

VARIANTES DO

MEIO AMBIENTE!

Atuação, interdisciplinaridade e Sustentabilidade

2

ROGER GOULART MELLO
PATRÍCIA GONÇALVES DE FREITAS
ORGANIZADORES



2021



CAPÍTULO 26

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO DE MANDIOCA: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SECAGEM

DOI: 10.47402/ed.ep.c202153726097

Lara Saldanha Neves Horta Lima, graduada em Eng. de Alimentos, UFRN
Marcos Antônio de Menezes Silva Júnior, graduado em Eng. de Alimentos, UFRN
Andréa Oliveira Nunes, Doutor em Eng. de Processos e Ambiental, Institut National Polytechnique de Toulouse; Docente do Depto. Eng. Química, UFRN
Fábio Gonçalves Macêdo de Medeiros, Mestre em Eng. Química, UFRN
Delane da Costa Rodrigues, Doutor em Biotecnologia, UFC
Maria do Socorro Rocha Bastos, Doutor em Ciência e Tecnologia de Alimentos, UFV, Pesquisadora A da EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa de Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE
Kátia Nicolau Matsui, Doutor em Eng. Química, USP; Docente do Depto. Eng. Química, UFRN

RESUMO

O objetivo desse estudo foi avaliar a influência do binômio tempo e temperatura de secagem (T_s) sobre as propriedades mecânicas e características físico-químicas dos filmes à base de amido de mandioca (FAM), obtidos pelo método *casting*, submetidos a estufa de secagem com convecção forçada. As melhores condições do binômio T_s e tempo foram $55^\circ\text{C}/8,0\text{h}$ (FAM-55) e $60^\circ\text{C}/5,5\text{h}$ (FAM-60) apresentando excelentes resultados para a resistência máxima à tração ($2,92 \pm 0,34$ e $3,88 \pm 0,77$ MPa), respectivamente; sendo essas as condições escolhidas para a determinação dos demais parâmetros. FAM-55 e FAM-60 demonstraram ser uma barreira mais efetiva para a permeabilidade ao vapor d'água (PVA) com valores significativamente menores ($3,81 \pm 0,55$ e $4,10 \pm 0,54$ g.mm.m⁻².dia⁻¹. kPa⁻¹). As imagens geradas pelo MEV mostraram superfícies e áreas de seção transversal homogêneas para os FAM. Ausências de canais ou fissuras nos filmes e a uniformidade na espessura, confirmaram que as condições de produção: solução filmogênica gelatinizada a 70°C ; sob agitação constante por 30 min; depositada em placa de acrílico (método *casting*), assim como as condições de secagem, favoreceram a produção de um material polimérico homogêneo proporcionando bons resultados de resistência à tração e melhores propriedades de barreira ao vapor d'água, quando comparado à literatura. Os FAM apresentaram elevada hidrofobicidade nos ensaios de ângulo de contato e rápida biodegradabilidade durante 12 dias.

PALAVRAS-CHAVE: filmes à base de amido de mandioca, temperatura de secagem, propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor d'água, biodegradabilidade.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a crescente preocupação ambiental tem levado a indústria de alimentos a buscar alternativas às matrizes predominantemente baseadas em petróleo e não renováveis para aplicações em embalagens¹. Filmes biodegradáveis têm sido investigados como



estruturas promissoras devido à sua segurança e versatilidade de uso e obtenção². Como embalagem primária, os filmes biodegradáveis podem aumentar a vida útil dos produtos, desempenhar funções ativas, regular as taxas de troca de oxigênio e umidade e melhorar as qualidades sensoriais³. Além disso, uma série de biopolímeros, como celulose, gomas, quitosana, isolados de proteína, pectina, alginatos, cera e amido têm sido usados para a produção de filmes⁴⁻⁶. Entre eles, o amido pode ser considerado o mais promissor devido à sua grande abundância, ser atóxico e de baixo custo⁷⁻⁹.

O amido é a principal fonte de carboidratos composta por duas macromoléculas, ambas formadas por D-glicose, mas estruturalmente diferentes. A amilose é um polissacarídeo linear, enquanto a amilopectina apresenta arranjo ramificado¹⁰. A mandioca é uma raiz tuberosa versátil, conhecida como fonte de amido, com produção e consumo expressivos nas regiões tropicais, principalmente no Brasil, onde apresenta aspectos culturais e históricos^{11,12}. O teor de amilose no amido de mandioca é de até 27%, o que pode ser interessante para a produção de filmes, uma vez que o alto teor de amilose está relacionado a boas propriedades mecânicas, como estrutura mais resistente e flexível^{13,14}.

Enquanto os filmes à base de amido (FAM) tendem a apresentar baixas razões de alongamento e fragilidade, devido às interações amilose-amilose¹⁵, os parâmetros do processo também impactam nas propriedades do filme. A ruptura física da estrutura semicristalina do amido e o processo de gelatinização necessário para a obtenção do amido termoplástico, seguido pela reorganização e recristalização durante a etapa de secagem, também são responsáveis pelo comportamento mecânico e de barreira dos filmes¹⁶⁻¹⁸. Da mesma forma, outros parâmetros de qualidade importantes para o desempenho do FAM, como a hidrofobicidade e a permeabilidade ao vapor d'água (PVA), podem ser influenciados pelos parâmetros do processo^{19,20}.

Portanto, o objetivo deste estudo é avaliar o impacto da temperatura de secagem (T_s) e do tempo nas propriedades mecânicas e físico-químicas de filmes à base de amido de mandioca (FAM). Para tanto, foi utilizada uma formulação modelo e os filmes foram obtidos pelo método de *casting*. Foram avaliados a resistência à tração máxima e o alongamento na ruptura, e as melhores condições encontradas foram avaliadas em relação à umidade, permeabilidade ao vapor d'água (PVA), ângulo de contato, microestrutura e biodegradabilidade. Filmes comerciais de polietileno de baixa densidade (PEBD) e polipropileno (PP), ambos utilizados em embalagens de alimentos, foram utilizados como padrões de comparação para alguns dos



parâmetros descritos. A novidade deste estudo está na otimização das condições de secagem para a produção de FAM.

2. METODOLOGIA

2.1 MATERIAIS

Amido de mandioca (Yoki Alimentos, Brasil) contendo $219,0 \text{ g.kg}^{-1}$ de amilose, de acordo com Carvalho (2018) e $128,5 \text{ g.kg}^{-1}$ de água foi adquirido em mercado local (Natal, Brasil). O glicerol usado nesse estudo foi adquirido da Sigma-Aldrich (St. Louis, USA).

2.2 PRODUÇÃO DO FAM PELO MÉTODO *CASTING*

FAM foi obtido via *casting*, utilizando uma formulação modelo de 92% água destilada, 6% amido de mandioca, 2% glicerol (m/m). Em ensaios preliminares, para obter FAM maleáveis e sem fissuras, a melhor razão entre glicerol/amido foi de 0,34 (m/m). 470 g de solução filmogênica foi homogeneizada e aquecida a 70°C sob agitação constante, por 30 min, até a completa gelatinização do amido. A solução filmogênica foi depositeada sob placas de acrílico (50 cm x 30 cm). Para uniformizar a altura da solução filmogênica nas placas, suportes laterais de altura igual a 3 mm foram anexados ao suporte.

As placas foram encaminhadas para a estufa de ar quente com circulação forçada (modelo Luca-82/27, Lucadema, Brasil), sob diferentes condições de temperatura de secagem (T_s) de 45°C a 80°C . O tempo de secagem variou de acordo com T_s . Um parâmetro visual, o desprendimento das bordas do filme da placa, foi usado para a remoção do FAM da estufa de secagem. As amostras foram cuidadosamente retiradas das placas e armazenadas em temperatura ambiente.

2.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

2.3.1 ESPESSURA

A espessura foi determinada para avaliar a uniformidade do FAM produzido e para a determinação de outros parâmetros de análise. As amostras de FAM (13 mm x 120 mm) foram obtidas a temperatura ambiente. A espessura foi medida em pelo menos em três pontos randomizados de cada amostra, usando um micrômetro digital (modelo IP54, Digimess, Brasil), com precisão de 0,001 mm.

2.3.2 TENSÃO MÁXIMA E ALONGAMENTO NA RUPTURA

Tensão máxima (TM) e alongamento na ruptura (A) foram determinados para todas as amostras de FAM desenvolvidas. Amostras de (25 mm x 120 mm) foram mantidas previamente em dessecadores com solução saturada de NaCl (UR = 75%), a $25 \pm 2^\circ\text{C}$, por 48 h. As propriedades mecânicas foram medidas através da submissão das amostras, com separação inicial entre as garras de 750 mm a uma velocidade de operação de $50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, a tensão máxima na ruptura e o alongamento foram determinados em equipamento específico (modelo Tensolab 3000, Mesdan, Itália), sob condições de 21°C e UR = 65%, de acordo com a norma ASTM D882-02²¹. Outras análises de caracterização dos FAM foram realizadas para as amostras que apresentaram os melhores resultados para os ensaios de tensão máxima na ruptura.

2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

2.4.1 TEOR DE UMIDADE (U)

O método gravimétrico descrito por Hosseini *et al.*²² foi usado para a determinação do teor de umidade. Corpos de prova (10 mm x 30 mm) foram obtidos das amostras de FAM, a temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$), pesadas, e secas em estufa de ar quente com circulação forçada a 110°C , por 24 h. O teor de umidade (U) foi calculado pela Equação (1):

$$U(\%) = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) * 100 \quad (1)$$

Onde m_i é a massa inicial e m_f é a massa após a secagem até peso constante dos corpos de prova. As determinações foram realizadas em triplicata (n=3).

2.4.2 SOLUBILIDADE EM ÁGUA (SA)

A solubilidade em água foi descrita seguindo o método proposto por Hosseini *et al.*²². Massa seca inicial (m_{si}) foi determinada para os corpos de prova (10 mm x 30 mm) em estufa de ar quente com circulação forçada a 110°C , por 24 h. Após esse procedimento, os corpos de prova foram imersos em recipiente com 50 mL de água destilada, agitados por 6h, a 25°C e secos por 24 h, a 110°C . Ensaios preliminares mostraram que em períodos acima de 6h, as amostras se desfragmentam, tornando as medições inviáveis. Após esse período, a massa seca final é determinada (m_{sf}). Os valores para a solubilidade em água foram determinados pela Equação (2). As medidas foram feitas em triplicata (n=3).

$$SA(\%) = \left(\frac{m_{si} - m_{sf}}{m_{si}} \right) * 100 \quad (2)$$

2.4.3 PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA (PVA)

Os ensaios de PVA seguiram os procedimentos da norma internacional ASTM E96 / E96M-16 ²³. A PVA foi realizada usando células circulares de acrílico com área livre de exposição de $3,84 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$. Amostras de FAM foram, individualmente, posicionadas na célula que continha sílica no espaço interno e as células foram mantidas por 24 h, a temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$), com solução saturada de NaCl para obter o gradiente de umidade relativa entre célula/ambiente de 0%/75%. As medidas foram feitas em triplicata. Primeiramente, a taxa de permeabilidade ao vapor d'água, (TPVA) foi determinada usando a Equação (3):

$$TPVA (g \cdot m^{-2} \cdot dia^{-1}) = \frac{w}{t * A} \quad (3)$$

onde w é o ganho de massa (g), A é a área de exposição da célula (m^2) e t é o tempo (dia).

A PVA dos filmes foi determinada pela Equação (4):

$$PVA (g \cdot mm \cdot m^{-2} \cdot dia^{-1} \cdot kPa^{-1}) = TPVA * \frac{e}{P_s} * (UR_1 - UR_2) \quad (4)$$

onde P_s é a pressão de saturação do vapor d'água (kPa), UR é a umidade relativa do ambiente externo (dessecador) (UR_2) e interno a célula (UR_1), e e é a espessura do filme (mm).

2.4.4 ÂNGULO DE CONTATO (Θ)

A hidroflicidade dos filmes foi determinada pelo ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície do FAM. O ângulo de contato foi determinado pelo método reportado por Nascimento *et al.* ²⁴ usando um goniômetro (modelo DSA 100, Krüss, Hamburgo, Alemanha). A gota de água (15 μL) foi automaticamente depositada na superfície central dos filmes, através de microseringa. As medidas foram monitoradas por meio de uma câmera de alta resolução instalada no aparelho (25 tomadas por segundo). Um difusor de LED de fundo branco foi usado como fonte de luz. Uma tela foi colocada entre a fonte de luz e a gota para minimizar o aquecimento e fornecer iluminação uniforme e bom contraste sem perda de massa durante a deposição. O software calculou instantaneamente os ângulos de contato aparentes. As medidas foram realizadas em triplicata.

2.4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A superfície dos filmes e as superfícies crio-fraturadas foram examinadas usando um microscópio eletrônico de varredura *Field Emission Gun* (modelo Supra 35-VP, Carl Zeiss, Jena, Alemanha), usando potência de feixe de elétrons de 15kV e ampliação de $80-1500 \times$ para



investigar a morfologia dos mesmos. As amostras foram congeladas em nitrogênio líquido para que fossem fraturadas e então recobertas por uma fina camada de ouro, antes da análise.

2.5 TESTE DE BIODEGRADABILIDADE EM SOLO

O teste de enterramento no solo foi empregado para avaliar a biodegradabilidade dos FAM em um aspecto qualitativo de acordo com Medina-Jaramillo *et al.*²⁵, com pequenas modificações. Amostras quadradas (50 mm x 50 mm) foram cortadas à temperatura ambiente e enterradas em solo, composto de 50% de solo vegetal e 50% de esterco bovino, em bandejas plásticas (100 mm x 200 mm x 5 mm), a 10 mm de profundidade. As bandejas foram mantidas em temperatura e UR ambiente. Devido às condições climáticas do Nordeste do Brasil, água era pulverizada quatro vezes ao dia para manter a umidade do solo constante. Amostras em triplicata foram coletadas após 1, 3, 6 e 12 dias de acondicionamento. As amostras em diferentes estágios de degradação foram cuidadosamente limpas e as alterações registradas em fotografias.

2.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para a comparação das médias foi realizada a análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey, com o auxílio do software STATISTICA 7.0, no intervalo de confiança de 95%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ESPESSURA DOS FILMES E TEMPO DE SECAGEM

As amostras de FAM foram obtidas através do método *casting* de uma solução filmogênica depositada em placas retangulares de acrílico e secas em diferentes condições de temperatura, a fim de avaliar o impacto desta etapa nas propriedades mecânicas dos filmes. Uma vez que um parâmetro visual (ou seja, destacamento das bordas do filme das bordas da placa) foi usado para interromper a fase de secagem do processo, diferentes tempos de secagem foram empregados. Isso foi necessário para que as amostras de FAM não fossem submetidas a condições extremas de secagem, o que poderia fragilizar e impactar negativamente nas propriedades mecânicas dos filmes. A Tabela 1 mostra os tempos de secagem empregados para cada condição de secagem.

TABELA 1. Temperatura de secagem (T_s) e tempo (h) em estufa de ar quente com circulação forçada e a média da espessura (mm) obtida para todas as amostras de FAM. Fonte: autor

Amostras	T_s (°C)	Tempo de secagem (h)	Média da espessura (mm)
FAM-45	45,0	9,0	0,104 ± 0,010 ^a
FAM-50	50,0	8,5	0,141 ± 0,007 ^d

FAM-55	55,0	8,0	0,122 ± 0,005 ^{b,c}
FAM-60	60,0	5,5	0,115 ± 0,021 ^{a,b}
FAM-65	65,0	5,5	0,122 ± 0,014 ^{b,c}
FAM-70	70,0	4,5	0,139 ± 0,013 ^d
FAM-80	80,0	4,0	0,137 ± 0,005 ^{c,d}
PP	-	-	0,055 ± 0,002

Diferentes letras na mesma coluna indica que existe diferença significativa entre os resultados ($p < 0,05$).

De acordo com Sarantópoulos *et al.*²⁶, a espessura dos filmes é um importante parâmetro de homogeneidade. Além disso, o desempenho mecânico pode ser diretamente influenciado por variações significativas de espessura. A Tabela 1 mostra os resultados de espessura média ($n = 5$) obtidos para todos os FAM desenvolvidos. A partir desses resultados, pode-se afirmar que a variação de T_s não interferiu na espessura. A estratégia de fixação das bordas laterais (3 mm) nas placas de acrílico, a fim de estabelecer uma relação padrão entre a quantidade de solução filmogênica e a área da placa, foi eficaz. Todos os FAM produzidos apresentaram espessuras entre 0,100 e 0,140 mm, o que minimizou possíveis interferências deste parâmetro nos ensaios mecânicos. Jansson e Thuvander²⁷ mostraram que, para filmes à base de amido de batata obtidos via *casting*, filmes mais finos apresentaram melhores desempenhos mecânicos.

As espessuras de FAM aqui apresentadas estão de acordo com as encontradas por Luchese *et al.*²⁸, que relataram $0,14 \pm 0,01$ mm e $0,17 \pm 0,04$ mm, para concentrações de amido semelhantes. Assis *et al.*²⁹ relataram que usando menor concentração de amido (4%), menor T_s e período de secagem muito mais longo (35°C por 20 h), ainda os resultados de espessura são consistentes ($0,123 \pm 0,0047$ mm) com os apresentados neste estudo. Quando comparados com filmes obtidos de outras matrizes, como amido de ervilha associado à goma xantana³⁰, com espessura média de 0,073 mm, os FAM geralmente são mais espessos. Além disso, o filme de PP comercial apresentou espessura bem menor e mais uniforme, devido à sua produção industrial, ao contrário do método de produção do FAM.

3.2 MÁXIMA TENSÃO E ALONGAMENTO NA RUPTURA

A avaliação das características mecânicas dos filmes biodegradáveis é essencial para determinar a sua viabilidade como embalagem. A resistência mecânica e a flexibilidade são características desejáveis para filmes de embalagem, a fim de manter a integridade quando exposto ao estresse. Tais propriedades mecânicas também estão relacionadas aos atributos de barreira dos filmes³¹. Na Tabela 2 estão apresentados os resultados de tensão máxima e alongamento na ruptura para todos os FAM produzidos em diferentes T_s .

TABELA 2 Valores de Tensão máxima à tração (MPa) e alongamento na ruptura (%) para todos os FAM produzidos em diferentes T_s . Fonte: autor.

Amostras	Tensão máxima à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
FAM-45	1,88 ± 0,16 ^b	34,39 ± 6,39 ^b
FAM-50	1,27 ± 0,09 ^a	23,92 ± 3,69 ^a
FAM-55	2,92 ± 0,34 ^d	41,97 ± 6,98 ^{b, c}
FAM-60	3,88 ± 0,77 ^e	33,38 ± 8,96 ^{a, b}
FAM-65	2,08 ± 0,25 ^{b, c}	46,20 ± 8,70 ^{c, d}
FAM-70	2,40 ± 0,27 ^c	36,27 ± 5,73 ^b
FAM-80	1,62 ± 0,16 ^{a, b}	53,67 ± 6,33 ^d

Diferentes letras na mesma coluna indica que existe diferença significativa entre os resultados ($p < 0,05$).

Os resultados mostraram que as condições de T_s de 55°C e 60°C exibiram os mais elevados valores ($p < 0,05$) para a tensão máxima, 2,92 ± 0,34 MPa e 3,88 ± 0,77 MPa, respectivamente. Para o alongamento na ruptura, nenhuma das condições de T_s apresentou diferença significativa entre elas. No entanto, os maiores valores de alongamento na ruptura foram encontrados para T_s de 65°C e 80°C, respectivamente 46,20 ± 8,70 % e 53,67 ± 6,33%.

Os resultados apresentados de tensão máxima estão de acordo com estudos prévios reportados na literatura. Assis *et al.*²⁹ e Weerapoprasit e Prachayawarakorn¹⁶ apresentaram valores em torno de 3,0 MPa usando formulações similares para a produção de FAM. No entanto, é importante ressaltar que esses dois estudos foram conduzidos com tempos de secagem demasiadamente maiores, 20 h e 24 h, respectivamente, sendo esse parâmetro otimizado no estudo aqui apresentado. Além disso, os resultados desse estudo também são duas vezes superiores aos apresentados por Caetano *et al.*³², que relatou 1,74 ± 0,01 MPa, para uma condição de secagem de 30 ° C por 16 h. Kaisangsri *et al.*³³ desenvolveram filmes por *casting* usando $T_s = 250$ ° C e relataram valores de 0,669 MPa para resistência à tração e 1,49% para alongamento na ruptura. Mendes *et al.*³⁴ obtiveram 2,1 ± 0,3 MPa e 69 ± 16% para filmes de amido extrudado com T_s de 120 ° C a 140 ° C. Luchese *et al.*²⁸ avaliaram a influência de diferentes quantidades de amido nas propriedades físico-químicas de filmes de mandioca desenvolvidos via *casting* com $T_s = 35$ ° C. Para uma relação glicerol/amido de 0,3, semelhante a deste trabalho, eles encontraram valores de 3,1 ± 0,1 MPa e 107 ± 6% para resistência à tração e alongamento na ruptura.

Os resultados de resistência máxima à tração mostrados na Tabela 2 podem ter sido influenciados pela proximidade do T_s com a temperatura de transição vítrea (T_G) do amido. Como mencionado anteriormente, os materiais termoplásticos de amido e glicerol tendem a



sofrer recristalização e, de acordo com Mali *et al.* ¹⁸, esse processo de rearranjo molecular pode ser acelerado quando esses materiais são mantidos em temperaturas acima de sua característica T_G. Souza *et al.* ³⁵ relataram que, para soluções filmogênicas de amido/glicerol, a transição vítrea é caracterizada por duas temperaturas distintas que representam o início e término do processo, tal processo pode ocorrer em diferentes faixas de temperatura, de acordo com a razão amido/glicerol na mistura, as zonas de transição vítrea podem variar de 38 °C a 62 °C para uma razão amido/glicerol semelhante à usada neste trabalho.

No que diz respeito à fonte de amido, os FAM obtidos apresentaram resistência máxima à tração semelhante e alongamento na ruptura superior aos filmes obtidos de amido de trigo (3,29 ± 0,79 MPa e 15,21 ± 5,88%), amido de milho (3,72 ± 0,81 MPa e 19,13 ± 4,53%) ¹⁹ e amido de milheto (3,49 ± 0,3 MPa e 19,21 ± 2,20%) ⁹, filmes à base de amido de berinjela obtidos por Nouraddini *et al.* ³⁶ suportaram 1,94 ± 0,01 MPa de tensão e 20.426 ± 0,003% de alongamento antes do rompimento. Para todos esses estudos as condições de T_s foram amenas, de 25 °C a 40 °C, e longos períodos de tempo de secagem, até 48 h. A otimização da etapa de secagem mostrada nesse trabalho é considerada relevante para estudos futuros sobre FAM.

Levando em consideração as propriedades mecânicas dos filmes produzidos a 55 °C e 60 °C, os resultados obtidos são comparáveis aos filmes de PEBD, que atualmente são comercializados como embalagens para alimentos, 3,9 ± 0,4 MPa de resistência à tração e 99 ± 50% de alongamento na ruptura ²⁸. A partir dos resultados obtidos para as propriedades mecânicas, as amostras FAM-55 e FAM-60 foram submetidas a outras caracterizações.

3.3 TEOR DE UMIDADE (U), SOLUBILIDADE EM ÁGUA (SA) E PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA (PVA)

Na Tabela 3 estão apresentados os valores encontrados para U, SA e PVA para as amostras de FAM-55 e FAM-60 analisadas. Três filmes foram obtidos para cada condição de T_s e pelo menos três corpos de prova de cada filme foram selecionados para cada análise. Amostras de filme comercial de PP (polipropileno) foram analisadas para posterior comparação.

TABELA 3 Valores médios de U, SA e PVA para cada FAM sujeito a T_s de 55°C e 60°C e o filme comercial de PP. Fonte: autor.

Samples	U (%)	SA (%)	PVA (g.mm.m ⁻² .dia ⁻¹ .kPa ⁻¹)
FAM-55	20,67 ± 0,00	31,99 ± 0,03	3,807 ± 0,548
FAM-60	19,17 ± 2,99	48,93 ± 7,20	4,097 ± 0,540

PP	-	-	0,209 ± 0,019
----	---	---	---------------

Valores de U encontrados na literatura são variáveis e abrangem uma ampla faixa, sendo as mais próximas as descritas por Luchese *et al.*²⁸, de $15,9 \pm 0,2\%$ e $12,2 \pm 0,5\%$, em concentrações de amido semelhantes às descritas nesse estudo. Além disso, é possível encontrar valores menores para U, como os descritos por Reis *et al.*³⁷ de 11,20 %, bem como mais elevados, como os encontrados por Jaramillo *et al.*³⁸, de $37,9 \pm 0,3\%$, ambos para FAM. Comparando com os resultados obtidos por Mali *et al.*¹⁸, que produziram filmes de amido de batata-doce, com U variando de 23,63 a 27,75%, os valores encontrados são menores.

Parâmetros como solubilidade e permeabilidade ao vapor d'água são importantes para caracterizar e direcionar a aplicação de filmes biodegradáveis para embalagens de alimentos. Certos produtos requerem sistemas com excelente barreira ao vapor d'água para evitar perda (como vegetais) ou ganho de umidade (como produtos de panificação), reações microbiológicas e enzimáticas durante o período de condicionamento. Outros precisam de um sistema menos restritivo, onde trocas gasosas seletivas podem ocorrer e minimizar possíveis reações e mudanças sensoriais nos alimentos²⁶.

A avaliação da solubilidade em água também demonstra que o material polimérico mantém a característica de degradação em meio aquoso. Os resultados de SA dos filmes desenvolvidos (Tabela 3) foram consistentes com a natureza da matriz polimérica, ou seja, alta solubilidade entre 30-50%. Nouraddini *et al.*³⁶ determinaram a solubilidade em $32,16 \pm 0,61\%$ para filmes derivados de amido de milho. Ao final de cada análise, o filme polimérico fragmentou-se ou aglomerou-se, dificultando muitas vezes as medidas gravimétricas, o que pode ter influenciado nos valores encontrados. Assis *et al.*²⁹ e Caetano *et al.*³² determinaram a solubilidade de filmes de amido de mandioca e encontraram valores de $17,88 \pm 0,16\%$ e $18,84 \pm 0,50\%$, respectivamente.

Os mesmos autores determinaram a PVA de FAM submetendo os filmes às mesmas condições utilizadas neste trabalho (i.e, umidade relativa 0% / 75% e temperatura de 25 ° C) e encontraram valores em torno de $8,64 \pm 1,20$ e $10,32 \pm 0,24$ g. mm. m⁻². dia⁻¹. kPa⁻¹, respectivamente^{29,32}. Os valores determinados neste trabalho para a PVA foram significativamente menores, na ordem de $3,81 \pm 0,55$ g. mm. m⁻². dia⁻¹. kPa⁻¹ e $4,10 \pm 0,54$ g. mm. m⁻². dia⁻¹. kPa⁻¹, para FAM-55 e FAM-60, respectivamente. Jaramillo *et al.*³⁸ e Luchese *et al.*²⁸ condicionaram filmes de amido de mandioca em ambientes com UR = 50% e 60%,



respectivamente, e encontraram $PVA = 76,03 \pm 6,91 \text{ g. mm. m}^{-2}. \text{ dia}^{-1}. \text{ kPa}^{-1}$ e $5,52 \pm 1,20 \text{ g. mm. m}^{-2}. \text{ dia}^{-1}. \text{ kPa}^{-1}$.

Filmes desenvolvidos a partir de outras fontes biodegradáveis são levados em consideração, como a pectina extraída de frutas, em condições com gradiente de umidade relativa semelhante (100%/30%) e temperatura de 25°C³⁹ apresentaram valores de PVA de $76,56 \pm 2,61 \text{ g. mm. m}^{-2}. \text{ dia}^{-1}. \text{ kPa}^{-1}$ (filmes de pectina de pêssego) e $47,91 \pm 2,19 \text{ g. mm. m}^{-2}. \text{ dia}^{-1}. \text{ kPa}^{-1}$ (filmes de pectina extraída da manga), demonstrando que os filmes desenvolvidos nesse trabalho demonstraram ser uma barreira mais efetiva ao vapor d'água.

A comparação entre os resultados dos filmes à base de amido de mandioca e o filme comercial de PP mostraram que a permeabilidade dos FAM foi vinte vezes mais elevada. Como retratado anteriormente, dependendo do tipo de alimento que será acondicionado, certa permeabilidade pode ser desejável. Valores encontrados para os resultados de resistência à tração máxima mostraram que as condições $T_s = 55^\circ\text{C}$ ou $T_s = 60^\circ\text{C}$ geraram resultados similares. Portanto, é possível que tais condições de T_s possam ter influenciado na obtenção de filmes mais homogêneos, com ausência de microfissuras e com matriz polimérica mais coesa, proporcionando melhores propriedades de barreira ao vapor d'água, quando comparados aos resultados da literatura.

3.4 HIDROFILICIDADE

O parâmetro utilizado para analisar a hidrofiliidade dos filmes produzidos é a determinação do ângulo de contato. Para um ângulo de contato menor que 65°, a superfície é considerada hidrofílica, mas se esse ângulo de contato for maior que 65°, o material é considerado hidrofóbico^{40,41}.

A determinação do ângulo de contato, e conseqüentemente da hidrofiliidade, dos filmes produzidos neste trabalho foi feita para as condições das temperaturas de secagem de 55 °C e 60 °C, pois foram as duas T_s que apresentaram os melhores resultados, em termos de propriedades mecânicas. Além disso, como forma de comparação, testes de ângulo de contato também foram realizados para um filme de PP comercial.

Como pode ser observado na Tabela 5, o ângulo de contato médio para as amostras de FAM apresentou valores muito próximos. Para T_s de 55 °C e 60 °C, os ângulos de contato foram $57,25 \pm 10,43^\circ$ e $56,26 \pm 9,19^\circ$, respectivamente, indicando um filme de caráter hidrofílico e que a diferença de apenas 5 °C não afetou significativamente nesse resultado. Em contrapartida, o ângulo de contato obtido para o filme comercial de PP foi de $84,25 \pm 3,33^\circ$, sugerindo um



caráter hidrofóbico. Valores semelhantes para o ângulo de contato para o PP foram encontrados em outros estudos na literatura ⁴²⁻⁴⁵.

Pode-se observar também na Tabela 4, que as amostras de FAM apresentaram maior variação dos ângulos de contato do que os filmes comerciais de PP. Os filmes biodegradáveis são feitos em condições experimentais de laboratório que podem causar maior heterogeneidade em relação ao PP comercial.

TABLE 4 Ângulo de contato (°) para amostras de FAM e filme de PP comercial. Fonte: autor.

Amostras	Ângulo de contato (°)
FAM-55	57,25 ± 10,43
FAM-60	56,26 ± 9,19
PP	84,25 ± 3,33

Białopiotrowicz ⁴⁶ estudou o ângulo de contato para a água e outros líquidos (glicerol, etilenoglicol, entre outros.) em filmes de amido de milho e batata para diferentes concentrações de amido (2,4,6,8,10 e 12% em massa). O autor observou que as diferenças no ângulo de contato para água nos filmes de milho e batata não são estatisticamente significativas e que o ângulo de contato diminui linearmente com o aumento do teor de amido nos filmes. O ângulo de contato máximo obtido com a menor concentração de amido foi aproximadamente 53° ⁴⁶.

A hidroflicidade de filmes de amido de mandioca quimicamente modificados em comparação com filmes de amido não modificado foi relatada por Colivet e Carvalho ⁴¹. Um ângulo de contato de 41,1° foi observado para o amido não modificado, no entanto para os filmes de amido modificado (amido acetilado e amido cruzado) o ângulo de contato aumentou para 67,0° e 81,7°, respectivamente. Outros estudos mostraram resultados semelhantes, onde filmes produzidos com amidos quimicamente modificados tiveram ângulos de contato maiores do que aqueles observados em filmes produzidos com amido não modificado ^{47,48}. Esses estudos têm demonstrado que o uso de amidos quimicamente modificados ou a adição de outro polímero na matriz hidrofóbica pode aumentar o ângulo de contato, ou seja, a hidrofobicidade dos filmes produzidos ⁴¹.

3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Na figura 1 são mostradas as imagens de micrografia da superfície e da fratura das amostras de FAM.

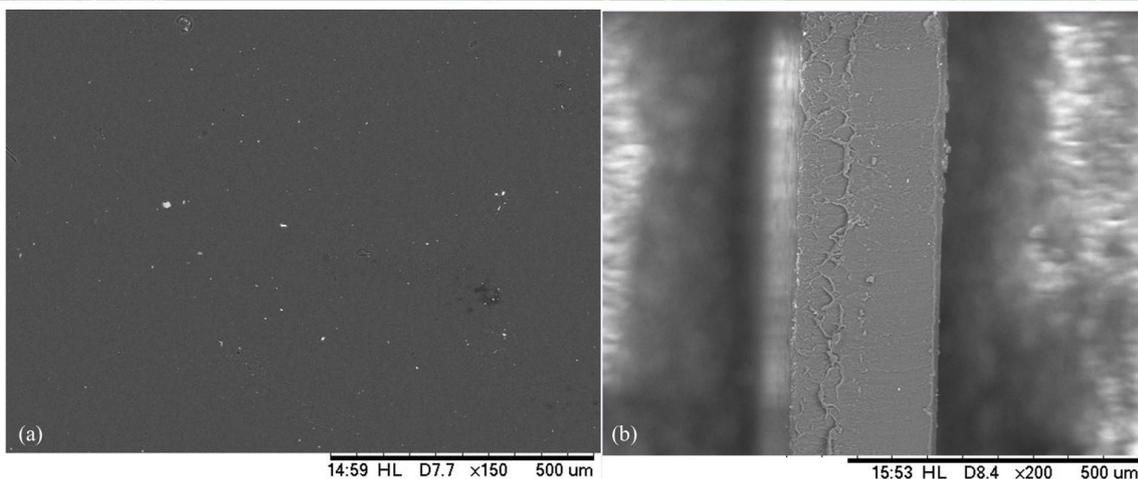


FIGURA 1 Imagens obtidas por MEV da superfície (a) e da fratura (b), respectivamente da amostra FAM-60.
Fonte: autor.

Pode ser observado a partir da Figura 1 (a) e (b) que o FAM se mostrou bem homogêneo, não somente na superfície, mas também pela imagem da seção transversal (fratura). A ausência de canais ou fissuras nos filmes, assim como a uniformidade nos valores da espessura confirmam que a metodologia empregada, assim como as condições de secagem favoreceram a produção de filmes poliméricos homogêneos. Na Figura 1 (a) pequenos fragmentos dispersos são observados, em um zoom de resolução maior de 2500 vezes, as imagens mostraram que essas partículas têm tamanho da ordem de 2-15 μm . Esses fragmentos possivelmente fazem parte do amido não gelatinizado, apresentando-se como partículas dispersas na matriz polimérica, embora os ensaios mecânicos e de barreira ao vapor d'água tenham apresentado excelentes valores em relação à literatura, a minimização desses grânulos de amido não gelatinizado é desejável, uma vez que essas micropartículas podem gerar pontos de tensão na matriz e desestabilizá-los gerando trincas e micropartículas, entre outras possibilidades.

3.4 BIODEGRADABILIDADE DO FAM EM SOLO

FAM-55, FAM-60 e filme comercial de PP foram submetidos ao enterramento em solo para as análises de biodegradabilidade (Figura 2). As condições de T_s utilizadas para a produção dos FAM não mostraram influência nos resultados de biodegradabilidade. No 3º dia de exposição, FAM-55 e FAM-60 já se apresentavam em processo de degradação e no 12º dia aproximadamente 65% da massa dos filmes já havia sido incorporada ao ambiente, confirmando a rápida taxa de reação do processo e a susceptibilidade da estrutura polimérica à degradação, como observado por Medina-Jaramillo *et al.*²⁵ e Assis *et al.*²⁹. No mesmo período, o filme de PP comercial permaneceu quase intacto nas mesmas condições experimentais, apresentando pequenas alterações de cor devido ao contato com o aço utilizado como material de suporte. A resistência à transferência de vapor d'água demonstrada a partir dos resultados de

PVA do FAM não está relacionada a mudanças estruturais que possam tornar esses filmes menos disponíveis à ação de microrganismos e outros elementos presentes no solo. Esses resultados estão de acordo com a proposta deste estudo, que era entender como as estruturas poliméricas naturais podem atender às características necessárias para serem utilizadas como material de embalagem de alimentos no futuro e, quando descartadas, podem ser absorvidas pelo solo sem causar danos ambientais.

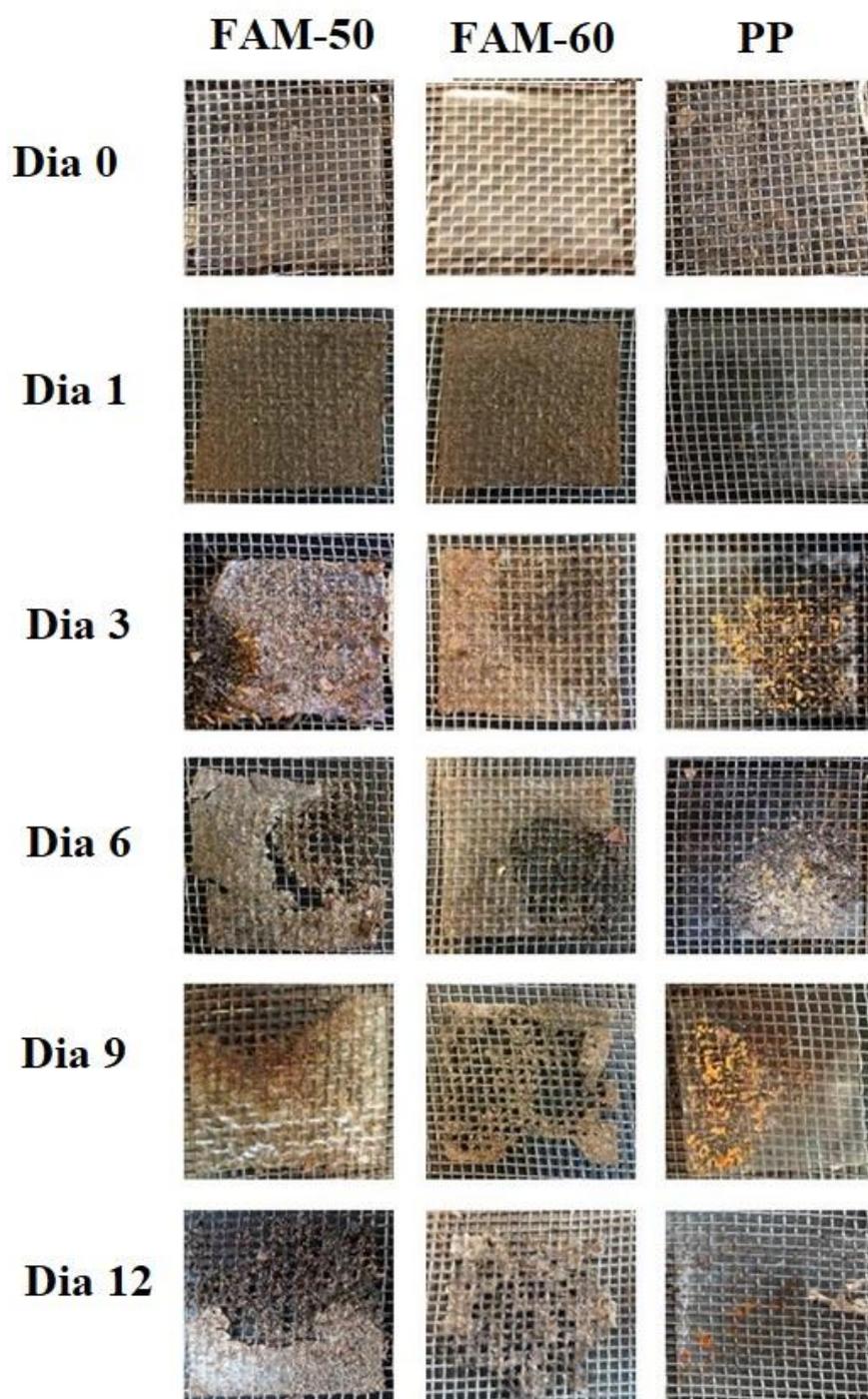


FIGURA 2 Biodegradabilidade dos filmes: FAM-55, FAM-60 e filme comercial PP após 12 dias de aterramento. Fonte: autor.



4. CONCLUSÕES

Filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca foram obtidos com sucesso via *casting* com condições de secagem otimizadas. FAM-55 e FAM-60 geraram os melhores resultados para a resistência máxima à tração e foram aqueles próximos à temperatura de transição vítrea do amido de mandioca (T_G). O uso de T_s próximo a T_G deve ter influenciado na obtenção de uma matriz coesa, promovendo ótimos resultados de resistência à tensão e melhores resultados de propriedade de barreira, quando comparado com a literatura. As condições de secagem e a metodologia adotada para a produção dos filmes contribuíram para a uniformidade da espessura, minimizando qualquer influência dessa variável nos resultados de propriedades mecânicas sendo inclusive os dados comparados ao filme comercial de PEBD. Nas imagens obtidas por MEV foi observado que os FAM mostraram-se homogêneos, não somente na superfície, mas também na área de seção transversal. Valores de PVA foram significativamente menores, quando comparado com a literatura, e a comparação entre os resultados dos FAM e filme comercial de PP mostrou que a permeabilidade dos filmes de amido de mandioca são vinte vezes maior. Os resultados de ângulo de contato mostraram alta hidrofobicidade, demonstrando a necessidade de reavaliar a formulação, caso o objetivo seja a obtenção de filmes hidrofóbicos. Durante 12 dias, os FAM foram submetidos ao processo de degradação em ambiente natural e os resultados mostraram rápida biodegradabilidade. Esses resultados são relevantes para a escolha das melhores condições de processo e servirá de base para uma nova fase do estudo que é a melhoria das propriedades mecânicas de filmes com a incorporação de nanomateriais à matriz polimérica. Considerando o crescente interesse em utilizar materiais biodegradáveis oriundos de fontes renováveis em vez dos derivados do petróleo, os filmes à base de amido têm um enorme potencial para uso em embalagens de alimentos.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer as valiosas contribuições de Matheus Alencar, Allyne Bezerra, Evandro Montenegro e Prof. Dr Fernando Ribeiro Oliveira (*in memoriam*) durante a execução desse trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Shahabi-Ghahfarrokhi I, Goudarzi V, Babaei-Ghazvini A, Production of starch based biopolymer by green photochemical reaction at different UV region as a food packaging material: Physicochemical characterization, *Int J Biol Macromol* 2019; 122: 201–209.

- 
2. Dehghani S, Hosseini SV, Regenstein JM, Edible films and coatings in seafood preservation: A review, *Food Chem* 2018; 240: 505–513.
 3. Manrich A, Moreira FKV, Otoni CG, et al, Hydrophobic edible films made up of tomato cutin and pectin, *Carbohydr Polym* 2017; 164: 83–91.
 4. Singh P, Magalhães S, Alves L, et al, Cellulose-based edible films for probiotic entrapment, *Food Hydrocoll* 2019; 88: 68–74.
 5. Nešić A, Onjia A, Davidović S, et al, Design of pectin-sodium alginate based films for potential healthcare application: Study of chemico-physical interactions between the components of films and assessment of their antimicrobial activity, *Carbohydr Polym* 2017; 157: 981–990.
 6. Torres-León C, Vicente AA, Flores-López ML, et al, Edible films and coatings based on mango (var, Ataulfo) by-products to improve gas transfer rate of peach, *Lwt* 2018; 97: 624–631.
 7. Ghosh A, Gupta T, Swaminathan J, et al, Mechanical and anti-pathogenic characterization of starch-based materials, *Polym Test* 2015; 43: 78–82.
 8. Pelissari FM, Ferreira DC, Louzada LB, et al, *Starch-based edible films and coatings: An eco-friendly alternative for food packaging*, Epub ahead of print 2019, DOI: 10.1201/b11848.
 9. Shaikh M, Haider S, Ali TM, et al, Physical, thermal, mechanical and barrier properties of pearl millet starch films as affected by levels of acetylation and hydroxypropylation, *Int J Biol Macromol* 2019; 124: 209–219.
 10. Ogunsona E, Ojogbo E, Mekonnen T, Advanced material applications of starch and its derivatives, *Eur Polym J* 2018; 108: 570–581.
 11. Tappiban P, Smith DR, Triwitayakorn K, et al, Recent understanding of starch biosynthesis in cassava for quality improvement: A review, *Trends Food Sci Technol* 2018; 83: 167–180.
 12. Silva ÍRC, Cardoso R de CV, Góes JÂW, et al, Food safety in cassava “flour houses” of Copioba Valley, Bahia, Brazil: Diagnosis and contribution to geographical indication, *Food Control* 2017; 72: 97–104.
 13. Hsieh C, Liu W, Whaley JK, et al, Structure, properties, and potential applications of waxy tapioca starches – A review, *Trends Food Sci Technol* 2019; 83: 225–234.
 14. Nogueira GF, Soares CT, Cavasini R, et al, Bioactive films of arrowroot starch and blackberry pulp: Physical, mechanical and barrier properties and stability to pH and sterilization, *Food Chem* 2019; 275: 417–425.
 15. Maniglia BC, Tessaro L, Ramos AP, et al, Which plasticizer is suitable for films based on babassu starch isolated by different methods? *Food Hydrocoll* 2019; 89: 143–152.
 16. Weerapoprasit C, Prachayawarakorn J, Characterization and properties of biodegradable thermoplastic grafted starch films by different contents of methacrylic acid, *Int*

17. Marcon MJA, Avancini SRP, Amante ER, *Propriedade Químicas e Tecnológicas do Amido de Mandioca e do Polvilho Azedo*, 1st ed, Florianópolis: Editora da UFSC, 2007.
18. Mali S, Grossmann MVE, Yamashita F, Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização Starch films: production, properties and potential of utilization, *Semin Ciências Agrárias* 2010; 31: 137–156.
19. Basiak E, Lenart A, Debeaufort F, Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films, *Int J Biol Macromol* 2017; 98: 348–356.
20. Basiak E, Linke M, Debeaufort F, et al, Dynamic behaviour of starch-based coatings on fruit surfaces, *Postharvest Biol Technol* 2019; 147: 166–173.
21. ASTM, ASTM D882-02, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, 2002; 1–10.
22. Hosseini MH, Razavi SH, Mousavi MA, Antimicrobial, physical and mechanical properties of chitosan-based films incorporated with thyme, clove and cinnamon essential oils, *J Food Process Preserv* 2009; 33: 727–743.
23. ASTM, ASTM E96 / E96M-16, Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, 2016; 1–14.
24. Nascimento AEG, Barros Neto EL, Moura MCPA, et al, Wettability of paraffin surfaces by nonionic surfactants: Evaluation of surface roughness and nonylphenol ethoxylation degree, *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2015; 480: 376–383.
25. Medina-Jaramillo C, Ochoa-Yepes O, Bernal C, et al, Active and smart biodegradable packaging based on starch and natural extracts, *Carbohydr Polym* 2017; 176: 187–194.
26. Sarantópoulos CIGL, Oliveira LM, Padula M, et al, Caracterização dimensional/ física/ química, In: SARANTÓPOLUS CIGL, OLIVEIRA LM, PADULA M, et al, (eds) *Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades*, Campinas, SP: CETEA/ITAL, 2002, p, 70.
27. Jansson A, Thuvander F, Influence of thickness on the mechanical properties for starch films, *Carbohydr Polym* 2004; 56: 499–503.
28. Luchese CL, Spada JC, Tessaro IC, Starch content affects physicochemical properties of corn and cassava starch-based films, *Ind Crops Prod* 2017; 109: 619–626.
29. Assis RQ, Lopes SM, Costa TMH, et al, Active biodegradable cassava starch films incorporated lycopene nanocapsules, *Ind Crops Prod* 2017; 109: 818–827.
30. Matta Jr MD da, Sarmiento SBS, Sarantópoulos CIGL, et al, Propriedades de barreira e solubilidade de filmes de amido de ervilha associado com goma xantana e glicerol, *Polímeros* 2011; 21: 67–72.
31. Suderman N, Isa MIN, Sarbon NM, The effect of plasticizers on the functional properties of biodegradable gelatin-based film: A review, *Food Biosci* 2018; 24: 111–119.

- 
32. Caetano K dos S, Almeida Lopes N, Haas Costa TM, et al, Characterization of active biodegradable films based on cassava starch and natural compounds, *Food Packag Shelf Life* 2018; 16: 138–147.
 33. Kaisangsri N, Kerdchoechuen O, Laohakunjit N, Biodegradable foam tray from cassava starch blended with natural fiber and chitosan, *Ind Crops Prod* 2012; 37: 542–546.
 34. Mendes JF, Paschoalin RT, Carmona VB, et al, Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion, *Carbohydr Polym* 2016; 137: 452–458.
 35. Souza AC, Benze R, Ferrão ES, et al, Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature, *LWT - Food Sci Technol* 2012; 46: 110–117.
 36. Nouraddini M, Esmaili M, Mohtarami F, Development and characterization of edible films based on eggplant flour and corn starch, *Int J Biol Macromol* 2018; 120: 1639–1645.
 37. Reis LCB, de Souza CO, da Silva JBA, et al, Active biocomposites of cassava starch: The effect of yerba mate extract and mango pulp as antioxidant additives on the properties and the stability of a packaged product, *Food Bioprod Process* 2015; 94: 382–391.
 38. Jaramillo CM, González Seligra P, Goyanes S, et al, Biofilms based on cassava starch containing extract of yerba mate as antioxidant and plasticizer, *Starch/Staerke* 2015; 67: 780–789.
 39. Salazar ASS, Cavazos PAS, Paz HM, et al, External factors and nanoparticles effect on water vapor permeability of pectin-based films, *J Food Eng* 2019; 245: 73–79.
 40. Vogler EA, Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces, *Advances in Colloid and Interface Science* 1998; 74: 69–117.
 41. Colivet J, Carvalho RA, Hydrophilicity and physicochemical properties of chemically modified cassava starch films, *Ind Crops Prod* 2017; 95: 599–607.
 42. Long J, Chen P, Surface Characterization of Hydrosilylated Polypropylene: Contact Angle Measurement and Atomic Force Microscopy, *Langmuir* 2001; 17: 2965–2972.
 43. Zitzenbacher G, Dirnberger H, Längauer M, et al, Calculation of the Contact Angle of Polymer Melts on Tool Surfaces from Viscosity Parameters, *Polymers (Basel)* 2017; 10: 38.
 44. Sellin N, Campos JS de C, Surface composition analysis of PP films treated by corona discharge, *Mater Res* 2003; 6: 163–166.
 45. Medeiros E, Brandes R, Al-Qureshi hazim A, et al, Surface energy modification for coating adhesion improvement on polypropylene, *Int J Surf Sci Eng* 2018; 12: 277–292.
 46. Białopiotrowicz T, Wettability of starch gel films, *Food Hydrocoll* 2003; 17: 141–147.
 47. Kontturi KS, Holappa S, Kontturi E, et al, Arrangements of cationic starch of varying hydrophobicity on hydrophilic and hydrophobic surfaces, *J Colloid Interface Sci* 2009; 336: 21–29.



48. Isotton FS, Bernardo GL, Baldasso C, et al, The plasticizer effect on preparation and properties of etherified corn starchs films, *Ind Crops Prod* 2015; 76: 717–724.