAWTON, J. W. Effect of starch type on the properties of starch containing films. **Carbohydrate Polymers**, v. 29, n. 3, p. 203–208, 1996.
- LÉIS, C. M.; NOGUEIRA, A. R.; KULAY, L.; TADINI, C. C. Environmental and energy analysis of biopolymer film based on cassava starch in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 76–89, 2017.
- LEMOES, P. V. F.; BARBOSA, L. S.; RAMOS, I. G.; COELHO, R. E.; DRUZIAN, J. I. The important role of crystallinity and amylose ratio in thermal stability of starches. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, n. 3, p. 2555–2567, 2018.
- LENDVAI, L.; KARGER-KOCSIS, J.; KMETTY, Á.; DRAKOPOULOS, S. X. Production and characterization of microfibrillated cellulose-reinforced thermoplastic starch composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 2, 2016.
- LI, M.; LIU, P.; ZOU, W.; YU, L.; XIE, F.; PU, H.; LIU, H.; CHEN, L. Extrusion processing and characterization of edible starch films with different amylose contents. **Journal of Food Engineering**, v. 106, n. 1, p. 95–101, 2011.
- LI, X.; QIU, C.; JI, N.; SUN, C.; XIONG, L.; SUN, Q. Mechanical, barrier and morphological properties of starch nanocrystals-reinforced pea starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 121, p. 155–162, 2015.
- LIEW, K. BIN; TAN, Y. T. F.; PEH, K.-K. Effect of polymer, plasticizer and filler on orally disintegrating film. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 40, n. 1, p. 110–119, 2014.

LIM, S.-T.; JANE, J.-L.; RAJAGOPALAN, S.; SEIB, P. A. Effect of starch granule size on physical properties of starch-filled polyethylene film. **Biotechnology Progress**, v. 8, n. 1, p. 51–57, 1992.

LIU, P.; SUN, S.; HOU, H.; DONG, H. Effects of fatty acids with different degree of unsaturation on properties of sweet potato starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 61, n. Supplement C, p. 351–357, 2016.

LÓPEZ, O. V; CASTILLO, L. A.; GARCÍA, M. A.; VILLAR, M. A.; BARBOSA, S. E. Food packaging bags based on thermoplastic corn starch reinforced with talc nanoparticles. **Food Hydrocolloids**, v. 43, p. 18–24, 2015.

LÓPEZ, O. V; GARCÍA, M. A.; ZARITZKY, N. E. Film forming capacity of chemically modified corn starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 4, p. 573–581, 2008.

LOPEZ, O.; GARCIA, M. A.; VILLAR, M. A.; GENTILI, A.; RODRIGUEZ, M. S.; ALBERTENGO, L. Thermo-compression of biodegradable thermoplastic corn starch films containing chitin and chitosan. **LWT - Food Science and Technology**, v. 57, n. 1, p. 106–115, 2014.

LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; MEDINA-JARAMILLO, C.; PIÑEROS-HERNANDEZ, D.; GOYANES, S. Cassava starch films containing rosemary nanoparticles produced by solvent displacement method. **Food Hydrocolloids**, v. 71, p. 26–34, 2017.

LORA, J. H.; GLASSER, W. G. Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 1, p. 39–48, 2002.

LU, Y.; TIGHZERT, L.; DOLE, P.; ERRE, D. Preparation and properties of starch thermoplastics modified with waterborne polyurethane from renewable resources. **Polymer**, v. 46, n. 23, p. 9863–9870, 2005.

LUCHESI, C. L.; GARRIDO, T.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C.; DE LA CABA, K. Development and characterization of cassava starch films incorporated with blueberry pomace. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 834–839, 2018.

MA, X.; CHENG, Y.; QIN, X.; GUO, T.; DENG, J.; LIU, X. Hydrophilic modification of cellulose nanocrystals improves the physicochemical properties of cassava starch-based nanocomposite films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 86, n. Supplement C, p. 318–326, 2017.

MACHADO, B. A. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante. **Ciência Rural**, v. 42, n. 11, p. 2085–2091, 2012.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n. 4, p. 453–460, 2006.

MALI, S.; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Water sorption

and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 3, p. 283–289, 2005.

MARAN, J. P.; SIVAKUMAR, V.; SRIDHAR, R.; IMMANUEL, V. P. Development of model for mechanical properties of tapioca starch based edible films. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 159–168, 2013.

MARTINEZ, S.; RIVON, C.; TRONCOSO, O. P.; TORRES, F. G. Botanical origin as a determinant for the mechanical properties of starch films with nanoparticle reinforcements. **Starch - Stärke**, v. 68, n. 9–10, p. 935–942, 2016.

MARTINEZ-PARDO, I.; SHANKS, R. A.; ADHIKARI, B.; ADHIKARI, R. Thermoplastic starch-nanohybrid films with polyhedral oligomeric silsesquioxane. **Carbohydrate Polymers**, v. 173, p. 170–177, 2017.

MCMILLIN, K. W. Advancements in meat packaging. **Meat Science**, v. 132, p. 153–162, 2017.

MEI, J.-Q.; ZHOU, D.-N.; JIN, Z.-Y.; XU, X.-M.; CHEN, H.-Q. Effects of citric acid esterification on digestibility, structural and physicochemical properties of cassava starch. **Food Chemistry**, v. 187, p. 378–384, 2015.

MENZEL, C.; SEISENBAEVA, G.; AGBACK, P.; GÄLLSTEDT, M.; BOLDIZAR, A.; KOCH, K. Wheat starch carbamate: Production, molecular characterization, and film forming properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 172, n. Supplement C, p. 365–373, 2017.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 276–277, n. 1, p. 1–24, 2000.

MORENO, O.; ATARÉS, L.; CHIRALT, A. Effect of the incorporation of antimicrobial/antioxidant proteins on the properties of potato starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, n. Supplement C, p. 353–364, 2015.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 5, p. 1328–1333, 2009.

NAWAB, A.; ALAM, F.; HAQ, M. A.; LUTFI, Z.; HASNAIN, A. Mango kernel starch-gum composite films: Physical, mechanical and barrier properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 869–876, 2017.

NG, H.-M.; SIN, L. T.; TEE, T.-T.; BEE, S.-T.; HUI, D.; LOW, C.-Y.; RAHMAT, A. R. Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. **Composites Part B: Engineering**, v. 75, p. 176–200, 2015.

NOSHIRVANI, N.; HONG, W.; GHANBARZADEH, B.; FASIHI, H.; MONTAZAMI, R. Study of cellulose nanocrystal doped starch-polyvinyl alcohol bionanocomposite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 2065–2074, 2018.

NOURI, L.; NAFCHI, A. M. Antibacterial, mechanical, and barrier properties of sago starch film incorporated with betel leaves extract. **International Journal of Biological**

**Macromolecules**, v. 66, p. 254–259, 2014.

OLEYAEI, S. A.; ZAHEDI, Y.; GHANBARZADEH, B.; MOAYEDI, A. A. Modification of physicochemical and thermal properties of starch films by incorporation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 89, p. 256–264, 2016.

ORTEGA-TORO, R.; CONTRERAS, J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Physical and structural properties and thermal behaviour of starch-poly( $\epsilon$ -caprolactone) blend films for food packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 5, p. 10–20, 2015.

ORTEGA-TORO, R.; MUÑOZ, A.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Improvement of properties of glycerol plasticized starch films by blending with a low ratio of polycaprolactone and/or polyethylene glycol. **Food Hydrocolloids**, v. 56, p. 9–19, 2016.

PAGNO, C. H.; COSTA, T. M. H.; DE MENEZES, E. W.; BENVENUTTI, E. V.; HERTZ, P. F.; MATTE, C. R.; TOSATI, J. V.; MONTEIRO, A. R.; RIOS, A. O.; FLÔRES, S. H. Development of active biofilms of quinoa (*Chenopodium quinoa* W.) starch containing gold nanoparticles and evaluation of antimicrobial activity. **Food Chemistry**, v. 173, p. 755–762, 2015.

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; DO AMARAL SOBRAL, P. J.; MENEGALLI, F. C. Nanocomposites based on banana starch reinforced with cellulose nanofibers isolated from banana peels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 505, p. 154–167, 2017.

PIÑEROS-HERNANDEZ, D.; MEDINA-JARAMILLO, C.; LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; GOYANES, S. Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 63, n. Supplement C, p. 488–495, 2017.

PIRANI, S.; HASHAIKEH, R. Nanocrystalline cellulose extraction process and utilization of the byproduct for biofuels production. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, n. 1, p. 357–363, 2013.

PODSHIVALOV, A.; ZAKHAROVA, M.; GLAZACHEVA, E.; USPENSKAYA, M. Gelatin/potato starch edible biocomposite films: Correlation between morphology and physical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, n. Supplement C, p. 1162–1172, 2017.

POELOENGASIH, C. D.; PRANOTO, Y.; HAYATI, S. N.; HERNAWAN; ROSYIDA, V. T.; PRASETYO, D. J.; JATMIKO, T. H.; APRIYANA, W.; SUWANTO, A. **A physicochemical study of sugar palm (*Arenga Pinnata*) starch films plasticized by glycerol and sorbitol**. AIP Conference Proceedings. **Anais...AIP Publishing**, 2016

PRATIWI, M.; FARIDAH, D. N.; LIOE, H. N. Structural changes to starch after acid hydrolysis, debranching, autoclaving-cooling cycles, and heat moisture treatment (HMT): A review. **Starch - Stärke**, v. 70, n. 1–2, p. 1700028, 2018.

QIN, Y.; LIU, C.; JIANG, S.; XIONG, L.; SUN, Q. Characterization of starch nanoparticles prepared by nanoprecipitation: Influence of amylose content and starch type. **Industrial Crops and Products**, v. 87, p. 182–190, 2016.

REDDY, N.; YANG, Y. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. **Trends in Biotechnology**, v. 23, n. 1, p. 22–27, 2005.

REDDY, N.; YANG, Y. Citric acid cross-linking of starch films. **Food Chemistry**, v. 118, n. 3, p. 702–711, 2010.

REN, L.; YAN, X.; ZHOU, J.; TONG, J.; SU, X. Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/chitosan films. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2017.

RÍOS-SOBERANIS, C. R.; JAVIER ESTRADA-LEÓN, R.; MANUEL MOO-HUCHIN, V.; JOSÉ CABRERA-SIERRA, M.; MANUEL CERVANTES-UC, J.; ARTURO BELLO-PÉREZ, L.; PÉREZ-PACHECO, E. Utilization of ramon seeds (*Brosimum alicastrum* swarts) as a new source material for thermoplastic starch production. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 47, 2016.

ROMERO-BASTIDA, C. A.; BELLO-PÉREZ, L. A.; VELAZQUEZ, G.; ALVAREZ-RAMIREZ, J. Effect of the addition order and amylose content on mechanical, barrier and structural properties of films made with starch and montmorillonite. **Carbohydrate Polymers**, v. 127, p. 195–201, 2015.

ROMPOTHI, O.; PRADIPASENA, P.; TANANUWONG, K.; SOMWANGTHANAROJ, A.; JANJARASSKUL, T. Development of non-water soluble, ductile mung bean starch based edible film with oxygen barrier and heat sealability. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 748–756, 2017.

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

SANYANG, M. L.; SAPUAN, S. M.; JAWAID, M.; ISHAK, M. R.; SAHARI, J. Effect of plasticizer type and concentration on tensile, thermal and barrier properties of biodegradable films based on sugar palm (*Arenga pinnata*) starch. **Polymers**, v. 7, n. 6, p. 1106–1124, 2015.

SANYANG, M. L.; SAPUAN, S. M.; JAWAID, M.; ISHAK, M. R.; SAHARI, J. Effect of plasticizer type and concentration on physical properties of biodegradable films based on sugar palm (*Arenga pinnata*) starch for food packaging. **Journal of Food Science and Technology**, v. 53, n. 1, p. 326–336, 2016.

SARTORI, T.; MENEGALLI, F. C. Development and characterization of unripe banana starch films incorporated with solid lipid microparticles containing ascorbic acid. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 210–219, 2016.

SHAHBAZI, M.; MAJZOobi, M.; FARAHNAKY, A. Impact of shear force on functional properties of native starch and resulting gel and film. **Journal of Food Engineering**, v. 223, p. 10–21, 2018.

SLAVUTSKY, A. M.; BERTUZZI, M. A. Water barrier properties of starch films reinforced with cellulose nanocrystals obtained from sugarcane bagasse. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, n. Supplement C, p. 53–61, 2014.

SLAVUTSKY, A. M.; BERTUZZI, M. A.; ARMADA, M. Water barrier properties of starch-

clay nanocomposite films. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 15, n. 3, p. 208–218, 2012.

SONG, X.; ZUO, G.; CHEN, F. Effect of essential oil and surfactant on the physical and antimicrobial properties of corn and wheat starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 1302–1309, 2018.

SUCALDITO, M. R.; CAMACHO, D. H. Characteristics of unique HBr-hydrolyzed cellulose nanocrystals from freshwater green algae (*Cladophora rupestris*) and its reinforcement in starch-based film. **Carbohydrate Polymers**, v. 169, p. 315–323, 2017.

SUKHIJA, S.; SINGH, S.; RIAR, C. S. Isolation of starches from different tubers and study of their physicochemical, thermal, rheological and morphological characteristics. **Starch - Stärke**, v. 68, n. 1–2, p. 160–168, 2016.

SUN, H.; SHAO, X.; MA, Z. Effect of incorporation nanocrystalline corn straw cellulose and polyethylene glycol on properties of biodegradable films. **Journal of Food Science**, v. 81, n. 10, p. E2529–E2537, 2016.

TABKHPAZ, M.; PARK, D.-Y.; LEE, P. C.; HUGO, R.; PARK, S. S. Development of nanocomposite coatings with improved mechanical, thermal, and corrosion protection properties. **Journal of Composite Materials**, p. 0021998317720001, 2017.

TEIXEIRA, E. DE M.; PASQUINI, D.; CURVELO, A. A. S.; CORRADINI, E.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 3, p. 422–431, 2009.

TEODORO, A. P.; MALI, S.; ROMERO, N.; DE CARVALHO, G. M. Cassava starch films containing acetylated starch nanoparticles as reinforcement: Physical and mechanical characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 126, p. 9–16, 2015.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch—composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, n. 2, p. 151–165, 2004.

TETCHI, F. A.; ROLLAND-SABATÉ, A.; AMANI, G. N.; COLONNA, P. Molecular and physicochemical characterisation of starches from yam, cocoyam, cassava, sweet potato and ginger produced in the Ivory Coast. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 87, n. 10, p. 1906–1916, 2007.

TSANAKTSIS, V.; VOVOUDI, E.; PAPAGEORGIOU, G. Z.; PAPAGEORGIOU, D. G.; CHRISSAFIS, K.; BIKIARIS, D. N. Thermal degradation kinetics and decomposition mechanism of polyesters based on 2,5-furandicarboxylic acid and low molecular weight aliphatic diols. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 112, p. 369–378, 2015.

VALENÇA, S. L.; GRIZA, S.; DE OLIVEIRA, V. G.; SUSSUCHI, E. M.; DE CUNHA, F. G. C. Evaluation of the mechanical behavior of epoxy composite reinforced with Kevlar plain fabric and glass/Kevlar hybrid fabric. **Composites Part B: Engineering**, v. 70, p. 1–8, 2015.

VAMADEVAN, V.; BERTOFT, E. Structure-function relationships of starch components. **Starch - Stärke**, v. 67, n. 1–2, p. 55–68, 2015.

VAN HUNG, P.; CHAU, H. T.; PHI, N. T. L. In vitro digestibility and in vivo glucose

response of native and physically modified rice starches varying amylose contents. **Food Chemistry**, v. 191, p. 74–80, 2016.

VERSINO, F.; LOPEZ, O. V.; GARCIA, M. A.; ZARITZKY, N. E. Starch-based films and food coatings: An overview. **Starch - Stärke**, v. 68, n. 11–12, p. 1026–1037, 2016.

VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. A. DA; MAÇUMOTO, A. C. G.; SANTOS, L. O. DOS; BEPPU, M. M. Synthesis and application of natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid. **Materials Research**, v. 17, p. 386–391, 2014.

VU, H. P. N.; LUMDUBWONG, N. Starch behaviors and mechanical properties of starch blend films with different plasticizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 154, p. 112–120, 2016.

WANG, L.; LIU, X.; WANG, J. Structural properties of chemically modified Chinese yam starches and their films. **International Journal of Food Properties**, v. 20, n. 6, p. 1239–1250, 2017.

WATERSCHOOT, J.; GOMAND, S. V.; FIERENS, E.; DELCOUR, J. A. Production, structure, physicochemical and functional properties of maize, cassava, wheat, potato and rice starches. **Starch-Stärke**, v. 67, n. 1–2, p. 14–29, 2015.

WILPISZEWSKA, K.; CZECH, Z. Citric acid modified potato starch films containing microcrystalline cellulose reinforcement – properties and application. **Starch - Stärke**, v. 66, n. 7–8, p. 660–667, 2014.

XIE, F.; HALLEY, P. J.; AVÉROUS, L. Rheology to understand and optimize processibility, structures and properties of starch polymeric materials. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 4, p. 595–623, 2012.

XIE, F.; YU, L.; SU, B.; LIU, P.; WANG, J.; LIU, H.; CHEN, L. Rheological properties of starches with different amylose/amylopectin ratios. **Journal of Cereal Science**, v. 49, n. 3, p. 371–377, 2009.

XIE, R.; LEE, Y.; APLAN, M. P.; CAGGIANO, N. J.; MÜLLER, C.; COLBY, R. H.; GOMEZ, E. D. Glass transition temperature of conjugated polymers by oscillatory shear rheometry. **Macromolecules**, v. 50, n. 13, p. 5146–5154, 2017.

YANG, Q.; QI, L.; LUO, Z.; KONG, X.; XIAO, Z.; WANG, P.; PENG, X. Effect of microwave irradiation on internal molecular structure and physical properties of waxy maize starch. **Food Hydrocolloids**, v. 69, p. 473–482, 2017.

ZHANG, P.; HAMAKER, B. R. Banana starch structure and digestibility. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1552–1558, 2012.

ZHANG, Y.; THOMPSON, M.; LIU, Q. The effect of pea fiber and potato pulp on thermal property, surface tension, and hydrophilicity of extruded starch thermoplastics. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 2, p. 700–707, 2011.

ZHAO, Y.; TEIXEIRA, J. S.; GÄNZLE, M. M.; SALDAÑA, M. D. A. Development of antimicrobial films based on cassava starch, chitosan and gallic acid using subcritical water technology. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 137, p. 101–110, 2018.

ZHU, Y.; ROMAIN, C.; WILLIAMS, C. K. Sustainable polymers from renewable resources. **Nature**, v. 540, n. 7633, p. 354, 2016.

ZIA-UD-DIN; XIONG, H.; FEI, P. Physical and chemical modification of starches: A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 57, n. 12, p. 2691–2705, 2017.

## CAPÍTULO II: FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA REFORÇADOS COM CELULOSE NANOCRISTALINA DE BAGAÇO DE MANDIOCA

### Resumo

Neste estudo, filmes de amido de mandioca reforçados com celulose nanocristalina foram avaliados quanto as suas propriedades de barreira, estruturais, morfológicas e termomecânicas. A celulose nanocristalina do bagaço de mandioca (NCC) foi preparada em laboratório incluindo tratamento enzimático, branqueamento químico e hidrólise com ácido sulfúrico, e adquirida industrialmente (I-NCC). Os filmes de amido de mandioca foram obtidos via *casting* com água e glicerol como plastificantes, e NCC ou I-NCC como reforços. As propriedades de NCC e I-NCC (potencial zeta, morfologia por microscopia eletrônica de transmissão e índice de cristalinidade calculada a partir da difração de raios X) foram comparadas. As características (espessura, densidade, opacidade, conteúdo de água, absorção de água/AA e solubilidade, permeabilidade ao vapor de água/PVA, propriedades estruturais, térmicas e mecânicas) dos filmes de amido reforçados com as duas nanopartículas foram avaliadas. A NCC do bagaço de mandioca apresenta uma forma semelhante quando comparada com a I-NCC, além de tipo e tamanho característico da nanocelulose, bem como maior índice cristalino. Os valores de opacidade indicaram que os filmes com NCC foram mais translúcidos se comparados aos filmes I-NCC e controle de amido de mandioca. A incorporação de nanocristais de celulose reduziu os valores de absorção de água e PVA, e a menor PVA foi obtida com 1,3% de NCC, resultando em uma característica favorável para uso como filme em embalagens. Os resultados demonstraram que a adição de NCC em filmes de amido de mandioca aumentou a tensão de tração e o módulo de Young, porém reduziu o alongamento na ruptura dos filmes.

Palavras-chave: nanopartículas, reforço, filmes de amido.

### Abstract

In this study cassava starch films reinforced with nanocrystalline cellulose were evaluated for their barrier, structural, morphological, and thermal-mechanical properties. The nanocrystalline cellulose from cassava bagasse (NCC) was either prepared in lab after

enzymatic treatment and chemical bleaching following sulfuric acid hydrolysis, or obtained industrially (I-NCC). The cassava starch films were solution-cast with water and glycerol as plasticizers, and NCC or I-NCC as reinforcements. The properties of NCC and I-NCC (zeta potential, morphology upon transmission electron microscopy, and X-ray diffraction crystallinity index) were compared. Reinforced starch films characteristics (thickness, density, opacity, water content, water absorption/WA and solubility, water vapor permeability/WVP, structural, thermal, and mechanical properties) were evaluated for the effect of nano-reinforcement. The NCC from cassava bagasse presents a similar shape when compared with I-NCC, and characteristic type and size of nanocellulose, besides higher crystalline index. Opacity values indicated that films with NCC were more transparent if compared with I-NCC and control cassava starch films. The incorporation of cellulose nanocrystals reduced the water absorption and WVP values, and the lowest WVP was obtained with 1.3% NCC, resulting in a favorable characteristic for use as packaging film. The results demonstrated that the addition of NCC in cassava starch films increased the tensile stress and Young modulus, but reduced the elongation at break of the films.

Keywords: nanoparticles, reinforcing, starch films.

## 2.1 Introdução

A necessidade de materiais renováveis, sustentáveis e biodegradáveis está aumentando devido as preocupações ambientais para produtos convencionais a base de petróleo que está inspirando o desenvolvimento de "materiais verdes" (AGUSTIN et al., 2014). O amido vem sendo considerado como um dos materiais mais viáveis entre as matrizes de biopolímeros para produzir filmes biodegradáveis. O amido está prontamente disponível em grandes quantidades, tem custo relativamente baixo, sendo renovável. No entanto, deve ser processado na presença de calor e agitação mecânica em conjunto com um plastificante para preparar os filmes (AGUSTIN et al., 2014; EDHIREJ et al., 2017). Além disso, em geral os filmes de amido têm propriedades tecnológicas inferiores aquelas apresentadas pelos plásticos a base de petróleo. A incorporação de aditivos, como nanopartículas, pode melhorar as propriedades mecânicas e de barreira de filmes biodegradáveis (LI et al., 2013; SAURABH et al., 2016).

A mandioca (*Manihot esculenta* C.), quinta cultura agrícola mais importante do mundo, apresenta uma produção anual de cerca de 285 milhões de toneladas de raízes

(FAOSTAT, 2017). O processamento industrial do amido de mandioca envolve a remoção de açúcares solúveis e de fibras (RUANGUDOMSAKUL; RUKSAKULPIWAT; RUKSAKULPIWAT, 2015). Ao final do processo, o bagaço de mandioca, que consiste principalmente de polpa de mandioca lavada, ainda contém amido residual (cerca de 50%, base seca) e quantidades consideráveis de fibras de celulose (15-50%, base seca). Essas características sugerem a possibilidade de utilização do bagaço como fonte de nanofibras de celulose (TEIXEIRA et al., 2009). A celulose consiste em um dos polímeros naturais mais importantes, além de ser uma matéria-prima quase inesgotável (KLEMM et al., 2011), e tem sido utilizada para produzir celulose nanocristalina. Numerosos estudos têm relatado o uso de nanocristais de celulose de diferentes fontes para reforçar filmes de biopolímeros com propriedades distintas, incluindo a palha de arroz (AGUSTIN et al., 2014), fibra de algodão (CSISZAR et al., 2016), batata doce (MA et al., 2017), e bagaço de cana de açúcar (SLAVUTSKY; BERTUZZI, 2014).

A celulose nanocristalina (NCC), também conhecida como "*whiskers*" de celulose, possui diâmetros entre 5-70 nm e comprimentos entre 100 nm e alguns micrômetros (AGUSTIN et al., 2014; KLEMM et al., 2011). Obtém-se a NCC por meio do método de hidrólise ácida, geralmente com ácido sulfúrico, que hidrolisa as regiões amorfas da celulose, liberando as porções cristalinas e bem definidas (DASAN; BHAT; AHMAD, 2017; SILVÉRIO et al., 2013). Existem muitas aplicações da NCC como agente de reforço mecânico, incluindo a melhoria das propriedades de barreira de filmes, transparência e flexibilidade (HENRIQUE et al., 2013).

Existe na literatura um trabalho anterior com condições semelhantes (TEIXEIRA et al., 2009), utilizando bagaço de mandioca como fonte sem nenhum tratamento prévio para o desenvolvimento de celulose nanocristalina com ácido sulfúrico. O desenvolvimento subsequente de filmes de amido com glicerol/sorbitol, resultou em diâmetros e comprimento na faixa de 2-11 e 360-1700 nm, respectivamente. A adição de NCC na matriz de amido de mandioca reduziu o caráter hidrofílico e a capacidade de absorção de água.

Diferentemente de estudos anteriores, no presente trabalho o bagaço de mandioca foi tratado enzimaticamente para eliminar o amido residual, sendo posteriormente branqueado quimicamente antes da produção de celulose nanocristalina. Os filmes de amido de mandioca foram reforçados com celulose nanocristalina a partir de bagaço de mandioca (NCC) e com celulose nanocristalina industrial (I-NCC) a partir de polpa de madeira. Os objetivos deste estudo foram caracterizar as nanopartículas e os filmes de amido reforçados com duas

concentrações das suspensões (0,65% e 1,3%) de ambas as nanopartículas, visando compreender seu potencial tecnológico.

## 2.2 Materiais e Métodos

### 2.2.1 Materiais

O bagaço de mandioca (cerca de 50% de amido e 50% de fibra, base seca) foi fornecido pela fecularia comercial Nutriamidos (Amaporã, PR, Brasil). Aplicou-se tratamento enzimático em escala de laboratório com  $\alpha$ -amilase bacteriana (pH 7,0, 95°C/1h, Termamyl® 120L, AXVC 0090, 0,5 g kg<sup>-1</sup> de amido, Novozymes, Araucária, PR, Brasil) e com amiloglucosidase fúngica (pH 4,0, 60°C/24h, AMG® 300L, AMR 04121, 1,13 g kg<sup>-1</sup> de amido, Novozymes, Araucária, PR, Brasil), resultando em fibra de mandioca. Celulose nanocristalina industrial de polpa de madeira (NCV-100, CelluForce, Montréal, Canadá) também foi utilizada como uma suspensão (0,02% m m<sup>-1</sup>, base seca) para comparação. Os outros reagentes utilizados neste estudo foram: clorito de sódio (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA), ácido acético (Synth, Diadema, Brasil), hidróxido de sódio (Dinâmica, Diadema, Brasil), ácido sulfúrico (98%, d=1,84 g mL<sup>-1</sup>, Synth, Diadema, Brasil), dimetilsulfóxido (Synth, Diadema, Brasil) e sulfito de sódio (Anidrol, Diadema, Brasil). Todos os produtos químicos possuíam grau analítico. A membrana de celulose regenerada utilizada para diálise foi adquirida na Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA).

### 2.2.2 Preparação e Caracterização de Celulose Nanocristalina

#### 2.2.2.1 Branqueamento da Fibra de Mandioca

O pré-tratamento das fibras para a preparação da NCC foi realizado de acordo com Mandal e Chakrabarty (2011). A metodologia consistiu na deslignificação (branqueamento) da fibra de mandioca. A fibra seca e moída foi suspensa em uma solução de clorito de sódio (0,65%, m v<sup>-1</sup>) com uma proporção de fibra:solução de 1:50 (m v<sup>-1</sup>). A solução teve seu pH ajustado para 4,0 com ácido acético a 5% (v v<sup>-1</sup>). A mistura foi submetida à fervura durante 5 horas para remoção da lignina. Subsequentemente, o resíduo foi filtrado a vácuo, lavado com

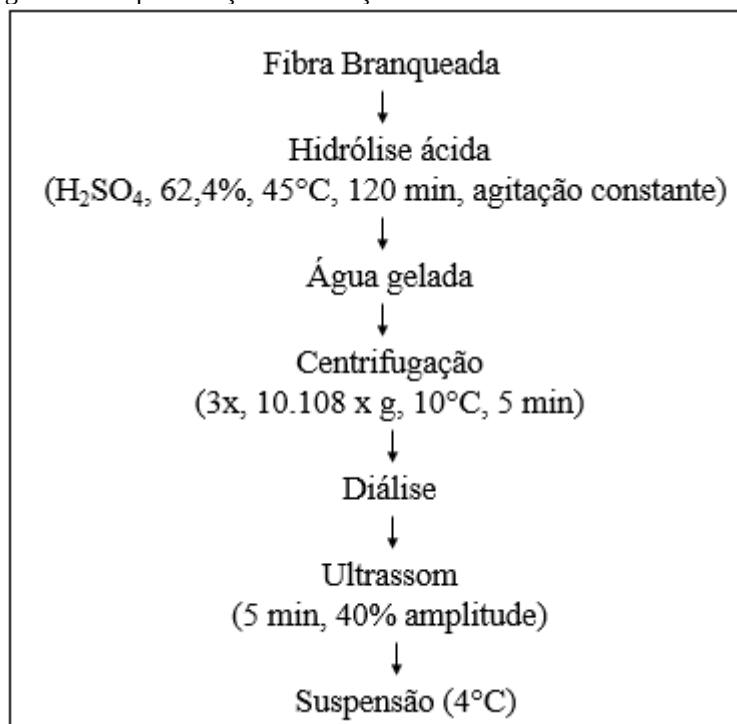
água destilada e fervido com 250 mL de sulfito de sódio (5%, m v<sup>-1</sup>, 5h), seguido de filtração e lavagem com água destilada para remoção da lignina.

O resíduo foi fervido com solução de hidróxido de sódio (250 mL, 17,5%, m v<sup>-1</sup>, 5 h). Subsequentemente, o resíduo insolúvel (celulose) foi filtrado com água destilada em bomba a vácuo (Eco 740, Biomec Lab 40, Araucária, Brasil), até que a neutralidade do filtrado fosse alcançada. O material foi seco em estufa (TE-394/1, TECNAL, Piracicaba, Brasil, 40°C, 12 h) e adicionado a 50 mL de dimetilsulfóxido em um banho de água a 80°C durante 3 horas. O produto obtido foi filtrado em bomba a vácuo (Eco 740, Biomec Lab 40, Araucária, Brasil), lavado com água destilada e seco em estufa (40°C, 12h; TE-394/1, TECNAL, Piracicaba, Brasil) resultando em fibra de mandioca branqueada.

#### 2.2.2.2 Celulose Nanocristalina (NCC)

A suspensão de NCC foi preparada a partir de fibra branqueada seguindo metodologia de Bondeson, Mathew e Oksman (2006), com algumas modificações. A fibra branqueada foi submetida a hidrólise ácida (1:10, celulose:solução ácida) com ácido sulfúrico (62,4%, m m<sup>-1</sup>) a 45°C durante 120 minutos sob agitação constante. O ácido sulfúrico foi adicionado (128,7 g) por gotejamento na mistura com água (71,3 mL) e fibra branqueada (20 g), em um banho de gelo, para evitar o superaquecimento do sistema. Água destilada gelada (1:4) foi adicionada para cessar a reação no final do período de reação. A suspensão foi centrifugada (10.108 x g, 10°C, 5 min; Rotina 420R, Hettich, Massachusetts, EUA) três vezes e dialisada em membrana de celulose (14.000 Da) até a obtenção da neutralidade do pH. A suspensão foi colocada em um ultrassom de ponteira (VC 505, 500 W Sonics & Materials, Newtown, CT, EUA) durante 5 minutos, operando a 40% de amplitude para reduzir a formação de agregados. A suspensão (0,024% m m<sup>-1</sup>) obtida foi mantida a 4°C. Uma quantidade de suspensão de NCC foi inserida em um tubo de polipropileno, congelada a -20°C, e liofilizada com uma temperatura inicial de -40°C a uma pressão de 63 Pa por meio de um aparelho liofilizador (FreeZone 2.5, Labconco, Kansas City, EUA). Um fluxograma com as etapas da obtenção da celulose nanocristalina está apresentado na Figura 2.1.

Figura 2.1: Representação da obtenção da celulose nanocristalina



#### 2.2.2.3 Potencial Zeta

O potencial zeta foi analisado a partir do equipamento Zetasizer Nano (ZS90, Malvern Instruments, Worcestershire, Inglaterra), com o intuito de avaliar a estabilidade das suspensões. As amostras foram diluídas em água destilada na proporção de 1:100 (v v<sup>-1</sup>).

#### 2.2.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia da NCC obtida a partir da fibra branqueada e celulose nanocristalina industrial foram analisadas pelo microscópio eletrônico de transmissão modelo JEM 2100 (JEOL, Peabody, EUA) na Universidade Estadual de Iowa. As imagens foram tiradas com uma voltagem de aceleração de 200 kV. Uma gota de suspensão de celulose de NCC aquosa diluída foi depositada nas grades revestidas com carbono juntamente com a mesma quantidade de solução de acetato de uranila a 2% (m v<sup>-1</sup>) e mantida a temperatura ambiente para secagem.

### 2.2.2.5 Difração de Raios X pelo Método do Pó

A cristalinidade do pó de NCC (liofilizado) e I-NCC (seco por pulverização) foram avaliadas por medição de DRX. As medições de DRX foram realizadas a partir do difratômetro Rigaku Ultima IV (Rigaku Co., Tóquio, Japão), a 40 kV e 44 mA. As amostras foram analisadas entre 5 e 50° (2θ) e taxa de varredura de 1° min<sup>-1</sup> a temperatura ambiente. Com base nos padrões de DRX, o índice de cristalinidade (CrI) foi calculado como mostrado na Equação 2.1 (SEGAL et al., 1959):

$$CrI = 1 - \frac{I_{am}}{I_{200}} \times 100 \quad (2.1)$$

Onde,  $I_{200}$  refere-se a intensidade máxima (em unidades arbitrárias) da difração de rede 2 0 0 (2θ = 22,6°) e  $I_{am}$  consiste na intensidade mínima entre as difrações de reticulados de 2 0 0 e 1 1 0 (2θ = 18°).  $I_{200}$  representa ambas as regiões cristalina e amorfa, enquanto  $I_{am}$  representa apenas a fração amorfa (CHEN et al., 2011).

### 2.2.3 Casting e Caracterização dos Filmes de Amido de Mandioca contendo Reforços

#### 2.2.3.1 Método Casting dos filmes de amido

Glicerol comercial (Fisher Scientific, Merelbeke, Bélgica) e amido de mandioca foram utilizados para a produção dos filmes. As suspensões de NCC em duas concentrações (0,65% e 1,3% m v<sup>-1</sup>) foram utilizadas com glicerol como plastificante e comparadas com I-NCC nas mesmas concentrações. Os filmes foram preparados conforme Aila-Suárez et al. (2013), com 4% de amido de mandioca (m m<sup>-1</sup>), 2% de glicerol (m m<sup>-1</sup>) e 0,65 ou 1,3% de celulose nanocristalina (NCC) ou de celulose nanocristalina industrial (I-NCC) em 170 mL de água (Tabela 2.1). Primeiramente, a suspensão com amido e glicerol em 100 mL de água foi inserida em um béquer com capacidade de 300 mL, aquecida a 90°C e agitada a 30 x g durante 10 minutos. NCC foi adicionada em 70 mL de água (25°C) em outro béquer e mecanicamente agitado a 30 x g durante 10 minutos. As suspensões foram agitadas durante 10 minutos após resfriamento da primeira suspensão até 40°C. As suspensões foram centrifugadas (10.108 x g, 5 min; Combate 3548, CELM, Barueri, Brasil) para remover as

bolhas, dispensadas em placas de vidro (20 x 25,5 cm), espalhadas finamente e secas em estufa (TE-394/1, TECNAL, Piracicaba, Brasil) a 40°C durante 24 horas. Posteriormente, as placas foram mantidas por três dias em dessecador com umidade relativa de 75% (solução saturada de NaCl) antes das análises.

Tabela 2.1: Formulações empregadas para o preparo das soluções filmogênicas

| Formulação | Amido de mandioca (g) | NCC* (g) | I-NCC* (g) | Glicerol (g) | Água (g) |
|------------|-----------------------|----------|------------|--------------|----------|
| AM         | 6,8                   | -        | -          | 3,4          | 170      |
| NCC 0,65   | 6,8                   | 1,10     | -          | 3,4          | 170      |
| NCC 1,3    | 6,8                   | 2,21     | -          | 3,4          | 170      |
| I-NCC 0,65 | 6,8                   | -        | 1,10       | 3,4          | 170      |
| I-NCC 1,3  | 6,8                   | -        | 2,21       | 3,4          | 170      |

Notas – AM: filme controle; NCC: filme com celulose nanocristalina; I-NCC: filme com celulose nanocristalina obtida industrialmente.

\*Nanopartículas adicionadas em suspensão

#### 2.2.3.2 Espessura e Densidade

A espessura dos filmes foi obtida de acordo com o método ASTM F2251 (ASTM, 2013a) por um micrômetro digital (Marathon CO030150, Richmond Hill, Canadá). O resultado foi expresso pela média de oito medidas em posições diferentes para cada filme. A densidade dos filmes ( $\text{g cm}^{-3}$ ) foi determinada de acordo com Saberi et al. (2016). A densidade foi calculada a partir da massa e volume de cada filme. O volume foi calculado a partir de uma área conhecida do filme (20 mm x 20 mm) e espessura obtida em micrômetro digital. Os resultados foram obtidos por meio de cinco determinações.

#### 2.2.3.3 Opacidade e Conteúdo de água (CA)

A opacidade dos filmes foi medida com um espectrofotômetro UV-vis (Shimadzu UV-160, Kyoto, Japão) de acordo com Irissin-Mangata et al. (2001). Uma amostra retangular (10 x 3,5 mm) foi colocada na célula do espectrofotômetro e a absorbância foi medida em 600 nm utilizando ar como referência. Três repetições para cada amostra de filme foram realizadas e os valores médios relatados. A opacidade do filme foi calculada como o valor de absorbância a 600 nm dividido pela espessura do filme e expresso como  $A_{600} \text{ mm}^{-1}$ . O conteúdo de água das tiras de filme foi determinado de acordo com ASTM D644 (ASTM, 2002). Os filmes foram pesados ( $w_1$ ) e após, estocados em câmara úmida (43% UR, 24h), secos em estufa (TE-

394/1, TECNAL, Piracicaba, Brasil, 105°C, 24h) e pesados novamente ( $w_2$ ). O teor de umidade (%) foi calculado de acordo com a Equação 2.2:

$$CA (\%) = \frac{w_1 - w_2}{w_1} \quad (2.2)$$

#### 2.2.3.4 Absorção de água (AA) e Solubilidade

A absorção de água foi determinada de acordo com ASTM D570 (ASTM, 2010). Os filmes foram secos em uma estufa (TE-394/1, TECNAL, Piracicaba, Brasil, 50°C, 24h), resfriados a 25°C e pesados imediatamente ( $w_i$ ). Os filmes foram então imersos em água destilada a 25°C durante 2 minutos, secos em papel e pesados ( $w_f$ ). A absorção de água (%) foi calculada de acordo com a Equação 2.3:

$$AA (\%) = \frac{w_f - w_i}{w_i} \quad (2.3)$$

A solubilidade em água do filme foi avaliada em uma amostra de filme seco (20 x 20 mm), pesada e umedecida em 25 mL de água destilada em um béquer (OJAGH et al., 2010), mantida por 24 horas em estufa (TE-394/1, TECNAL, Piracicaba, Brasil) a 37°C. A solubilidade (%) do filme foi calculada a partir da Equação 2.4, onde  $W_1$  corresponde a massa do filme (g) e  $W_2$  a massa do resíduo (g):

$$Solubilidade (\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \quad (2.4)$$

#### 2.2.3.5 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A taxa de transmissão de vapor de água (TTVA) foi avaliada de acordo com ASTM D1653 (ASTM, 2013b). A TTVA (Equação 2.5) consiste no fluxo constante de vapor de água no tempo através da área da unidade de um corpo. Neste estudo, utilizou-se um béquer apropriado para o teste (Elcometer 5100, copo de permeabilidade Payne, Argenteau, Bélgica). O copo foi preenchido com dessecante (sulfato de cálcio) para produzir 0% de UR e coberto

com uma amostra de filme (49 mm de diâmetro). O béquer de teste foi colocado em uma câmara (DryKeeper, Sanplatec Corp, Osaka, Japão) a temperatura ambiente e 50% de umidade relativa. O copo foi pesado até taxa constante, considerando a pressão de vapor e a espessura do filme. O valor de PVA ( $\text{g mm m}^{-2} \text{ dia}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$ ) foi calculado de acordo com a Equação 2.6.

$$TTVA = \frac{m}{t \times A} \quad (2.5)$$

$$PVA = \frac{TTVA \times L}{\Delta p} \quad (2.6)$$

Onde TTVA possui unidade de  $\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ,  $m$  corresponde a massa (g),  $t$  ao tempo (dia),  $L$  a espessura do filme (mm),  $A$  a área de teste ( $\text{m}^2$ ) e  $\Delta p$  ao vapor de água parcial sob diferença de pressão através dos filmes (kPa).

#### 2.2.3.6 Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de FT-IR dos filmes de amido reforçados com NCC e I-NCC foram obtidos utilizando um espectrômetro FT-IR (Tensor 37, Billerica, EUA). Os espectros foram analisados com o *software* Opus 7.2.139 (Bruker, Billerica, EUA). Utilizou-se cristal de seleneto de zinco e os filmes foram analisados na região espectral de  $4000\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$  com 16 varreduras gravadas com uma resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 2.2.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da superfície dos filmes reforçados foi avaliada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (SU4800, Hitachi Ltd., Tóquio, Japão). As amostras de filme foram revestidas com ouro (Cressington 208 HR, Watford, Inglaterra) e observadas com uma voltagem de aceleração de 1 kV.

#### 2.2.3.8 Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X do filme de amido de mandioca e filmes com NCC e I-NCC foram avaliados por difração de raios X a partir do difratômetro Rigaku Ultima IV (Rigaku Co., Tóquio, Japão), a 40 kV e 44 mA. As amostras foram analisadas entre 5–50° (2 $\theta$ ) e taxa de varredura de 1° min<sup>-1</sup> a temperatura ambiente (DAI et al., 2015).

#### 2.2.3.9 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de calorimetria exploratória diferencial foram realizadas utilizando o TA Instrument (Q1000, New Castle, EUA) sob atmosfera de nitrogênio gasoso (50 mL min<sup>-1</sup>), previamente calibrado. Aproximadamente 5 mg de amostra de filmes foram colocados em cadinhos de alumínio e selados. Os filmes foram aquecidos desde 200°C até 270°C a 10°C min<sup>-1</sup> (DAI et al., 2015). A temperatura *onset* (T<sub>o</sub>) e a temperatura de pico (T<sub>p</sub>) foram avaliadas a partir do programa TRIOS (TA Instruments, New Castle, EUA).

#### 2.2.3.10 Análises termogravimétricas (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada utilizando o TGA Q5000 (TA Instrument, EUA) em cadinhos de alumina, sob ar sintético (50 L min<sup>-1</sup>) com razão de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup> e variação da temperatura entre 30°C até 700°C (MORENO et al., 2017).

#### 2.2.3.11 Testes mecânicos

A tensão de tração, o alongamento na ruptura e o módulo de Young foram obtidos de acordo com a norma ASTM-D882 (ASTM, 2012). Os filmes foram mantidos a 23°C e 40% de umidade relativa por 48 horas antes do teste. Os filmes de amido de mandioca foram cortados em tiras de 250 x 10 mm<sup>2</sup> e caracterizados em uma máquina de tração (INSTRON 4502, Instru-Met Corporation, Nova Jersey, EUA) equipada com um instrumento de aderência de filme. A velocidade da cruzeta foi de 25 mm min<sup>-1</sup> e um aperto inicial de 127 mm. Cada amostra foi exposta a pelo menos cinco repetições.

### 2.2.3.12 Biodegradabilidade

Os testes de biodegradabilidade foram realizados de acordo com metodologia proposta por Seligra et al. (2016) com algumas modificações. As amostras de filme foram cortadas (2 x 2 cm) e enterradas em solo orgânico inserido em recipientes de polipropileno com perfurações, a fim de oxigenar o solo (Figura 2.2). As amostras foram mantidas em estufa incubadora BOD (SP-500, SP Labor, Presidente Prudente, Brasil) a 25°C com aproximadamente 50% de umidade, sendo que as amostras foram umidificadas duas vezes por dia durante 30 dias. Os filmes foram removidos para avaliação visual em diferentes tempos de análise (0, 6, 12, 18 e 30 dias) e secos em estufa (TE-394/1, TECNAL, Piracicaba, Brasil) a 50°C por 24 horas.

Figura 2.2: Recipientes com solo orgânico aplicados em teste de biodegradabilidade dos filmes



### 2.2.3.13 Análise Estatística

Os resultados foram expressos como média e desvio padrão com o procedimento de análise de variância (ANOVA) utilizando o *software* Statistica 8.0 (Statsoft, Tulsa, EUA). O teste de Fisher ( $p < 0,05$ ) foi utilizado para detectar diferenças entre os valores médios das propriedades dos filmes (nível de confiança de 95%).

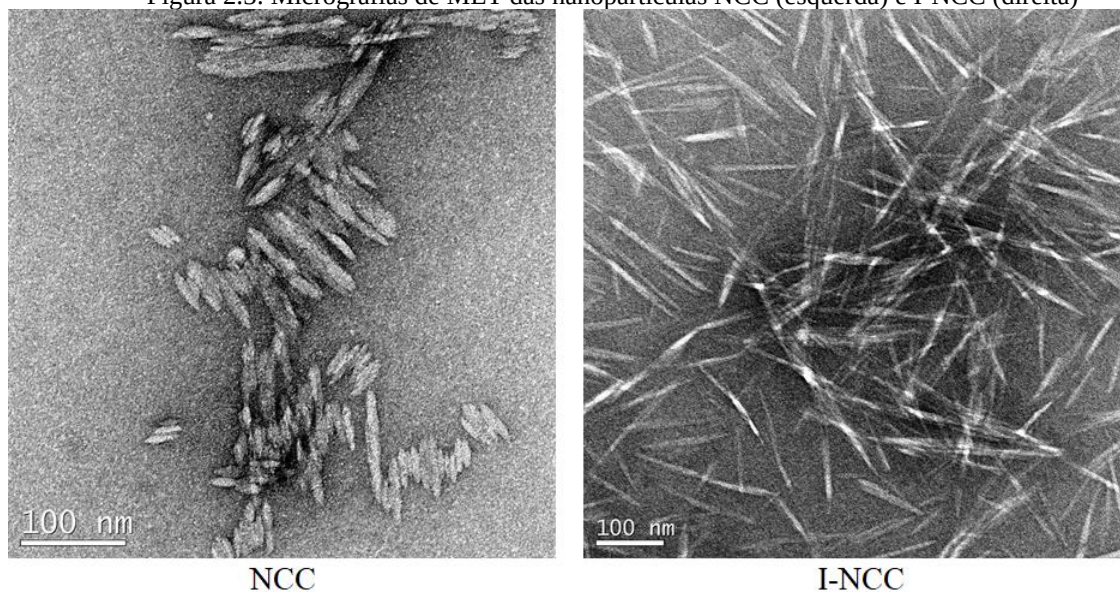
## 2.3 Resultados e Discussões

### 2.3.1 Caracterização da celulose nanocristalina

Os valores do potencial zeta para as suspensões de NCC e I-NCC foram de -32,5 mV e -37,0 mV, respectivamente. As suspensões estáveis devem apresentar valores absolutos do potencial zeta maior que 25,0 mV, em módulo, portanto ambas as suspensões NCC e I-NCC podem ser consideradas estáveis (DITZEL et al., 2017).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da NCC e I-NCC (Figura 2.3) evidenciaram a aparência característica da NCC com morfologia do tipo agulha (KALLEL et al., 2016). As micrografias também mostraram estrutura em escala nanométrica, confirmando o evento da hidrólise ácida. O comprimento e largura de NCC e I-NCC foram medidos a partir de pelo menos 50 imagens de MET, resultando em um comprimento médio (C) de  $67 \pm 26$  e  $91 \pm 23$  nm com diâmetro médio (D) de  $6,94 \pm 2,5$  e  $5,61 \pm 1,3$  nm, respectivamente.

Figura 2.3: Micrografias de MET das nanopartículas NCC (esquerda) e I-NCC (direita)



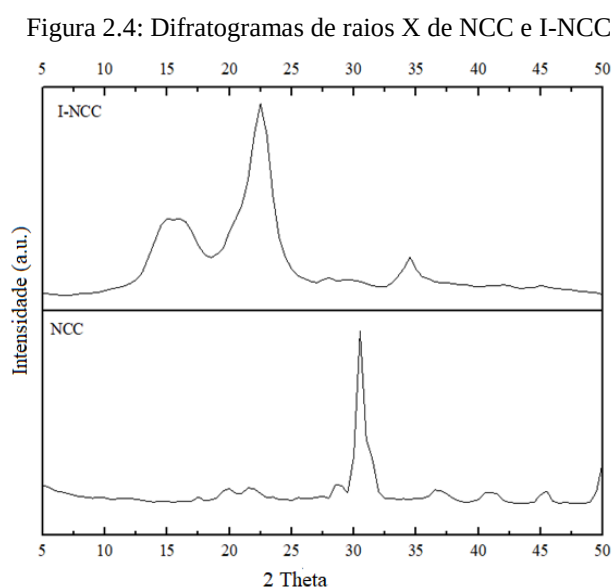
Notas – NCC: celulose nanocristalina obtida a partir do bagaço de mandioca; I-NCC: celulose nanocristalina obtida industrialmente.

O diâmetro e o comprimento foram determinados usando o *software* ImageJ, resultando em uma relação de aspecto (C/D) de 9,62 e 16,2 para NCC e I-NCC, respectivamente. Quando comparados com estudos anteriores, estes valores de razão de

aspecto foram menores que os reportados para NCC produzidos a partir de tegumento de soja e sabugo de milho (FLAUZINO NETO et al., 2016; SILVÉRIO et al., 2013). No entanto, os resultados deste trabalho estavam de acordo com os relatados para NCC de palha de arroz (ISLAM et al., 2018) e de linter algodão cru (MORAIS et al., 2013). Teixeira et al. (2009) estudaram a nanofibra a partir do bagaço de mandioca, enquanto Pelissari et al. (2017) trabalharam com cascas de banana e ambos relataram comprimentos de fibra do NCC maiores do que os reportados neste estudo.

Questões de nomenclatura desses novos materiais (KLEMM et al., 2011) podem estar associadas a algumas das diferenças relatadas que aparecem em estudos anteriores. A morfologia observada no presente trabalho apresenta-se consistente com nanofibras extraídas de madeira de pinho, sabugo de milho e celulose microcristalina (ASIM et al., 2018; DITZEL et al., 2017).

A Figura 2.4 apresenta os padrões de difração de raios X para as amostras de NCC e I-NCC em pó. A difração de raios X da NCC exibiu picos em torno dos valores de  $2\theta$  de  $20^\circ$  e  $30,5^\circ$ , enquanto o I-NCC apresentou picos em torno de  $15^\circ$ ,  $22,5^\circ$  e  $34,5^\circ$ , comparável aos resultados encontrados por Ditzel et al. (2017) que estudaram a celulose nanocristalina a partir de madeira de pinus e sabugo de milho. A difração no ângulo  $2\theta$  de  $22,5^\circ$  consiste no pico característico da celulose (SUN; SHAO; MA, 2016). Os picos de NCC ( $20^\circ$  e  $30,5^\circ$ ) corroboraram com os valores relatados por Leite, Zanon e Menegalli (2017), com picos próximos a  $21^\circ$  e  $31^\circ$  para nanofibras obtidas a partir do bagaço de mandioca.



Notas – NCC: celulose nanocristalina obtida a partir do bagaço de mandioca; I-NCC: celulose nanocristalina obtida industrialmente.

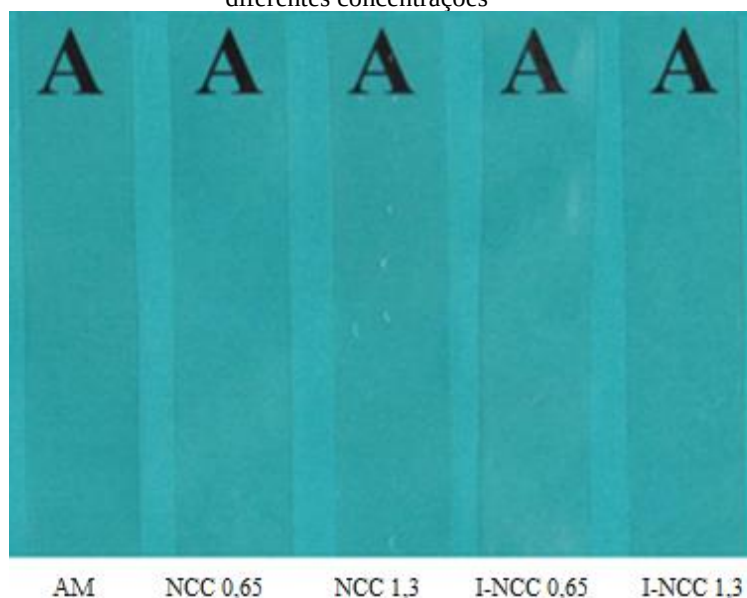
Os índices de cristalinidade calculados (CrI) foram 87,8% e 55,5% para NCC e I-NCC, respectivamente. O branqueamento do bagaço de mandioca removeu a hemicelulose e a lignina, resultando em maiores teores de celulose. O maior índice de cristalinidade da NCC (87,8%) foi comparável ao CrI da NCC de fibra de algodão com 89% (OUN; RHIM, 2015) e do bagaço de mandioca com 78,1% (LEITE; ZANON; MENEGALLI, 2017) e 84,1% de índice de cristalinidade (TRAVALINI et al., 2018).

### 2.3.2 Caracterização dos filmes

#### 2.3.2.1 Morfologia dos filmes

A aparência superficial dos filmes de amido de mandioca reforçados com NCC está apresentada na Figura 2.5. As suspensões de filme foram centrifugadas para remover possíveis bolhas, resultando em filmes translúcidos e de boa aparência a serem aplicados como embalagem. A espessura, a densidade e a opacidade dos filmes de amido de mandioca reforçados com NCC e I-NCC são mostradas na Tabela 2.2.

Figura 2.5: Aspecto visual de filmes de amido de mandioca sem nanopartículas (AM) e com NCC e I-NCC em diferentes concentrações



Notas – AM: filme controle; NCC: filme com celulose nanocristalina; I-NCC: filme com celulose nanocristalina obtida industrialmente.

Os filmes de amido de mandioca exibiram valores de espessura semelhantes ( $p > 0,05$ ), pois a massa das suspensões dos filmes eram as mesmas para todas as amostras. Os filmes apresentaram valores semelhantes, com exceção da NCC 0,65, que apresentou menor valor de densidade.

Tabela 2.2: Média dos valores e desvio padrão da espessura, densidade e opacidade dos filmes de amido de mandioca

| Amostra    | Espessura (mm) | Densidade (g cm <sup>-3</sup> ) | Opacidade (A <sub>600</sub> mm <sup>-1</sup> ) |
|------------|----------------|---------------------------------|------------------------------------------------|
| AM         | 0,12±0,02      | 1,49 <sup>a</sup> ±0,04         | 0,95 <sup>b</sup> ±0,00                        |
| NCC 0,65   | 0,13±0,03      | 1,24 <sup>b</sup> ±0,09         | 0,95 <sup>b</sup> ±0,01                        |
| NCC 1,3    | 0,10±0,02      | 1,49 <sup>a</sup> ±0,06         | 0,87 <sup>c</sup> ±0,01                        |
| I-NCC 0,65 | 0,10±0,01      | 1,42 <sup>a</sup> ±0,01         | 0,98 <sup>ab</sup> ±0,01                       |
| I-NCC 1,3  | 0,13±0,02      | 1,54 <sup>a</sup> ±0,08         | 1,00 <sup>a</sup> ±0,01                        |
| p-ANOVA*   | 0,18           | 0,03                            | <0,001                                         |

Notas – AM: filme controle; NCC: filme com celulose nanocristalina; I-NCC: filme com celulose nanocristalina obtida industrialmente.

\* Análise de Variância obtida pelo teste de ANOVA.

\*\*Diferentes letras na mesma coluna representam diferença estatística nos resultados de acordo com o teste de Fisher ( $p < 0,05$ ).

Os valores de opacidade indicaram que a NCC 1,3 tornou o filme mais translúcido e a I-NCC 0,65 e a I-NCC 1,3 resultaram em maior valor de opacidade (0,98 e 1,00 A<sub>600</sub> mm<sup>-1</sup>, respectivamente) se comparado a NCC e amido de mandioca. Esse comportamento pode ser explicado devido ao maior tamanho médio de partícula da I-NCC se comparado com o tamanho do interespaço no filme de amido; a NCC resultou em filmes mais translúcidos devido a um menor tamanho médio de partícula (COELHO et al., 2017). Estes filmes foram mais translúcidos (menor opacidade) em comparação com outros estudos de filmes de amido relatados; filmes de nanocompósitos de amido de batata-PVA-ZnO possuem transparência relatada entre 6 e 10 (AKHAVAN; KHOYLOU; ATAEIVARJOVI, 2017).

O conteúdo de água, absorção de água, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de mandioca reforçados com NCC e I-NCC estão mostrados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Valores de média e desvio padrão do conteúdo de água, absorção de água, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes de amido de mandioca

| Amostra    | Conteúdo de água (%) | Absorção de água (%)      | Solubilidade (%) | PVA (g mm m <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup> kPa <sup>-1</sup> ) |
|------------|----------------------|---------------------------|------------------|-----------------------------------------------------------------|
| AM         | 32,66±0,62           | 112,48 <sup>a</sup> ±4,79 | 31,30±0,64       | 0,041 <sup>a</sup> ±0,007                                       |
| NCC 0,65   | 30,05±0,29           | 51,24 <sup>b</sup> ±0,01  | 24,64±1,25       | 0,035 <sup>ab</sup> ±0,008                                      |
| NCC 1,3    | 32,11±1,86           | 37,18 <sup>c</sup> ±3,08  | 23,11±3,05       | 0,021 <sup>c</sup> ±0,001                                       |
| I-NCC 0,65 | 32,14±1,19           | 43,43 <sup>bc</sup> ±1,39 | 23,84±3,72       | 0,026 <sup>bc</sup> ±0,001                                      |
| I-NCC 1,3  | 31,34±1,28           | 52,20 <sup>b</sup> ±2,56  | 20,29±3,06       | 0,037 <sup>ab</sup> ±0,001                                      |
| p-ANOVA*   | 0,51                 | <0,0001                   | 0,06             | 0,05                                                            |

Notas – AM: filme controle; NCC: filme com celulose nanocristalina; I-NCC: filme com celulose nanocristalina obtida industrialmente.

\* Análise de Variância obtida pelo teste de ANOVA.

\*\*Diferentes letras na mesma coluna representam diferença estatística nos resultados de acordo com o teste de Fisher ( $p < 0,05$ ).

O conteúdo de água significa a quantidade de água presente nos filmes, enquanto a solubilidade em água revela o comportamento dos filmes em ambientes aquosos (LLANOS; TADINI, 2018). O conteúdo de água não foi significativamente afetado pela presença de NCC ( $p > 0,05$ ) de ambos os tipos. Os elevados teores de água ocorreram devido a presença de glicerol hidrofílico, aplicado como plastificante. Após a gelatinização dos grânulos de amido, as ligações de hidrogênio são quebradas e a suspensão de amido torna-se uma pasta viscoelástica (TEODORO et al., 2015) plastificada por água. O valor de absorção de água dos filmes de amido diminuiu com a presença de nanocristais de celulose. Isso pode ser atribuído devido a fraca interação com as partículas NCC com o filme de amido. O menor valor foi encontrado para filmes com 1,3% de NCC (37,18%), resultando em uma redução de 67% na absorção de água se comparado ao filme controle (AM).

A solubilidade em água dos filmes diminuiu com a incorporação de NCC, com menor solubilidade para I-NCC em comparação com NCC. Os resultados deste estudo estão de acordo com os de Jiang et al. (2016) que estudaram filmes a base de amido de batata e observaram uma diminuição na solubilidade em água após a adição de nanopartículas; o mesmo comportamento foi relatado por Al-Hassan e Norziah (2017) que trabalharam com amido de milho.

### 2.3.2.2 Propriedades de barreira

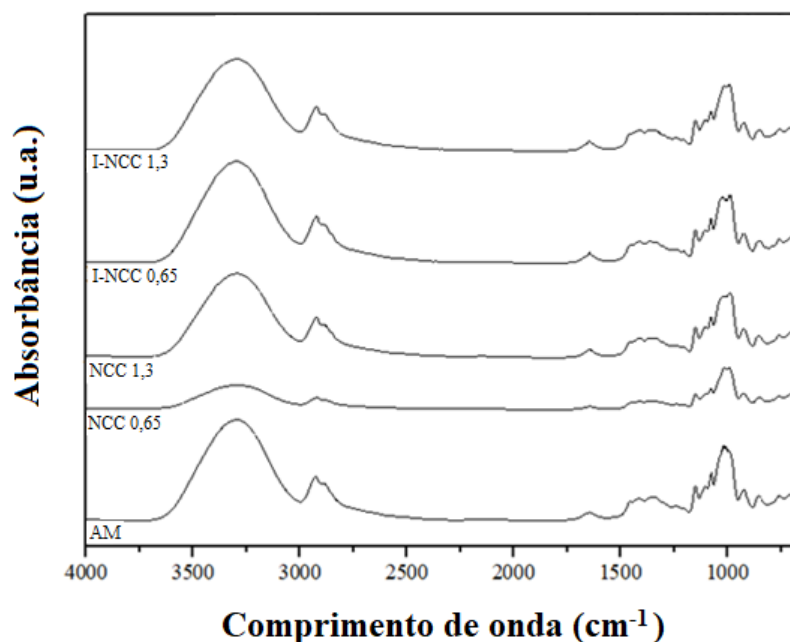
A permeabilidade ao vapor de água do filme de amido de mandioca reforçado com NCC está apresentada na Tabela 2.3. O valor de PVA para os filmes com celulose nanocristalina foi reduzido se comparado com o filme controle (0,041 g mm m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> kPa<sup>-1</sup>),

sendo que o filme com 1,3% de NCC resultou no menor valor ( $0,021 \text{ g mm m}^{-2} \text{ dia}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$ ). Isso sugere fortemente que a incorporação de NCC melhorou as propriedades de barreira dos filmes de amido de mandioca, sendo confirmado e relatado na literatura. O uso de nanopartículas em filmes diminui a permeabilidade em toda a matriz polimérica, reduzindo a difusividade do vapor de água nos filmes, resultando em uma melhor barreira (KAUSHIK; SINGH; VERMA, 2010). Em comparação com outros estudos (BIDUSKI et al., 2017; KIM; JANE; LAMSAL, 2017), os valores mais baixos de permeabilidade ao vapor de água para nossos filmes reforçados são promissores, uma característica favorável para uso como filme de embalagem. Os nanocristais de celulose atuaram como bons agentes de barreira, o que poderia aumentar a vida útil dos alimentos embalados.

### 2.3.2.3 Estrutura e morfologia dos filmes

A espectroscopia FT-IR foi utilizada para elucidar possíveis interações moleculares entre o amido de mandioca, o glicerol e as nanopartículas (Figura 2.6). Todos os filmes apresentaram as mesmas bandas na espectroscopia, e mostraram-se coerentes com espectros relatados correspondentes; a presença de NCC não afetou os espectros, sugerindo que a estrutura química dos filmes não foi alterada.

Figura 2.6: Espectros de absorvância FT-IR de filmes de amido de mandioca

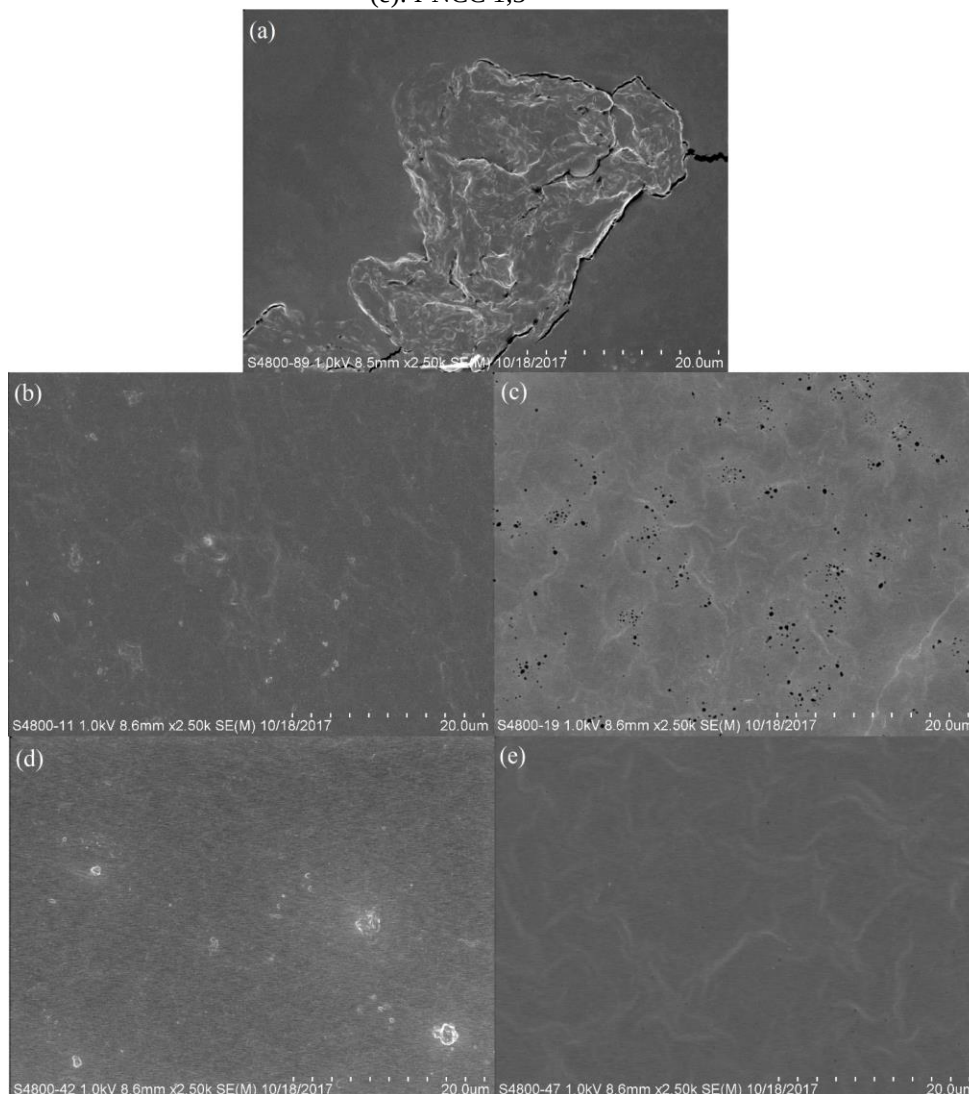


Notas – AM: filme controle; NCC: filme com celulose nanocristalina; I-NCC: filme com celulose nanocristalina obtida industrialmente.

O estiramento da ligação de hidrogênio, grupo -OH do amido, ocorreu em  $3304\text{ cm}^{-1}$  (AL-HASSAN; NORZIAH, 2017). O pico em torno de  $2927\text{ cm}^{-1}$  na região C-H foi encontrado devido a presença de glicerol (EDHIREJ et al., 2017). A banda a  $1645\text{ cm}^{-1}$  ocorreu devido a vibração de flexão de água pela absorção de água nos filmes (PRACHAYAWARAKORN et al., 2013). As bandas de  $1454$  e  $1336\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas as vibrações C-H<sub>2</sub> e C-H, respectivamente (LÓPEZ-CÓRDOBA et al., 2017; PATEL et al., 2015). O estiramento C-O do C-O-C foi encontrado em  $1240\text{ cm}^{-1}$  (LÓPEZ-CÓRDOBA et al., 2017), enquanto o estiramento da ligação C-O do grupo C-O-H no amido de mandioca ocorreu a  $1150\text{ cm}^{-1}$  (MA et al., 2017). As bandas de  $925$  e  $760\text{ cm}^{-1}$  ocorreram devido ao alongamento de C-H e C-O-C de glicose no amido, respectivamente (AKHAVAN; KHOYLOU; ATAIEVARJOVI, 2017; MA et al., 2017).

A morfologia dos filmes de amido (Figura 2.7A) e filmes de amido com nanopartículas (Figura 2.7B, C, D e E) foi investigada por MEV. As micrografias de MEV também forneceram evidência de forte adesão interfacial entre NCC e I-NCC, além do amido de mandioca, devido a uma boa dispersão. Todos os filmes produzidos apresentavam uma superfície homogênea sem bolhas ou rachaduras, e boas características de manuseio, como espessura, maleabilidade, transparência e resistência mecânica.

Figura 2.7: Imagens de MEV da superfície dos filmes (a): AM, (b): NCC 0,65, (c): NCC 1,3, (d): I-NCC 0,65 e (e): I-NCC 1,3



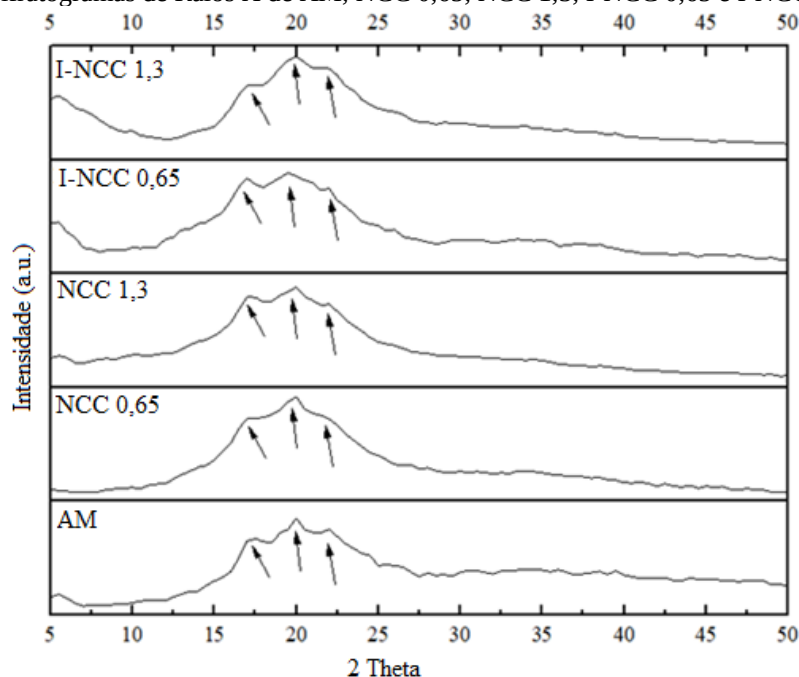
Notas – AM: filme controle; NCC: filme com celulose nanocristalina; I-NCC: filme com celulose nanocristalina obtida industrialmente.

As Figuras 2.7B, C, D e E exibem boa compatibilidade entre as nanopartículas (NCC e I-NCC) e a matriz, como indicado pela uniformidade da superfície dos filmes. Entretanto, a Figura 2.7C apresenta a superfície dos filmes com bolhas microscópicas; este efeito pode ter ocorrido devido a uma menor eficiência da centrifugação das soluções filmogênicas, mantendo uma pequena quantidade de ar na solução. A Figura 2.7A apresenta grânulos de amido que não foram gelatinizados completamente, com a incorporação bem-sucedida das nanopartículas em uma matriz homogênea, tornando-as mais dúcteis devido a redução do número de falhas. O mesmo comportamento foi observado por Cao et al. (2008), que estudaram filmes de amido de ervilha reforçados com NCC de fibra de linho, e por Kaushik,

Singh e Verma (2010) que avaliaram a incorporação de celulose nanofibrilada a partir de palha de trigo em amido termoplástico.

Os difratogramas de raios X dos filmes de amido de mandioca (AM) e amido de mandioca reforçados com 0,65% e 1,3% de NCC e I-NCC estão mostrados na Figura 2.8.

Figura 2.8: Difratogramas de Raios X de AM, NCC 0,65, NCC 1,3, I-NCC 0,65 e I-NCC 1,3



Notas – AM: filme controle; NCC: filme com celulose nanocristalina; I-NCC: filme com celulose nanocristalina obtida industrialmente.

Os filmes I-NCC 0,65 e I-NCC 1,3 exibiram picos de difração a  $2\theta$  de  $5,5^\circ$ ,  $17^\circ$  e  $20^\circ$ , no entanto, o filme AM exibiu picos nestes e um adicional  $2\theta$  de  $22^\circ$ . Estes picos de difração foram semelhantes aos encontrados em outros estudos com filmes de amido (EDHIREJ et al., 2017; MELLO; MALI, 2014). Os picos dos filmes de amido de mandioca apresentaram cristalinidade residual semelhante ao polimorfo do tipo C, devido a uma mistura entre as estruturas de amido tipo A e B (SUN; SHAO; MA, 2016). Adicionalmente ao polimorfo do tipo C, encontra-se estrutura do tipo  $V_H$  ( $20^\circ$  e  $22^\circ$ ), devido ao complexo formado entre a amilose e o glicerol, induzido pelo tratamento térmico (AZEVEDO et al., 2017; SURIYATEM; AURAS; RACHTANAPUN, 2018).

### 2.3.2.4 Propriedades térmicas e propriedades mecânicas

A estabilidade térmica dos filmes de amido de mandioca foi determinada por meio de análises de DSC e TGA. A Tabela 2.4 apresenta os valores de variação de entalpia referente a volatilização do glicerol (endotérmico), temperatura *onset* ( $T_o$ ), temperatura de pico ( $T_p$ ) e temperatura final ( $T_f$ ).

Tabela 2.4: Propriedades térmicas por DSC de filmes de amido de mandioca sem nanopartículas e com NCC (0,65 e 1,3%) e I-NCC (0,65 e 1,3%)

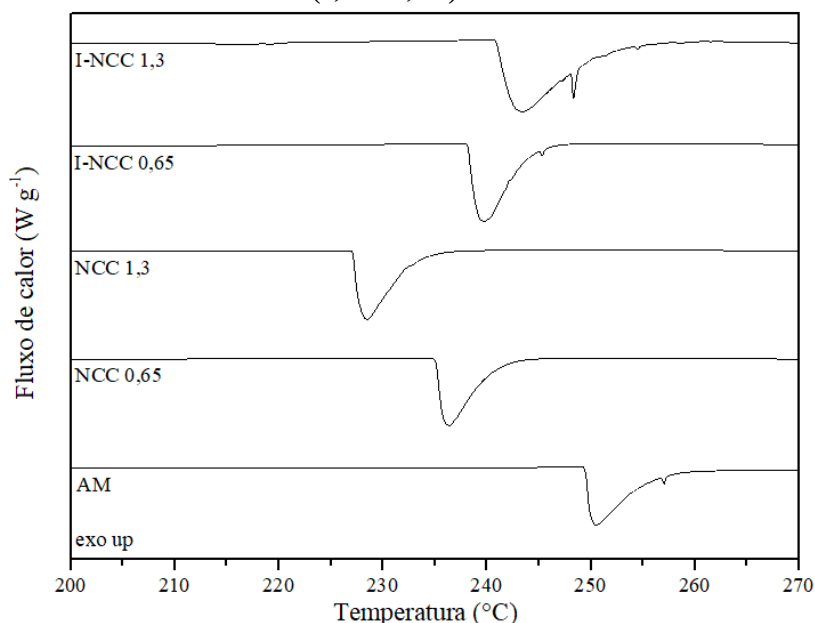
|                   | $\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> ) | $T_o$ (°C) | $T_p$ (°C) | $T_f$ (°C) |
|-------------------|---------------------------------|------------|------------|------------|
| <b>AM</b>         | 45,0                            | 243,2      | 246,9      | 264,3      |
| <b>NCC 0,65</b>   | 60,1                            | 235,1      | 235,9      | 245,8      |
| <b>NCC 1,3</b>    | 64,2                            | 226,4      | 227,9      | 238,3      |
| <b>I-NCC 0,65</b> | 56,1                            | 238,0      | 239,3      | 249,0      |
| <b>I-NCC 1,3</b>  | 62,3                            | 239,8      | 241,4      | 254,8      |

Notas – AM: filme controle; NCC: filme com celulose nanocristalina; I-NCC: filme com celulose nanocristalina obtida industrialmente.

O filme de amido de mandioca puro apresentou pico endotérmico em 246,9°C, mas este valor diminuiu com a adição de NCC (235,9 e 227,9°C) e I-NCC (239,3 e 241,4°C), resultando em menor termo estabilidade com reforço de nanopartículas. Este pode ser o resultado da diminuição da flexibilidade das cadeias de amilopectina na presença de celulose nanocristalina (KAUSHIK; SINGH; VERMA, 2010), e pode ser atribuído a presença de grupos sulfato na superfície de NCC (LECORRE; BRAS; DUFRESNE, 2012).

Os picos endotérmicos referem-se à volatilização do glicerol (Figura 2.9), o qual apresenta maior temperatura de volatilização se comparado com o glicerol puro, devido a interação com a solução filmogênica (CHI et al., 2004). Uma redução no pico endotérmico (picos longos) ocorre com o aumento da umidade no interior do cadinho, onde esta variação na umidade pode ocorrer devido a interação entre a solução formadora do filme e a higroscopicidade das nanopartículas (LIU et al., 2008). Este evento foi observado devido ao excesso de glicerol presente nas formulações filmogênicas e as interações entre as pontes de hidrogênio.

Figura 2.9: Curvas de DSC de filmes de amido de mandioca sem nanopartículas e com NCC (0,65 e 1,3%) e I-NCC (0,65 e 1,3%)



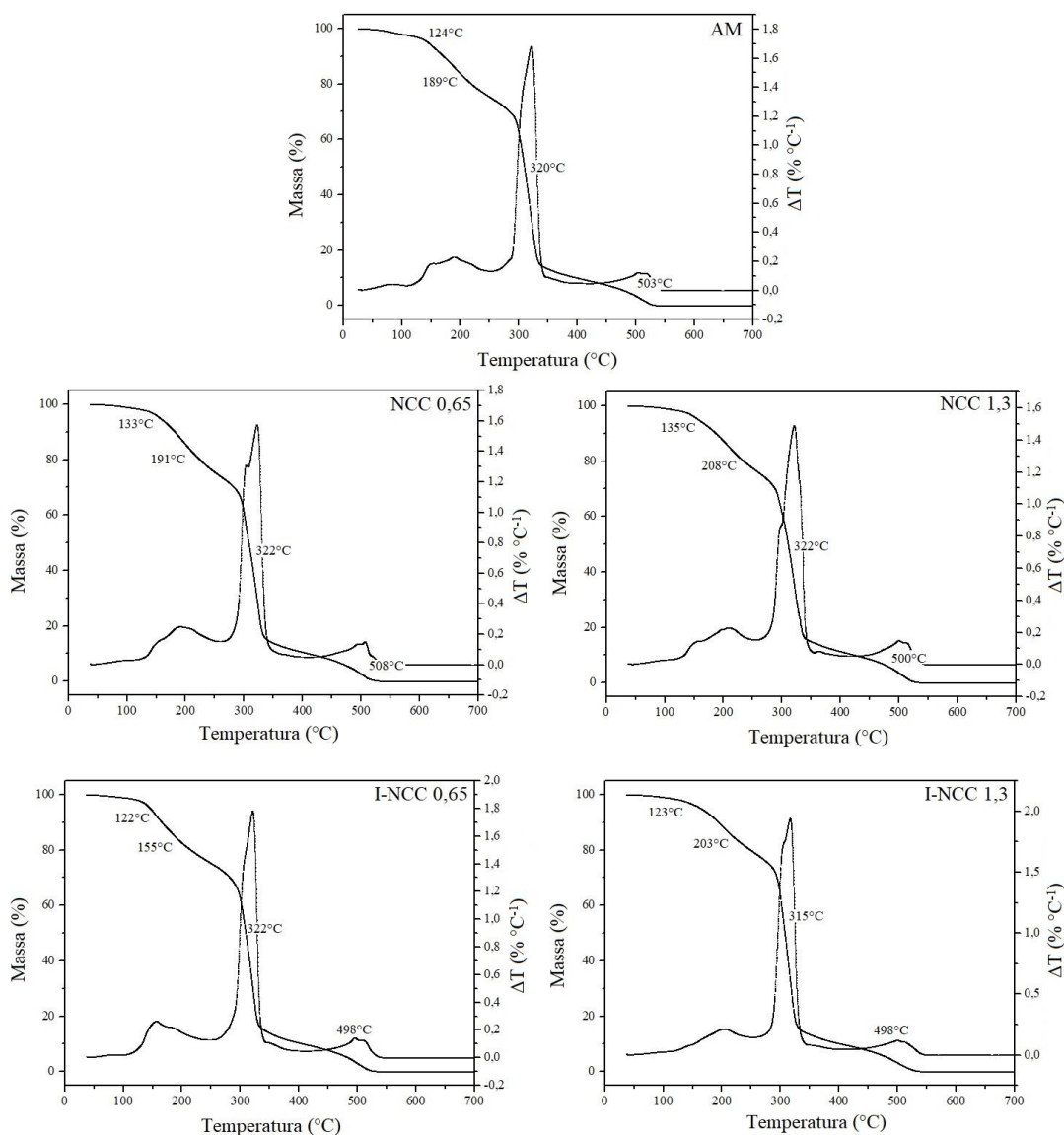
Notas – AM: filme controle; NCC: filme com celulose nanocristalina; I-NCC: filme com celulose nanocristalina obtida industrialmente.

Os resultados de DSC indicaram que NCC e I-NCC acompanham o aumento da variação de entalpia e a diminuição da temperatura de pico. Os reforços influenciaram na variação da entalpia ( $\Delta H$ ) dos filmes de amido de mandioca, sendo que a incorporação de NCC e I-NCC resultou em aumento da variação de entalpia, pois foi necessária maior energia para a ocorrência da transição de fase (volatilização do glicerol). O  $\Delta H_m$  do filme de amido de mandioca puro foi de  $44,99 \text{ J g}^{-1}$ . Após a adição de 0,65% de NCC, o  $\Delta H_m$  aumentou para  $60,13 \text{ J g}^{-1}$ , enquanto que a adição de 1,3% de NCC, resultou no aumento de  $\Delta H_m$  para  $64,17 \text{ J g}^{-1}$ . Adicionando 0,65% de I-NCC, o  $\Delta H_m$  aumentou para  $56,14 \text{ J g}^{-1}$ , enquanto que a adição de 1,3% de I-NCC aumentou o  $\Delta H_m$  para  $62,34 \text{ J g}^{-1}$ . Tendência semelhante foi relatada por Fan et al. (2016) com adição de nanopartículas de amido em filmes de amido de milho e para Kaushik, Singh e Verma (2010) em um estudo com nanofibras de palha de trigo incorporadas ao amido de milho termoplástico.

A decomposição térmica de filmes AM e reforçados com NCC e I-NCC foram estudados com TGA e são mostrados na Figura 2.10. Um comportamento semelhante pode ser observado para a perda de massa em todos os filmes, independentemente dos tipos e concentrações de nanopartículas. A decomposição térmica ocorreu em três etapas principais. A primeira etapa, entre a faixa de temperatura de 120 a 320°C, correspondente a perda de água da amostra e a volatilização do glicerol e a segunda etapa (320 a 500°C) referente a

degradação do amido da matriz (EDHIREJ et al., 2017). O último estágio ( $> 500^{\circ}\text{C}$ ) corresponde a queima de carbono ( $< 0,05\%$  de resíduos).

Figura 2.10: Curvas termogravimétricas (curvas TGA e DTA) de filmes de amido de mandioca



Notas – AM: filme controle; NCC: filme com celulose nanocristalina; I-NCC: filme com celulose nanocristalina obtida industrialmente.

Após o primeiro estágio de degradação, uma etapa de decomposição, observada em torno de  $320^{\circ}\text{C}$ , foi atribuída a oxidação do amido, devido a eliminação dos grupos hidroxila, decomposição e despolimerização das cadeias de carbono do amido (PIÑEROS-HERNANDEZ et al., 2017). A maior taxa de degradação térmica ( $\sim 70\%$ ) ocorre nesta etapa, que se reflete pela redução drástica da massa dos filmes.

A temperatura de decomposição inicial, os picos de análise térmica diferencial (DTA) e a porcentagem de resíduos a 200°C, 400°C e 600°C dos filmes de amido de mandioca estão mostrados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5: Propriedades térmicas por TGA de filmes de amido

| Amostra                       | AM                    | NCC<br>0,65          | NCC<br>1,3           | I-NCC<br>0,65         | I-NCC<br>1,3          | p-<br>ANOVA* |
|-------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------|
| <b>Temperatura Onset (°C)</b> | 124 <sup>bc</sup> ±1  | 133 <sup>ab</sup> ±3 | 135 <sup>a</sup> ±6  | 122 <sup>c</sup> ±3   | 123 <sup>c</sup> ±4   | 0,04         |
| <b>Picos DTA (°C)</b>         | 189 <sup>c</sup> ±1   | 191 <sup>bc</sup> ±4 | 208 <sup>a</sup> ±1  | 155 <sup>d</sup> ±4   | 203 <sup>ab</sup> ±3  | <0,0001      |
|                               | 320 <sup>ab</sup> ±2  | 322 <sup>a</sup> ±1  | 322 <sup>a</sup> ±1  | 322 <sup>a</sup> ±1   | 315 <sup>b</sup> ±2   | 0,04         |
|                               | 503 <sup>ab</sup> ±4  | 508 <sup>a</sup> ±1  | 500 <sup>ab</sup> ±4 | 498 <sup>b</sup> ±1   | 498 <sup>ab</sup> ±1  | 0,04         |
| 200°C                         | 83,5 <sup>d</sup> ±0  | 85,2 <sup>c</sup> ±0 | 87,0 <sup>b</sup> ±0 | 82,4 <sup>d</sup> ±0  | 88,5 <sup>a</sup> ±0  | <0,0001      |
| <b>Resíduos (%)</b>           |                       |                      |                      |                       |                       |              |
| 400°C                         | 9,8 <sup>c</sup> ±0   | 10,6 <sup>b</sup> ±0 | 11,3 <sup>a</sup> ±0 | 10,3 <sup>bc</sup> ±0 | 10,1 <sup>bc</sup> ±0 | 0,0007       |
| 600°C                         | 0,028 <sup>c</sup> ±0 | 0,05 <sup>a</sup> ±0 | 0,05 <sup>a</sup> ±0 | 0,042 <sup>b</sup> ±0 | 0,05 <sup>a</sup> ±0  | 0,0001       |

Notas – AM: filme controle; NCC: filme com celulose nanocristalina; I-NCC: filme com celulose nanocristalina obtida industrialmente.

\* Análise de Variância obtida pelo teste de ANOVA.

\*\*Diferentes letras na mesma linha representam diferença estatística nos resultados de acordo com o teste de Fisher ( $p < 0,05$ ).

Uma perda inicial de massa foi observada em temperaturas entre 122 e 135°C, que correspondem a eliminação da água e decomposição de compostos de baixo peso molar presentes na amostra por desidratação (TEIXEIRA et al., 2009). A temperatura mostrada na Tabela 2.5 (picos de DTA) indicou que NCC e I-NCC a 1,3% aumentaram a estabilidade térmica dos filmes, mas a segunda e terceira temperaturas de decomposição foram muito semelhantes.

A Tabela 2.6 apresenta o efeito da tensão de tração, o alongamento na ruptura (AR) e o módulo de Young para filmes de amido de mandioca incorporados com NCC e I-NCC. Um aumento importante na tensão de tração em NCC 0,65 foi observado (aumento de 90% em relação ao filme controle), enquanto I-NCC 0,65 resultou em menor valor de tensão de tração (aumento de 16% se comparado com o filme controle).

Tabela 2.6: Valores de tensão de tração, alongamento na ruptura e módulo de Young para o filme controle (AM) e filmes com NCC e I-NCC

| Amostra    | Tensão de tração (MPa)  | Alongamento na ruptura (%) | Módulo de Young (MPa)     |
|------------|-------------------------|----------------------------|---------------------------|
| AM         | 4,77 <sup>c</sup> ±0,65 | 54,92 <sup>a</sup> ±2,5    | 245,8 <sup>bc</sup> ±19,4 |
| NCC 0,65   | 9,07 <sup>a</sup> ±0,8  | 44,17 <sup>ab</sup> ±3,6   | 312,8 <sup>b</sup> ±26,2  |
| NCC 1,3    | 6,53 <sup>bc</sup> ±1,0 | 39,14 <sup>b</sup> ±2,0    | 408,1 <sup>a</sup> ±42,8  |
| I-NCC 0,65 | 5,55 <sup>c</sup> ±1,0  | 44,58 <sup>ab</sup> ±5,1   | 303,6 <sup>b</sup> ±22,0  |
| I-NCC 1,3  | 8,64 <sup>ab</sup> ±0,6 | 40,12 <sup>b</sup> ±2,8    | 188,7 <sup>c</sup> ±3,2   |
| p-ANOVA*   | 0,0003                  | 0,005                      | 0,01                      |

Notas – AM: filme controle; NCC: filme com celulose nanocristalina; I-NCC: filme com celulose nanocristalina obtida industrialmente.

\* Análise de Variância obtida pelo teste de ANOVA.

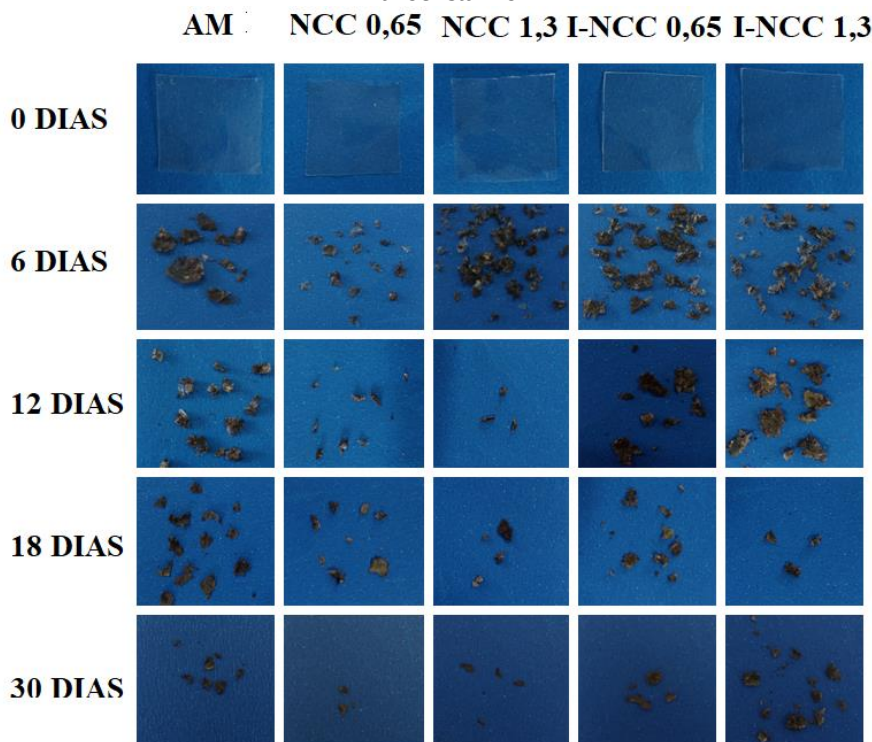
\*\*Diferentes letras na mesma coluna representam diferença estatística nos resultados de acordo com o teste de Fisher ( $p < 0,05$ ).

O reforço nanocristalino a 1,3% aumentou a força de tração para filmes de I-NCC se comparado a 0,65%, contudo não para NCC, o que foi inesperado; no entanto, todos os reforços resultaram em filmes mais resistentes se comparados com o filme controle. O reforço nanocristalino tornou os filmes mais rígidos, com menores valores de AR em comparação com o filme controle. Entre os filmes reforçados, 1,3% de nanocristais resultou em um filme mais rígido (menor AR) se comparado com o filme com 0,65% de nanocristais, o que era esperado. Tendência semelhante foi relatada por Agustin et al. (2014) para filme de amido de milho reforçado com nanocristais de palha de arroz; maior concentração de NCC resultou em maior tensão de tração e menores valores de AR. Cao et al. (2008) também relataram observações similares para nanocompósitos a base de amido incorporados com nanocristais de celulose.

O módulo de Young apresentou aumento com a adição das nanopartículas, sendo o maior valor obtido para a maior concentração de NCC (408,1 MPa), resultando em um aumento de 66%. O mesmo comportamento foi observado por Rubentheren et al. (2016) que avaliou a adição de celulose nanocristalina e ácido tânico, verificando aumento da tensão de tração e módulo de Young com a adição dos reforços nos filmes de amido. Santana et al. (2019) observou similar comportamento, pois com a adição de 1% de nanopartículas de celulose em filmes de amido de mandioca, o módulo de Young aumentou em 22%.

A biodegradabilidade dos filmes de amido foi avaliada qualitativamente durante 30 dias sob condições controladas de temperatura e umidade relativa, sendo que as imagens com o aspecto visual dos filmes estão apresentadas na Figura 2.11.

Figura 2.11: Avaliação qualitativa da biodegradabilidade dos filmes de amido com e sem reforço nanocristalino



Notas – AM: filme controle; NCC: filme com celulose nanocristalina; I-NCC: filme com celulose nanocristalina obtida industrialmente.

Pode-se constatar que, após seis dias de contato com o solo, todos os filmes avaliados sofreram alterações e desagregação, indicando o início da degradação. Com o passar dos dias foi possível perceber uma redução na quantidade de partículas presentes e com menor tamanho, comprovando a biodegradabilidade do material. As partículas resultantes do processo de degradação apresentam coloração escura devido ao contato com o solo, visto que na tentativa de remover o solo dos filmes, os mesmos pulverizavam, tornando impossível o registro dos fragmentos encontrados. Os filmes desenvolvidos com NCC 0,65 e NCC 1,3 resultaram em maior biodegradabilidade no 30º dia de avaliação, confirmando que o reforço não prejudicou o processo de degradação do filme.

Em um estudo realizado por Campagner et al. (2014) com o desenvolvimento de filmes de amido e lignossulfonados, a biodegradabilidade foi verificada por avaliação dos teores de metano e gás carbônico no meio, tendo sido constatado que a degradação ocorreu após dois meses de armazenamento. Seligra et al. (2016) avaliaram a biodegradabilidade de filmes de amido com glicerol e ácido cítrico, por meio de avaliação qualitativa e observaram que após 12 dias de armazenamento os filmes iniciaram o processo de degradação dos filmes.

## 2.4 Conclusão

Este estudo mostrou que a celulose nanocristalina, tanto obtida a partir do bagaço de mandioca quanto a partir de fibras industriais de madeira, pode ser aplicada para reforçar filmes de amido, melhorando as propriedades dos mesmos. O bagaço de mandioca pode ser aplicado na produção de nanopartículas com maiores índices de cristalinidade. Filmes com celulose nanocristalina obtida a partir do bagaço de mandioca (NCC) resultaram em menores valores de permeabilidade ao vapor de água, opacidade, absorção de água e alongamento na ruptura, além de valores mais elevados na tensão de tração e módulo de Young. Os resultados qualitativos de biodegradabilidade indicaram a degradação dos filmes em aproximadamente 30 dias sob armazenamento em solo orgânico a temperatura ambiente. Os resultados indicaram o potencial dos filmes de amido de mandioca para aplicações relacionadas a embalagens, inclusive para alimentos, sendo que a amostra contendo 1,3% de celulose nanocristalina (NCC) apresentou as melhores propriedades de filme.

## REFERÊNCIAS

- AGUSTIN, M. B.; AHMMAD, B.; ALONZO, S. M. M.; PATRIANA, F. M. Bioplastic based on starch and cellulose nanocrystals from rice straw. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 33, n. 24, p. 2205–2213, 2014.
- AILA-SUÁREZ, S.; PALMA-RODRÍGUEZ, H. M.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, A. I.; HERNÁNDEZ-URIBE, J. P.; BELLO-PÉREZ, L. A.; VARGAS-TORRES, A. Characterization of films made with chayote tuber and potato starches blending with cellulose nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 102–107, 2013.
- AKHAVAN, A.; KHOYLOU, F.; ATAEIVARJOVI, E. Preparation and characterization of gamma irradiated Starch/PVA/ZnO nanocomposite films. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 138, p. 49–53, 2017.
- AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H. Effect of transglutaminase induced crosslinking on the properties of starch/gelatin films. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 13, p. 15–19, 2017.
- ASIM, S.; WASIM, M.; SABIR, A.; SHAFIQ, M.; ANDLIB, H.; KHURAM, S.; AHMAD, A.; JAMIL, T. The effect of Nanocrystalline cellulose/Gum Arabic conjugates in crosslinked membrane for antibacterial, chlorine resistance and boron removal performance. **Journal of Hazardous Materials**, v. 343, p. 68–77, 2018.
- ASTM. American Society for Testing and Materials - D644. In: **Annual Book of ASTM Standards**. [s.l.] ASTM, Philadelphia, 2002.
- ASTM. American Society for Testing and Materials - D570. In: **Annual Book of ASTM Standards**. [s.l.] ASTM, Philadelphia, 2010.
- ASTM. ASTM D882: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. **ASTM International**, p. 12, 2012.
- ASTM. American Society for Testing and Materials - F2251. In: **Annual Book of ASTM Standards**. [s.l.] ASTM, Philadelphia, 2013a.
- ASTM. American Society for Testing and Materials - D1653. In: **Annual Book of ASTM Standards**. [s.l.] ASTM, Philadelphia, 2013b.
- AZEVEDO, V. M.; BORGES, S. V.; MARCONCINI, J. M.; YOSHIDA, M. I.; NETO, A. R. S.; PEREIRA, T. C.; PEREIRA, C. F. G. Effect of replacement of corn starch by whey protein isolate in biodegradable film blends obtained by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 971–980, 2017.
- BIDUSKI, B.; DA SILVA, F. T.; DA SILVA, W. M.; EL HALAL, S. L. DE M.; PINTO, V. Z.; DIAS, A. R. G.; DA ROSA ZAVAREZE, E. Impact of acid and oxidative modifications, single or dual, of sorghum starch on biodegradable films. **Food Chemistry**, v. 214, p. 53–60, 2017.
- BONDESON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. **Cellulose**, v. 13, n. 2, p. 171–180, 2006.

CAMPAGNER, M. R.; MORIS, V. A. DA S.; PITOMBO, L. M.; CARMO, J. B. DO; PAIVA, J. M. F. DE. Filmes poliméricos baseados em amido e lignossulfonatos : preparação, propriedades e avaliação da biodegradação. **Polímeros**, v. 24, n. 6, p. 740–751, 2014.

CAO, X.; CHEN, Y.; CHANG, P. R.; MUIR, A. D.; FALK, G. Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals. **Express Polym Lett**, v. 2, n. 7, p. 502–510, 2008.

CHEN, W.; YU, H.; LIU, Y.; CHEN, P.; ZHANG, M.; HAI, Y. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1804–1811, 2011.

CHI, W.; JIANG, D.; HUANG, Z.; TAN, S. Sintering behavior of porous SiC ceramics. **Ceramics International**, v. 30, n. 6, p. 869–874, 2004.

COELHO, C. C. S.; CERQUEIRA, M. A.; PEREIRA, R. N.; PASTRANA, L. M.; FREITAS-SILVA, O.; VICENTE, A. A.; CABRAL, L. M. C.; TEIXEIRA, J. A. Effect of moderate electric fields in the properties of starch and chitosan films reinforced with microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, p. 1181–1191, 15 out. 2017.

CSISZAR, E.; KALIC, P.; KOBOL, A.; FERREIRA, E. DE P. The effect of low frequency ultrasound on the production and properties of nanocrystalline cellulose suspensions and films. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 31, n. Supplement C, p. 473–480, 2016.

DAI, L.; QIU, C.; XIONG, L.; SUN, Q. Characterisation of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles. **Food Chemistry**, v. 174, p. 82–88, 2015.

DASAN, Y. K.; BHAT, A. H.; AHMAD, F. Polymer blend of PLA/PHBV based bionanocomposites reinforced with nanocrystalline cellulose for potential application as packaging material. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1323–1332, 2017.

DITZEL, F. I.; PRESTES, E.; CARVALHO, B. M.; DEMIATE, I. M.; PINHEIRO, L. A. Nanocrystalline cellulose extracted from pine wood and corncob. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1577–1585, 2017.

EDHIREJ, A.; SAPUAN, S. M.; JAWAID, M.; ZAHARI, N. I. Cassava: its polymer, fiber, composite, and application. **Polymer Composites**, v. 38, n. 3, p. 555–570, 2017.

FAN, H.; JI, N.; ZHAO, M.; XIONG, L.; SUN, Q. Characterization of starch films impregnated with starch nanoparticles prepared by 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO)-mediated oxidation. **Food Chemistry**, v. 192, n. Supplement C, p. 865–872, 2016.

FAOSTAT. **Database, Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#home>>. Acesso em: 23 jan. 2018.

FLAUZINO NETO, W. P.; MARIANO, M.; DA SILVA, I. S. V.; SILVÉRIO, H. A.; PUTAUX, J.-L.; OTAGURO, H.; PASQUINI, D.; DUFRESNE, A. Mechanical properties of natural rubber nanocomposites reinforced with high aspect ratio cellulose nanocrystals isolated from soy hulls. **Carbohydrate Polymers**, v. 153, p. 143–152, 2016.

HENRIQUE, M. A.; SILVÉRIO, H. A.; NETO, W. P. F.; PASQUINI, D. Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. **Journal of Environmental Management**, v. 121, p. 202–209, 2013.

IRISSIN-MANGATA, J.; BAUDUIN, G.; BOUTEVIN, B.; GONTARD, N. New plasticizers for wheat gluten films. **European Polymer Journal**, v. 37, n. 8, p. 1533–1541, 2001.

ISLAM, M. S.; KAO, N.; BHATTACHARYA, S. N.; GUPTA, R.; CHOI, H. J. Potential aspect of rice husk biomass in Australia for nanocrystalline cellulose production. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 3, p. 465–476, 2018.

JIANG, S.; LIU, C.; WANG, X.; XIONG, L.; SUN, Q. Physicochemical properties of starch nanocomposite films enhanced by self-assembled potato starch nanoparticles. **LWT-Food Science and Technology**, v. 69, p. 251–257, 2016.

KALLEL, F.; BETTAIEB, F.; KHIARI, R.; GARCÍA, A.; BRAS, J.; CHAABOUNI, S. E. Isolation and structural characterization of cellulose nanocrystals extracted from garlic straw residues. **Industrial Crops and Products**, v. 87, p. 287–296, 2016.

KAUSHIK, A.; SINGH, M.; VERMA, G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 337–345, 2010.

KIM, H. Y.; JANE, J. LIN; LAMSAL, B. Hydroxypropylation improves film properties of high amylose corn starch. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 175–183, 2017.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 24, p. 5438–5466, 2011.

LECORRE, D.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Influence of native starch's properties on starch nanocrystals thermal properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 658–666, 4 jan. 2012.

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

LI, F.; BIAGIONI, P.; BOLLANI, M.; MACCAGNAN, A.; PIERGIOVANNI, L. Multi-functional coating of cellulose nanocrystals for flexible packaging applications. **Cellulose**, v. 20, n. 5, p. 2491–2504, 2013.

LIU, X.; YU, L.; LIU, H.; CHEN, L.; LI, L. In situ thermal decomposition of starch with constant moisture in a sealed system. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 1, p. 260–262, 2008.

LLANOS, J. H. R.; TADINI, C. C. Preparation and characterization of bio-nanocomposite films based on cassava starch or chitosan, reinforced with montmorillonite or bamboo nanofibers. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 371–382, 2018.

LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; MEDINA-JARAMILLO, C.; PIÑEROS-HERNANDEZ, D.; GOYANES, S. Cassava starch films containing rosemary nanoparticles produced by solvent displacement method. **Food Hydrocolloids**, v. 71, p. 26–34, 2017.

MA, X.; CHENG, Y.; QIN, X.; GUO, T.; DENG, J.; LIU, X. Hydrophilic modification of cellulose nanocrystals improves the physicochemical properties of cassava starch-based

nanocomposite films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 86, n. Supplement C, p. 318–326, 2017.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1291–1299, 2011.

MELLO, L. R. P. F.; MALI, S. Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch. **Industrial Crops and Products**, v. 55, p. 187–193, 2014.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. DE F.; DE SOUZA FILHO, M. DE SÁ M.; NASCIMENTO, L. D.; DO NASCIMENTO, D. M.; CASSALES, A. R. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 1, p. 229–235, 2013.

MORENO, O.; CÁRDENAS, J.; ATARÉS, L.; CHIRALT, A. Influence of starch oxidation on the functionality of starch-gelatin based active films. **Carbohydrate Polymers**, v. 178, p. 147–158, 15 dez. 2017.

OJAGH, S. M.; REZAEI, M.; RAZAVI, S. H.; HOSSEINI, S. M. H. Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water. **Food Chemistry**, v. 122, n. 1, p. 161–166, 2010.

OUN, A. A.; RHIM, J.-W. Effect of post-treatments and concentration of cotton linter cellulose nanocrystals on the properties of agar-based nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 20–29, 2015.

PATEL, P.; AGARWAL, P.; KANAWARIA, S.; KACHHWAHA, S.; KOTHARI, S. L. Plant-based synthesis of silver nanoparticles and their characterization. In: **Nanotechnology and Plant Sciences**. [s.l.] Springer, 2015. p. 271–288.

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; DO AMARAL SOBRAL, P. J.; MENEGALLI, F. C. Nanocomposites based on banana starch reinforced with cellulose nanofibers isolated from banana peels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 505, p. 154–167, 2017.

PIÑEROS-HERNANDEZ, D.; MEDINA-JARAMILLO, C.; LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; GOYANES, S. Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 63, n. Supplement C, p. 488–495, 2017.

PRACHAYAWARAKORN, J.; CHAIWATYOTHIN, S.; MUEANGTA, S.; HANCHANA, A. Effect of jute and kapok fibers on properties of thermoplastic cassava starch composites. **Materials & Design**, v. 47, p. 309–315, 2013.

RUANGUDOMSAKUL, W.; RUKSAKULPIWAT, C.; RUKSAKULPIWAT, Y. **Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Cassava Pulp**. Macromolecular Symposia. **Anais...**Wiley Online Library, 2015.

RUBENTHEREN, V.; WARD, T. A.; CHEE, C. Y.; NAIR, P.; SALAMI, E.; FEARDAY, C. Effects of heat treatment on chitosan nanocomposite film reinforced with nanocrystalline cellulose and tannic acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 140, p. 202–208, 2016.

SABERI, B.; VUONG, Q. V.; CHOCKCHASAWASDEE, S.; GOLDING, J. B.; SCARLETT, C. J.; STATHOPOULOS, C. E. Mechanical and physical properties of pea starch edible films in the presence of glycerol. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 40, n. 6, p. 1339–1351, 2016.

SANTANA, J. S.; DE CARVALHO COSTA, É. K.; RODRIGUES, P. R.; CORREIA, P. R. C.; CRUZ, R. S.; DRUZIAN, J. I. Morphological, barrier, and mechanical properties of cassava starch films reinforced with cellulose and starch nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 4, p. 47001, 2019.

SAURABH, C. K.; GUPTA, S.; VARIYAR, P. S.; SHARMA, A. Effect of addition of nanoclay, beeswax, tween-80 and glycerol on physicochemical properties of guar gum films. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 109–118, 2016.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959.

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

SHEEJA; MANAF, O.; JURAIJ, K.; SNEHA SUNDARAN, P.; ASHITHA, K.; ALEENA, L. S.; SUJITH, A. Polyethylene-g-starch nanoparticle biocomposites: Physicochemical properties and biodegradation studies. **Polymer Composites**, v. 39, n. S1, p. E426–E440, 2018.

SILVÉRIO, H. A.; FLAUZINO NETO, W. P.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 427–436, 2013.

SLAVUTSKY, A. M.; BERTUZZI, M. A. Water barrier properties of starch films reinforced with cellulose nanocrystals obtained from sugarcane bagasse. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, n. Supplement C, p. 53–61, 2014.

SUN, H.; SHAO, X.; MA, Z. Effect of incorporation nanocrystalline corn straw cellulose and polyethylene glycol on properties of biodegradable films. **Journal of Food Science**, v. 81, n. 10, p. E2529–E2537, 2016.

SURIYATEM, R.; AURAS, R. A.; RACHTANAPUN, P. Improvement of mechanical properties and thermal stability of biodegradable rice starch-based films blended with carboxymethyl chitosan. **Industrial Crops and Products**, v. 122, p. 37–48, 2018.

TEIXEIRA, E. DE M.; PASQUINI, D.; CURVELO, A. A. S.; CORRADINI, E.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 3, p. 422–431, 2009.

TEODORO, A. P.; MALI, S.; ROMERO, N.; DE CARVALHO, G. M. Cassava starch films containing acetylated starch nanoparticles as reinforcement: Physical and mechanical characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 126, p. 9–16, 2015.

TRAVALINI, A. P.; PRESTES, E.; PINHEIRO, L. A.; DEMIATE, I. M. Extraction and

characterization of nanocrystalline cellulose from cassava bagasse. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 2, p. 789–797, 2018.

### **CAPÍTULO III: FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA REFORÇADOS COM LIGNOCELULOSE NANOFIBRILADA OBTIDA A PARTIR DO BAGAÇO DE MANDIOCA**

#### **Resumo**

O bagaço de mandioca, subproduto rico em fibras proveniente do processamento para obtenção do amido de mandioca, foi utilizado na produção de lignocelulose nanofibrilada (LCNF) para aplicação como reforço em filmes de amido de mandioca. Os filmes de amido reforçados com LCNF foram avaliados quanto a alterações nas propriedades estruturais, térmicas e mecânicas e comparados com filmes controle e com filmes reforçados com nanoargila de grau comercial (Nclay). Foram produzidos cinco tipos diferentes de filmes de amido de mandioca: controle sem reforço, dois filmes reforçados com LCNF e dois reforçados com Nclay, cada um com 0,65 e 1,3% ( $\text{m m}^{-1}$ ). A morfologia da LCNF mostrou a estrutura microscópica característica da lignocelulose nanofibrilada, com razão de aspecto maior que 85 e diâmetro médio de 4,5 nm. Todos os filmes reforçados eram translúcidos e apresentaram uma boa distribuição das nanopartículas. Os valores de opacidade foram reduzidos para todos os filmes com reforço, se comparados ao controle. A permeabilidade ao vapor de água diminuiu com os reforços, com valores menores para os filmes testados com LCNF 0,65 e Nclay 1,3. A estabilidade térmica foi melhorada com 1,3% de LCNF e ambas as concentrações de Nclay. A tensão de tração e o módulo de Young aumentaram e o alongamento na ruptura diminuiu com os dois tipos de nano reforços.

Palavras-chave: Filmes biodegradáveis; fibra de mandioca; nanofibras de lignocelulose.

#### **Abstract**

Cassava bagasse, a high-fiber by-product of cassava starch processing, was used to produce nanofibrillated lignocellulose (NFLC) to apply as reinforcement in cassava starch films. NFLC -reinforced cast starch films were evaluated for changes in structural, thermal and mechanical properties and compared with control films reinforced with commercial grade nanoclay (Nclay). Five different types of cassava starch cast-films were produced: no-reinforcement control, two NFLC -reinforced, and two Nclay-reinforced, each at 0.65 and

1.3% w w<sup>-1</sup>. The NFLC morphology showed the characteristic microscopic structure of lignocellulose nanofibers, with an aspect ratio > 85 and average diameter of 4.5 nm. All reinforced films were transparent and had a good distribution of the nanoparticles within. The opacity values reduced for the films with all nanoreinforcements, compared to control. The permeability to water vapor reduced with reinforcements, with lower values for the films tested with NFLC 0.65 and Nclay 1.3. Thermal stability improved with 1.3% of NFLC and both concentrations of Nclay. Tensile stress for films increased and elongation at break value decreased with both types of nanoreinforcements.

Keywords: Biodegradable films; cassava fiber; lignocellulose nanofibers.

### 3.1 Introdução

As matérias primas convencionais de embalagem de alimentos são produzidas a partir de recursos não renováveis, como o petróleo, que são prejudiciais ao meio ambiente, o que leva à necessidade de investigar recursos alternativos (SAURABH et al., 2016), visto que alternativas biodegradáveis ajudariam a mudar a situação atual (SOUZA et al., 2012). O aumento da poluição ambiental tem incentivado os pesquisadores a desenvolver filmes e revestimentos biodegradáveis/comestíveis, que, no entanto, representam apenas 5-10% do atual mercado de plásticos, devido aos custos mais altos (LUCHESE et al., 2018). Resíduos biodegradáveis da agroindústria, incluindo bagaço de cana, bagaço de mandioca e bagaço de malte (MELLO; MALI, 2014), bem como amidos, podem ser utilizados na fabricação ou reforço de filmes para fins de embalagem.

A mandioca (*Manihot esculenta* C.), rica em amido, consiste em uma cultura de raízes amplamente cultivada em países tropicais. A produção industrial de amido de mandioca envolve a separação de amido e fibras, resultando em um amido purificado e em um resíduo sólido fibroso, denominado bagaço de mandioca (TEIXEIRA et al., 2009). O amido de mandioca está classificado como um ingrediente com excelentes características funcionais, explorado na formulação de muitos alimentos e materiais biodegradáveis (COLIVET; CARVALHO, 2017). No entanto, os filmes desenvolvidos com amido são frágeis, com propriedades mecânicas pobres e mais hidrofílicos por natureza (AKHAVAN; KHOYLOU; ATAEIVARJOVI, 2017; DUFRESNE; CASTAÑO, 2017), que limitam sua aplicação na embalagem de alimentos e produtos de alta umidade.

A adição de cargas, como por exemplo, as fibras do bagaço de mandioca, podem melhorar algumas das propriedades desejadas dos filmes resultantes (COLUSSI et al., 2017) e compósitos. O bagaço de mandioca possui amido residual, e fibras com 38% de celulose, 37% de hemicelulose e 7,5% de lignina (EDHIREJ et al., 2017). Consiste em um material de baixo valor que pode ser útil em várias aplicações de maior valor, como produção de ácidos orgânicos, embalagens biodegradáveis, nanopartículas, nanofibras, etanol, biocombustível, ácido láctico e  $\alpha$ -amilase (POLACHINI et al., 2016).

As nanofibras de bagaço de mandioca podem ser preparadas por tratamento mecânico, resultando em uma faixa nanométrica de 1-100 nm em uma dimensão e aplicada como reforço em filmes de biopolímeros para melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e de barreira (PHAM; NGUYEN, 2014). O termo ‘celulose nanofibrilada’ vem sendo aplicado para fibrilas com um diâmetro entre 3 e 15 nm e um comprimento entre 0,5 e 2  $\mu$ m (CASTRO et al., 2018). As nanofibras de lignocelulose (LCNF) da fibra de bagaço de mandioca têm a vantagem de serem biodegradáveis, não-tóxicas, amplamente disponíveis e resistentes (HASSAN; HASSAN, 2016), e podem ser produzidas a partir de uma combinação de pré-tratamentos mecânicos, químicos e enzimáticos (KAWEE; LAM; SUKYAI, 2018; WANG et al., 2018).

Poucos estudos foram publicados considerando o reforço do filme de amido de mandioca com lignocelulose nanofibrilada do bagaço de mandioca cru. O objetivo deste trabalho foi produzir pela primeira vez a LCNF a partir do bagaço fibroso de mandioca livre de amido e avaliar o efeito da incorporação da LCNF em filmes de amido de mandioca. As características químicas e tecnológicas de filmes de amido de mandioca reforçados foram avaliadas e comparadas com o reforço de nanomateriais comerciais (nanoargila).

## 3.2 Materiais e Métodos

### 3.2.1 Materiais

Bagaço de mandioca (27% celulose, 30% hemicelulose e 2,7% lignina) e amido de mandioca com teor de amilose de 25% foram fornecidos por Nutriamidos (Amaporã, Brasil). O bagaço de mandioca foi tratado enzimaticamente com  $\alpha$ -amilase (Termamyl<sup>®</sup>, 0,5 g de preparação enzimática/kg de amido, Novozymes, Araucária, Brasil) e amiloglicosidase (AMG<sup>®</sup>, 1,13 g de preparação enzimática/kg de amido, Novozymes, Araucária, Brasil). A

preparação de lignocelulose nanofibrilada a partir do bagaço de mandioca seguiu metodologia descrita por Zimmermann, Bordeanu e Strub (2010). A fibra de mandioca (50 g) foi suspensa em água destilada (2.000 mL) e passada 20 vezes por meio de um moinho coloidal (Supermass Colloider Masuko Sangyo, Kawaguchi, Japão) resultando em uma suspensão viscosa. Nanoargila (Nclay), uma bentonita hidrofílica (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA), era uma suspensão a 3% ( $\text{m m}^{-1}$ ) (SAURABH et al., 2016) e a suspensão de LCNF era 2,72% ( $\text{m m}^{-1}$ ) em base seca. Glicerol comercial (Fisher Scientific, Merelbeke, Bélgica) e amido de mandioca foram utilizados para a produção dos filmes. A suspensão de LCNF foi utilizada em duas concentrações (0,65% e 1,3%,  $\text{m m}^{-1}$ ) utilizando glicerol como plastificante e comparada com suspensão de nanoargila (0,65% e 1,3%). Todos os produtos químicos eram de grau analítico.

### 3.2.2 Caracterização dos Nanomateriais

#### 3.2.2.1 Potencial Zeta

O potencial zeta das suspensões de LCNF foi analisado a partir do equipamento Zetasizer Nano (ZS90, Malvern Instruments, Worcestershire, Inglaterra), a fim de avaliar a estabilidade das suspensões. As amostras foram dispersas em água destilada na proporção de 1:100 ( $\text{v v}^{-1}$ ) para análise do potencial zeta.

#### 3.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A morfologia da LCNF e Nclay foi examinada por microscopia eletrônica de transmissão modelo JEM 2100 (JEOL, Peabody, EUA) na Universidade Estadual de Iowa. As imagens foram obtidas com uma tensão de aceleração de 200 kV. A suspensão diluída foi misturada na mesma proporção com uma solução de acetato de uranila a 2% ( $\text{m v}^{-1}$ ). Uma gota de suspensões aquosas diluídas foi depositada nas grelhas revestidas com carbono e deixada secar a temperatura ambiente.

### 3.2.2.3 Difração de Raios X pelo Método do Pó

A difração de raios X do pó de LCNF e Nclay foi realizada utilizando o difratômetro de raios X Rigaku, Ultima IV (Rigaku Co., Tóquio, Japão) com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418$  Å). As condições de análise foram tensão de 40 kV, corrente de 44 mA, faixa de varredura de 5 a 50° e taxa de varredura de 1° min<sup>-1</sup>. Com base nos padrões de DRX, a cristalinidade relativa foi determinada aplicando o método Ruland (LI et al., 2017; RULAND, 1961), como mostrado na equação 3.1:

$$X_c = \frac{\Sigma A_{cryst}}{\Sigma A_{cryst} + \Sigma A_{amorp}} \quad (3.1)$$

Onde,  $A_{cryst}$  corresponde a área da região cristalina e  $A_{amorp}$  refere-se a área da região amorfa.

### 3.2.3 Caracterização dos Filmes

#### 3.2.3.1 Método Casting dos Filmes de Amido

Os filmes foram preparados de acordo com metodologia proposta por Aila-Suárez et al. (2013) e Terrazas-Hernandez et al. (2015) com algumas modificações, com 4% de amido de mandioca (m m<sup>-1</sup>, base seca), 2% de glicerol (m m<sup>-1</sup>), 0,65 ou 1,3% (m m<sup>-1</sup>) de suspensão LCNF/Nclay. A suspensão com amido, glicerol e 100 gramas de água foi colocada em um pequeno frasco (300 mL) e agitada a 30 x *g* durante 10 minutos. A suspensão foi aquecida a 90°C durante 10 minutos. LCNF/Nclay e 70 gramas de água foram colocados em outro frasco e agitados a 30 x *g*. Após o resfriamento da primeira suspensão a 40°C, as suspensões foram misturadas, agitadas magneticamente durante 5 minutos e centrifugadas (10.108 x *g* durante 5 min; Combate 3548, CELM, Barueri, Brasil) para remover as bolhas. As suspensões foram vertidas em placas de vidro niveladas (20 x 25,5 cm) e secas em estufa (TE-394/1, TECNAL, Piracicaba, Brasil) a 40°C durante 24 horas. As placas foram armazenadas por três dias em um dessecador com 75% de umidade relativa (solução saturada de NaCl), para facilitar a remoção dos filmes das placas para posteriores análises.

### 3.2.3.2 Espessura e densidade

A espessura do filme foi medida por um micrômetro digital (Marathon CO030150, Richmond Hill, Canadá), de acordo com o método ASTM F2251 (ASTM, 2013a), considerando a média de oito medidas em posições aleatórias para cada filme. A densidade dos filmes ( $\text{g cm}^{-3}$ ) foi determinada a partir da massa e volume da amostra. O volume da amostra foi calculado a partir da área da amostra (20 mm x 20 mm) e da espessura. Os resultados foram obtidos pela média de cinco determinações (REN et al., 2017).

### 3.2.3.3 Opacidade e Conteúdo de Água

Um espectrofotômetro UV-visível (Shimadzu UV-160, Kyoto, Japão) foi utilizado para medir a opacidade dos filmes de acordo com Garrido et al. (2016). Uma amostra retangular (10,0 x 3,5 mm) foi colocada na célula do espectrofotômetro e a absorbância foi medida a 600 nm. O valor da opacidade foi obtido pela divisão entre absorbância ( $A_{600}$ ) e espessura (mm). O conteúdo de água (ASTM, D644) foi determinado pesando os filmes ( $w_1$ ) após terem sido estocados em uma câmara (43% UR, 24h), secos em estufa (105°C/24h) e pesados novamente ( $w_2$ ). O conteúdo de água (%) foi calculado de acordo com a Equação 3.2 (ASTM, 2002):

$$CA (\%) = \frac{w_1 - w_2}{w_1} \times 100 \quad (3.2)$$

### 3.2.3.4 Absorção de água (AA) e Solubilidade

A absorção de água foi determinada de acordo com a norma ASTM D570 (ASTM, 2010). Os filmes foram secos em estufa (50°C/24h; TE-394/1, TECNAL, Piracicaba, Brasil), resfriados e imediatamente pesados ( $w_i$ ). Os filmes foram imersos em água a temperatura ambiente, secos em papel e pesados ( $w_f$ ). A absorção de água (%) foi calculada de acordo com a Equação 3.3:

$$AA (\%) = \frac{w_f - w_i}{w_i} \times 100 \quad (3.3)$$

A solubilidade do filme foi avaliada com uma amostra de filme seco (20 x 20 mm) que foi pesado e embebido em 25 mL de água destilada em um béquer (NAWAB et al., 2017). O béquer foi colocado em banho-maria a 37°C durante 24 horas. A solubilidade (%) do filme foi calculada de acordo com a seguinte equação (3.4):

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (3.4)$$

Onde W1 corresponde a massa do filme (g) e W2 a massa de resíduo após a solubilização (g).

### 3.2.3.5 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

A taxa de transmissão de vapor de água (TTVA) corresponde ao fluxo constante de vapor de água em unidade de tempo por unidade de área de um corpo, entre duas superfícies paralelas específicas, sob condições específicas de temperatura e umidade em cada superfície com resultados expressos em grama por metro quadrado. A TTVA (Equação 3.5) foi avaliada de acordo com a norma ASTM D1653 (ASTM, 2013b). Neste estudo, o copo de teste (Elcometer 5100, copo de permeabilidade Payne, Argenteau, Bélgica) foi preenchido com dessecante (sulfato de cálcio) para produzir 0% de umidade relativa e coberto com a amostra de filme (49 mm de diâmetro). O copo de teste foi colocado em uma câmara (DryKeeper, Sanplatec Corp, Osaka, Japão) a 23°C e 50% de UR. O copo foi pesado e a massa incorporada ao dessecante foi verificada até obtenção de taxa constante, obtendo-se a permeabilidade ao vapor de água (PVA, g mm m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> kPa<sup>-1</sup>). A PVA foi calculada seguindo a Equação 3.6.

$$TTVA = \frac{m}{t \times A} \quad (3.5)$$

$$PVA = \frac{TTVA \times L}{\Delta p} \quad (3.6)$$

Onde TTVA possui unidade em  $\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ ,  $m$  corresponde a massa (g),  $t$  ao tempo (dia),  $L$  a espessura do filme (mm),  $A$  consiste na área de teste ( $\text{m}^2$ ) e  $\Delta p$  ao vapor de água parcial sob diferença de pressão através dos filmes (kPa).

### 3.2.3.6 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - Refletância Total Atenuada (FT-IR / ATR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os espectros de FT-IR dos filmes foram registrados utilizando um espectrômetro FT-IR (Tensor 37, Bruker, Billerica, EUA). Os espectros foram analisados a partir do *software* Opus 7.2.139 (Bruker, Billerica, EUA). Os filmes foram então colocados em um cristal de seleneto de zinco e a análise foi realizada dentro da região de  $4000\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$  com 16 varreduras registradas na resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

Os filmes foram avaliados utilizando um microscópio eletrônico de varredura (SU4800, Hitachi Ltd., Tóquio, Japão) para avaliar a imagem de suas superfícies. Após o revestimento com ouro (Cressington 208 HR, Watford, Inglaterra), as amostras foram observadas aplicando uma voltagem de aceleração de 1 kV.

### 3.2.3.7 Difração de Raios X

A difração de raios X do filme de amido de mandioca e filmes incorporados com LCNF e Nclay foi realizada utilizando o difratômetro de raios X Rigaku Ultima IV (Rigaku Co., Tóquio, Japão). As condições de análise foram tensão de 40 kV, corrente de 44 mA, faixa de varredura de 5 a  $50^\circ$  e taxa de varredura de  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ .

### 3.2.3.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico dos filmes foi estudado por calorimetria exploratória diferencial (TA Instruments, Q1000, New Castle, EUA). Aproximadamente 5 mg da amostra de filme seco foram colocados em cadinhos de DSC selados. Todas as medições foram realizadas a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , com temperatura de  $200^\circ\text{C}$  até  $270^\circ\text{C}$ , sob atmosfera de nitrogênio ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Os curvas termogravimétricas foram avaliados por meio do programa TRIOS (TA Instruments, New Castle, EUA). A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada com um

TGA Q5000 (TA Instruments, EUA) para todos os filmes de amido. A amostra (5 mg) foi aquecida em cadinhos de alumina desde 30°C até 700°C sob ar sintético (50 L min<sup>-1</sup>) e taxa de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup>.

#### 3.2.3.9 *Ensaaios Mecânicos*

As propriedades mecânicas (tensão de tração, alongamento na ruptura e módulo de Young) dos filmes de amido de mandioca foram determinadas de acordo com a norma ASTM-D882 (ASTM, 2012). O condicionamento dos filmes foi realizado a 23°C e 40% UR por 48 horas antes do teste. Os filmes foram cortados em tiras de 250 mm x 10 mm e depois caracterizados em uma máquina de tração INSTRON 4502 (Instru-Met Corporation, Nova Jersey, EUA) com um instrumento de aderência de filme. Uma separação inicial de aderência e velocidades de *crosshead* de 127 mm e 25 mm min<sup>-1</sup> foram aplicadas, respectivamente. Pelo menos cinco repetições foram realizadas para cada amostra.

#### 3.2.3.10 *Biodegradabilidade*

A biodegradabilidade dos filmes de amido foi avaliada qualitativamente de acordo com metodologia proposta por Seligra et al. (2016) com algumas modificações. Os filmes foram cortados (2 x 2 cm) e colocados em recipientes de polipropileno contendo solo orgânico. As amostras foram mantidas em estufa incubadora BOD (SP-500, SP Labor, Presidente Prudente, Brasil) a 25°C com 50% de umidade, onde as amostras foram umidificadas durante 30 dias, duas vezes por dia. Os filmes foram removidos para avaliação qualitativa e secos em estufa (TE-394/1, TECNAL, Piracicaba, Brasil) a 50°C por 24 horas.

#### 3.2.3.11 *Análise Estatística*

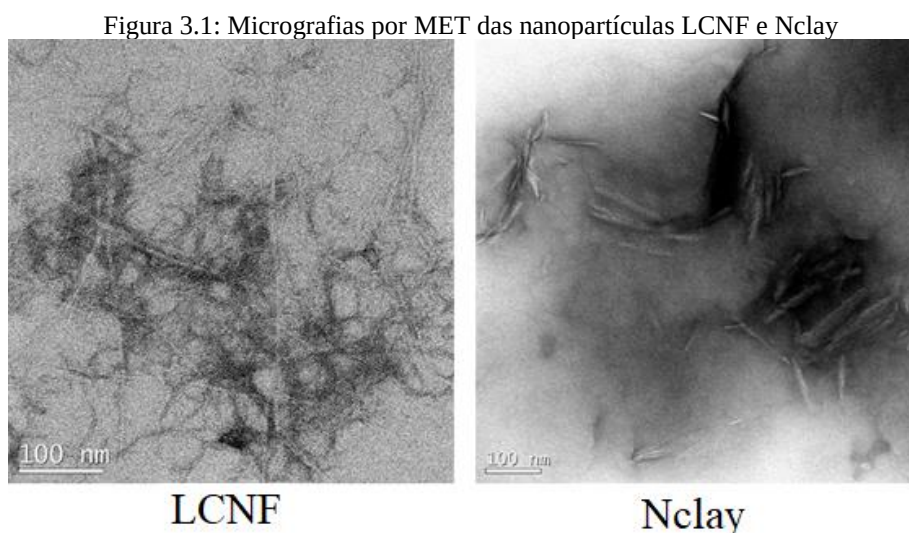
Os resultados foram expressos como média e desvio padrão com o procedimento de análise de variância (ANOVA) utilizando o *software* Statistica 8.0 (Statsoft, Tulsa, EUA). O teste de Fisher ( $p < 0,05$ ) foi utilizado para detectar diferenças entre os valores médios das propriedades dos filmes (nível de confiança de 95%).

### 3.3 Resultados e Discussão

#### 3.3.1 Características dos Nanomateriais

No presente estudo, a LCNF foi comparada com o Nclay devido a vários estudos anteriores desenvolvidos com nanoargila, por se tratar de uma partícula nanométrica comercial (BIDUSKI et al., 2017; SAURABH et al., 2016). O potencial zeta da LCNF em suspensão (2,72%,  $\text{m m}^{-1}$ ) foi de -6,47 mV e o da suspensão de Nclay foi de -2,27 mV; o potencial zeta quantifica as cargas superficiais com implicações para a estabilidade das suspensões coloidais. O valor do potencial zeta abaixo de 25 mV, em módulo, para LCNF e Nclay indicou que eles eram propensos a floculação e sedimentação, portanto, instáveis em suspensão. Os resultados do potencial zeta mostraram que o Nclay possui menor estabilidade de suspensão que a LCNF devido ao menor valor absoluto.

O tratamento mecânico do bagaço de mandioca durante a preparação da LCNF resultou na desfibrilação das fibras de celulose nas paredes celulares, que tenderam a agregar. A Figura 3.1 apresenta a morfologia obtida por meio de Microscopia Eletrônica de Transmissão da LCNF e Nclay na dimensão nanométrica.



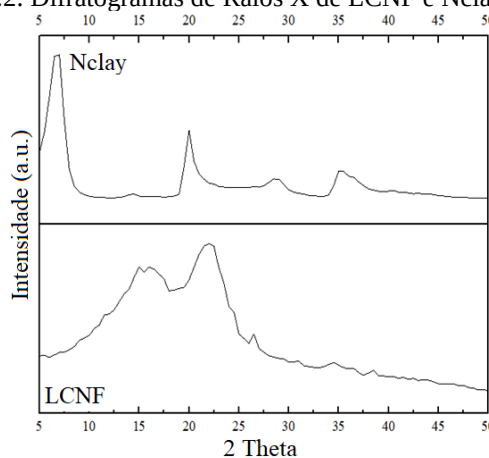
Notas – AM: filme controle; LCNF: lignocelulose nanofibrilada; Nclay: nanoargila.

A caracterização morfológica das suspensões LCNF e Nclay foram examinadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e as dimensões foram analisadas por meio do *software* ImageJ (Softonic, Barcelona, Espanha). A razão de aspecto (RA) da LCNF foi maior

que 85 e menor que 10 para Nclay, e o diâmetro médio (D) foi de  $4,5 \pm 1,6$  e  $12,3 \pm 2,6$  (intervalo nanométrico), respectivamente, para LCNF e Nclay. A razão de aspecto (comprimento/diâmetro) torna-se determinante na capacidade de utilização da lignocelulose nanofibrilada como reforço. Neste caso, a LCNF possui maior capacidade de atuar como reforço em compósitos ou filmes (CHANDRA; GEORGE; NARAYANANKUTTY, 2016; DENG et al., 2018). Esta informação morfológica obtida está consistente com nanofibras de outras fontes, como palha de arroz (HASSAN; HASSAN, 2016; KHALIL; HASSAN; WARD, 2017).

A Figura 3.2 apresenta os padrões de difração de raios X para LCNF e Nclay. As difrações de raios X da LCNF exibiram picos em torno de  $17^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $24,5^\circ$  e  $28,5^\circ$ , enquanto a Nclay apresentou picos em torno de  $7^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $22^\circ$  e  $35^\circ$ . Kaushik, Singh e Verma (2010) estudaram LCNF a partir de palha de trigo e encontraram picos similares como a LCNF a partir do bagaço de mandioca, enquanto Teixeira et al. (2009) trabalharam com LCNF a partir do bagaço de mandioca e verificaram o mesmo comportamento.

Figura 3.2: Difratoogramas de Raios X de LCNF e Nclay



Notas – AM: filme controle; LCNF: lignocelulose nanofibrilada; Nclay: nanoargila.

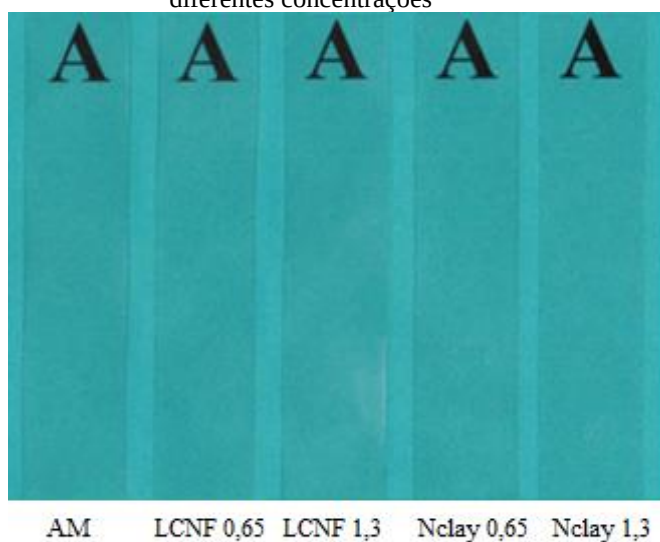
A cristalinidade total foi calculada de acordo com o método de Ruland e foram encontrados valores de 31,4% e 64,5%, para LCNF e Nclay, respectivamente. Estes valores indicam que o Nclay possui maior cristalinidade quando comparado a LCNF, devido a baixa cristalinidade da fibra original do bagaço de mandioca pela presença de hemicelulose e lignina (THYGESEN et al., 2005).

### 3.3.2 Caracterização dos Filmes de Amido de Mandioca

#### 3.3.2.1 Características Físicas e Aparência

As suspensões de filme precisaram de uma centrifugação para remoção de bolhas (Figura 3.3) antes da secagem. A temperatura de secagem e a umidade relativa devem ser controladas durante a obtenção e o armazenamento do filme para controlar as propriedades do mesmo, como espessura, permeabilidade e características mecânicas (TEODORO et al., 2015).

Figura 3.3: Aspecto típico de filmes de amido de mandioca sem nanopartículas (AM) e com LCNF e Nclay em diferentes concentrações



Notas – AM: filme controle; LCNF: lignocelulose nanofibrilada; Nclay: nanoargila.

A espessura, a densidade e a opacidade dos filmes de amido de mandioca reforçados com LCNF e Nclay estão mostradas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Valores de média e desvio padrão da espessura, densidade e opacidade dos filmes de amido de mandioca

| Amostra    | Espessura (mm) | Densidade (g cm <sup>-3</sup> ) | Opacidade (A <sub>600</sub> mm <sup>-1</sup> ) |
|------------|----------------|---------------------------------|------------------------------------------------|
| AM         | 0,11±0,02      | 1,49±0,04                       | 0,95 <sup>b</sup> ±0,00                        |
| LCNF 0,65  | 0,12±0,01      | 1,47±0,04                       | 1,28 <sup>a</sup> ±0,11                        |
| LCNF 1,3   | 0,12±0,02      | 1,36±0,06                       | 0,77 <sup>b</sup> ±0,19                        |
| Nclay 0,65 | 0,12±0,01      | 1,23±0,04                       | 0,77 <sup>b</sup> ±0,01                        |
| Nclay 1,3  | 0,13±0,01      | 1,30±0,24                       | 0,73 <sup>b</sup> ±0,03                        |
| p-ANOVA*   | 0,43           | 0,27                            | 0,01                                           |

Notas – AM: filme controle; LCNF: filme de amido com lignocelulose nanofibrilada; Nclay: filme de amido com nanoargila.

\* Análise de Variância obtida pelo teste de ANOVA.

\*\*Diferentes letras na mesma coluna representam diferença estatística nos resultados de acordo com o teste de Fisher ( $p < 0,05$ ).

As espessuras de todos os filmes apresentaram valores entre 0,11 e 0,13 mm, não resultando em diferença estatística para as análises de espessura e densidade (1,23 – 1,49 g cm<sup>-3</sup>) dos filmes. De acordo com os valores de opacidade, os filmes apresentaram transparência semelhante, exceto para o filme com 0,65% de LCNF. Esses filmes resultaram em menor opacidade em comparação com filmes de outros estudos similares; por exemplo, Kim, Jane e Lamsal (2017) obtiveram valores de opacidade entre 1,26 e 2,04 A<sub>600</sub> mm<sup>-1</sup>, e Nawab et al. (2017) com valores entre 2,75 e 4,89 A<sub>600</sub> mm<sup>-1</sup>.

O conteúdo de água, a absorção de água, a solubilidade e a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de mandioca reforçados com LCNF e Nclay estão mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Valores de média e desvio padrão do conteúdo de água, absorção de água, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes de amido de mandioca

| Amostra    | Conteúdo de água (%)     | Absorção de água (%)      | Solubilidade (%)         | PVA (g mm m <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup> kPa <sup>-1</sup> ) |
|------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| AM         | 32,66 <sup>b</sup> ±0,62 | 112,48 <sup>a</sup> ±4,79 | 31,30 <sup>a</sup> ±0,64 | 0,041±0,007                                                     |
| LCNF 0,65  | 34,50 <sup>a</sup> ±0,17 | 47,55 <sup>c</sup> ±0,46  | 23,83 <sup>b</sup> ±3,12 | 0,032±0,001                                                     |
| LCNF 1,3   | 34,54 <sup>a</sup> ±0,24 | 42,15 <sup>c</sup> ±3,18  | 22,56 <sup>b</sup> ±0,47 | 0,047±0,001                                                     |
| Nclay 0,65 | 32,04 <sup>b</sup> ±0,67 | 49,29 <sup>c</sup> ±0,65  | 20,83 <sup>b</sup> ±2,39 | 0,045±0,002                                                     |
| Nclay 1,3  | 32,45 <sup>b</sup> ±0,05 | 69,55 <sup>b</sup> ±2,88  | 6,37 <sup>c</sup> ±3,52  | 0,038±0,006                                                     |
| p-ANOVA*   | <0,001                   | <0,0001                   | 0,001                    | 0,2325                                                          |

Notas – AM: filme controle; LCNF: filme de amido com lignocelulose nanofibrilada; Nclay: filme de amido com nanoargila.

\* Análise de Variância obtida pelo teste de ANOVA.

\*\*Diferentes letras na mesma coluna representam diferença estatística nos resultados de acordo com o teste de Fisher ( $p < 0,05$ ).

O conteúdo de água não foi significativamente afetado pela nanoargila, no entanto, foi afetado pela adição de LCNF em ambas as concentrações. A absorção de água pelos filmes de

amido diminuiu com a presença de LCNF e Nclay, mas os filmes com LCNF resultaram em valores mais baixos se comparados aos filmes com Nclay. O menor valor foi encontrado para os filmes com 1,3% de LCNF (42,15%), resultando em uma redução de 62% na absorção de água, seguida pela LCNF 0,65% com 47,55% de redução.

A solubilidade dos filmes de amido diminuiu com a incorporação das nanopartículas. Filmes de amido com LCNF apresentaram maior solubilidade que aqueles com Nclay, devido a presença de grupos hidroxila da LCNF, aumentando a afinidade com a água, resultando em maior solubilidade (EL HALAL et al., 2018). A solubilidade dos filmes refere-se a um parâmetro importante, pois indica sua integridade em meios aquosos; filmes com maior resistência a água terão menor valor de solubilidade (ZHANG; ZHAO, 2017). A solubilidade em água consiste em um parâmetro crucial na definição das aplicações de filmes compostos biopoliméricos (JIANG et al., 2016). Certas aplicações, como embalagens de alimentos, podem exigir baixa solubilidade em água para manter a integridade do produto, enquanto outras aplicações, como encapsulamento, envoltório de bala, etc., podem exigir uma solubilidade significativamente maior.

### 3.3.2.2 *Propriedades de barreira dos filmes*

A permeabilidade ao vapor de água de todos os filmes está apresentada na Tabela 3.2. Uma redução nos valores de PVA foi observada com a adição de LCNF e Nclay, nos níveis de 0,65 e 1,3%, respectivamente. No entanto, um valor mais baixo ( $0,032 \text{ g mm m}^{-2} \text{ dia}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$ ) foi obtido para LCNF com menor concentração, enquanto o maior valor foi observado para LCNF com maior concentração ( $0,047 \text{ g mm m}^{-2} \text{ dia}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$ ). Neste caso, a menor concentração de LCNF a partir da fibra de mandioca apresenta um valor menor se comparada a uma nanopartícula comercial, indicando que a incorporação de 0,65% de LCNF melhora as propriedades de barreira dos filmes de amido de mandioca.

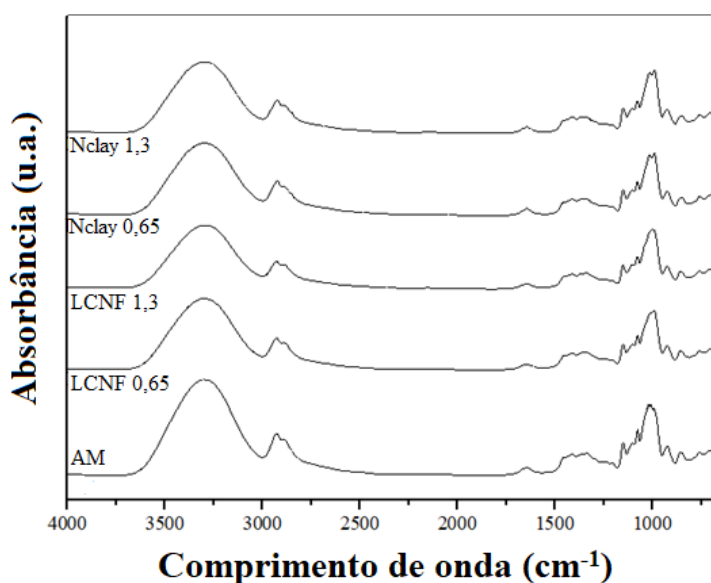
A redução da permeabilidade está fortemente associada com a diminuição do coeficiente de difusão imposto pela presença de nanopartículas (KAUSHIK; SINGH; VERMA, 2010). As partículas de LCNF atuam como barreira para o vapor de água, diminuindo assim a taxa de transmissão de vapor de água através da matriz de amido e dos filmes com LCNF. Esse fenômeno pode ser explicado pela adição de LCNF que apresenta um caminho tortuoso para as moléculas de água passarem (JIANG et al., 2016). O maior ganho de massa por béqueres em dessecadores ocorreu no primeiro dia de exposição a umidade

elevada e permaneceu constante nos dias subsequentes. Guimarães et al. (2016) também relataram diminuição de PVA de filmes de amido com incorporação de celulose microfibrilada a partir de cenouras.

### 3.3.2.3 Propriedades Morfológicas e Estruturais

A Figura 3.4 apresenta os espectros de FT-IR para filmes de amido de mandioca reforçados, empregados para avaliar as interações moleculares entre os componentes.

Figura 3.4: Espectros de absorbância FT-IR de filmes de amido de mandioca



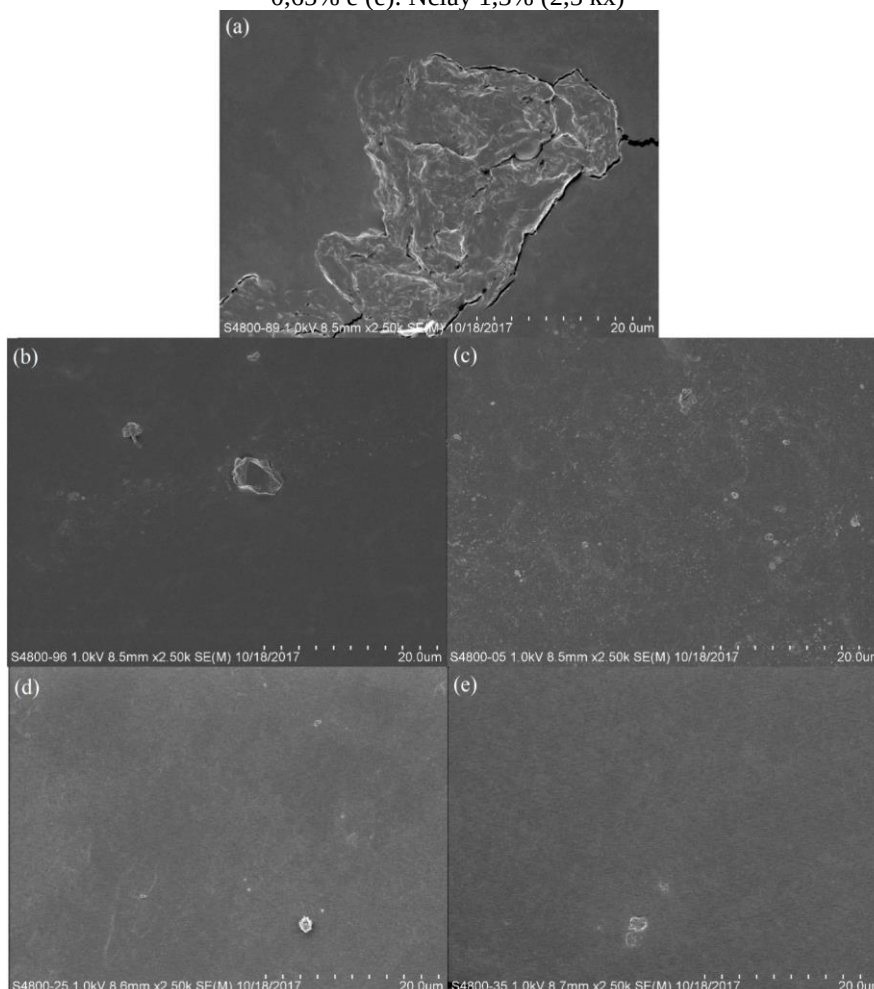
Notas – AM: filme controle; LCNF: filme de amido com lignocelulose nanofibrilada; Nclay: filme de amido com nanoargila.

O pico a  $3304\text{ cm}^{-1}$  ocorreu devido ao alongamento do grupo O-H presente no amido (AL-HASSAN; NORZIAH, 2017). A banda presente em  $2927\text{ cm}^{-1}$  representa o grupo C-H, indicando a presença de glicerol (MA et al., 2017). Os picos encontrados em  $1645$  e  $1454\text{ cm}^{-1}$  referem-se a vibração da água presente nos filmes e a flexão do C-H<sub>2</sub>, respectivamente (PATEL et al., 2015; PRACHAYAWARAKORN et al., 2013). A banda em  $1336\text{ cm}^{-1}$  representa as vibrações C-H, enquanto que em  $1240\text{ cm}^{-1}$  o trecho C-O da ligação C-O-C foi obtido (LÓPEZ-CÓRDOBA et al., 2017). Em  $1150\text{ cm}^{-1}$  observou-se o estiramento C-O presente no grupo C-O-H no amido de mandioca (PRACHAYAWARAKORN et al., 2013). As bandas em  $925$  e  $760\text{ cm}^{-1}$  ocorreram devido ao estiramento de glicose em C-O e C-O-C no amido, respectivamente (AKHAVAN; KHOYLOU; ATAEIVARJOVI, 2017; LÓPEZ-

CÓRDOBA et al., 2017). As bandas são características de filmes de amido sem nanopartículas, o que se deve a baixa concentração de LCNF e Nclay em suas composições.

A morfologia da superfície dos filmes de amido com reforço (Figura 3.5 b, c, d e e) e sem reforço (Figura 3.5a) foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Figura 3.5: Imagens de MEV da superfície dos filmes (a): AM, (b): LCNF 0,65%, (c): LCNF 1,3%, (d): Nclay 0,65% e (e): Nclay 1,3% (2,5 kx)



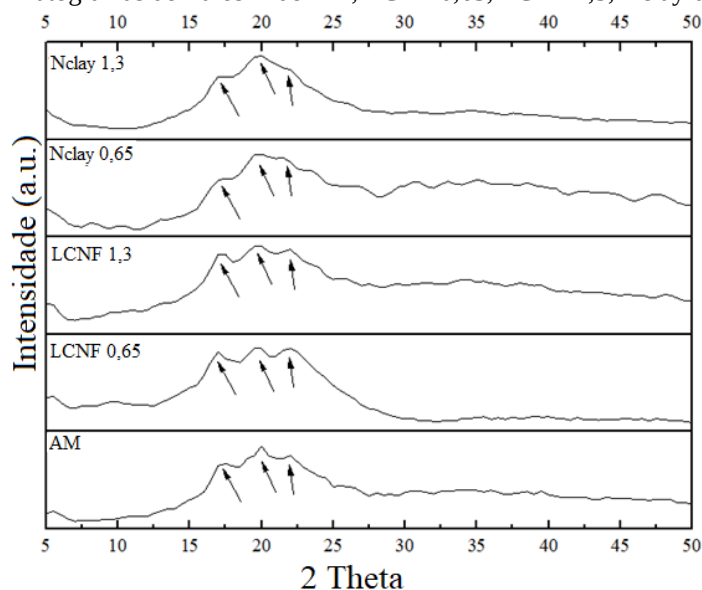
Notas – AM: filme controle; LCNF: filme de amido com lignocelulose nanofibrilada; Nclay: filme de amido com nanoargila.

As micrografias apresentam uma superfície homogênea dos filmes contendo reforços nanométricos. Todos os filmes produzidos apresentavam uma superfície homogênea sem bolhas ou rachaduras e boas características de manuseio. Os filmes exibem uma superfície uniforme, porém contêm algumas partículas duras que deixaram vazios em suas superfícies. Estas partículas duras podem ser pequenos pedaços de gel de amido e a sua presença associada a vazios cria um número significativo de falhas, o que pode levar a uma baixa

ductilidade. As nanofibrilas estão bem dispersas e cobertas pela matriz. O mesmo comportamento foi relatado por Kaushik, Singh e Verma (2010) com celulose nanofibrilada de palha de trigo em amido termoplástico e por Souza et al. (2013) que estudou filmes de amido de mandioca.

Os padrões de difração de raios X do filme de amido de mandioca (AM) e dos filmes de amido de mandioca reforçados com 0,65% e 1,3% de LCNF e Nclay estão mostrados na Figura 3.6.

Figura 3.6: Difrátogramas de Raios X de AM, LCNF 0,65, LCNF 1,3, Nclay 0,65 e Nclay 1,3



Notas – AM: filme controle; LCNF: filme de amido com lignocelulose nanofibrilada; Nclay: filme de amido com nanoargila.

O filme AM, LCNF 0,65, LCNF 1,3 e Nclay 0,65 exibiram picos de difração a  $2\theta = 5,5^\circ, 17^\circ, 20^\circ$  e  $22^\circ$ . O filme Nclay 1,3, no entanto, mostrou picos de difração a  $17^\circ$  e  $20^\circ$ . A estrutura do tipo A pode ser encontrada em amidos de cereais normais e a estrutura do tipo B se torna mais comum em amidos de cereais ricos em amilose (*high amylose*) e em amidos de tubérculos. O filme AM apresenta uma estrutura cristalina do tipo C devido aos picos que indicam uma mistura de estruturas de cristais do tipo A e B (MONTERO et al., 2017). Adicionalmente, os filmes apresentaram polimorfos do tipo  $V_H$  em  $20^\circ$  e  $22^\circ$  devido ao complexo formado entre amilose e glicerol, induzido pelo tratamento térmico durante a formação dos filmes (SURIYATEM; AURAS; RACHTANAPUN, 2019; VU; LUMDUBWONG, 2016). Os picos de difração foram suportados por outros estudos com filmes de amido (GUIMARÃES JR et al., 2015; NAWAB et al., 2017). A intensidade desses

picos aumentou com a incorporação de 0,65% de LCNF no amido de mandioca, sugerindo sua presença em seus níveis de concentração particulares, indicando também aumento da cristalinidade, induzida devido a melhor interação entre AM e LCNF. A intensidade de picos com LCNF 1,3 e Nclay 1,3 também aumentou, entretanto em um nível menor em relação a LCNF 0,65.

### 3.3.2.4 Propriedades Térmicas e Propriedades Mecânicas

A Tabela 3.3 apresenta as temperaturas de transição referente aos valores da variação de entalpia e da volatilização do glicerol ( $T_o$ ,  $T_p$ ,  $T_c$ ). A análise de DSC foi realizada a fim de acompanhar a degradação térmica dos filmes desenvolvidos. Na Figura 3.7 são mostradas as curvas de DSC do filme de amido de mandioca e os filmes de amido de mandioca com LCNF e Nclay.

Tabela 3.3: Propriedades térmicas por DSC de filmes de amido de mandioca sem nanopartículas e com LCNF (0,65 e 1,3%) e Nclay (0,65 e 1,3%)

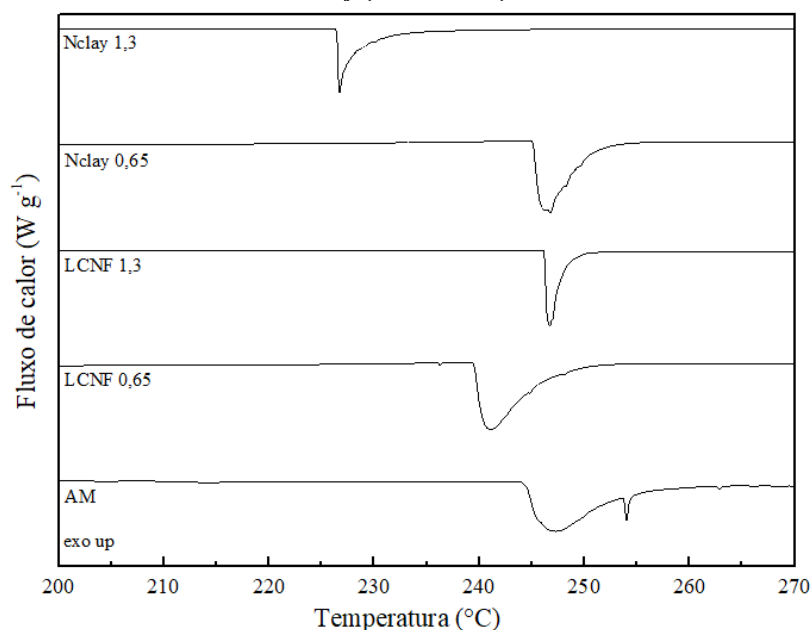
| Amostra    | $\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> ) | $T_o$ (°C) | $T_p$ (°C) | $T_c$ (°C) |
|------------|---------------------------------|------------|------------|------------|
| AM         | 46,5                            | 249,0      | 250,5      | 263,0      |
| LCNF 0,65  | 58,5                            | 238,1      | 240,4      | 256,0      |
| LCNF 1,3   | 60,8                            | 232,3      | 233,4      | 243,2      |
| Nclay 0,65 | 69,7                            | 226,5      | 228,6      | 238,3      |
| Nclay 1,3  | 70,6                            | 225,2      | 226,3      | 241,0      |

Notas – AM: filme controle; LCNF: filme de amido com lignocelulose nanofibrilada; Nclay: filme de amido com nanoargila.

O filme de amido de mandioca puro apresentou um pico endotérmico a 250,5°C, entretanto este valor diminuiu com a adição de LCNF (240,4 e 233,4°C) e Nclay (228,6 e 226,3°C). Essa diferença pode ser atribuída a boa dispersão e adesão interfacial do reforço, o que dificultou a reorganização horizontal das cadeias moleculares do amido e o efeito de cristalização das moléculas de amilopectina (MA et al., 2017). No entanto, essa diferença também pode ser explicada pela diferença na umidade presente dentro do cadinho selado. Devido a interação entre as nanopartículas e a solução filmogênica, a higroscopicidade do material pode ter mudado, alterando as temperaturas de volatilização do glicerol (CHI et al., 2004), pois os cadinhos com maior umidade resultam em picos endotérmicos mais baixos (LIU et al., 2008). Os picos para a volatilização do glicerol são tão grandes que os outros picos de transição de fase tais como fusão, cristalização e gelatinização não podem ser avaliados. Picos a temperaturas semelhantes foram observados em estudos de amido de milho

(LIU et al., 2008; LLUCH et al., 2005; SHOGREN, 1992). As curvas de DSC (Figura 3.7) indicaram que o filme de amido de mandioca puro e os filmes de amido de mandioca com LCNF e Nclay mostram uma tendência similar no processo de aquecimento com o aumento da temperatura.

Figura 3.7: Curvas de DSC de filmes de amido de mandioca sem nanopartículas e com LCNF (0,65 e 1,3%) e Nclay (0,65 e 1,3%)

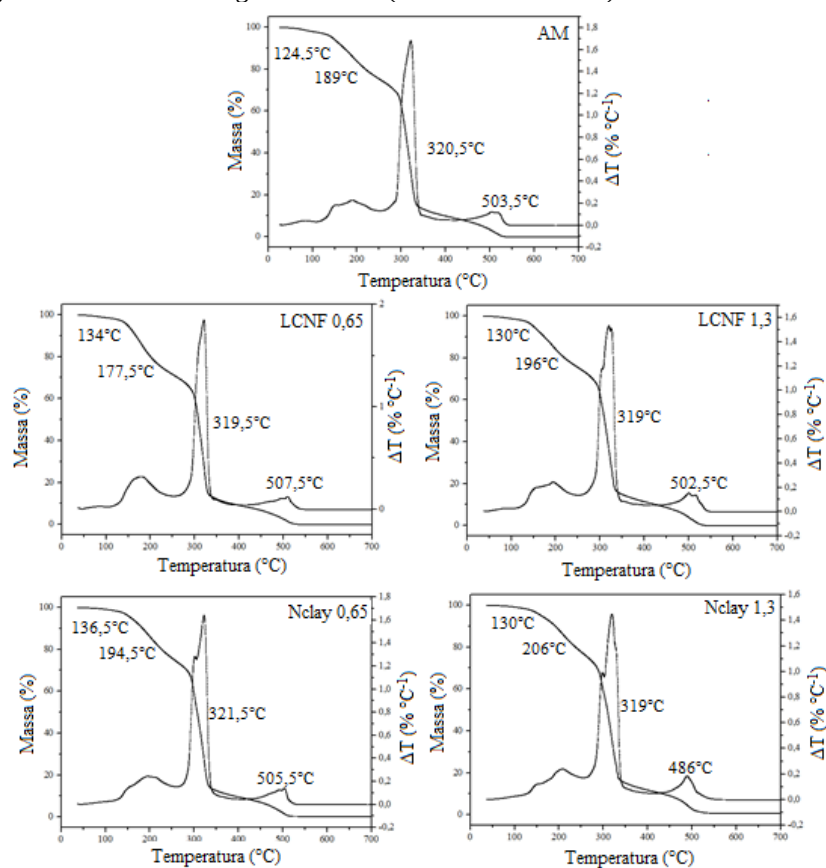


Notas – AM: filme controle; LCNF: filme de amido com lignocelulose nanofibrilada; Nclay: filme de amido com nanoargila

Os reforços apresentaram alguma influência na variação de entalpia ( $\Delta H$ ) dos filmes de amido de mandioca. A presença de LCNF e Nclay resultou em maiores valores de variação de entalpia. O  $\Delta H$  de amido de mandioca puro foi de  $46,5 \text{ J g}^{-1}$ , que aumentou para  $58,5 \text{ J g}^{-1}$  após a adição de 0,65% de LCNF, e para  $60,8 \text{ J g}^{-1}$  após a adição de 1,3% de LCNF. Adicionando 0,65% de Nclay, o  $\Delta H$  aumentou para  $69,7 \text{ J g}^{-1}$ , enquanto que a adição de 1,3% de Nclay, resultou no aumento de  $\Delta H$  para  $70,58 \text{ J g}^{-1}$ . Esse aumento pode ser explicado pela presença das nanopartículas que dificultaram a volatilização do glicerol. Padrão semelhante foi relatado por Savadekar e Mhaske (2012) com adição de fibras de nanocelulose em amido termoplástico, e por Kaushik, Singh e Verma (2010) com nanofibrilas de palha de trigo.

A degradação térmica dos filmes pelas curvas de DTA (Figura 3.8) indicou três picos para cada tipo de filme. A temperatura de decomposição inicial, os picos e a porcentagem de resíduos a  $200^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$  dos filmes de amido de mandioca estão mostrados na Tabela 3.4.

Figura 3.8: Curvas termogravimétricas (curvas TGA e DTA) de filmes de amido de mandioca



Notas – AM: filme controle; LCNF: filme de amido com lignocelulose nanofibrilada; Nclay: filme de amido com nanoargila.

Uma redução de massa inicial foi observada em temperaturas entre 124,5 e 136,5°C. que corresponde a eliminação de água e compostos de baixo peso molar presentes na amostra por desidratação (DAUDT et al., 2017). Após este primeiro estágio, um degrau de decomposição, observado em torno de 320°C, foi atribuído a decomposição do amido e glicerol, devido a eliminação dos grupos hidroxila, decomposição e despolimerização das cadeias de carbono do amido. Nesta etapa ocorre a maior taxa de degradação térmica (aproximadamente 70%) que está refletida pela redução drástica de massa dos filmes.

Tabela 3.4: Propriedades térmicas por TGA de filmes de amido

| Amostra                |        | AM                      | LCNF 0,65               | LCNF 1,3                | Nclay 0,65               | Nclay 1,3               | p-ANOVA* |
|------------------------|--------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|----------|
| Temperatura Onset (°C) |        | 124,5 <sup>b</sup> ±0,7 | 134 <sup>ab</sup> ±1,4  | 130 <sup>ab</sup> ±2    | 136,5 <sup>a</sup> ±3,5  | 130 <sup>ab</sup> ±4,2  | 0,03     |
|                        |        | 189 <sup>bc</sup> ±1,4  | 177,5 <sup>c</sup> ±4,9 | 196 <sup>ab</sup> ±1,4  | 194,5 <sup>ab</sup> ±3,5 | 206 <sup>a</sup> ±1,4   | 0,001    |
| Picos DTA (°C)         |        | 320,5±2,1               | 319,5±2,1               | 319±2,8                 | 321,5±2,1                | 319±1,4                 | 0,74     |
|                        |        | 503,5 <sup>a</sup> ±3,5 | 507,5 <sup>a</sup> ±2,1 | 502,5 <sup>a</sup> ±0,7 | 505,5 <sup>a</sup> ±0,7  | 486 <sup>b</sup> ±4,2   | 0,003    |
| Resíduos (%)           | 200 °C | 83,5 <sup>c</sup> ±0,4  | 80,1 <sup>d</sup> ±0,0  | 83,9 <sup>c</sup> ±0,0  | 86,3 <sup>b</sup> ±0,4   | 88,1 <sup>a</sup> ±0,2  | <0,0001  |
|                        | 400 °C | 9,8 <sup>b</sup> ±0,2   | 9,1 <sup>c</sup> ±0,1   | 11,3 <sup>a</sup> ±0,0  | 9,6 <sup>bc</sup> ±0,0   | 11,8 <sup>a</sup> ±0,2  | <0,0001  |
|                        | 600 °C | 0,03 <sup>c</sup> ±0,01 | 0,04 <sup>c</sup> ±0,01 | 0,03 <sup>c</sup> ±0,01 | 0,35 <sup>b</sup> ±0,01  | 0,76 <sup>a</sup> ±0,01 | <0,0001  |

Notas – AM: filme controle; LCNF: filme de amido com lignocelulose nanofibrilada; Nclay: filme de amido com nanoargila.

\* Análise de Variância obtida pelo teste de ANOVA.

\*\*Diferentes letras na mesma coluna representam diferença estatística nos resultados de acordo com o teste de Fisher ( $p < 0,05$ ).

O último estágio corresponde a queima de carbono. A primeira temperatura de decomposição apresentada na Tabela 3.4 (picos de DTA) mostrou que ocorreu um aumento para os filmes com Nclay, entretanto a segunda e terceira temperaturas de decomposição dos filmes foram semelhantes. Como esperado, o resíduo de massa a 600°C aumentou com a adição e concentração de Nclay (0,35 e 0,76%), devido a alta estabilidade térmica da argila, como outras matrizes inorgânicas (ANDJELKOVIĆ et al., 2015).

As propriedades físicas (testes mecânicos) nos materiais de embalagem são importantes para avaliar a capacidade de embalagem de proteção contra fatores externos, além de reduzir as taxas de deterioração dos alimentos embalados (AZEREDO; ROSA; MATTOSO, 2017). A Tabela 3.5 apresenta os resultados dos testes mecânicos dos filmes de amido de mandioca reforçados por LCNF e Nclay.

Tabela 3.5: Valores de tensão de tração, alongamento na ruptura e módulo de Young para o filme controle (AM) e filmes com LCNF e Nclay

| Amostra    | Tensão de Tração (MPa)  | Alongamento na Ruptura (%) | Módulo de Young (MPa)    |
|------------|-------------------------|----------------------------|--------------------------|
| AM         | 4,8 <sup>b</sup> ±0,72  | 54,9 <sup>a</sup> ±2,53    | 245,8 <sup>b</sup> ±19,4 |
| LCNF 0,65  | 5,3 <sup>ab</sup> ±0,66 | 48,7 <sup>ab</sup> ±2,15   | 345,1 <sup>a</sup> ±42,5 |
| LCNF 1,3   | 6,6 <sup>a</sup> ±0,75  | 44,4 <sup>b</sup> ±3,30    | 414,3 <sup>a</sup> ±39,0 |
| Nclay 0,65 | 5,6 <sup>ab</sup> ±0,25 | 47,4 <sup>b</sup> ±1,21    | 249,4 <sup>b</sup> ±33,7 |
| Nclay 1,3  | 4,6 <sup>b</sup> ±0,22  | 43,8 <sup>b</sup> ±0,98    | 242,2 <sup>b</sup> ±20,9 |
| p-ANOVA*   | 0,01                    | 0,001                      | <0,001                   |

Notas – AM: filme controle; LCNF: filme de amido com lignocelulose nanofibrilada; Nclay: filme de amido com nanoargila.

\* Análise de Variância obtida pelo teste de ANOVA.

\*\*Diferentes letras na mesma coluna representam diferença estatística nos resultados de acordo com o teste de Fisher ( $p < 0,05$ ).

Observou-se um aumento na tensão de tração para todos os filmes comparados com a amostra controle (4,8 MPa), com maior valor para a amostra LCNF 1,3 (6,6 MPa - 37,5% de aumento), indicando interação intermolecular entre o amido de mandioca e a LCNF e maior resistência dos filmes. Comportamento diferente foi mostrado para alongamento na ruptura ( $p < 0,05$ ), onde LCNF 1,3 (44,4%) e Nclay 1,3 (43,8%) apresentaram valores menores em comparação com AM (54,9%), significando que a incorporação do reforço resultou em um filme com menor flexibilidade.

Jiang et al. (2016) estudaram as propriedades de filmes de amido com nanopartículas de amido de batata e encontraram resultados semelhantes para tensão de tração e alongamento na ruptura, onde o valor de tensão de tração aumentou devido a forte interação entre amido e reforço nanométrico, e o alongamento na ruptura reduziu devido a possível aglomeração das partículas. O mesmo padrão foi relatado por Ma et al. (2017) que estudaram filmes de amido de mandioca incorporados com nanocristais de celulose e Pelissari et al. (2017) que trabalharam com nanocompósitos de amido de banana com nanofibras de celulose. Savadekar e Mhaske (2012) avaliaram o efeito da adição de fibras de nanocelulose (LCNF) em amido termoplástico (TPS) e 0,4% de LCNF melhoraram a tensão de tração (46,10%), enquanto o alongamento na ruptura diminuiu.

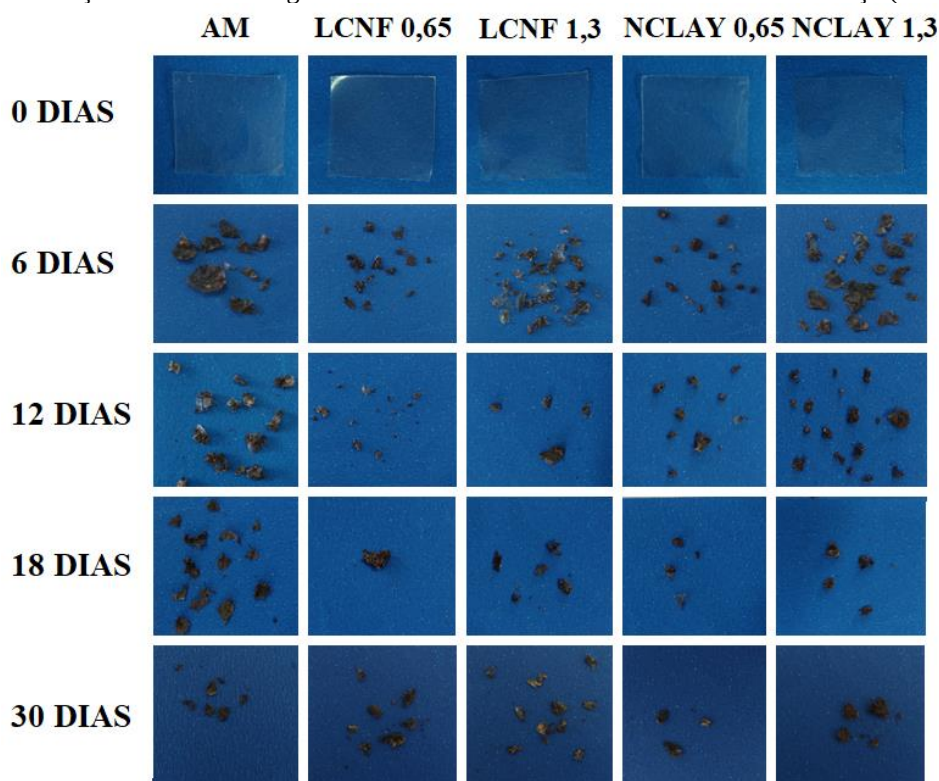
Os resultados de módulo de Young apresentaram aumento com a adição das nanopartículas, exceto para a amostra Nclay 1,3, sendo o maior valor obtido para a amostra LCNF 1,3 com um aumento de 68% (414,3 MPa) se comparado com a amostra controle (AM). Resultados similares foram obtidos por Martinez et al. (2016) que avaliaram a adição de nanopartículas de amido em filmes de amido de batata e por Fazeli, Keley e Biazar, (2018)

que estudaram a adição de nanofibras de celulose em filmes de amido, resultando em um aumento de 170% no módulo de Young, comparado com o filme sem adição de reforço.

### 3.3.2.5 Biodegradabilidade

A Figura 3.9 apresenta as imagens dos filmes de amido controle e com reforço (LCNF e Nclay) após 30 dias de armazenamento em temperatura ambiente e 50% de umidade relativa em solo orgânico, a fim de avaliar a biodegradabilidade dos filmes de amido.

Figura 3.9: Avaliação visual da biodegradabilidade dos filmes de amido e filmes com reforço (LCNF e Nclay)



Notas – AM: filme controle; LCNF: filme de amido com lignocelulose nanofibrilada; Nclay: filme de amido com nanoargila

A partir das imagens, pode-se afirmar que após seis dias de armazenamento a degradação dos filmes ocorreu, tendo em vista a presença de pequenos fragmentos e em menor número com o passar dos dias de avaliação, comprovando a biodegradabilidade dos filmes estudados. A coloração escura dos fragmentos refere-se ao solo aderido aos pequenos pedaços de filme, pois na tentativa de remover o solo, o filme se quebrava em minúsculas partículas, impossibilitando o registro das mesmas. Aos 18 dias de avaliação foi possível

notar que as amostras dos filmes que continham reforços resultaram em menor número de fragmentos se comparados com o filme controle (sem reforço), constatando que as nanopartículas não prejudicaram a biodegradabilidade dos filmes.

Sheeja et al. (2018) avaliaram biocompósitos de polietileno com nanopartículas de amido e verificaram perda de massa a partir de sete dias de armazenamento com degradação após 90 dias de armazenamento. Jaramillo et al. (2016) avaliaram o efeito da adição de extrato de erva mate em filmes de amido de mandioca e chegaram a conclusão que após seis dias de armazenamento a degradação iniciou com redução nos fragmentos encontrados com o passar dos dias, similar aos resultados obtidos neste estudo.

### 3.4 Conclusão

A lignocelulose nanofibrilada foi preparada por meio de um moinho coloidal a partir do bagaço de mandioca. Todos os filmes de amido de mandioca apresentaram-se translúcidos, flexíveis e livres de bolhas, potencialmente aplicáveis em embalagens, comparáveis a filmes comerciais. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) revelaram que as nanopartículas possuíam forma característica de material nanofibrilar (diâmetro entre 3 e 15 nm e razão de aspecto maior que 85).

Lignocelulose nanofibrilada (LCNF) e nanoargila (Nclay) foram utilizadas para a produção de filmes de amido de mandioca por solubilização com amido de mandioca, glicerol e água. Os valores de opacidade e absorção de água dos filmes foram reduzidos significativamente e a tensão de tração e módulo de Young dos filmes de amido com o reforço de nanopartículas aumentaram quando comparados ao filme controle (AM). O valor de permeabilidade ao vapor de água foi reduzido para os filmes LCNF 0,65 e Nclay 1,3, e uma menor concentração de lignocelulose nanofibrilada (LCNF) resultou no menor valor de PVA.

As propriedades mecânicas e de barreira dos filmes de amido mostraram que nanofibras de lignocelulose do bagaço de mandioca podem ser empregadas para reforçar filmes de amido com potencial uso em embalagens de alimentos. O teste visual de biodegradabilidade dos filmes comprovou que todas as amostras apresentam biodegradabilidade em solo orgânico em poucos dias.

## REFERÊNCIAS

AILA-SUÁREZ, S.; PALMA-RODRÍGUEZ, H. M.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, A. I.; HERNÁNDEZ-URIBE, J. P.; BELLO-PÉREZ, L. A.; VARGAS-TORRES, A. Characterization of films made with chayote tuber and potato starches blending with cellulose nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 102–107, 2013.

AKHAVAN, A.; KHOYLOU, F.; ATAEIVARJOVI, E. Preparation and characterization of gamma irradiated Starch/PVA/ZnO nanocomposite films. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 138, p. 49–53, 2017.

AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H. Effect of transglutaminase induced crosslinking on the properties of starch/gelatin films. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 13, p. 15–19, 2017.

ANDJELKOVIĆ, U.; MILUTINOVIĆ-NIKOLIĆ, A.; JOVIĆ-JOVIČIĆ, N.; BANKOVIĆ, P.; BAJT, T.; MOJOVIĆ, Z.; VUJČIĆ, Z.; JOVANOVIĆ, D. Efficient stabilization of *Saccharomyces cerevisiae* external invertase by immobilisation on modified beidellite nanoclays. **Food Chemistry**, v. 168, p. 262–269, 2015.

ASTM. American Society for Testing and Materials - D644. In: **Annual Book of ASTM Standards**. [s.l.] ASTM, Philadelphia, 2002.

ASTM. American Society for Testing and Materials - D570. In: **Annual Book of ASTM Standards**. [s.l.] ASTM, Philadelphia, 2010.

ASTM. American Society for Testing and Materials - D882. In: **Annual Book of ASTM Standards**. [s.l.] ASTM, Philadelphia, 2012.

ASTM. American Society for Testing and Materials - F2251. In: **Annual Book of ASTM Standards**. [s.l.] ASTM, Philadelphia, 2013a.

ASTM. American Society for Testing and Materials - D1653. In: **Annual Book of ASTM Standards**. [s.l.] ASTM, Philadelphia, 2013b.

AZEREDO, H. M. C.; ROSA, M. F.; MATTOSO, L. H. C. Nanocellulose in bio-based food packaging applications. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 664–671, 2017.

BIDUSKI, B.; EVANGELHO, J. A.; SILVA, F. T.; EL HALAL, M.; LISIE, S.; TAKIMI, A. S.; CARREÑO, N. L. V.; DIAS, A. R. G.; ROSA ZAVAREZE, E. Physicochemical properties of nanocomposite films made from sorghum oxidized starch and nanoclay. **Starch-Stärke**, 2017.

CASTRO, D. O.; KARIM, Z.; MEDINA, L.; HÄGGSTRÖM, J. O.; CAROSIO, F.; SVEDBERG, A.; WÄGBERG, L.; SÖDERBERG, D.; BERGLUND, L. A. The use of a pilot-scale continuous paper process for fire retardant cellulose-kaolinite nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 162, p. 215–224, 2018.

CHANDRA, J.; GEORGE, N.; NARAYANANKUTTY, S. K. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from arecanut husk fibre. **Carbohydrate Polymers**, v. 142, p. 158–166, 2016.

CHI, W.; JIANG, D.; HUANG, Z.; TAN, S. Sintering behavior of porous SiC ceramics.

**Ceramics International**, v. 30, n. 6, p. 869–874, 2004.

COLIVET, J.; CARVALHO, R. A. Hydrophilicity and physicochemical properties of chemically modified cassava starch films. **Industrial Crops and Products**, v. 95, n. Supplement C, p. 599–607, 2017.

COLUSSI, R.; PINTO, V. Z.; EL HALAL, S. L. M.; BIDUSKI, B.; PRIETTO, L.; CASTILHOS, D. D.; DA ROSA ZAVAREZE, E.; DIAS, A. R. G. Acetylated rice starches films with different levels of amylose: Mechanical, water vapor barrier, thermal, and biodegradability properties. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1614–1620, 2017.

DAUDT, R. M.; SINROD, A. J. G.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; KÜLKAMP-GUERREIRO, I. C.; MARCZAK, L. D. F.; MCHUGH, T. H. Development of edible films based on Brazilian pine seed (*Araucaria angustifolia*) flour reinforced with husk powder. **Food Hydrocolloids**, v. 71, p. 60–67, 2017.

DENG, S.; MA, J.; GUO, Y.; CHEN, F.; FU, Q. One-step modification and nanofibrillation of microfibrillated cellulose for simultaneously reinforcing and toughening of poly( $\epsilon$ -caprolactone). **Composites Science and Technology**, v. 157, p. 168–177, 2018.

DUFRESNE, A.; CASTAÑO, J. Polysaccharide nanomaterial reinforced starch nanocomposites: A review. **Starch-Stärke**, v. 69, n. 1–2, p. 1–19, 2017.

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

EL HALAL, S. L. M.; BRUNI, G. P.; DO EVANGELHO, J. A.; BIDUSKI, B.; SILVA, F. T.; DIAS, A. R. G.; DA ROSA ZAVAREZE, E.; DE MELLO LUVIELMO, M. The properties of potato and cassava starch films combined with cellulose fibers and/or nanoclay. **Starch/Stärke**, v. 70, n. 1–2, p. 1–10, 2018.

FAZELI, M.; KELEY, M.; BIAZAR, E. Preparation and characterization of starch-based composite films reinforced by cellulose nanofibers. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 116, p. 272–280, 2018.

GARRIDO, T.; ETXABIDE, A.; GUERRERO, P.; DE LA CABA, K. Characterization of agar/soy protein biocomposite films: Effect of agar on the extruded pellets and compression moulded films. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 408–416, 2016.

GUIMARÃES, I. C.; DOS REIS, K. C.; MENEZES, E. G. T.; RODRIGUES, A. C.; DA SILVA, T. F.; DE OLIVEIRA, I. R. N.; BOAS, E. V. DE B. V. Cellulose microfibrillated suspension of carrots obtained by mechanical defibrillation and their application in edible starch films. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 285–294, 2016.

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

HASSAN, E. A.; HASSAN, M. L. Rice straw nanofibrillated cellulose films with antimicrobial properties via supramolecular route. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 142–151, 2016.

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

JIANG, S.; LIU, C.; WANG, X.; XIONG, L.; SUN, Q. Physicochemical properties of starch nanocomposite films enhanced by self-assembled potato starch nanoparticles. **LWT - Food Science and Technology**, v. 69, p. 251–257, 2016.

KAUSHIK, A.; SINGH, M.; VERMA, G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 337–345, 2010.

KAWEE, N.; LAM, N. T.; SUKYAI, P. Homogenous isolation of individualized bacterial nanofibrillated cellulose by high pressure homogenization. **Carbohydrate Polymers**, v. 179, p. 394–401, 2018.

KHALIL, A. M.; HASSAN, M. L.; WARD, A. A. Novel nanofibrillated cellulose/polyvinylpyrrolidone/silver nanoparticles films with electrical conductivity properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 503–511, 2017.

KIM, H.-Y.; JANE, J.; LAMSAL, B. Hydroxypropylation improves film properties of high amylose corn starch. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 175–183, 2017.

LI, C.; JIANG, T.; WANG, J.; WU, H.; GUO, S.; ZHANG, X.; LI, J.; SHEN, J.; CHEN, R.; XIONG, Y. In situ formation of microfibrillar crystalline superstructure: achieving high-performance polylactide. **ACS applied materials & interfaces**, v. 9, n. 31, p. 25818–25829, 2017.

LIU, X.; YU, L.; LIU, H.; CHEN, L.; LI, L. In situ thermal decomposition of starch with constant moisture in a sealed system. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 1, p. 260–262, 2008.

LLUCH, A. V.; FELIPE, A. M.; GREUS, A. R.; CADENATO, A.; RAMIS, X.; SALLA, J. M.; MORANCHO, J. M. Thermal analysis characterization of the degradation of biodegradable starch blends in soil. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, n. 2, p. 358–371, 2005.

LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; MEDINA-JARAMILLO, C.; PIÑEROS-HERNANDEZ, D.; GOYANES, S. Cassava starch films containing rosemary nanoparticles produced by solvent displacement method. **Food Hydrocolloids**, v. 71, p. 26–34, 2017.

LUCHESI, C. L.; GARRIDO, T.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C.; DE LA CABA, K. Development and characterization of cassava starch films incorporated with blueberry pomace. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 834–839, 2018.

MA, X.; CHENG, Y.; QIN, X.; GUO, T.; DENG, J.; LIU, X. Hydrophilic modification of cellulose nanocrystals improves the physicochemical properties of cassava starch-based nanocomposite films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 86, n. Supplement C, p. 318–326, 2017.

MARTINEZ, S.; RIVON, C.; TRONCOSO, O. P.; TORRES, F. G. Botanical origin as a determinant for the mechanical properties of starch films with nanoparticle reinforcements.

**Starch - Stärke**, v. 68, n. 9–10, p. 935–942, 2016.

MELLO, L. R. P. F.; MALI, S. Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch. **Industrial Crops and Products**, v. 55, p. 187–193, 2014.

MONTERO, B.; RICO, M.; RODRÍGUEZ-LLAMAZARES, S.; BARRAL, L.; BOUZA, R. Effect of nanocellulose as a filler on biodegradable thermoplastic starch films from tuber, cereal and legume. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1094–1104, 2017.

NAWAB, A.; ALAM, F.; HAQ, M. A.; LUTFI, Z.; HASNAIN, A. Mango kernel starch-gum composite films: Physical, mechanical and barrier properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 869–876, 2017.

PATEL, P.; AGARWAL, P.; KANAWARIA, S.; KACHHWAHA, S.; KOTHARI, S. L. Plant-based synthesis of silver nanoparticles and their characterization. In: **Nanotechnology and Plant Sciences**. [s.l.] Springer, 2015. p. 271–288.

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. DO A.; MENEGALLI, F. C. Nanocomposites based on banana starch reinforced with cellulose nanofibers isolated from banana peels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 505, n. Supplement C, p. 154–167, 2017.

PHAM, H.; NGUYEN, Q. P. Effect of silica nanoparticles on clay swelling and aqueous stability of nanoparticle dispersions. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 16, n. 1, p. 2137, 2014.

POLACHINI, T. C.; BETIOL, L. F. L.; LOPES-FILHO, J. F.; TELIS-ROMERO, J. Water adsorption isotherms and thermodynamic properties of cassava bagasse. **Thermochimica Acta**, v. 632, p. 79–85, 2016.

PRACHAYAWARAKORN, J.; CHAIWATYOTHIN, S.; MUEANGTA, S.; HANCHANA, A. Effect of jute and kapok fibers on properties of thermoplastic cassava starch composites. **Materials & Design**, v. 47, p. 309–315, 2013.

REN, L.; YAN, X.; ZHOU, J.; TONG, J.; SU, X. Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/chitosan films. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2017.

RULAND, W. X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering. **Acta Crystallographica**, v. 14, n. 11, p. 1180–1185, 1961.

SAURABH, C. K.; GUPTA, S.; VARIYAR, P. S.; SHARMA, A. Effect of addition of nanoclay, beeswax, tween-80 and glycerol on physicochemical properties of guar gum films. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 109–118, 2016.

SAVADEKAR, N. R.; MHASKE, S. T. Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 1, p. 146–151, 2012.

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

SHEEJA; MANAF, O.; JURAIJ, K.; SNEHA SUNDARAN, P.; ASHITHA, K.; ALEENA, L.

S.; SUJITH, A. Polyethylene-g-starch nanoparticle biocomposites: Physicochemical properties and biodegradation studies. **Polymer Composites**, v. 39, n. S1, p. E426–E440, 2018.

SHOGREN, R. L. Effect of moisture content on the melting and subsequent physical aging of cornstarch. **Carbohydrate Polymers**, v. 19, n. 2, p. 83–90, 1992.

SOUZA, A. C.; BENZE, R.; FERRÃO, E. S.; DITCHFIELD, C.; COELHO, A. C. V; TADINI, C. C. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. **LWT - Food Science and Technology**, v. 46, n. 1, p. 110–117, 2012.

SOUZA, A. C.; GOTO, G. E. O.; MAINARDI, J. A.; COELHO, A. C. V; TADINI, C. C. Cassava starch composite films incorporated with cinnamon essential oil: Antimicrobial activity, microstructure, mechanical and barrier properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 54, n. 2, p. 346–352, 2013.

SURIYATEM, R.; AURAS, R. A.; RACHTANAPUN, P. Utilization of carboxymethyl cellulose from durian rind agricultural waste to improve physical properties and stability of rice starch-based film. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 2, p. 286–298, 2019.

TEIXEIRA, E. DE M.; PASQUINI, D.; CURVELO, A. A. S.; CORRADINI, E.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 3, p. 422–431, 2009.

TEODORO, A. P.; MALI, S.; ROMERO, N.; DE CARVALHO, G. M. Cassava starch films containing acetylated starch nanoparticles as reinforcement: Physical and mechanical characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 126, p. 9–16, 2015.

TERRAZAS-HERNANDEZ, J. A.; BERRIOS, J. D. J.; GLENN, G. M.; IMAM, S. H.; WOOD, D.; BELLO-PÉREZ, L. A.; VARGAS-TORRES, A. Properties of cast films made of chayote (*Sechium edule* Sw.) tuber starch reinforced with cellulose nanocrystals. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 23, n. 1, p. 30–37, 2015.

THYGESEN, A.; ODDERSHEDE, J.; LILHOLT, H.; THOMSEN, A. B.; STÅHL, K. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. **Cellulose**, v. 12, n. 6, p. 563, 2005.

VU, H. P. N.; LUMDUBWONG, N. Starch behaviors and mechanical properties of starch blend films with different plasticizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 154, p. 112–120, 2016.

WANG, W.; LIANG, T.; BAI, H.; DONG, W.; LIU, X. All cellulose composites based on cellulose diacetate and nanofibrillated cellulose prepared by alkali treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 179, p. 297–304, 2018.

ZHANG, S.; ZHAO, H. Preparation and properties of zein–rutin composite nanoparticle/corn starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 169, p. 385–392, 2017.

ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 1086–1093, 2010.

## **CAPÍTULO IV: CONSERVAÇÃO PÓS-COLHEITA DE UVA SEM SEMENTE CV. 'THOMPSON' PROTEGIDA POR FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA ADICIONADOS DE LIGNOCELULOSE NANOFIBRILADA OU CELULOSE NANOCRISTALINA**

### **Resumo**

Uvas sem semente são frutos não climatéricos, com baixa taxa de respiração após a colheita, porém elevado valor agregado. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de filmes de amido de mandioca (AM) adicionados de celulose nanocristalina (NCC) ou lignocelulose nanofibrilada (LCNF), na manutenção da qualidade da uva 'Thompson' em armazenamento refrigerado ( $10 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $50 \pm 2\%$  de UR) por um período de 30 dias. Análises de perda de massa, acidez, cor da casca, sólidos solúveis totais, força de penetração e dureza foram realizadas. Utilizaram-se uvas armazenadas sem proteção de filme como controle, uvas embaladas com filmes de policloreto de vinila (PVC, filme comercial), uvas embaladas com filme de amido, com filme de amido contendo NCC e com filme de amido contendo LCNF, avaliadas por 30 dias com as análises realizadas em intervalos de seis dias (0, 6, 12, 18, 24 e 30 dias). Os filmes de amido influenciaram positivamente na qualidade pós colheita das uvas cv. 'Thompson'. Os melhores resultados foram obtidos com filmes de amido com NCC e com LCNF, com menor perda de massa, menor conversão de glicose e maior dureza (resistência à penetração) durante os 30 dias de armazenamento.

Palavras-chave: Uva sem semente, embalagens de alimentos, conservação pós-colheita, biodegradabilidade.

### **Abstract**

Seedless grapes are non-climacteric fruits with low post-harvest respiration rate but high aggregate value. The objective of this work was to evaluate the effect of cassava starch (AM) films added of nanocrystalline cellulose (NCC) or of nanofibrillated lignocellulose (NFLC), on the maintenance of 'Thompson' grapes quality in refrigerated storage ( $10 \pm 2^\circ\text{C}$  and  $50 \pm 2\%$  RH) upon a 30-day period. Analyses of mass loss, acidity, external color, total soluble solids, penetration strength and hardness were performed. Control treatment was carried out

(grapes without any protection), grapes packed with PVC films (commercial film) and grapes packed with starch film, NCC starch film and NFLC starch film, being evaluated by analysis within a 6-days interval (0, 6, 12, 18, 24 and 30 days). The starch films influenced positively the post-harvest quality of seedless grapes cv. Thompson. The best results were obtained for the starch films added of NCC and NFLC, with lower mass losses, lower glucose conversion and higher hardness (fruit consistency/texture) during the storage.

Keywords: Seedless grape, food packaging, post-harvest conservation, biodegradability.

#### 4.1 Introdução

A uva, classificada como uma fruta não-climatérica, possui baixa atividade respiratória após a colheita (POMMER, 2003), sendo essencial uma colheita com estágio adequado de maturação (PIAZZOLLA et al., 2016). A China foi o maior produtor de uvas entre os anos de 2017 e 2018 (11,2 milhões de toneladas), onde o Brasil se destaca como o quarto maior produtor mundial (9,7 milhões de toneladas) (STATISTA, 2019). A uva cv. *Thompson Seedless* apresenta alto consumo no Brasil por não possuir sementes, apresentando consequentemente alto valor agregado.

Frutas e hortaliças possuem um revestimento natural, entretanto este não impede que durante o período de armazenagem ocorra perda de água e alta taxa de respiração, resultando em perda de massa e qualidade (JARAMILLO et al., 2016). Baixas temperaturas auxiliam no armazenamento pós-colheita de muitas frutas e vegetais e diversos estudos apresentam dados com o uso do frio relacionado com filmes biodegradáveis (CHOODUM; SRIPROM; WONGNIRAMAIKUL, 2019; IZCI; EKICI; GÜNLÜ, 2018; SILVA et al., 2017; WONGNIRAMAIKUL; LIMSAKUL; CHOODUM, 2018).

As frutas continuam o processo de respiração após a colheita, com produção de dióxido de carbono e etileno, além do consumo de oxigênio. Quanto maior a taxa de respiração de frutas e vegetais, menor será a vida de prateleira (BRANDES; ZUDE-SASSE, 2019). A taxa de respiração e transpiração pode ser reduzida por meio do controle da temperatura, umidade relativa, composição gasosa ( $C_2H_2$ ,  $O_2$  e  $CO_2$ ), luz, danos físicos e mecânicos, cortes e perfurações, aplicação de aditivos, além de tratamentos como a irradiação (JESUS FILHO et al., 2018).

As embalagens de alimentos visam conter os produtos para facilitar o transporte e distribuição, além de atuar no aumento da vida útil dos produtos, prolongando o período de comercialização. Entretanto, as embalagens alimentícias causam sérios problemas ambientais, onde o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis está sendo amplamente estudado nos últimos anos (FAZITA et al., 2015; FERRER; PAL; HUBBE, 2017; JARAMILLO et al., 2016; SOUZA; FERNANDO, 2016; VIKMAN et al., 2015).

Os filmes aplicados como embalagem (proteção) agem como membranas que restringem a troca de gases e vapores entre o meio externo e as frutas, além de reduzir a taxa de respiração e a perda de massa das frutas (SABERI et al., 2018). Os filmes de amido constituem um material que pode ser aplicado como embalagem, além de ser ambientalmente correto.

Trabalhos têm sido publicados com filmes de amido incorporados com nanopartículas (CHENG et al., 2018; MAO et al., 2019), devido as melhorias nas propriedades dos filmes afetadas pelas diferentes concentrações das nanopartículas. Sendo assim, os objetivos deste trabalho foram analisar o efeito de filmes de amido de mandioca incorporados com nanopartículas (celulose nanocristalina e lignocelulose nanofibrilada) em atributos de qualidade de uva (textura e perda de massa) e em parâmetros pós-colheita (acidez titulável, sólidos solúveis e cor).

## **4.2 Materiais e Métodos**

### **4.2.1 Materiais**

Os frutos foram adquiridos após exposição (início de maturação com validade de 30 dias) em mercado local (Ponta Grossa - PR, Brasil) e imediatamente submetidos ao armazenamento (Uva cv. ‘Thompson’). Frutos de tamanho uniforme, livres de danos físicos e infecção fúngica foram utilizados e mantidos com pedicelo. Foram considerados cinco diferentes tratamentos das uvas, onde as frutas (3 unidades) foram colocadas em recipientes de polipropileno (200 mL, 3 cm de *headspace*) embalados com os filmes (G-C: controle (sem tratamento); G-PVC: filmes de PVC; G-NCC: filmes de amido com celulose nanocristalina (NCC); G-LCNF: filmes de amido com lignocelulose nanofibrilada (LCNF); G-ST: filmes de amido). O filme de PVC (8 µm) foi adquirido em mercado local (Ponta Grossa - PR, Brasil).

## 4.2.2 Métodos

### 4.2.2.1 Formação dos filmes de amido

Os filmes de amido foram produzidos com amido de mandioca (4% Nutriamidos, Amaporã, Brasil), glicerol comercial (2%, Fisher Scientific, Merelbeke, Bélgica), celulose nanocristalina obtida em laboratório com ácido sulfúrico a partir do bagaço de mandioca (NCC, 1,3% m v<sup>-1</sup>), lignocelulose nanofibrilada obtida em moinho coloidal a partir da fibra do bagaço de mandioca (LCNF, 1,3% m v<sup>-1</sup>) e 170 mL de água deionizada. As suspensões filmogênicas foram submetidas a aquecimento a 90°C por 10 minutos, e após resfriamento foram centrifugadas (Combate 3548, CELM, Barueri, Brasil) a 10.000 × *g* por 5 minutos, a fim de remover as possíveis bolhas. As suspensões centrifugadas foram colocadas em suportes plásticos e secas em estufa (TE-394/1, TECNAL, Piracicaba, Brasil) a 40°C com circulação de ar por 24 horas e armazenadas em dessecador com umidade relativa de 75%.

### 4.2.2.2 Preparação e avaliação dos frutos

Os frutos selecionados foram mantidos em estufa incubadora BOD (SP-500, SP Labor, Presidente Prudente, Brasil) a 10°C (temperatura média do refrigerador) e avaliados por 30 dias, em duplicata. As características avaliadas foram: a perda de massa fresca de frutos, cor da casca, dureza, acidez, teor de sólidos solúveis e de glicose do suco. A perda de massa fresca foi determinada gravimetricamente de seis em seis dias e os resultados foram expressos em porcentagem de perda de massa, considerando a diferença entre a massa inicial do fruto e aquela encontrada em cada data de amostragem.

A força de penetração ou firmeza e dureza das uvas foram medidas por meio de um texturômetro (TA.XT-plus, Hamilton, USA) com *software* Exponent Lite (Stable Micro System, Reino Unido). Os frutos foram mantidos integralmente para avaliar a força de penetração com *probe* de 2 mm com velocidade de 1,0 mm s<sup>-1</sup>. Os frutos foram cortados longitudinalmente em duas partes e prensados por *probe* cilíndrico (36 mm de diâmetro) com velocidade de 2,5 mm s<sup>-1</sup> para avaliar a dureza das uvas. Três repetições foram realizadas para cada tratamento.

Os sucos das uvas foram extraídos por prensagem seguido por filtragem, e homogeneizados juntamente com uma pequena quantidade de água (aproximadamente 30

mL) para a determinação de acidez titulável. Duas repetições foram realizadas para cada tratamento (expressa em % de ácido tartárico/gramas de suco) por titulação com solução de NaOH 0,1 N, utilizando fenolftaleína como indicador.

O teor de sólidos solúveis foi determinado com refratômetro (N-1 $\alpha$ , ATAGO, Japão). Quatro repetições foram realizadas para cada tratamento.

A variação dos teores de glicose no suco da fruta foi determinada pelo método enzimático com glicose-oxidase (GOD, Gold Analisa, Belo Horizonte, Brasil) contendo D-glicose como padrão, nos tempos 0, 12 e 30 dias (ZIELINSKI et al., 2015).

O desenvolvimento de cor da casca durante o armazenamento foi acompanhado por meio de um colorímetro MiniScan EZ (4500 L, HunterLab, Virginia, USA), que forneceu os valores de L\*, a\* e b\*. O coeficiente L\* (luminosidade) varia de 0 (preto) a 100 (branco), a\* com variação de verde (negativo) a vermelho (positivo) e b\* de azul (negativo) a amarelo (positivo). Ângulo Hue (H°) e diferença de cor ( $\Delta E$ ) também foram analisados de acordo com as Equações 4.1 e 4.2 (FAI et al., 2016; PIAZZOLLA et al., 2016).

$$H^{\circ} = \tan^{-1} \left( b^{*} / a^{*} \right) \quad (4.1)$$

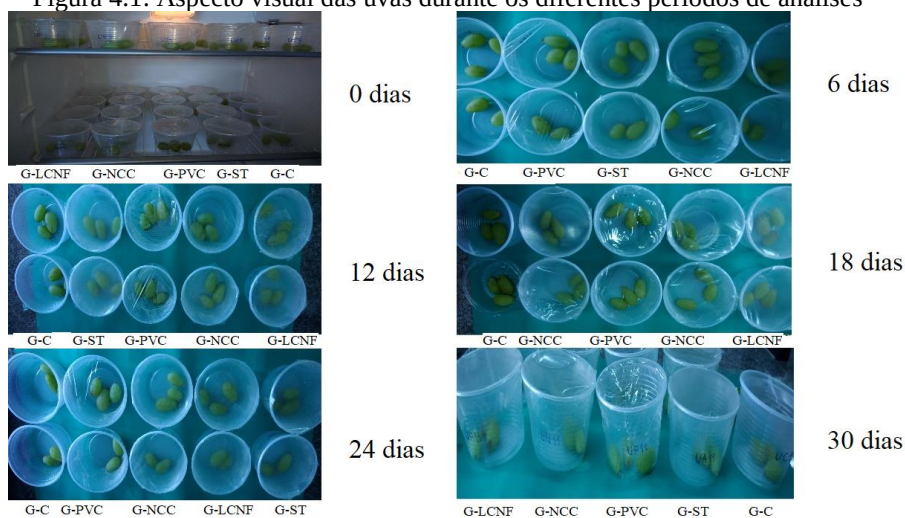
$$\Delta E = [(\Delta a^{*})^2 + (\Delta b^{*})^2 + (\Delta L^{*})^2]^{1/2} \quad (4.2)$$

A análise estatística consistiu na análise de variância (ANOVA) empregando o *software* Statistica 8.0 (Statsoft, Tulsa, OK, EUA). O teste de Fisher ( $p < 0,05$ ) foi realizado para identificar diferenças estatísticas entre os valores médios.

### 4.3 Resultados e Discussão

Em mercado local, normalmente, as embalagens utilizadas para a comercialização de uvas consistem em bandejas de polipropileno ou bandejas de isopor embaladas com filmes de PVC. Entretanto, as embalagens utilizadas são derivadas de petróleo, consequentemente não biodegradáveis. A Figura 4.1 representa o aspecto visual das uvas durante o período de teste (30 dias) com cinco diferentes tratamentos em duplicata.

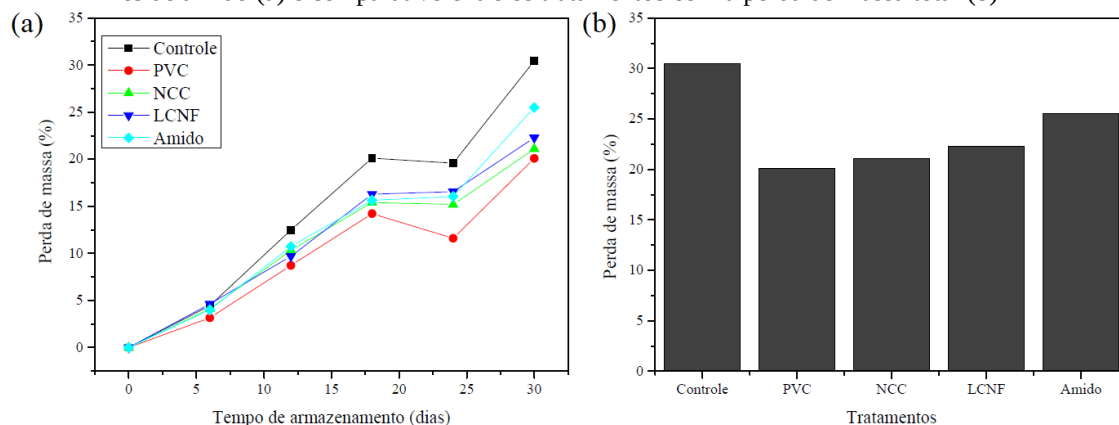
Figura 4.1: Aspecto visual das uvas durante os diferentes períodos de análises



Notas – G-C: uvas sem embalagem; G-PVC: uvas embaladas com filme de PVC; G-NCC: uvas embaladas com filme de amido com celulose nanocristalina; G-LCNF: uvas embaladas com filme de amido com lignocelulose nanofibrilada; G-ST: uvas embaladas com filme de amido.

A Figura 4.2a representa a relação entre o período de armazenamento das frutas com a perda de massa e a Figura 4.2b apresenta a total perda de massa das uvas frente aos diferentes tratamentos. Foram observadas diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) nos valores das médias da massa, durante o período de armazenamento, sendo a maior perda de massa para o filme controle, seguido pelo filme com amido, filme de amido com LCNF, filme de amido com NCC e por fim, pelo filme de PVC. Ou seja, os filmes incorporados com as nanopartículas (1,3% de NCC e LCNF) apresentaram comportamento comparável ao filme de PVC comercial. A maior perda de massa obtida para o tratamento controle pode estar relacionado a permeabilidade de gases relacionada com a taxa respiratória dos frutos.

Figura 4.2: Relação entre a perda de massa e o período de armazenamento das uvas embaladas com diferentes filmes de amido (a) e comparativo entre os tratamentos com a perda de massa total (b)



Notas – Controle: uvas sem embalagem; PVC: uvas embaladas com filme de PVC; NCC: uvas embaladas com filme de amido com celulose nanocristalina; LCNF: uvas embaladas com filme de amido com lignocelulose nanofibrilada; Amido: uvas embaladas com filme de amido.

Em um estudo realizado a fim de avaliar a adição de ácido salicílico em uvas sem semente, notou-se que quanto maior a concentração de ácido (4%) menor a perda de massa das frutas durante quatro dias de monitoramento (LO'AY, 2017). O mesmo comportamento foi observado em um estudo com a avaliação da adição de ácido ascórbico e ácido salicílico (LO'AY; EL-BORAY, 2018) e em outro com a adição de poliaminas (CHAMPA et al., 2014).

Os ácidos orgânicos presentes nos frutos, em conjunto com os teores de açúcares, representam um importante atributo de qualidade, auxiliando como ponto de referência no grau de maturação das frutas. Muitos destes ácidos são voláteis, contribuindo para o aroma característico de cada fruto. Para todos os tratamentos, observou-se aumento no teor de ácido tartárico, comparando o final do armazenamento com o primeiro dia avaliado (Tabela 4.1). Normalmente, a acidez total titulável apresenta redução com a maturação das uvas, com exceção para uvas cv. 'Thompson', fato observado neste estudo.

Tabela 4.1: Valores de acidez do suco das uvas avaliadas com diferentes tratamentos

| Parâmetro              |    | Acidez Titulável *** |           |           |                           |           |
|------------------------|----|----------------------|-----------|-----------|---------------------------|-----------|
| Tratamento             |    | Controle             | PVC       | NCC       | LCNF                      | Amido     |
|                        | 0  | 0,58±0,02            | 0,49±0,04 | 0,54±0,01 | 0,58 <sup>bc</sup> ±0,01  | 0,59±0,02 |
|                        | 6  | 0,63±0,24            | 0,51±0,00 | 0,60±0,05 | 0,56 <sup>bc</sup> ±0,00  | 0,46±0,21 |
| Tempo de armazenamento | 12 | 0,63±0,00            | 0,53±0,01 | 0,58±0,05 | 0,54 <sup>c</sup> ±0,05   | 0,58±0,05 |
|                        | 18 | 0,75±0,11            | 0,66±0,23 | 0,46±0,14 | 0,63 <sup>ab</sup> ±0,07  | 0,62±0,01 |
|                        | 24 | 0,66±0,00            | 0,53±0,06 | 0,60±0,03 | 0,62 <sup>abc</sup> ±0,00 | 0,66±0,02 |
|                        | 30 | 0,75±0,1             | 0,67±0,07 | 0,76±0,07 | 0,69 <sup>a</sup> ±0,02   | 0,83±0,08 |
| p-ANOVA*               |    | 0,65                 | 0,41      | 0,07      | 0,04                      | 0,08      |

Notas – Controle: uvas sem embalagem; PVC: uvas embaladas com filme de PVC; NCC: uvas embaladas com filme de amido com celulose nanocristalina; LCNF: uvas embaladas com filme de amido com lignocelulose nanofibrilada; Amido: uvas embaladas com filme de amido.

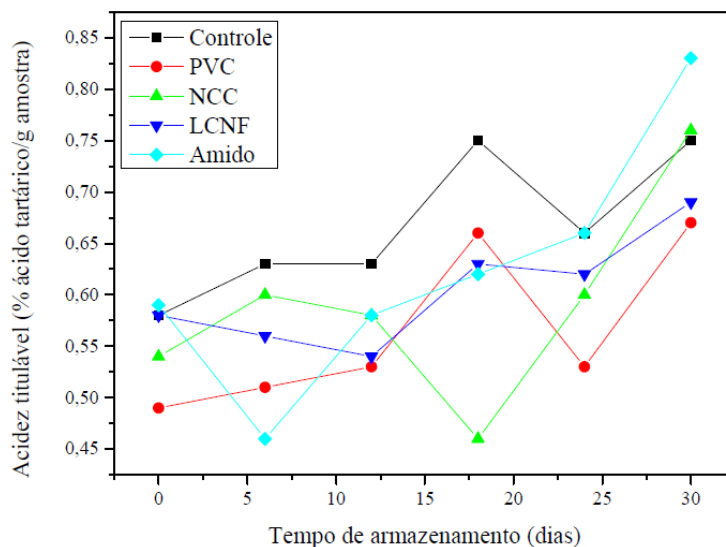
\* Análise de Variância obtida pelo teste de ANOVA.

\*\*Diferentes letras na mesma linha representam diferença estatística nos resultados de acordo com o teste de Fisher ( $p < 0,05$ ).

\*\*\*(% ácido tartárico/g amostra)

Os diferentes tratamentos não promoveram diferenças significativas entre a média dos teores de acidez total titulável e o tempo de armazenamento avaliado, com exceção do tratamento com filme de amido com LCNF resultando em um aumento de 19% no teor de ácido tartárico em comparação com o teor no tempo zero. A maior acidez titulável no último dia de tratamento foi observada para o suco das uvas embaladas com filme de amido, seguido por filme de amido com NCC, uvas sem tratamento, filme de amido com LCNF, onde o filme de PVC foi o tratamento que resultou em menor acidez titulável (Figura 4.3).

Figura 4.3: Representação da relação entre a acidez titulável com o tempo de armazenamento dos sucos de uvas sem semente armazenadas com diferentes tratamentos por 30 dias



Notas – Controle: uvas sem embalagem; PVC: uvas embaladas com filme de PVC; NCC: uvas embaladas com filme de amido com celulose nanocristalina; LCNF: uvas embaladas com filme de amido com lignocelulose nanofibrilada; Amido: uvas embaladas com filme de amido.

Sonego et al. (2002) estudaram os fatores que afetam o sabor de uvas sem semente e encontraram valores de acidez titulável entre 0,33% e 0,65% de ácido tartárico para a uva cv. ‘Prime’ e entre 0,42% e 0,62% para a uva cv. ‘Mystery’. Artés-Hernández, Aguayo e Artés (2004) avaliaram tratamentos com atmosfera alternativa a fim de manter a qualidade de uvas sem semente cv. ‘Autumn’ durante armazenamento a frio a longo prazo e verificaram variação na acidez titulável entre 0,55% na colheita e valores entre 0,46% e 0,55% depois de 60 dias de armazenamento a 0°C, sendo que após 60 dias a 0°C e mais 7 dias a 15°C os valores de acidez titulável foram de 0,51% e 0,55%, respectivamente. Kaur et al. (2019) estudaram uvas de mesa cv. ‘Flame Seedless’ com diferentes concentrações de hexanal a fim de prolongar a qualidade pós-colheita das mesmas, sendo que observou valores de acidez titulável entre 0,3% e 0,65% durante 60 dias de armazenamento.

A partir da análise de cor das cascas das uvas em colorímetro, obteve-se os parâmetros L\* (0 – preto; 100 – branco), a\* (verde ao vermelho) e b\* (azul a amarelo), e a partir destes valores, foram obtidos os parâmetros Hue e ΔE (diferença total de cor). Quanto a luminosidade, todos os tratamentos resultaram em uvas com maior valor de L\* (Tabela 4.2) devido a degradação da clorofila, porém o maior aumento ocorreu para as uvas embaladas com filme de amido (15,9%) com diferença significativa entre os valores ( $p < 0,05$ ), seguido pelo filme de amido com LCNF (13,7%;  $p < 0,05$ ), e pelo filme de PVC (6,3%). Para o

parâmetro  $a^*$  com variação do verde ao vermelho, todos os tratamentos resultaram em valores negativos com a coloração tendendo a cor verde, com aumento no valor de  $a^*$ , comparando os tempos de 0 e 30 dias de avaliação. O parâmetro  $b^*$  avalia a variação entre as cores azul e amarelo, onde apenas o controle não apresentou diferença significativa entre os diferentes períodos avaliados. Entretanto, todos os tratamentos apresentaram valores positivos (tendência a cor amarela) com redução no valor comparando a avaliação inicial e final dos tratamentos.

O ângulo Hue representa o ângulo de tonalidade e resultou em diferença significativa ( $p < 0,05$ ) nas cascas das uvas apenas para o controle (sem embalagem com filme). As demais amostras apresentaram pequena variação nos valores, com redução no valor para as amostras embaladas com filme de PVC, filme de amido com LCNF e filme de amido. Já para as amostras embaladas com filme de amido com NCC o ângulo Hue aumentou, comparando o tempo 0 com 30 dias de avaliação.

O parâmetro  $\Delta E$  expressa a diferença de cor, representando os três parâmetros do espaço de cor CIE  $L^*a^*b^*$ . Dentre os filmes estudados, apenas o produzido com amido e NCC resultou em diferença significativa ( $p < 0,05$ ) no parâmetro  $\Delta E$ , entre os tempos de avaliação das cascas das uvas. Os demais filmes resultaram em valores similares, não apresentando diferença total de cor entre as cascas nos diferentes períodos avaliados.

Mira, Carvalho Filho e Viola (2015) estudaram soluções filmogênicas aplicadas em uvas cv. ‘Thompson’ e obtiveram menores valores de  $L^*$  e  $b^*$ , porém similares valores do parâmetro  $a^*$ . Zepeda et al. (2018) avaliaram a composição de uvas cv. ‘Thompson Seedless’ e obtiveram menores valores dos parâmetros  $L^*$  e  $b^*$  e valores similares para o parâmetro  $a^*$ .

Tabela 4.2: Relação entre os parâmetros de cor avaliados nas cascas das uvas durante os 30 dias de armazenamento

| Parâmetro | Tratamento | Tempo de armazenamento  |                           |                          |                           |                          |                          | p-ANOVA* |
|-----------|------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|----------|
|           |            | 0                       | 6                         | 12                       | 18                        | 24                       | 30                       |          |
| L*        | Controle   | 66,75±3,0               | 66,52±3,3                 | 67,27±2,5                | 67,05±2,9                 | 67,96±2,3                | 67,94±2,4                | 0,96     |
|           | PVC        | 66,87±1,4               | 66,08±3,2                 | 64,96±2,2                | 67,82±4                   | 68,07±7,2                | 71,06±5,1                | 0,47     |
|           | NCC        | 66,80±1,2               | 66,69±2,8                 | 66,90±2,7                | 65,44±3,2                 | 66,19±6,7                | 68,50±0,7                | 0,88     |
|           | LCNF       | 64,71 <sup>b</sup> ±1,7 | 67,44 <sup>b</sup> ±1,4   | 66,20 <sup>b</sup> ±1,3  | 69,16 <sup>ab</sup> ±4,7  | 69,09 <sup>ab</sup> ±4,6 | 73,58 <sup>a</sup> ±3,9  | 0,02     |
|           | Amido      | 62,47 <sup>b</sup> ±4,5 | 64,20 <sup>b</sup> ±1,8   | 64,98 <sup>b</sup> ±1,5  | 64,16 <sup>b</sup> ±1,4   | 70,89 <sup>a</sup> ±1    | 72,41 <sup>a</sup> ±5,3  | <0,001   |
| a*        | Controle   | -6,57 <sup>b</sup> ±1,0 | -5,94 <sup>b</sup> ±0,2   | -6,21 <sup>b</sup> ±0,8  | -4,44 <sup>a</sup> ±0,7   | -4,86 <sup>a</sup> ±0,1  | -4,71 <sup>a</sup> ±0,8  | 0,001    |
|           | PVC        | -6,40 <sup>b</sup> ±1,2 | -6,32 <sup>b</sup> ±0,4   | -6,40 <sup>b</sup> ±0,7  | -5,25 <sup>ab</sup> ±1,1  | -3,91 <sup>a</sup> ±0,5  | -4,85 <sup>a</sup> ±1,3  | 0,005    |
|           | NCC        | -6,70 <sup>b</sup> ±0,3 | -6,16 <sup>b</sup> ±0,9   | -6,74 <sup>b</sup> ±0,6  | -5,02 <sup>a</sup> ±0,4   | -4,51 <sup>a</sup> ±0,5  | -4,57 <sup>a</sup> ±0,5  | <0,0001  |
|           | LCNF       | -6,43 <sup>d</sup> ±0,3 | -5,89 <sup>bcd</sup> ±1,3 | -6,14 <sup>cd</sup> ±0,5 | -4,84 <sup>abc</sup> ±1   | -4,67 <sup>ab</sup> ±1,2 | -4,06 <sup>a</sup> ±1,2  | 0,02     |
|           | Amido      | -6,88 <sup>d</sup> ±0,6 | -6,56 <sup>d</sup> ±0,2   | -6,44 <sup>d</sup> ±0,3  | -5,46 <sup>c</sup> ±0,3   | -4,57 <sup>b</sup> ±0,5  | -3,42 <sup>a</sup> ±1    | <0,0001  |
| b*        | Controle   | 33,38±4,1               | 30,91±3                   | 31,57±3,8                | 27,68±2,9                 | 26,87±2,2                | 28,16±2,8                | 0,06     |
|           | PVC        | 34,47 <sup>a</sup> ±2,3 | 33,33 <sup>a</sup> ±5,4   | 31,39 <sup>ab</sup> ±4,1 | 30,13 <sup>abc</sup> ±5,4 | 24,02 <sup>bc</sup> ±5,8 | 23,53 <sup>c</sup> ±7,3  | 0,033    |
|           | NCC        | 34,68 <sup>a</sup> ±1,2 | 31,22 <sup>ab</sup> ±4,6  | 33,07 <sup>ab</sup> ±3,1 | 27,19 <sup>bc</sup> ±3,7  | 28,09 <sup>abc</sup> ±9  | 23,95 <sup>c</sup> ±1,4  | 0,04     |
|           | LCNF       | 35,06 <sup>a</sup> ±3,9 | 31,96 <sup>ab</sup> ±6,8  | 31,86 <sup>ab</sup> ±2,8 | 26,47 <sup>abc</sup> ±9   | 25,97 <sup>bc</sup> ±5,2 | 20,06 <sup>c</sup> ±6,9  | 0,03     |
|           | Amido      | 36,31 <sup>a</sup> ±2,6 | 33,38 <sup>a</sup> ±3,8   | 33,22 <sup>a</sup> ±2    | 31,92 <sup>a</sup> ±1,4   | 23,19 <sup>b</sup> ±1,6  | 19,24 <sup>b</sup> ±7,9  | <0,0001  |
| Hue       | Controle   | -5,11 <sup>a</sup> ±0,2 | -5,20 <sup>a</sup> ±0,4   | -5,09 <sup>a</sup> ±0,3  | -6,28 <sup>b</sup> ±0,5   | -5,54 <sup>ab</sup> ±0,5 | -6,08 <sup>b</sup> ±1    | 0,02     |
|           | PVC        | -5,50±0,8               | -5,25±0,6                 | -4,90±0,3                | -5,81±0,8                 | -6,14±1,3                | -4,86±1,2                | 0,33     |
|           | NCC        | -5,19±0,3               | -5,07±0,4                 | -4,90±0,2                | -5,41±0,3                 | -6,14±1,4                | -5,27±0,3                | 0,15     |
|           | LCNF       | -5,44±0,4               | -5,44±0,3                 | -4,93±0,7                | -4,86±1,2                 | -5,34±1                  | -4,45±2,2                | 0,76     |
|           | Amido      | -5,29±0,2               | -5,09±0,6                 | -5,36±0,2                | -5,65±0,2                 | -6,00±0,9                | -4,47±2,8                | 0,56     |
| ΔE        | Controle   | 75,04±1,3               | 73,67±1,8                 | 74,66±1,5                | 72,75±1,8                 | 73,28±1,7                | 73,76±1,3                | 0,36     |
|           | PVC        | 75,54±0,4               | 74,46±1,5                 | 72,52±2                  | 74,60±2,2                 | 72,61±4,8                | 75,37±3                  | 0,46     |
|           | NCC        | 75,58 <sup>a</sup> ±0,8 | 74,04 <sup>ab</sup> ±0,8  | 74,99 <sup>ab</sup> ±2,4 | 71,15 <sup>c</sup> ±2     | 72,66 <sup>bc</sup> ±2,6 | 72,72 <sup>bc</sup> ±0,8 | 0,02     |
|           | LCNF       | 73,93±2,9               | 75,08±2,4                 | 73,06±1,3                | 74,71±2,2                 | 73,05±2,7                | 71,25±2,4                | 0,28     |
|           | Amido      | 72,68±2,8               | 72,72±2,1                 | 73,72±0,9                | 71,88±1,4                 | 72,04±7,1                | 74,04±6,1                | 0,97     |

Notas – Controle: uvas sem embalagem; PVC: uvas embaladas com filme de PVC; NCC: uvas embaladas com filme de amido com celulose nanocristalina; LCNF: uvas embaladas com filme de amido com lignocelulose nanofibrilada; Amido: uvas embaladas com filme de amido.

\*Análise de Variância obtida pelo teste de ANOVA.

\*\*Diferentes letras na mesma linha representam diferença estatística nos resultados de acordo com o teste de Fisher ( $p < 0,05$ ).

Glicose e frutose são os principais açúcares encontrados em uvas, com traços de sacarose (ZHU et al., 2017). A Tabela 4.3 apresenta os valores de sólidos solúveis totais (SST), glicose (método glicose oxidase - GOD) e a relação entre os sólidos solúveis totais e a acidez titulável (SST/AT). Todas as amostras avaliadas apresentaram diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre os diferentes períodos avaliados. No primeiro dia de avaliação das uvas, todas as amostras apresentaram valor de SST característico de uvas no início da maturação após a colheita (próximos a 17°Brix). Entretanto, no último dia de avaliação a amostra controle apresentou o maior valor de SST (27,55%), enquanto que o menor valor foi obtido para as uvas embaladas com filme de PVC (25%).

As demais amostras apresentaram valores intermediários, ou seja, os filmes auxiliaram na manutenção da qualidade pós-colheita reduzindo a conversão de açúcares durante o armazenamento das uvas a 10°C (Figura 4.4a). Esta hipótese pode ser confirmada pelos resultados de GOD (Figura 4.4b), onde os filmes de amido com NCC e LCNF foram os responsáveis pelos menores valores (11,24% e 12,11%, respectivamente); e o controle resultou no maior valor de glicose (16,19%) no 30° dia de avaliação. Entretanto, o maior valor de glicose foi observado para a amostra controle que apresentou maior perda de massa, sendo, portanto, este valor associado ao aumento na concentração de sólidos solúveis. Consequentemente, os filmes com NCC e LCNF apresentaram menores teores de glicose e menor perda de massa. Por outro lado, o filme de PVC foi a amostra que apresentou a menor perda de massa, entretanto elevado teor de glicose (15,36%).

Tabela 4.3: Valores de sólidos solúveis totais, glicose oxidase e a relação entre SST e AT

| Parâmetro   | Tratamento | Tempo de armazenamento   |                           |                           |                          |                          |                          | p-ANOVA* |
|-------------|------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|----------|
|             |            | 0                        | 6                         | 12                        | 18                       | 24                       | 30                       |          |
| SST (°Brix) | Controle   | 16,53 <sup>d</sup> ±0,72 | 17,65 <sup>cd</sup> ±0,91 | 20,10 <sup>bc</sup> ±1,78 | 22,95 <sup>b</sup> ±2,55 | 27,35 <sup>a</sup> ±3,52 | 27,55 <sup>a</sup> ±1,54 | <0,0001  |
|             | PVC        | 16,93 <sup>d</sup> ±0,34 | 17,10 <sup>d</sup> ±1,17  | 18,90 <sup>c</sup> ±1,42  | 20,00 <sup>b</sup> ±2,09 | 22,85 <sup>b</sup> ±1,84 | 25,00 <sup>a</sup> ±1,23 | <0,0001  |
|             | NCC        | 17,30 <sup>c</sup> ±0,12 | 18,25 <sup>c</sup> ±0,5   | 20,45 <sup>b</sup> ±1,39  | 21,65 <sup>b</sup> ±0,68 | 25,35 <sup>a</sup> ±2,62 | 25,65 <sup>a</sup> ±1,08 | <0,0001  |
|             | LCNF       | 16,95 <sup>d</sup> ±1,18 | 18,15 <sup>d</sup> ±0,25  | 21 <sup>bc</sup> ±1,54    | 20,75 <sup>c</sup> ±1,16 | 23,30 <sup>b</sup> ±2,13 | 26,25 <sup>a</sup> ±2,24 | <0,0001  |
|             | Amido      | 16,5 <sup>c</sup> ±1,25  | 16,95 <sup>c</sup> ±1,11  | 19,85 <sup>b</sup> ±0,66  | 21,70 <sup>b</sup> ±2,08 | 24,80 <sup>a</sup> ±1,47 | 25,55 <sup>a</sup> ±2,25 | <0,0001  |
| GOD         | Controle   | 9,68 <sup>b</sup> ±1,13  | NA                        | 14,65 <sup>a</sup> ±1,34  | NA                       | NA                       | 16,19 <sup>a</sup> ±0,13 | 0,015    |
|             | PVC        | 11,51 <sup>b</sup> ±0,31 | NA                        | 11,25 <sup>b</sup> ±0,00  | NA                       | NA                       | 15,36 <sup>a</sup> ±0,36 | 0,001    |
|             | NCC        | 10,81±0,14               | NA                        | 9,85±2,32                 | NA                       | NA                       | 11,24±1,35               | 0,69     |
|             | LCNF       | 10,5±0,24                | NA                        | 10,27±0,29                | NA                       | NA                       | 12,11±1,14               | 0,13     |
|             | Amido      | 11,2±0,21                | NA                        | 9,66±1,81                 | NA                       | NA                       | 14,9±3,03                | 0,16     |
| SST/AT      | Controle   | 28,5                     | 28,0                      | 31,9                      | 30,6                     | 41,4                     | 36,7                     | NA       |
|             | PVC        | 34,5                     | 33,5                      | 35,7                      | 30,3                     | 43,1                     | 37,3                     | NA       |
|             | NCC        | 32,0                     | 30,4                      | 35,3                      | 47,1                     | 42,3                     | 33,8                     | NA       |
|             | LCNF       | 29,2                     | 32,4                      | 38,9                      | 32,9                     | 37,6                     | 38,0                     | NA       |
|             | Amido      | 28,0                     | 36,8                      | 34,2                      | 35,0                     | 37,6                     | 30,8                     | NA       |

Notas – Controle: uvas sem embalagem; PVC: uvas embaladas com filme de PVC; NCC: uvas embaladas com filme de amido com celulose nanocristalina; LCNF: uvas embaladas com filme de amido com lignocelulose nanofibrilada; Amido: uvas embaladas com filme de amido; SST: Sólidos Solúveis Totais; GOD: Teor de glicose por glicose oxidase; SST/AT: Relação entre sólidos solúveis totais e acidez total titulável (índice de maturação); NA: não analisado

\* Análise de Variância obtida pelo teste de ANOVA.

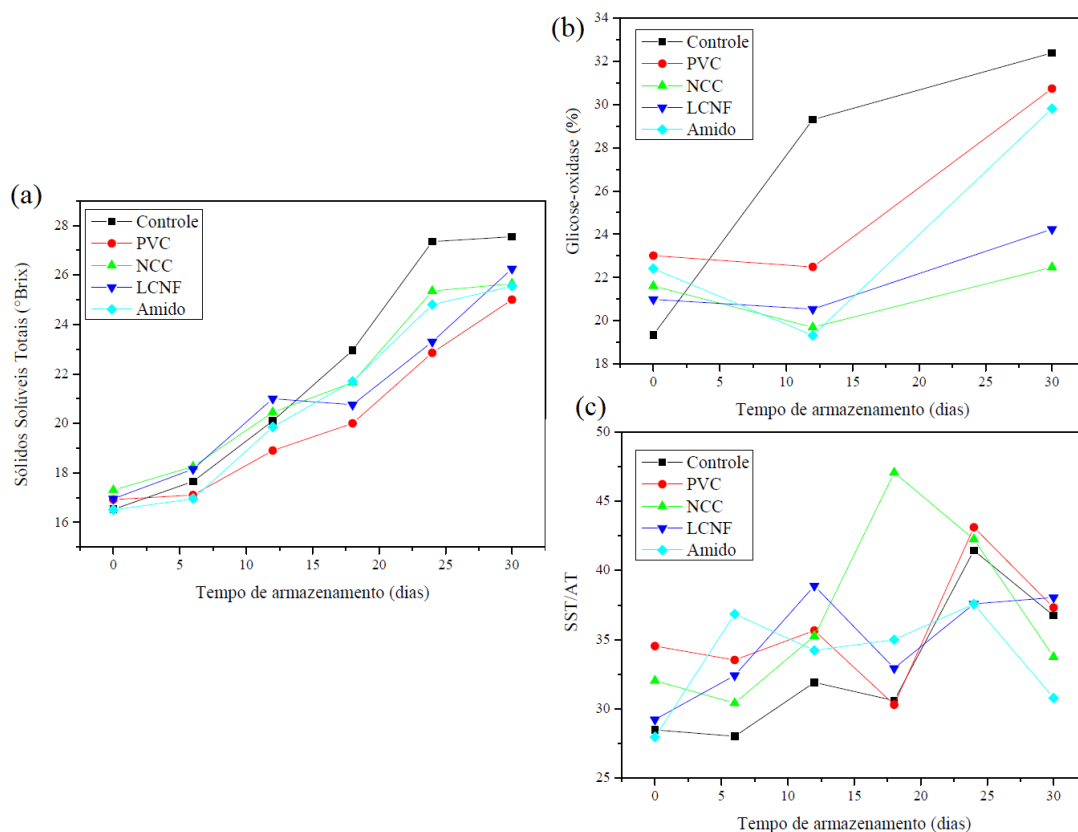
\*\*Diferentes letras na mesma linha representam diferença estatística nos resultados de acordo com o teste de Fisher ( $p < 0,05$ ).

Leão, Silva e Silva (2005) encontraram valores entre 20,23 e 21,23°Brix para uva cv. ‘Thompson’ em estudo realizado a fim de avaliar a qualidade das uvas. Em um estudo avaliando a adição de ácido ascórbico e ácido salicílico em uvas sem semente, os valores de SST encontrados variaram de 17,66% a 22,22% em um período de quatro dias de monitoramento (LO’AY; EL-BORAY, 2018). Domingues et al. (2015) avaliaram técnicas pós-colheita com aplicação de SO<sub>2</sub> em uvas sem semente e obtiveram valores de SST entre 16,8% e 18% após 50 dias de armazenamento em condições de refrigeração e entre 16,1% e 18,5% após sete dias a temperatura ambiente.

De acordo com a Tabela 4.3, a relação entre SST e AT, representando o índice de maturação das uvas, aumentou após 30 dias de monitoramento (Figura 4.4c), sendo o maior valor obtido para as uvas protegidas com filme de amido com LCNF e o menor valor para as amostras embaladas com filme de amido. Os valores obtidos estão dentro do limite estabelecido pela legislação brasileira que indica valores entre 15 e 45 (SATO et al., 2008). Em um estudo realizado por Cia et al. (2010) no qual foi avaliada a atmosfera modificada e refrigeração para conservação pós-colheita de uva cv. ‘Niagara Rosada’, observou-se aumento na relação SST/AT para todos os tratamentos testados (controle, PET, PVC 17 µm, PELBD 25 µm e PELBD 50 µm) corroborando com os resultados obtidos neste trabalho.

Os valores da força de perfuração (firmeza) e dureza das uvas embaladas com diferentes filmes, avaliadas durante 30 dias sob refrigeração (10°C), estão apresentados na Tabela 4.4. A força de perfuração avalia a resistência da casca da uva, ou seja quanto maior a integridade da uva, maior será a força necessária para que o *probe* tipo agulha (2 mm) consiga perfurar a mesma. O valor apresentado na Tabela 4.4 para dureza, refere-se a máxima força necessária para o rompimento da casca. A dureza foi medida com *probe* cilíndrico (36 mm) com duas compressões consecutivas, onde o resultado representa a máxima força durante a análise de compressão.

Figura 4.4: Relação entre sólidos solúveis totais (a), glicose oxidase (b) e relação entre SST e AT (c) do suco das uvas durante 30 dias de armazenamento



Notas – Controle: uvas sem embalagem; PVC: uvas embaladas com filme de PVC; NCC: uvas embaladas com filme de amido com celulose nanocristalina; LCNF: uvas embaladas com filme de amido com lignocelulose nanofibrilada; Amido: uvas embaladas com filme de amido.

A força de perfuração medida em Newtons (N) apresentou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) para os valores obtidos para o tratamento controle, filme de PVC e filme de amido com NCC, porém os valores não diferiram entre os diferentes dias de monitoramento para as amostras embaladas pelo filme de amido com LCNF e pelo filme de amido. De acordo com a Tabela 4.4, os filmes de amido com NCC e LCNF auxiliaram para uma maior manutenção da firmeza das uvas durante os 30 dias de avaliação, finalizando com 4,72 N e 4,73 N, respectivamente. O filme de PVC foi o tratamento que resultou em menor firmeza das uvas no 30º dia de monitoramento. A Figura 4.5 apresenta os gráficos com a relação entre a força de perfuração (Figura 4.5a) e a dureza (Figura 4.5b) com os diferentes dias de análise e com os diferentes tratamentos das uvas.

Tabela 4.4: Valores da força de perfuração e dureza das uvas armazenadas embaladas com diferentes filmes durante 30 dias

| Parâmetro                      | Tratamento | Tempo de armazenamento   |                          |                          |                          |                          |                         | p-ANOVA* |
|--------------------------------|------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|----------|
|                                |            | 0                        | 6                        | 12                       | 18                       | 24                       | 30                      |          |
| <b>Força de perfuração (N)</b> | Controle   | 5,71 <sup>a</sup> ±0,7   | 4,49 <sup>ab</sup> ±0,3  | 3,47 <sup>b</sup> ±0,3   | 4,50 <sup>ab</sup> ±0,8  | 3,97 <sup>b</sup> ±0,01  | 3,75 <sup>b</sup> ±0,4  | 0,04     |
|                                | PVC        | 4,35 <sup>a</sup> ±0,3   | 3,37 <sup>b</sup> ±0,1   | 3,61 <sup>b</sup> ±0,03  | 3,68 <sup>b</sup> ±0,3   | 3,46 <sup>b</sup> ±0,2   | 3,13 <sup>b</sup> ±0,4  | 0,03     |
|                                | NCC        | 3,78 <sup>d</sup> ±0,1   | 4,83 <sup>b</sup> ±0,07  | 5,31 <sup>a</sup> ±0,06  | 3,97 <sup>cd</sup> ±0,2  | 4,26 <sup>c</sup> ±0,1   | 4,72 <sup>b</sup> ±0,1  | <0,001   |
|                                | LCNF       | 5,33±0,5                 | 4,78±0,4                 | 4,50±0,3                 | 5,07±0,2                 | 4,43±0,3                 | 4,73±0,3                | 0,2      |
|                                | Amido      | 4,14±0,2                 | 4,03±0,4                 | 4,01±0,2                 | 4,07±0,5                 | 3,86±0,06                | 3,45±0,02               | 0,29     |
|                                |            |                          |                          |                          |                          |                          |                         |          |
| <b>Dureza (N)</b>              | Controle   | 19,24 <sup>a</sup> ±0,8  | 11,91 <sup>b</sup> ±1,8  | 10,46 <sup>bc</sup> ±0,6 | 7,72 <sup>c</sup> ±0,4   | 3,82 <sup>d</sup> ±1,9   | 4,64 <sup>d</sup> ±0,02 | <0,0001  |
|                                | PVC        | 19,54 <sup>a</sup> ±0,08 | 13,09 <sup>b</sup> ±0,8  | 10,64 <sup>cd</sup> ±2   | 12,80 <sup>bc</sup> ±0,8 | 8,65 <sup>d</sup> ±0,2   | 5,32 <sup>e</sup> ±0,2  | <0,0001  |
|                                | NCC        | 21,33 <sup>a</sup> ±0,14 | 14,80 <sup>b</sup> ±0,2  | 13,46 <sup>b</sup> ±0,9  | 12,74 <sup>b</sup> ±2    | 11,18 <sup>bc</sup> ±3,4 | 7,65 <sup>c</sup> ±2,4  | 0,007    |
|                                | LCNF       | 26,39 <sup>a</sup> ±0,3  | 14,38 <sup>b</sup> ±0,02 | 14,18 <sup>b</sup> ±0,01 | 12,04 <sup>b</sup> ±0,1  | 12,01 <sup>b</sup> ±1,2  | 14,65 <sup>b</sup> ±1,4 | <0,001   |
|                                | Amido      | 18,70 <sup>a</sup> ±3,3  | 12,71 <sup>b</sup> ±1    | 11,06 <sup>b</sup> ±1    | 11,67 <sup>b</sup> ±0,9  | 9,79 <sup>bc</sup> ±0,9  | 6,43 <sup>c</sup> ±1    | 0,004    |
|                                |            |                          |                          |                          |                          |                          |                         |          |

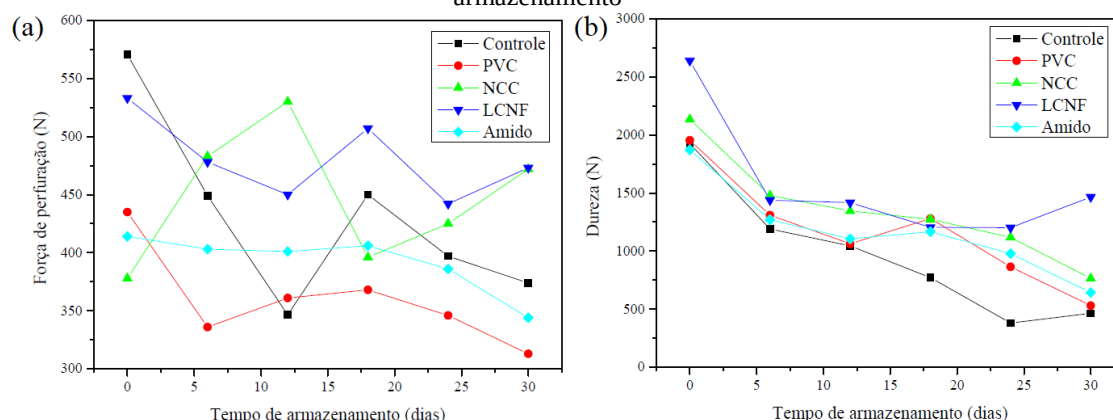
Notas – Controle: uvas sem embalagem; PVC: uvas embaladas com filme de PVC; NCC: uvas embaladas com filme de amido com celulose nanocristalina; LCNF: uvas embaladas com filme de amido com lignocelulose nanofibrilada; Amido: uvas embaladas com filme de amido.

\* Análise de Variância obtida pelo teste de ANOVA.

\*\*Diferentes letras na mesma linha representam diferença estatística nos resultados de acordo com o teste de Fisher ( $p < 0,05$ ).

Quanto a dureza medida no texturômetro por TPA (*Texture Profile Analysis*), todas as amostras apresentaram diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre os diferentes dias analisados. As uvas embaladas com filme de amido com LCNF resultaram em maior valor de dureza no 30º dia de análise (14,65 N), seguido pelo filme de amido com NCC (7,65 N) e pelo filme de amido (6,43 N). O controle apresentou menor valor de dureza (4,64 N), seguido pelo filme de PVC (5,32 N).

Figura 4.5: Relação entre a força de perfuração (a) e a dureza (b) das uvas avaliadas durante 30 dias de armazenamento



Notas – Controle: uvas sem embalagem; PVC: uvas embaladas com filme de PVC; NCC: uvas embaladas com filme de amido com celulose nanocristalina; LCNF: uvas embaladas com filme de amido com lignocelulose nanofibrilada; Amido: uvas embaladas com filme de amido.

Champa et al. (2015a) avaliaram a qualidade pós-colheita de uvas sem semente sob baixas temperaturas e encontraram valores de firmeza entre 1,6 e 0,6 N durante 75 dias de armazenamento a 4°C. Lo'ay e El-Khateeb (2017) estudaram uvas cv. 'Flame Seedless' com quatro diferentes porta enxertos e obtiveram valores de firmeza entre 3,82 N e 6,77 N durante quatro dias de avaliação, sendo que estes valores corroboram com os valores encontrados neste trabalho.

Domingues et al. (2018) avaliaram a adição de SO<sub>2</sub> no armazenamento de uvas sem semente cv. 'BRS Vitoria' e obtiveram valores de dureza entre 10,1 N e 13,4 N após 50 dias de armazenamento sob refrigeração e entre 11,3 N e 14,9 N após sete dias de armazenamento das uvas a temperatura ambiente. Zepeda et al. (2018) avaliaram a composição de uvas cv. 'Thompson Seedless' de diferentes pomares e obtiveram valores de dureza entre 8,70 N e 17,47 N. Os valores obtidos neste trabalho corroboram com os estudos descritos, entretanto os valores de dureza apresentaram-se superiores aos valores encontrados na literatura.

#### 4.4 Conclusão

Os filmes de amido com celulose nanocristalina (NCC) e com lignocelulose nanofibrilada (LCNF) podem ser utilizados como substitutos para o filme de PVC comercial, pois resultaram em menores perdas de massa, se comparados com o tratamento controle e com o filme de amido sem reforço. Os filmes de amido com nanopartículas também foram responsáveis pelo menor teor de glicose nas uvas no 30º dia de monitoramento das amostras, além de resultar em bagas com maior firmeza e dureza no final da avaliação. Os filmes de amido com NCC e LCNF são mais viáveis se comparados com o filme de PVC por serem biodegradáveis e ambientalmente corretos, sendo uma opção de aplicação como embalagem de frutas.

## REFERÊNCIAS

- ARTÉS-HERNÁNDEZ, F.; AGUAYO, E.; ARTÉS, F. Alternative atmosphere treatments for keeping quality of ‘Autumn seedless’ table grapes during long-term cold storage. **Postharvest Biology and Technology**, v. 31, n. 1, p. 59–67, 2004.
- BRANDES, N.; ZUDE-SASSE, M. Respiratory patterns of European pear (*Pyrus communis* L. ‘Conference’) throughout pre- and post-harvest fruit development. **Heliyon**, v. 5, n. 1, p. e01160, 2019.
- CHAMPA, H. A. H.; GILL, M. I. S.; MAHAJAN, B. V. C.; ARORA, N. K. Postharvest treatment of polyamines maintains quality and extends shelf-life of table grapes (*Vitis vinifera* L.) cv. Flame Seedless. **Postharvest Biology and Technology**, v. 91, p. 57–63, 2014.
- CHAMPA, W. A. H.; GILL, M. I. S.; MAHAJAN, B. V. C.; BEDI, S. Exogenous treatment of spermine to maintain quality and extend postharvest life of table grapes (*Vitis vinifera* L.) cv. Flame Seedless under low temperature storage. **LWT - Food Science and Technology**, v. 60, n. 1, p. 412–419, 2015a.
- CHENG, L.; ZHANG, D.; GU, Z.; LI, Z.; HONG, Y.; LI, C. Preparation of acetylated nanofibrillated cellulose from corn stalk microcrystalline cellulose and its reinforcing effect on starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 111, p. 959–966, 2018.
- CHOODUM, A.; SRIPROM, W.; WONGNIRAMAIAKUL, W. Portable and selective colorimetric film and digital image colorimetry for detection of iron. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 208, p. 40–47, 2019.
- CIA, P.; BENATO, E. A.; DE TOLEDO VALENTINI, S. R.; SANCHES, J.; PONZO, F. S.; FIÔRES, D.; TERRA, M. M. Atmosfera modificada e refrigeração para conservação pós-colheita de uva “Niagara Rosada”. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 45, n. 10, p. 1058–1065, 2010.
- DOMINGUES, A. R.; ROBERTO, S. R.; AHMED, S.; SHAHAB, M.; JOSÉ CHAVES JUNIOR, O.; SUMIDA, C. H.; DE SOUZA, R. T. Postharvest techniques to prevent the incidence of botrytis mold of ‘Brs vitoria’ seedless grape under cold storage. **Horticulturae**, v. 4, n. 3, 2018.
- FAI, A. E. C.; DE SOUZA, M. R. A.; DE BARROS, S. T.; BRUNO, N. V.; FERREIRA, M. S. L.; DE ANDRADE GONÇALVES, É. C. B. Development and evaluation of biodegradable films and coatings obtained from fruit and vegetable residues applied to fresh-cut carrot (*Daucus carota* L.). **Postharvest Biology and Technology**, v. 112, p. 194–204, 2016.
- FAZITA, M. R. N.; JAYARAMAN, K.; BHATTACHARYYA, D.; HOSSAIN, M. S.; HAAFIZ, M. K. M.; H.P.S., A. K. Disposal options of bamboo fabric-reinforced poly(lactic) acid composites for sustainable packaging: biodegradability and recyclability. **Polymers**, v. 7, n. 8, p. 1476–1496, 2015.
- FERRER, A.; PAL, L.; HUBBE, M. Nanocellulose in packaging: Advances in barrier layer technologies. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 574–582, 2017.

IZCI, L.; EKICI, F.; GÜNLÜ, A. Coating with chitosan film of sea bream (*Sparus aurata*) fillets: determining shelf life in refrigerator conditions. **Food Science and Technology**, v. 38, p. 54–59, 2018.

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

JESUS FILHO, M.; SCOLFORO, C. Z.; SARAIVA, S. H.; PINHEIRO, C. J. G.; SILVA, P. I.; LUCIA, S. M. DELLA. Physicochemical, microbiological and sensory acceptance alterations of strawberries caused by gamma radiation and storage time. **Scientia Horticulturae**, v. 238, p. 187–194, 2018.

KAUR, S.; ARORA, N. K.; GILL, K. B. S.; SHARMA, S.; GILL, M. I. S. Hexanal formulation reduces rachis browning and postharvest losses in table grapes cv. ‘Flame Seedless’. **Scientia Horticulturae**, v. 248, p. 265–273, 2019.

LEÃO, P. C. D. S.; SILVA, D. J.; SILVA, E. É. G. DA. Efeito do ácido giberélico, do bioestimulante crop set e do anelamento na produção e na qualidade da uva ‘Thompson seedless’ quality of bunches in grapes cv. Thompson Seedless in the São Francisco Valley. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 27, n. 3, p. 418–421, 2005.

LO’AY, A. A. Preharvest salicylic acid and delay ripening of ‘superior seedless’ grapes. **Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 4, n. 3, p. 227–230, 2017.

LO’AY, A. A.; EL-BORAY, M. S. Improving fruit cluster quality attributes of ‘Flame Seedless’ grapes using preharvest application of ascorbic and salicylic acid. **Scientia Horticulturae**, v. 233, n. November 2017, p. 339–348, 2018.

LO’AY, A. A.; EL-KHATEEB, A. Y. Evaluation the effect of rootstocks on postharvest berries quality of ‘Flame Seedless’ grapes. **Scientia Horticulturae**, v. 220, n. April, p. 299–302, 2017.

MAO, J.; TANG, Y.; ZHAO, R.; ZHOU, Y.; WANG, Z. Preparation of nanofibrillated cellulose and application in reinforced PLA/starch nanocomposite film. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 4, p. 728–738, 2019.

MIRA, I.; CARVALHO FILHO, C. D.; VIOLA, D. N. Composição ideal da solução filmogênica adicionada de prebiótico, aplicada em uvas “Thompson”. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 37, p. 308–317, 2015.

PIAZZOLLA, F.; PATI, S.; AMODIO, M. L.; COLELLI, G. Effect of harvest time on table grape quality during on-vine storage. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 96, n. 1, p. 131–139, 2016.

POMMER, C. V. **Uva: Tecnologia de produção, pós-colheita, mercado**. Porto Alegre: Cinco Continentes, 2003.

SABERI, B.; GOLDING, J. B.; MARQUES, J. R.; PRISTIJONO, P.; CHOCKCHASAWASDEE, S.; SCARLETT, C. J.; STATHOPOULOS, C. E. Application of biocomposite edible coatings based on pea starch and guar gum on quality, storability and shelf life of ‘Valencia’ oranges. **Postharvest Biology and Technology**, v. 137, p. 9–20, 2018.

SATO, A. J.; SILVA, B. J.; SANTOS, C. E.; BERTOLUCCI, R.; SANTOS, R. DOS; CARIELO, M.; GUIRAUD, M. C.; FONSECA, I. C. D. B.; ROBERTO, S. R. Características físico-químicas e produtivas das uvas ‘Isabel’ e ‘Brs-Rúbea’ sobre diferentes porta-enxertos na região norte do Paraná. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 30, n. 2, p. 553–556, 2008.

SILVA, I. S. V.; NETO, W. P. F.; SILVÉRIO, H. A.; PASQUINI, D.; ZENI ANDRADE, M.; OTAGURO, H. Mechanical, thermal and barrier properties of pectin/cellulose nanocrystal nanocomposite films and their effect on the storability of strawberries (*Fragaria ananassa*). **Polymers for Advanced Technologies**, v. 28, n. 8, p. 1005–1012, 2017.

SONEGO, L.; LURIE, S.; ZUTHI, Y.; KAPLONOV, T.; BEN-ARIE, R.; KOSTO, I. Factors affecting taste scores of early season seedless table grape Cv. Mystery and Prime. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 3, p. 544–548, 2002.

SOUZA, V. G. L.; FERNANDO, A. L. Nanoparticles in food packaging: Biodegradability and potential migration to food—A review. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 8, p. 63–70, 2016.

STATISTA. **Major grape producing countries worldwide 2017/2018**. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/739149/global-top-grape-producing-countries/>>. Acesso em: 27 mar. 2019.

VIKMAN, M.; VARTIAINEN, J.; TSITKO, I.; KORHONEN, P. Biodegradability and compostability of nanofibrillar cellulose-based products. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 23, n. 2, p. 206–215, jun. 2015.

WONGNIRAMAIAKUL, W.; LIMSAKUL, W.; CHOODUM, A. A biodegradable colorimetric film for rapid low-cost field determination of formaldehyde contamination by digital image colorimetry. **Food Chemistry**, v. 249, p. 154–161, 2018.

ZEPEDA, B.; OLMEDO, P.; EJSMENTEWICZ, T.; SEPÚLVEDA, P.; BALIC, I.; BALLADARES, C.; DELGADO-RIOSECO, J.; FUENTEALBA, C.; MORENO, A. A.; DEFILIPPI, B. G.; MENESES, C.; PEDRESCHI, R.; CAMPOS-VARGAS, R. Cell wall and metabolite composition of berries of *Vitis vinifera* (L.) cv. *Thompson Seedless* with different firmness. **Food Chemistry**, v. 268, p. 492–497, 2018.

ZHU, S.; LIANG, Y.; AN, X.; KONG, F.; GAO, D.; YIN, H. Changes in sugar content and related enzyme activities in table grape (*Vitis vinifera* L.) in response to foliar selenium fertilizer. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, n. 12, p. 4094–4102, 2017.

ZIELINSKI, A. A. F.; GOLTZ, C.; YAMATO, M. A. C.; ÁVILA, S.; HIROOKA, E. Y.; WOSIACKI, G.; NOGUEIRA, A.; DEMIATE, I. M. Blackberry (*Rubus* spp.): influence of ripening and processing on levels of phenolic compounds and antioxidant activity of the “Brazos” and “Tupy” varieties grown in Brazil. **Ciência Rural**, v. 45, p. 744–749, 2015.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o desenvolvimento deste estudo foi possível obter celulose nanocristalina (NCC) e lignocelulose nanofibrilada (LCNF) a partir do bagaço de mandioca, um resíduo da indústria de alimentos. Para a obtenção de NCC torna-se necessário um pré-tratamento da fibra do bagaço de mandioca, a fim de eliminar hemicelulose e lignina. Por outro lado, para a obtenção de LCNF nenhum pré-tratamento foi necessário, dispensando gastos e tempo para a obtenção da nanopartícula.

Baixas concentrações das nanopartículas foram aplicadas nos filmes, a fim de verificar o efeito nas propriedades dos filmes obtidos, visto que diversos trabalhos apontam mudanças nas características dos filmes, porém com aplicações de elevadas quantidades de cargas de reforço.

Os filmes de amido reforçados com NCC resultaram em menores valores de permeabilidade ao vapor de água, opacidade, absorção de água e alongamento na ruptura, além de valores mais elevados na tensão de tração. Para os filmes de amido com LCNF, os valores de opacidade e absorção de água foram reduzidos significativamente e a tensão de tração dos filmes de amido com o reforço de nanopartículas aumentou, além de redução nos valores de permeabilidade ao vapor d'água (PVA). Os testes qualitativos de biodegradabilidade mostraram que todos os filmes analisados possuem potencial de degradação em meio orgânico.

Com o teste da aplicação dos filmes em uvas sem semente, foi possível verificar um aumento na vida de prateleira das mesmas com a embalagem com os filmes de amido reforçados com ambas as nanopartículas, comparados com o filme de amido sem reforço e com o filme de PVC comercial.

Os filmes de amido se tornam um material interessante para aplicação em embalagens devido ao caráter biodegradável, além de fornecerem propriedades estruturais, de barreira e mecânicas de interesse.