

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE
ALIMENTOS

PÂMELLA FRONZA CÂMARA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCOMPÓSITOS
FORMULADOS COM FÉCULA DA CASCA E DA
ENTRECASCA DE MANDIOCA (*MANIHOT ESCULENTA
CRANTZ*) E GALACTOMANANAS DE ALFARROBA
(*CERATONIA SILIQUA* L.) E REFORÇADOS COM
NANOFIBRAS DE MATERIAL LIGNOCELULÓSICO**

BELO HORIZONTE – MG
2022

PÂMELLA FRONZA CÂMARA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCOMPÓSITOS
FORMULADOS COM FÉCULA DA CASCA E DA
ENTRECASCA DE MANDIOCA (*MANIHOT ESCULENTA
CRANTZ*) E GALACTOMANANAS DE ALFARROBA
(*CERATONIA SILIQUA* L.) E REFORÇADOS COM
NANOFIBRAS DE MATERIAL LIGNOCELULÓSICO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Ciência de Alimentos, da Faculdade de Farmácia da
Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito
parcial à obtenção do grau de Doutora em Ciência de
Alimentos.

Orientador: Dr. Leandro Soares de Oliveira

C172o Câmara, Pâmella Fronza.
Obtenção e caracterização de biocompósitos formulados com fécula da casca e da entrecasca de mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) e galactomananas de alfarroba (*Ceratonia siliqua* L.) e reforçados com nanofibras de material lignocelulósico [recurso eletrônico] / Pâmella Fronza Câmara. – 2022.

1 recurso eletrônico (203 f. : il.) : pdf

Orientador: Leandro Soares de Oliveira.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Faculdade de Farmácia, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader

1. Mandioca – Teses. 2. Amido – Teses. 3. Nanofibras – Teses. 4. Lignocelulose – Teses. 5. Embalagem de alimentos – Teses. I. Oliveira, Leandro Soares de. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Faculdade de Farmácia. III. Título.

CDD: 664.092



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
FACULDADE DE FARMÁCIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCOMPÓSITOS FORMULADOS COM FÉCULA DA CASCA E DA ENTRECASCA DE MANDIOCA (MANIHOT ESCULENTA CRANTZ) E

GALACTOMANANAS DE ALFARROBA (CERATONIA SILIQUA L.) E REFORÇADOS COM NANOFIBRAS DE MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

PÂMELLA FRONZA CÂMARA

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIA DE ALIMENTOS, como requisito para obtenção do grau de Doutor em CIÊNCIA DE ALIMENTOS, área de concentração CIÊNCIA DE ALIMENTOS.

Aprovada em 29 de novembro de 2022, pela banca constituída pelos membros:

Prof. Dr. Leandro Soares de Oliveira (Orientador e Presidente da Comissão) - UFMG
Prof. Dra. Taila Veloso de Oliveira - UFV
Prof. Dr. Pedro Henrique Campelo Felix - UFV
Prof. Dr. Érika Cristina Cren - UFMG
Prof. Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes - UFMG

Assinatura dos membros da banca examinadora:

https://sei.ufmg.br/sei/controlador.php?acao=documento_imprimir_web&acao_origem=arvore_visualizar&id_documento=2094471&infra_sistema=100000100&infra_unidade_atual=110001427&infra_hash=f4e37d06a... 1/2



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Soares de Oliveira, Membro de comitê**, em 07/12/2022, às 11:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Taila Veloso de Oliveira, Usuária Externa**, em 07/12/2022, às 17:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Erika Cristina Cren, Coordenador(a) de curso**, em 12/12/2022, às 11:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Henrique Martins Nunes, Professor do Magistério Superior**, em 12/12/2022, às 14:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Pedro Henrique Campelo Felix, Usuário Externo**, em 14/12/2022, às 09:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1946372** e o código CRC **C266CB67**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a *Deus* por ter me dado forças para superar todos esses anos, sem ele e as inúmeras chances que ele me deu, não estaria aqui para finalizar mais essa jornada acadêmica.

Ao meu esposo *Udson Bruno* que foi meu alicerce, que aceitou sair de perto de sua família, amigos e trabalho, abdicando dos seus sonhos para sonhar o meu, que sempre me apoiou e me protegeu. Obrigada por não me deixar desistir, por segurar minha mão e me ajudar a levantar. Obrigada por me mostrar que o amor e a união valem a pena em todas as circunstâncias.

Ao meu orientador *Professor Leandro Soares de Oliveira*. Obrigada por ter me acolhido com todo carinho e atenção, pelas orientações e ensinamentos ao longo desses anos, por compartilhar tantas experiências e sabedoria e por ter tornado minha jornada leve com suas palavras afáveis, paciência e compreensão em tudo. Serei sempre grata!

A minha mãe *Joseli Mello Fronza* pela dedicação, ensinamentos, cuidado em moldar meu caráter na honestidade e humildade.

Aos meus amigos de graduação *Juliana Moura, Robson Barbosa e Annanda Carvalho*, que mesmo com a distância permanecem presentes em minha vida, me apoiando e incentivando sempre.

Aos amigos irmãos que fiz na Faculdade de Farmácia, *Elaine Carvalho e Vinicius Correia*. Obrigada pelo apoio nos momentos obscuros, pelo incentivo e pela amizade.

Aos amigos do laboratório de biocombustíveis. Com toda certeza, a minha jornada não seria a mesma sem a presença de vocês, obrigada pela convivência. Em especial: *Gisella Coelho, Andreia Suzuki, Willian Cardoso e Fernando Lage*, agradeço pelos ensinamentos e apoio durante esses anos.

A *Lais Brito* que se mostrou uma grande amiga, compartilhando ideias, ensinamentos e que, inclusive, foi parceira de publicações.

A *Michelle Azevedo*, que nos últimos anos de curso, foi muito mais que uma amiga, foi uma irmã, com ela dividi meus melhores e piores momentos. Além é claro, dos experimentos.

A *Ana Letícia*, sou muito grata pela amizade, e apoio na execução de análises importantes para essa pesquisa.

A Professora *Maria das Graças*, que gentilmente me recebeu em 2017 em Belo Horizonte, me apoiou e contribuiu para que esse sonho fosse realizado. Serei eternamente grata!

As Professoras *Raquel Linhares e Renata Labanca*, muito obrigada pela amizade, torcida e por acreditar em meu potencial.

As Professoras *Raquel Linhares, Camila Fante e Verônica Alvarenga* no departamento de farmácia da UFMG pelas análises de lipídeos nas amostras de fécula, propriedade de tração dos filmes e biocompósitos e disponibilidade no uso da centrífuga com refrigeração para testes de extração de nanofibras.

Ao Professor *Washington Azevedo*, que com toda simpatia fez a análise das propriedades mecânicas dos bionanocompósitos, no Laboratório de Embalagens da Universidade Federal de São João Del Rei, Campus Sete Lagoas.

Ao Professor *Tiago Venâncio*, no departamento de Química, Laboratório de Ressonância Nuclear da Universidade Federal de São Carlos, que com toda educação e gentileza recebeu as amostras dos bionanocompósitos para a análise de RMN.

As Professoras *Maria Irene e Elionai Gomes* no departamento de Química. Obrigada pela condução das análises térmicas.

A Professora *Renata Barbosa*, no departamento de farmácia da UFMG. Obrigada pelo apoio na análise de amido total em polarímetro.

Aos responsáveis pela banca “Tião Da Mandioca” localizada no Mercado Central da cidade de Belo Horizonte- MG, por fornecer as cascas e entrecasas de mandioca.

Agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

A CAPES, pela bolsa concedida.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

Marthin Luther King

RESUMO

O apelo por um cenário mundial mais sustentável tem crescido nos últimos anos, em função dos impactos ambientais ocasionados pelo descarte inadequado de embalagens plásticas e resíduos agroindustriais. Visando proporcionar materiais sustentáveis, a primeira aplicação prática dessa tese, teve como objetivo extrair fécula da casca e entrecasca de mandioca como alternativa para gerar um subproduto com maior valor agregado. A fécula foi extraída e caracterizada com relação às propriedades físicas, químicas, reológicas, estruturais, térmicas e morfológicas. Foi obtido um pó fino, branco, com teor de 23,2% de amido total. A completa gelatinização desse subproduto ocorre em temperaturas acima de 65 °C, formando um gel pseudoplástico. A alta estabilidade térmica da fécula extraída sugere fortes interações intermoleculares e intramoleculares das moléculas de amido. Nos espectros de FTIR pode-se observar a presença de celulose no produto extraído. Micrografias indicam predominância de formatos poligonais, truncados e ovais, característicos de grânulos de amido. Na sequência a fécula extraída foi utilizada no desenvolvimento de biocompósitos incorporados de galactomananas de alfarroba. Cinco formulações foram preparadas pelo método de *casting* e caracterizadas. A análise estrutural apontou padrões semelhantes para as amostras avaliadas. Pelos resultados das análises de TGA e DSC observou-se boa estabilidade térmica e possibilidade de aplicação dos materiais em condições de refrigeração. As galactomananas de alfarroba interagiram positivamente com os demais constituintes da matriz promovendo melhorias nas propriedades de barreira e mecânicas dos biocompósitos. Finalmente, a última aplicação prática, teve por finalidade isolar nanofibras de celulose a partir da torta residual proveniente da extração da fécula e incorporá-las na formulação de bionanocompósitos visando o aproveitamento integral desses resíduos. Com esse intuito, utilizou-se a formulação que apresentou melhor desempenho na etapa anterior (A4-75F/25G). Nanofibras compostas predominantemente por celulose, foi isolada com eficiência por meio de pré-tratamento químico, hidrólise enzimática e tratamento mecânico. Nos espectros de FTIR e TGA foi confirmado a predominância de celulose estáveis termicamente. Micrografias obtidas por AFM revelaram que as nanofibras produzidas apresentaram diâmetro médio de 5 nanômetros. A partir dessa caracterização, as nanofibras isoladas foram utilizadas na formulação de bionanocompósitos. Três concentrações distintas foram estudadas (0,5%, 1,5% e 2,5%). Ao analisar os espectros de FTIR foi observado similaridades estruturais. Os picos de RMN ¹³C confirmaram essa similaridade entre os compostos e também a preservação estrutural do amido, galactomananas e celulose. O aumento da concentração das nanofibras proporcionou um aumento na temperatura de degradação térmica dos bionanocompósitos, no qual foi observado um novo evento térmico na formulação que teve adição de 2,5% de nanofibras. A adição e o aumento na concentração de nanofibras reduziu a solubilidade dos bionanocompósitos de 70,35% (Formulação controle) para 15,14% (Formulação acrescida de 2,5% de nanofibras). O aumento da concentração de nanofibras também proporcionou melhorias na permeabilidade ao vapor de água. Todos os bionanocompósitos são estáveis às diferentes faixas de pH e foram considerados biodegradáveis em até 7 dias. De maneira geral, o bionanocompósito acrescido de 1,5% de nanofibras apresentou o melhor desempenho. Portanto, conclui-se que certamente o aproveitamento desses resíduos contribuirá para redução dos impactos ambientais causados pelo descarte de embalagens de origem sintética e resíduos agroindustriais.

Palavras-chave: fécula de mandioca; nanofibras; galactomananas; embalagens de alimentos.

ABSTRACT

The call for a more sustainable world scenario has grown in recent years, due to the environmental impacts caused by the inadequate disposal of plastic packaging and agro-industrial waste. In order to provide sustainable materials, the first practical application of this thesis aimed to extract starch from the bark and cassava peel as an alternative to generate a by-product with higher added value. The starch was extracted and characterized in relation to physical, chemical, rheological, structural, thermal and morphological properties. A fine, white powder was obtained, with a total starch content of 23.2%. The complete gelatinization of this by-product occurs at temperatures above 65 °C, forming a pseudoplastic gel. The high thermal stability of the extracted starch suggests strong intermolecular and intramolecular interactions of the molecules. In FTIR spectra, the presence of cellulose in the extracted product can be observed. Micrographs indicated a predominance of polygonal, truncated and oval shapes, characteristic of starch granules. The extracted starch was used in the development of biocomposites incorporated from carob galactomanans. Five formulations were prepared by casting method and characterized. Structural analysis showed similar patterns for the samples evaluated. The results of the TGA and DSC analyses showed good thermal stability and the possibility of application of the materials under refrigeration conditions. Carob galactomanans interacted positively with the other matrix constituents promoting improvements in barrier and mechanical properties of biocomposites. Finally, the last practical application aimed to isolate cellulose nanofibers from the residual pie from the extraction of the starch, and incorporate them into the formulation of bionanocomposites, aiming at the full use of these residues. To this end, we used the formulation that presented the best performance in the previous stage (A4-75F/25G). Nanofibers composed predominantly of cellulose were efficiently isolated by chemical pretreatment, enzymatic hydrolysis and mechanical treatment. In the FTIR and TGA spectra, the predominance of thermally stable cellulose was confirmed. Micrographs obtained by AFM revealed that the nanofibers produced presented an average diameter of 5 nanometers. From this characterization, the isolated nanofibers were used in the formulation of bionanocomposites. Three distinct concentrations were studied (0.5%, 1.5% and 2.5%). When analyzing the FTIR spectra, structural similarities were observed. The peaks of NMR ¹³C confirmed the similarity between the compounds and also the structural preservation of starch, galactomanans and cellulose. The increase in the concentration of nanofibers provided an increase in the temperature of thermal degradation of bionanocomposites, in which a new thermal event was observed in the formulation that had the addition of 2.5% of nanofibers. The addition and increase in the concentration of nanofibers reduced the solubility of bionanocomposites from 70.35% (Control Formulation) to 15.14% (Formulation plus 2.5% of nanofibers). The increase in the concentration of nanofibers also provided improvements in water vapor permeability. All bionanocomposites were stable at different pH ranges and were considered biodegradable within 7 days. In general, bionanocomposite with 1.5% nanofibers showed the best performance. Therefore, it is concluded that the use of these residues will contribute to reduce the environmental impacts caused by the disposal of synthetic packaging and agro-industrial waste.

Keywords: cassava starch; nanofibers; galactomanans; food packaging.

LISTAS DE ILUSTRAÇÕES, TABELAS, QUADROS E EQUAÇÕES

CAPÍTULO 1- LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Conglomerado de amilopectina	27
Figura 2- Estrutura molecular da amilose (a) e da amilopectina (b)	28
Figura 3- Mecanismo de gelatinização do amido	29
Figura 4- Cadeia produtiva de mandioca	33
Figura 5- Fluxograma das etapas de obtenção de fécula de mandioca nativa	34
Figura 6- Obtenção de nanofibras a partir de fibras naturais	40
Figura 7- Estrutura molecular de galactomanana	43
Figura 8- Vagem de alfarroba (<i>Ceratonia siliqua</i> L.)	44
Figura 9- Estrutura LBG- Locust Bean Gum	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Substituição de polímeros de fontes fósseis por biopolímeros	24
Tabela 2- Produção mundial de mandioca em raiz, nos principais Países	33
Tabela 3- Razão de M/G de galactomananas estudadas	43
Tabela 4- Composição centesimal de goma de alfarroba	45

LISTA DE QUADROS

Quadro 1- Aplicação de fécula de mandioca na produção de filmes	35
Quadro 2- Aplicação de nanofibras na produção de materiais para embalagens	41

CAPÍTULO 2- EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA FÉCULA EXTRAÍDA DA CASCA E ENTRECASCA DE MANDIOCA

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Diagrama de fluxo da extração da fécula	65
Figura 2- Determinação de amido total	67
Figura 3- Sistema CIE-L*C*h*	69
Figura 4- Solubilidade e poder de inchamento da fécula obtida a partir da casca e entrecasca de mandioca	74
Figura 5- Curvas TG e DTG da fécula de mandioca	75
Figura 6- Espectros da fécula da casca de mandioca	77
Figura 7- Curvas de viscosidade e tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação	79
Figura 8- Morfologia da fécula extraída dos resíduos de mandioca	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros físico-químicos da fécula da casca e entrecasca de mandioca	71
---	----

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1- Solubilidade	68
Equação 2- Poder de Inchamento	68
Equação 3- Valores Hue	68
Equação 4- Valores Croma	68

CAPÍTULO 3- CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES DE FILMES E BIOCÓMPÓSITOS DE FÉCULA EXTRAÍDA DA CASCA E ENTRECASCA DE MANDIOCA E GALACTOMANANA DE ALFARROBA (*CERATONIA SILIQUA* L.)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema ilustrativo, da técnica de casting usada para produção dos filmes e biocompósitos	90
Figura 2- Solubilidade dos filmes e biocompósitos	93
Figura 3- Permeabilidade ao vapor de água dos filmes e biocompósitos	94
Figura 4- Esquema ilustrativo do corpo de prova usado na análise de tração	95
Figura 5- Filmes e biocompósitos obtidos	97
Figura 6- Espectros obtidos para as amostras de filmes e biocompósitos	99
Figura 7- Espectros obtidos a partir da 2ª derivada para as amostras de filmes e biocompósitos elaborados a partir da fécula da casca e entrecasca de mandioca e das galactomananas de alfarroba	101
Figura 8- Curvas TGA e DTG dos filmes e biocompósitos	103
Figura 9- Curvas TGA e DTG dos filmes e biocompósitos de forma isolada	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Planejamento experimental dos filmes compostos com diferentes misturas de galactomanana de alfarroba-LBG e fécula	90
Tabela 2- Potencial Zeta das soluções filmogênicas dos filmes e biocompósitos	96
Tabela 3- Análise colorimétrica para as amostras de filmes e biocompósitos	105
Tabela 4- Dados das curvas da análise termogravimétrica	107
Tabela 5- Valores de temperatura de transição vítrea para as amostras de filmes e biocompósitos	108
Tabela 6- Médias obtidas para a espessura, umidade, solubilidade e PVA	112
Tabela 7- Propriedades mecânicas dos filmes	108

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1- Valores Croma	92
Equação 2- Valores Hue	92
Equação 3- Diferença de cor	92
Equação 4- Conteúdo de umidade	93
Equação 5- Solubilidade dos filmes e biocompósitos	94
Equação 6- Permeabilidade ao vapor de água dos filmes e biocompósitos	94

CAPÍTULO 4- - APLICAÇÃO DE NANOFIBRAS ISOLADAS A PARTIR DA TORTA RESIDUAL PROVENIENTE DA EXTRAÇÃO DA FÉCULA DA CASCA E ENTRECASCA DE MANDIOCA NA PRODUÇÃO DE BIONANOCÓMPÓSITOS

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fluxograma do processo de isolamento das nanofibras	124
Figura 2- Esquema geral da determinação de açúcares redutores	127
Figura 3- Esquema geral da determinação de lignina	128
Figura 4- Esquema geral da obtenção dos biocompósitos e bionanocompósitos	131

Figura 5- Solo preparado e embalagem com uma amostra de bionanocompósitos pronto para ser enterrado	137
Figura 6- Etapa de Tratamento alcalino	137
Figura 7- Etapa de branqueamento	138
Figura 8- Amostra após hidrólise enzimática e suspensão de nanofibras após tratamento mecânico	141
Figura 9- Espectros FTIR do farelo da casca e entrecasca de mandioca e nanofibras isoladas	144
Figura 10- Termogramas do farelo da casca e entrecasca de mandioca e nanofibras	147
Figura 11 (A e B) - Imagens de AFM das nanofibras obtidas	148
Figura 12- Biocompósito e bionanocompósitos elaborados	150
Figura 13- Espectros de FTIR dos biocompósito e bionanocompósitos desenvolvidos	153
Figura 14- Espectros de RMN 13C obtidos do biocompósito (A) e bionanocompósitos (B, C e D)	157
Figura 15- Curvas de TGA e DTG do biocompósito e bionanocompósitos desenvolvidos	160
Figura 16- Curvas de TGA e DTG do biocompósito e bionanocompósitos desenvolvidos no formato individual	161
Figura 17- Biocompósito e bionanocompósitos imersos em meio ácido, neutro e alcalino	172
Figura 18- Acompanhamento do escurecimento de banana nanica sob refrigeração, utilizando o biocompósito e bionanocompósito desenvolvido	174
Figura 19- Análise microscópica do biocompósito e bionanocompósito	175
Figura 20- Biodegradabilidade do biocompósito e bionanocompósitos	177

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Formulação padrão para preparo do biocompósito e bionanocompósitos	130
Tabela 2- Teor de açúcares redutores da nanofibra em solução e rendimento da nanofibra após tratamento químico e enzimático	137
Tabela 3- Resultados para lignina presentes nos materiais de estudo	142
Tabela 4- Análise colorimétrica e de opacidade do biocompósito e bionanocompósitos	151
Tabela 5- Deslocamentos químicos RMN 13C e respectivas atribuições	156
Tabela 6- Dados sobre degradação térmica, temperaturas dos picos de decomposição e perda de massa do biocompósito e bionanocompósitos	161
Tabela 7- Valores obtidos de gramatura, espessura, umidade e solubilidade para o biocompósito e bionanocompósitos produzidos	164
Tabela 8- Valores médios e desvios padrão da resistência à tração, percentual de alongação e permeabilidade ao vapor de água	168
Tabela 9- Valores médios e desvios padrão da estabilidade em soluções ácidas, neutras e alcalinas do biocompósito e bionanocompósitos	172

LISTA DE QUADROS

Quadro 1- Avaliação subjetiva do biocompósito e bionanocompósitos	150
--	------------

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1- Rendimento da nanofibras	126
Equação 2 Determinação do conteúdo de lignina insolúvel	128

Equação 3- Determinação do conteúdo de lignina solúvel	128
Equação 4- Valores Cromo	131
Equação 5- Valores Hue	131
Equação 6- Diferença de cor	131
Equação 7- Gramatura do biocompósito e bionanocompósitos	133
Equação 8- Conteúdo de umidade do biocompósito e bionanocompósitos	133
Equação 9- Solubilidade do biocompósito e bionanocompósitos	133
Equação 10- Permeabilidade ao vapor de água do biocompósito e bionanocompósitos	134

ANEXOS

Tabela 1- Resumo global com os resultados das principais análises	193
--	------------

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	17
2 OBJETIVO GERAL	19
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
CAPÍTULO 1- LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	21
1 REFERENCIAL TEÓRICO	21
1.1 EMBALAGENS PLÁSTICAS PARA ALIMENTOS	21
1.2 EMBALAGENS PRODUZIDAS A PARTIR DE FONTES RENOVÁVEIS	23
1.3 OBTENÇÃO DE EMBALAGENS E FILMES	25
1.4 AMIDO	26
1.5 GELATINIZAÇÃO E RETROGRADAÇÃO DE AMIDO	28
1.6 AMIDO/FÉCULA NA PRODUÇÃO DE FILMES	31
1.7 MANDIOCA	32
1.7.1 Fécula de mandioca	34
1.7.2 Filmes usando a mandioca como matéria-prima	35
1.8 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS	36
1.8.1 Resíduos oriundos do processamento de mandioca	38
1.9 NANOFIBRAS E APLICAÇÃO EM BIOCAMPÓSITOS	39
1.10 GALACTOMANANAS	42
1.10.1 Galactomananas aplicadas em biocompósitos	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
CAPÍTULO 2- EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA FÉCULA DA CASCA E ENTRECASCA DE MANDIOCA	63
1 INTRODUÇÃO	63
2 MATERIAL E MÉTODOS	64
2.1 MATERIAL	64
2.2 EXTRAÇÃO DA FÉCULA	65
2.3 CARACTERIZAÇÃO DA FÉCULA	66
2.3.1 Composição centesimal	66
2.3.2 Teor de amido total, amilose e amilopectina	66
2.3.3 Solubilidade e Poder de inchamento	67
2.3.4 Análise de cor	68
2.3.5 Análise termogravimétrica (TGA)	69
2.3.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	69
2.3.7 Propriedades reológicas da solução da fécula obtida	69
2.3.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	70
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
3.1 RENDIMENTO E PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA FÉCULA	70
3.2 SOLUBILIDADE E PODER DE INCHAMENTO DA FÉCULA	73
3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	75
3.4 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)	76
3.5 PROPRIEDADES REOLÓGICAS DA SOLUÇÃO DA FÉCULA OBTIDA	78
3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA-MEV	80
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
CAPÍTULO 3- CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES DE FILMES E BIOCAMPÓSITOS DE FÉCULA EXTRAÍDA DA CASCA E ENTRECASCA DE MANDIOCA E GALACTOMANANA DE ALFARROBA (<i>CERATONIA SILIQUA</i> L.)	88
1 INTRODUÇÃO	88

2 MATERIAL E MÉTODOS	89
2.1 MATERIAL.....	89
2.2 Produção DOS FILMES E BIOCAMPÓSITOS	90
2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES E BIOCAMPÓSITOS	91
2.3.1 Potencial zeta das dispersões filmogênicas	91
2.3.2 Análise colorimétrica dos filmes e biocompósitos.....	91
2.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	92
2.3.4 Análise térmica - TGA/DTG e DSC.....	92
2.3.5 Determinação da Espessura, conteúdo de umidade e solubilidade dos filmes e biocompósitos	92
2.3.6 Análise de permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes e biocompósitos....	94
2.3.7 Propriedades mecânicas de tração dos filmes e biocompósitos.....	94
2.3.8 Análise estatística.....	95
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	95
3.1 POTENCIAL ZETA.....	95
3.2 ANÁLISE COLORIMÉTRICA	97
3.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	98
3.4 ANÁLISE TÉRMICA TGA/DTG E DSC PARA AS AMOSTRAS DE FILMES e biocompósitos.....	103
3.5 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA, UMIDADE, SOLUBILIDADE E PVA DOS FILMES E BIOCAMPÓSITOS	108
3.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS	111
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO.....	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
CAPÍTULO 4 - APLICAÇÃO DE NANOFIBRAS ISOLADAS A PARTIR DA TORTA RESIDUAL PROVENIENTE DA EXTRAÇÃO DA CASCA E ENTRECASCA DE MANDIOCA NA PRODUÇÃO DE BIONANOCOMPÓSITOS.....	122
1 INTRODUÇÃO	122
2 MATERIAL E MÉTODOS	123
2.1 EXTRAÇÃO DA NANOFIBRA	123
2.1.1 Pré-tratamento da amostra.....	124
2.1.2 Tratamento enzimático	125
2.1.3 Tratamento mecânico.....	126
2.2 CARACTERIZAÇÃO DA NANOFIBRA.....	126
2.2.1 Rendimento da nanofibra	126
2.2.2 Análise de açúcares redutores na dispersão de nanofibras	126
2.2.3 Análise de Lignina	127
2.2.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	128
2.2.5 Estabilidade térmica da nanofibra - TGA/DTG.....	129
2.2.6 Análise microscópica da nanofibra.....	129
2.3 ELABORAÇÃO DO BIOCAMPÓSITO E BIONANOCOMPÓSITOS ADICIONADOS DE NANOFIBRAS	129
2.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCAMPÓSITO E BIONANOCOMPÓSITOS.....	131
2.4.1 Aspecto gerais, análise de opacidade e colorimétrica do biocompósito e bionanocompósitos.....	131
2.4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	132
2.4.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	132
2.4.4 Análise térmica - TGA/DTG do biocompósito e bionanocompósitos desenvolvidos	132

2.4.5 Determinação da Gramatura, espessura, conteúdo de umidade e solubilidade do biocompósito e bionanocompósitos	132
2.4.6 Análise de permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	133
2.4.7 Propriedades mecânicas de tração.....	134
2.4.8 Estabilidade do biocompósito e bionanocompósitos em solução ácida e alcalina e experiência de armazenamento de banana em condições de refrigeração.....	135
2.4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	135
2.4.10 Análise de biodegradabilidade do biocompósito e bionanocompósitos	135
2.4.11 Análise estatística.....	136
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	136
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA NANOFIBRA.....	136
3.1.1 Teor de açúcares redutores da dispersão de nanofibra e rendimento das amostras após tratamento alcalino, branqueamento e hidrólise enzimática.....	136
3.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	143
3.1.4 Estabilidade Térmica das nanofibras- TGA/DTG	146
3.1.5 Microscopia de Força Atômica- AFM	147
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCAMPÓSITO E BIONANOCAMPÓSITOS DESENVOLVIDOS.....	149
3.2.1 Aspectos gerais, análise colorimétrica e opacidade	149
3.2.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	152
3.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear- RMN 13C	155
3.2.4 Estabilidade térmica - TGA/DTG	159
3.2.5 Determinação da gramatura, espessura, conteúdo de umidade e solubilidade	163
3.2.6 Análise das propriedades mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água (PVA) do biocompósito e bionanocompósitos.....	167
3.2.7 Estabilidade do biocompósito e bionanocompósitos em solução ácida e alcalina..	171
3.2.8 Uso do bionanocompósito na vida útil de banana-nanica (<i>Musa acuminata</i> .)	174
3.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura do biocompósito e bionanocompósitos.....	175
3.2.10 Análise de biodegradabilidade do biocompósito e bionanocompósitos	177
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO.....	178
REFERÊNCIAS.....	180
3 CONCLUSÕES GERAIS	191
ANEXOS.....	193
ANEXO I: VISÃO GLOBAL DOS PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS	194
ANEXO II: ARTIGO PUBLICADO NO PERIÓDICO STARCH REFERENTE AO 2º CAPÍTULO DESTE DOCUMENTO	197

1 INTRODUÇÃO GERAL

Nos últimos anos a atenção do mundo está voltada para minimizar os impactos ambientais causados pelos resíduos de embalagens plásticas. Aliado a isso, tem-se o entendimento que as agroindústrias geram um número significativo de resíduos, que muitas vezes não são bem aproveitados, sendo descartados, geralmente, em lugares impróprios, ou aproveitados somente na alimentação animal. Ambos os casos resultam em uma problemática que precisa ser urgentemente solucionada: os impactos ao meio ambiente.

Nessa perspectiva, as chamadas tecnologias “verdes” estão sendo cada vez mais estudadas e incorporadas no desenvolvimento dos mais diversos materiais para embalagens, incluindo materiais destinados ao acondicionamento e/ou uso para consumo de alimentos. Pesquisas recentes, avaliam a aplicação de biopolímeros provenientes de fontes renováveis, como é o caso de polissacarídeos, para o desenvolvimento desses materiais (BANGAR et al., 2021; MOHAN et al., 2018; SUDHARSAN et al., 2016).

O amido está entre os polissacarídeos mais estudados para essa aplicação, principalmente devido ao baixo custo e abundância (BARAK; MUDGIL, 2014). Uma matéria-prima rica em amido é a mandioca. O Brasil está entre os maiores produtores dessa raiz, só para o ano de 2022, estima-se uma produção de cerca de 18.174.556 de toneladas. Em função da sua composição, a raiz e produtos derivados são amplamente usados como base na alimentação de inúmeras famílias, o que a torna responsável por uma quantidade significativa de resíduos como casca e entrecasca. Estima-se que a quantidade de resíduos sólidos gerados por uma casa de farinha de um pequeno produtor corresponde a 77,9 quilogramas por toneladas de raízes processadas. Levando em consideração que cascas e entrecasas apresentam composição similar à da raiz, esses resíduos poderiam ser melhor aproveitados (ARAÚJO et al., 2014; CLEMENT et al., 2010; GROXKO, 2017; LEITE; ZANON; MENEGALLI, 2017).

Uma alternativa para gerar um novo subproduto com valor mais agregado é o aproveitamento da casca e entrecasca para obtenção de fécula. A partir disso, é possível aplicar essa fécula no desenvolvimento de filmes biodegradáveis. A aplicação de amido de milho, banana e fécula de mandioca estão entre as matérias-primas mais estudadas, para essa finalidade, em função de custo e das propriedades reológicas (ALMEIDA et al., 2021; GUTIÉRREZ; VALENCIA, 2021; KURT; TOKER; TORNUK, 2017; MARTINS et al., 2020; RIYAJAN, 2022; ZHONG et al., 2019).

De forma geral, filmes de amidos/féculas podem formar materiais homogêneos e compactos (SHIH e ZHAO, 2021). Contudo, apresentam várias limitações, em especial, em suas propriedades de barreira e mecânicas, assim, o desafio em obter melhorias é constante.

Para superar essas limitações, filmes de amido/féculas são convertidos em biocompósitos, a partir de misturas de polissacarídeos. As galactomananas, por exemplo, apresentam em sua composição, unidades de monossacarídeos: manose e galactose, que proporcionam a capacidade de formar ligações intermoleculares na matriz polimérica contribuindo para melhorias nas propriedades estruturais de biocompósitos. Vários estudos com galactomananas aplicadas na produção de materiais para embalagens são apontados na literatura (AIT OUAHIOUNE et al., 2022; BARAK e MUDGIL, 2014; CERQUEIRA, 2009; DILEK et al., 2011; KURT; TOKER; TORNUK, 2017; LIU et al., 2020; MOSTAFAVI et al., 2016; PRAJAPATI et al., 2013; SANTOS et al., 2015). Em todos esses estudos, as galactomananas contribuíram positivamente para melhorar as propriedades dos materiais de estudo, mostrando o seu potencial para essa aplicação.

Além de misturas de polissacarídeos é possível incorporar outros componentes compatíveis com a matriz, como é o caso de nanofibras (AMARAL et al., 2022; DO LAGO et al., 2021; SHIH; ZHAO, 2021).

Nanofibras extraídas de diferentes fontes alimentares foram relatadas como carga promissora para essa aplicação, como é o caso de nanofibras de celulose do pedúnculo de coco (Nagarajan, Balaji e Ramanujam 2019), nanofibras de celulose a partir de resíduos de pupunha (Martins et al., 2020), nanofibras de celulose obtidas da palha de canola (Zhao et al., 2019) e nanofibras do bagaço de mandioca (TRAVALINI et al., 2019). Em geral, o objetivo da utilização das nanofibras é prover melhorias nas propriedades mecânicas e de barreiras de biocompósitos (BALEA et al., 2019; PELISSARI et al., 2017)

Até o momento, estudos aproveitando a casca e entrecasca de mandioca para extração de fécula, são escassos, não foi observado nenhum estudo que faça essa extração e incorpore galactomananas de alfarroba no desenvolvimento de biocompósitos.

Além disso, nenhum estudo foi relatado sobre o isolamento de nanofibras aproveitando a torta residual da extração de fécula da casca e entrecasca de mandioca para incorporar em formulação de bionanocompósitos adicionados de galactomananas de alfarroba. Essa escassez de informações mostra a relevância dessa pesquisa, tendo em vista, que o aproveitamento desses resíduos contribui para gerar novos subprodutos com valor agregado, além de trazer uma nova alternativa de materiais para embalagens biodegradáveis e que certamente reduzirá os impactos ambientais causados pelo descarte excessivo de embalagens de origem sintética.

A presente tese foi dividida em capítulos para facilitar o processo de leitura, bem como, a elaboração dos artigos.

O capítulo 1 apresenta a revisão bibliográfica completa em relação às embalagens, matérias-primas utilizadas para condução da pesquisa, bem como, informações antecedentes em relação à obtenção de filmes, biocompósitos e bionanocompósitos obtidos a partir de polissacarídeos (amido/fécula e galactomananas).

O capítulo 2 compreende o artigo intitulado “Extração e Caracterização de fécula da casca e entrecasca de mandioca” Esse capítulo gerou um artigo que foi publicado na Revista Starch e encontra-se no anexo desta pesquisa.

O capítulo 3 apresenta o artigo intitulado “Caracterização e propriedades de filmes e biocompósitos de fécula extraída da casca e entrecasca de mandioca e galactomanana de alfarroba (*Ceratonia Siliqua L.*)”.

O capítulo 4 contempla o artigo intitulado “Aplicação de nanofibras extraída da casca e entrecasca de mandioca na produção de bionanocompósitos”. A seguir estão listados os objetivos da presente pesquisa.

2 OBJETIVO GERAL

Obter e caracterizar biocompósitos e bionanocompósitos formulados com fécula da casca e da entrecasca de mandioca (*Manihot esculenta crantz*) e galactomananas de alfarroba (*Ceratonia siliqua L.*) e reforçados com nanofibras de material lignocelulósico.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair e caracterizar fécula da casca e entrecasca de mandioca quanto às propriedades físicas, químicas, estruturais, de estabilidade térmica, morfológica e reológica;
- Elaborar biocompósitos com a fécula obtida e galactomananas de alfarroba e verificar o potencial zeta das soluções filmogênicas;
- Caracterizar os biocompósitos quanto às propriedades colorimétrica, estruturais e/ou interações dos constituintes (FTIR), estabilidade térmica (análise termogravimétrica-TGA e calorimetria diferencial de varredura- DSC), além de propriedades físicas, químicas e mecânicas;
- Extrair nanofibras a partir da torta residual proveniente da extração da fécula da casca e entrecasca de mandioca por meio de pré-tratamento químico, protocolo enzimático e tratamento mecânico, como potencial agente para aplicação em materiais para embalagens;

- Caracterizar as nanofibras isoladas por meio da determinação de rendimento, análise de lignina, de FTIR, estabilidade térmica e microscopia;
- Incorporar as nanofibras isoladas na formulação de bionanocompósitos com diferentes concentrações;
- Avaliar os bionanocompósitos desenvolvidos verificando suas propriedades físicas, estruturais e morfológica;
- Verificar a biodegradabilidade dos bionanocompósitos por meio de teste em solo orgânico;
- Aplicar o teste de armazenamento de frutos de banana em condições de refrigeração.

CAPÍTULO 1- LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

1 REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 EMBALAGENS PLÁSTICAS PARA ALIMENTOS

Para a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), embalagens de alimentos é todo artigo que está em contato direto com alimentos, destinado a contê-los, desde a sua fabricação até a entrega ao consumidor, com a finalidade de protegê-los contra agente externos, alterações, contaminações e adulterações (BRASIL, 2001).

Vários são os materiais que podem ser utilizados para fabricação de embalagens de alimentos, entre eles, o vidro, a celulose, o metal, a madeira e os plásticos, neste cenário, os plásticos apresentam destaque por ser um dos materiais com maior abrangência pela indústria (LANDIM et al., 2016). Segundo Augusto (2017) as embalagens plásticas representam a maior parcela do mercado de embalagens para alimentos no Brasil e são produzidas a partir de polímeros formados por unidades repetidas de monômeros ligadas umas às outras por ligações covalentes.

A maioria desses polímeros são produzidos a partir de derivados de petróleo, sendo considerado um recurso natural não renovável, diante disso, estima-se que seu tempo para degradação seja de 100 a 400 anos, o que proporciona um acúmulo significativo de resíduos (TELLES; SARAN; UNEDA, 2011).

São exemplos de polímeros comumente usados na indústria de alimentos: polietileno (PE); polipropileno (PP); poliestireno (PS); polietileno tereftalato (PET) e copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA) (AUGUSTO, 2017).

O polietileno é um polímero de etileno, cuja obtenção dar-se-á por dois processos distintos. O polietileno de baixa densidade é obtido submetendo o etileno a temperaturas altas (150-200 °C) e pressão de 1.200 atmosferas na presença de traços de oxigênio. Já para o polietileno de alta densidade, o etileno é submetido a temperaturas mais baixas (60-160 °C) e pressão de 40 atmosferas na presença de metais alcoilados (GAVA, 1998).

Segundo Jagannath; Nadasabapathi; Bawa (2006) o polietileno é amplamente aplicado na indústria alimentícia, devido às suas vantagens como material para embalagens, como exemplo, o polietileno de baixa densidade caracteriza-se pela boa flexibilidade, baixo custo e transparência.

Na indústria de alimentos o polietileno de baixa densidade pode ser aplicado como filmes para embalagens seja de alimentos líquidos ou sólidos e filmes laminados e plastificados,

enquanto o polietileno de alta densidade é utilizado para confecção de potes para alimentos, redes para embalagens de frutas e sacolas para supermercados (COUTINHO et al., 2003).

O poliestireno é um tipo de polímero oriundo da reação do benzeno e gás etileno, apresenta boa permeabilidade aos gases e ao vapor de água, além de ser transparente, possui baixo ponto de fusão (88 °C), o que, conseqüentemente, o torna impróprio para acondicionamento de alimentos quentes. Além disso, por meio da ação física ou química é possível obter diferentes tipos de poliestireno dentre eles os comuns, biorientados, resistentes ao alto impacto e os expandidos (JORGE, 2013).

Gelbke et al. (2019) apontam o uso dos diversos tipos de poliestireno e afirmam que estes são usados de uma forma muito ampla em embalagens de alimentos, como potes de iogurte, utensílios descartáveis de uso único para cozinha (copos, facas e garfos, por exemplo) e em embalagens para alimentos congelados e refrigerados.

O polietileno tereftalato é proveniente da reação do ácido tereftálico com etileno glicol. O PET apresenta boa propriedade de resistência à tração e ao impacto, além de boas propriedades óticas e baixa permeabilidade (JORGE, 2013).

Segundo Welle (2014), o PET é significativamente usado como material de embalagem para todos os tipos de alimentos, suportam temperaturas de até 250 °C, podem ser usadas para o transporte e/ou acondicionamento de bebidas alcoólicas, ou não alcoólicas.

Por fim, o copolímero de etileno e acetato de vinila, mais conhecido como EVA, produzido a partir da copolimerização do acetato de vinila e de gás etileno, é atrativo por vários motivos, especialmente por suas características físicas e mecânicas, como leveza, pode ser produzido em várias opções de tamanhos e espessuras, apresenta resiliência e custo acessível (ROCHA et al., 2016).

O uso desse copolímero tem chamado grande atenção dos pesquisados, principalmente devido ao seu amplo espectro de aplicação industrial (SOHEILMOGHADDAM et al., 2017). Dentre as aplicações industriais destaca-se a aplicação calçadista (ZATTERA et al., 2005); indústria de brinquedos (TERAZZI; OLIVEIRA, 2018) e alimentos (LANDIM et al., 2016).

Todavia, independentemente do tipo de polímeros, estes, levam muito tempo para completa degradação, gerando muitos resíduos. Tais resíduos desencadeiam impactos significativos ao meio ambiente, atraindo a atenção global no ponto de vista de sustentabilidade (CHU et al., 2023). Portanto, substituir o uso de plásticos sintéticos por alternativas de base biológica e biodegradável podem minimizar o efeito da poluição bem como de emissão de gases com efeito estufa, e essa prática tem levado ao desenvolvimento de um campo diversificado de

pesquisas voltadas para produção de polímeros biodegradáveis, que será discutido a seguir (GUSTAFSSON et al., 2019).

1.2 EMBALAGENS PRODUZIDAS A PARTIR DE FONTES RENOVÁVEIS

Nos últimos anos nota-se uma crescente preocupação com os impactos ambientais causados pelo descarte de materiais plásticos oriundos de materiais não fósseis. Diante disso, o interesse em pesquisas com novos materiais alinhados aos princípios de sustentabilidade vem se destacando. Entre esses materiais estão os que são produzidos a partir de recursos de fontes renováveis (CALEGARI; OLIVEIRA, 2016; DE ALMEIDA et al., 2020; CHU et al., 2023).

Os bioplásticos ou biopolímeros, são exemplos interessantes de materiais elaborados com fontes renováveis. Dentre diversas fontes de produção estão o uso de pectina (SILVA et al., 2019); celulose (ELSCHNE et al., 2017); proteínas (SAMADANI; BEHZAD; ENAYATI, 2019) e amidos (THESSRIMUANG; PRACHAYAWARAKORN, 2018).

Os biopolímeros podem ser aplicados como revestimentos comestíveis ou como filmes biodegradáveis. Os revestimentos são utilizados pela aplicação direta de uma dispersão polimérica na superfície dos alimentos a serem cobertos, já os filmes são estruturas pré-formadas utilizadas para envolver os alimentos (YOUSUF et al., 2018).

As embalagens biodegradáveis são materiais que podem ser usados como plástico convencional e apresentam a característica de serem degradados por microrganismos, fungos e bactérias naturalmente presentes no solo (AVELLA et al., 2009). Vários esforços têm se concentrado na produção de filmes biodegradáveis obtidos a partir de polímeros (KHALIL et al., 2018).

Conforme sua origem, é possível classificar os polímeros em: polímeros sintetizados a partir de matérias-primas naturais como é o caso do poli (ácido lático) PLA, cuja síntese é oriunda do ácido lático; polímeros sintetizados por microrganismos como o PHA-poli-hidroxicanoato; polímeros sintéticos petroquímicos, cuja síntese ocorre a partir de subprodutos da extração de petróleo e por fim os polímeros naturais renováveis, ou seja, os que estão na natureza, como os casos citados anteriormente (proteínas, lipídeos e polissacarídeos) (SHAH et al., 2015).

A Tabela 1 aponta alguns exemplos de substituição de alguns polímeros provenientes de fontes fósseis por biopolímeros (BRITO et al., 2011 com adaptações).

Tabela 1- Substituição de polímeros de fontes fósseis por biopolímeros

Polímero	PEAD	PEBD	PP	PS	PA	PET
PLA	+	-	+	+	+	+
PHB	+	-	++	+	-	-
Amido	+	+	+	+	-	-

Fonte: Brito et al. (2011) com adaptações.

+ substituição parcial; ++ substituição completa; - sem substituição.

PLA- poli (ácido láctico); PHB- polihidroxibutirato.

PEAD e PEBD-polietileno de alta e baixa densidade; PP-polipropileno; PS-poliestireno; PA- poliamida

PET- polietileno tereftalato.

Filmes produzidos com biopolímeros, apresentam várias vantagens como biodegradabilidade, uso de fontes renováveis, pode ainda ser comestível em alguns casos, além de serem uma alternativa eficaz para evitar o problema de descarte de plásticos oriundos de materiais fósseis (MARTINS et al., 2013; DO LAGO et al., 2021; CHU et al., 2023).

Os polissacarídeos são considerados biopolímeros, e dentre os polissacarídeos mais usados para produção de filmes, o amido vem sendo amplamente estudado, devido suas características promissoras, apresentam baixo custo e alta disponibilidade, além de ser natural, renovável e totalmente biodegradável (GHASEMLOU et al., 2013; SUN et al., 2014;).

Vários estudos foram encontrados com o uso de amido para produção de filmes: Cano et al. (2014) avaliaram o efeito da relação amilose/amilopectina e adição de farelo de arroz nas propriedades de filmes de amido; Teodoro et al. (2015) caracterizaram filmes de fécula de mandioca contendo nanopartículas de amido acetilado como reforço, Maulida, Siagian e Tarigan (2016) produziram bioplástico à base de fécula da casca de mandioca; Pelissari et al. (2017) trabalharam com amido de banana; Pinzon et al. (2018) estudaram filmes comestíveis de amido de banana e quitosana; Yıldırım-Yalçın et al. (2019) e Gutiérrez e Valencia (2021) usaram amido de milho para produção de filmes para embalagens de alimentos. Martins et al. (2020) usaram resíduos de pupunha e fécula de mandioca para produção de filmes e Riyajan (2022) elaborou filmes de fécula de mandioca.

Embora vários estudos concentrem esforços em elaborar filmes a partir de biopolímeros em função de muitas vantagens, os filmes produzidos com fécula/amido ainda possuem desvantagens quando comparados com os plásticos convencionais, especialmente quando o assunto é suas propriedades mecânicas e de barreiras (AMRI et al., 2018).

Diante do exposto, mais estudos que elucidem a aplicação de amidos para produção de materiais para embalagens plásticas, em especial para a indústria de alimentos se fazem necessários.

1.3 OBTENÇÃO DE EMBALAGENS E FILMES

Existem vários processos para obtenção de embalagens, seja com aplicação de polímeros sintéticos, biopolímeros, ou combinação destes. Os principais incluem: extrusão, moldagem por injeção, compressão e *casting*.

O processo de extrusão de filmes é usado comumente para elaboração de embalagens a base de polímeros sintéticos (SAKANAKA, 2007). Mas é possível combinar esses materiais com biopolímeros naturais, como o amido. Esse processo é fundamentado na mistura e transporte de materiais por meio de uma rosca sem-fim, com aquecimento contínuo. A rosca tem a finalidade de fundir ou amolecer, homogeneizar e plastificar o polímero (MANRICH, 2005).

Outro tipo de processo usado e considerado um dos mais versáteis no campo da transformação e processamento dos polímeros é o da moldagem por injeção. O processo consiste em uma forma contínua no interior de um canhão, conectado com um funil de alimentação por onde a resina polimérica é inserida até a região onde tem o início de aquecimento deste, por uma rosca interna em conjunto com movimento rotacional, onde a rosca recua para trás deixando um espaço entre o fim da rosca e a saída do polímero. O bico de injeção, este, permanece fechado até que seja depositado uma quantidade de polímero suficiente para a injeção, ao alcançar esse nível, a rosca se desloca axialmente para a frente injetando o polímero fundido no molde (MANRICH, 2005).

A moldagem por compressão tem uma área ampla de aplicação e se baseia no uso de um molde aquecido, onde o polímero é despejado e em seguida é aplicado alta pressão, com o controle da temperatura, o polímero se funde e ocupa toda a área do molde (ASSUMPCÃO, 2016). Em escala industrial, a moldagem por compressão é a mais adequada, pelo fato de apresentarem simplicidade e redução de tempo no processo (MORENO et al., 2015; NINAGO et al., 2015).

Já em escala laboratorial o processo de moldagem por *casting*, vem ganhando destaque na comunidade científica, devido principalmente, sua simplicidade. Nesse processo, os filmes são formados após evaporação do solvente, em um molde (SANTANA; KIECKBUSCH, 2013).

Nos últimos anos, vários estudos apontaram sua aplicação para desenvolvimento de filmes, em especial filmes biodegradáveis. Mali, Grossmann e Yamashita (2010) estudaram a produção de filmes a base de amido; Vicentino et al. (2011) elaboraram filmes de amido de mandioca modificado para recobrimento de uvas; Khoshgozaran-abras et al. (2012) produziram filmes à base de quitosana e gel *Aloe vera*; Santana e Kieckbusch (2013) avaliaram filmes de

alginato de cálcio plastificados com polióis; Seyedi et al. (2014) aplicaram goma de semente de *Lepidium perfoliatum* para produção de filmes biodegradáveis; Antoniou et al. (2015) fizeram um estudo comparativo usando goma de tara e nanopartículas de quitosana em filmes comestíveis; Maulida, Siagian e Tarigan (2016) produziram bioplástico à base de amido a partir da casca de mandioca reforçada com celulose microcristalina e sorbitol como plastificante; Balakrishnan et al. (2017) avaliaram um termoplástico à base de amido de batata e nanofibras de celulose de folhas de abacaxi; Thessrimuang e Prachayawarakorn (2018) caracterizaram filmes biodegradáveis a base de amido de feijão-mungo; Sun et al. (2019) avaliaram filmes de amido e quitosana e Franco et al. (2020) estudaram a atividade antimicrobiana e caracterização de filmes de amido de mandioca/quitosana, reforçados com fibras de cana-de-açúcar. Do Lago et al. (2021) e Martins et al. (2022) produziram e caracterizaram filmes de fécula de mandioca acrescidos de nanofibrilas e nanocristais, respectivamente.

Como pode ser observado, os materiais poliméricos mencionados nos estudos supracitados foram elaborados com amido, e também com uma outra matriz em sua composição, dessa forma esses materiais podem ser denominados de biocompósitos. Segundo Pelissari et al. (2019) biocompósitos são combinações racionais entre dois ou mais materiais com estruturas químicas distintas, em que um deles atua como matriz (cuja presença é em maior quantidade) e outro que corresponde a carga ou reforço, caso o reforço seja em escala nanométrica, o material poderá ser denominado de bionanocompósito. Esses materiais apresentam propriedades mecânicas, térmicas e/ou de barreiras superiores às de seus componentes puros, o que é de extrema importância para filmes de amido, em especial, devido suas limitações como sensibilidade à água, apresentando propriedade de barreira à água fraca. Diante dessas informações, verifica-se que o desenvolvimento de biocompósitos pode ser uma alternativa para superar as limitações de filmes elaborados somente com o amido.

1.4 AMIDO

O amido é um ingrediente usado mundialmente visando fornecer características sensoriais adequadas, tem como função principal, fornecer crocância e/ou maciez aos serem inseridos como ingredientes em preparações alimentícias (VILPOUX; BRITO; CEREDA, 2019).

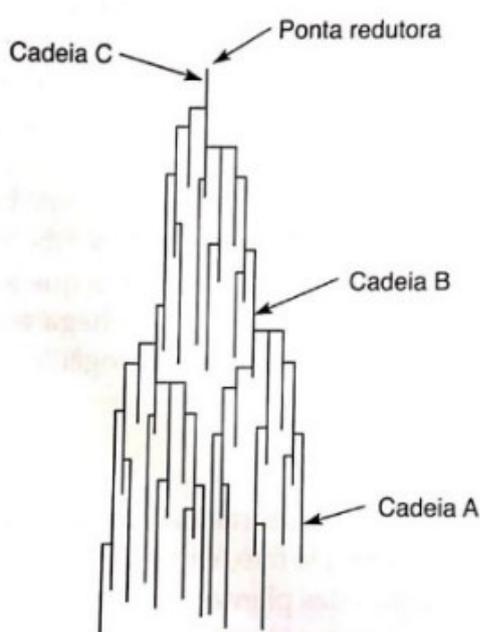
Após um processo de extração e purificação, o amido é finalmente caracterizado como um pó branco fino, insolúvel em água fria, álcool, éter e outros solventes, porém solúvel em dimetil sulfóxido. Quimicamente pode apresentar umidade variando entre 10% e 15% de

umidade, e outros constituintes como lipídeos, proteínas e cinzas devem ter valores inferiores a 1,5-2,0%. Além disso, o amido puro é formado por monômeros de glicose ligados por ligações glicosídicas. Essas ligações podem dar-se com poucos ou nenhum ponto de ramificação formando a molécula de amilose, ou por ligações que formam uma estrutura ramificada, a chamada amilopectina (SCHMIELE; SAMPAIO; CLERICI, 2019).

A amilose é um polímero linear de α -D-glucopiranosose ligada por α (1 \rightarrow 4) e contém em torno de 10^3 unidades de glicose, se rearranja estruturalmente em hélice e é capaz de prender outras moléculas no seu interior. Já a amilopectina é um polímero ramificado aleatório de D-glucopiranosose, constituído de cadeias lineares com ligações α (1 \rightarrow 4) e entre 4-5% de unidades de glicose também envolvidas em ramificações ligadas por α (1 \rightarrow 6) (CAMPBELL-PLATT, 2015).

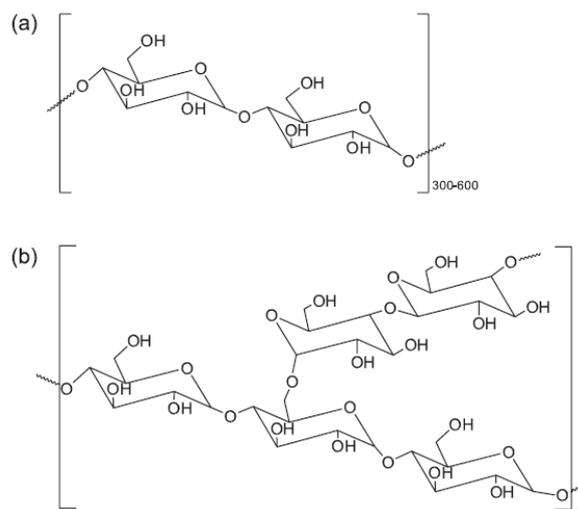
Segundo o autor, a estrutura da amilopectina é descrita pelo “modelo conglomerado” apresentando três tipos de cadeias, conforme ilustrado na Figura 1. A cadeia A, não apresentam ramificações, suas ligações são apenas α (1 \rightarrow 4); enquanto a cadeia B e C são ramificadas, ou seja, apresentam ligações α (1 \rightarrow 4) e α (1 \rightarrow 6) sendo que a cadeia C ainda possui na sua extremidade um grupo redutor. Sendo assim, nas cadeias A, formam-se conglomerados cristalinos e as cadeias B constituem a região amorfa. Já as estruturas moleculares da amilose e amilopectina podem ser observadas na Figura 2.

Figura 1- Conglomerado da amilopectina



Fonte: Campbell-Platt (2015)

Figura 2- Estrutura molecular da amilose (a) e amilopectina (b).



Fonte: Anaissi et al. (2020) adaptado de Denardin e Silva (2009)

1.5 GELATINIZAÇÃO E RETROGRADAÇÃO DE AMIDO

O amido é formado por estruturas organizadas chamadas de grânulos, estes dispõem de birrefringência quando são verificados em microscópio óptico sob luz polarizada, esse comportamento indica certo grau de organização molecular. Nesse caso, a amilopectina forma estrutura helicoidal dupla, sendo estabilizada por ligações de hidrogênio entre grupamentos hidroxilas (SOUZA; ANDRADE, 2000; ŠOLTÝS et al., 2019). Denomina-se como “ponto de gelatinização” quando ocorre o desaparecimento da birrefringência.

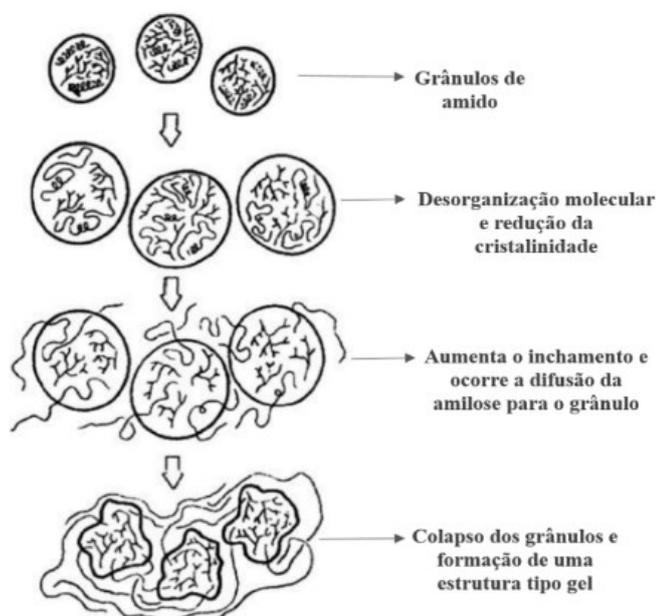
Quando os grânulos estão na presença de água e sob aquecimento passam por um processo de transição, no qual ocorre o rompimento destes, formando uma mistura de polímeros em dispersão, denominada gelatinização (RATNAYAKE; JACKSON, 2008; ZHENG et al., 2020). A temperatura desse processo é um parâmetro que pode variar conforme espécie (SHANNON; GARWOOD; BOYER, 2009). A exemplo, a fécula de mandioca apresenta temperatura de gelatinização acima de 70 °C em excesso de água (SCANAVACA-JÚNIOR; FONSECA; PEREIRA, 2007).

A gelatinização do amido pode ser entendida como um processo de três etapas, apresentando variações estruturais: no primeiro momento ocorre a absorção de água pelos grânulos de amido promovendo um aumento na mobilidade das cadeias poliméricas nas regiões amorfas. Esse processo é reversível pela secagem. Contudo, ao aquecer os grânulos, eles incham de forma irreversível. Os polímeros de amido nas regiões amorfas rearranjam-se formando novas interações intermoleculares, e por fim com o aquecimento crescente, as cadeias poliméricas tornam-se mais móveis e perdem tanto as suas interações intermoleculares quanto

a estrutura granular global. Destaca-se que à medida que ocorre expansão dos grânulos, ocorre lixiviação da amilose da fase intergranular para a fase aquosa e como resultado tem-se o aumento das propriedades reológicas do sistema (JIMÉNEZ et al., 2012). Segundo Singh et al. (2003) o aumento dessas propriedades ocorre, pois, quando os grânulos de amido são aquecidos em excesso de água, a estrutura cristalina é rompida e as moléculas de água formam ligações de hidrogênio entre amilose e amilopectina, expondo grupos hidroxil.

A Figura 3 apresenta o mecanismo de gelatinização do amido distribuído nas etapas supracitadas.

Figura 3- mecanismo de gelatinização do amido



Fonte: Remsen and Clark (1978), citado por Lai e Kokini (1991), com adaptações.

Após a gelatinização, durante o resfriamento do material as moléculas de amilose se unem para formar conglomerados cristalinos, com o tempo, o gel de amido encolhe e as moléculas de água que estavam ligadas às cadeias de amilose são liberadas, todo esse fenômeno é chamado de retrogradação do amido (CAMPBELL-PLATT, 2015). As especificidades da retrogradação da amilose e da amilopectina são cineticamente distintas. A amilose retrograda em menor tempo (minutos/horas) tendo forte tendência a associar-se por meio da formação de ligações de hidrogênio com outras moléculas de amilose adjacentes, formando estruturas cristalinas de duplas hélices, quando a dispersão esfria (COPELAND et al., 2009; DENARDIN; SILVA, 2009; SONI et al., 2020). As características finais do gel são opacidade e aumento da

viscosidade (WANG et al., 2015). O endurecimento do gel é chamado de recristalização, que ocasiona a expulsão de parte do solvente. Sendo essa liberação de água, denominada de sinérese (CORRADINI et al., 2005; DENARDIN; SILVA, 2009).

Vários fatores podem influenciar o fenômeno de retrogradação tais como: temperatura e tempo de armazenamento e presença de outros componentes (lipídeos, açúcares, proteínas) (VILPOUX; BRITO; CEREDA, 2019).

Em produtos de panificação como pães de centeio, aumentar a temperatura de armazenamento para 35 °C diminui a taxa de retrogradação da amilopectina (BELITZ; GROSCHE; SCHIEBERLE, 2009). De forma geral, o fenômeno de retrogradação deve ser minimizado, pois, por se tratar da reconstrução de uma estrutura mais rígida, ocorre maior perda de água do sistema e endurecimento do produto final (MUNHOZ; WEBER; CHANG, 2004).

Cabe ressaltar que, a retrogradação é um fenômeno que pode ser revertido quando o amido ou produtos amiláceos são reaquecidos. Mas, se resfriado novamente, os componentes do amido são reorganizados (AGAMA-ACEVEDO; FLORES-SILVA; BELLO-PEREZ, 2019). Ademais, é um fenômeno complexo e que mais informações são necessárias para elucidar melhor o mecanismo e fatores que influenciam esse processo.

Em filmes, dentre os fatores que influenciam a retrogradação, está a temperatura de secagem. Filmes secos sob baixas temperaturas, apresentam processo de secagem mais lento, portanto, a retrogradação ocorre antes da secagem completa do material. Dessa forma a amilose torna-se mais organizada em dupla hélice, formando uma rede cristalina em torno da amilopectina (SCHWARTZ et al., 2014).

Outro ponto que merece destaque é a condição em que o material é acondicionado, esse fator também influencia a velocidade de retrogradação. Em filmes, acondicionados sob baixas temperaturas de armazenamento, a firmeza do gel formado no processo de gelatinização aumenta devido à associação da cadeia do amido na região formada pelas moléculas de amilopectina (SANDHU; SINGH; LIM, 2007; SONI et al., 2020). O melhor fator para a determinação dessa velocidade é a temperatura de transição vítrea (T_g) (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010) Segundo Fakhouri (2009), a T_g de um material é definida como sendo, uma transição de ordem estrutural, que por sua vez, leva a uma mudança na mobilidade e flexibilidade das moléculas. Na elaboração de filmes de amido/fécula, por exemplo, a temperatura de transição vítrea é alta, originando filmes rígidos, por isso, são aplicados plastificantes, no intuito, de aumentar a flexibilidade do material (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

A retrogradação de filmes também está associada ao seu envelhecimento, durante a estocagem a retrogradação do amido resulta na formação sucessiva de regiões cristalinas rígidas (Fričová et al., 2020). Essas regiões contribuem para a formação de filmes rígidos e quebradiços (CORRADINI et al., 2005; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

De forma geral, é importante ressaltar que, a retrogradação do amido em filmes, é afetada pelo conteúdo de umidade durante o processo de produção do material e presença de celulose. A presença de celulose limita o grau de recristalização, provavelmente devido à menor absorção de água durante o armazenamento (BENITO-GONZÁLEZ et al., 2019).

Portanto, as propriedades finais de filmes de amido/fécula dependem dos constituintes presentes na matéria-prima, do processo de produção e ainda das condições de armazenamento, todos esses fatores são limitantes para o desenvolvimento de materiais para embalagens o que mostra a necessidade de estudos específicos para cada matriz a ser utilizada.

1.6 AMIDO/FÉCULA NA PRODUÇÃO DE FILMES

Segundo Mali, Grossmann e Yamashita, (2010) durante a produção de filmes a base de amido, usando o método de *casting*, os grânulos de amido são gelatinizados termicamente em água, dessa forma, a amilose e amilopectina presentes se dispersam na fase aquosa, porém, durante o processo de secagem, se reorganizam, dando origem aos filmes. Dessa forma, a produção de filmes a base de amido ocorre com a sua gelatinização seguida de retrogradação ou recristalização.

Vale ressaltar que as condições de processamento, formação do filme, suas propriedades mecânicas e de barreiras, assim como a retrogradação vão depender da relação amilose e amilopectina, de forma geral, quanto maior for o conteúdo de amilose, melhor será as propriedades citadas (PELLISSARI et al., 2013; MENDES et al., 2016). Além disso, a resistência dos filmes de amido é diretamente dependente do teor de umidade do filme e da umidade relativa do ambiente em que eles são armazenados, como pontuado anteriormente (SHAH et al., 2015).

Diante disso, os filmes a base de amido, geralmente, são quebradiços e conseqüentemente apresentam redução em suas propriedades mecânicas. Esse efeito pode ser melhorado adicionando agentes plastificantes, que contribuem para formação de filmes mais flexíveis (LIU; HAN, 2005).

Esses plastificantes atuam reduzindo as forças intermoleculares entre cadeias poliméricas adjacentes, e conseqüentemente aumentando a mobilidade dessas cadeias, com

redução da densidade e especialmente, a dureza do polímero, como resultado, aumentam a flexibilidade, extensibilidade e resistência à fissura dos filmes (VIEIRA et al., 2011; CAZÓN et al., 2017).

Os plastificantes comumente usados na produção de filmes a base de amido são: glicerol e sorbitol e objetivam melhorar suas propriedades funcionais (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; HAZRATI et al., 2021).

Schmitt et al. (2015) avaliaram diferentes tipos de plastificantes, dentre eles glicerol, sorbitol e misturas de glicerol/ sorbitol e ureia/etalonamina na formação de filmes a base de amido. Os autores verificaram que os filmes elaborados com a mistura de plastificantes foi mais eficaz nas condições estudadas, devido a uma limitação no processo de retrogradação. Além disso, os autores pontuaram que esse processo favorece a formação de uma estrutura mais ordenada e cristalina ocasionando a diminuição da ductilidade do material.

Segundo Schimiele, Sampaio e Clerice (2019) o amido pode ser produzido tanto pela agricultura convencional quanto familiar, sendo que as principais fontes são cereais como o milho, além de tubérculos e raízes, como batata e mandioca. Todas essas fontes podem ser aplicadas no desenvolvimento de materiais para embalagens.

1.7 MANDIOCA

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) pertence à família das euforbiáceas, nativa da América do Sul, amplamente cultivada em países tropicais e subtropicais e no Brasil destaca-se por ser considerada uma matéria-prima barata, sendo base na alimentação de muitas famílias, especialmente por ser fonte de carboidratos (CLEMENT et al., 2010; GROXKO, 2017; LEITE; ZANON; MENEGALLI, 2017).

Segundo Coelho (2018), existem cerca de sete mil variedades de mandioca, todavia, basicamente são conhecidas dois tipos, que estão relacionadas com a sua toxicidade: a “brava” com uma concentração alta de ácido cianídrico, sensorialmente é amarga, sendo considerada imprópria para o consumo imediato, necessitando de processamento para transformá-la em farinha ou fécula; e a “mansa” sendo conhecida como aipim ou macaxeira, apresentando-se como própria para consumo, com pouco processamento.

A África, Ásia e América do Sul lideram a produção de raízes de mandioca no mundo. A Tabela 2 apresenta os dados referentes a essa produção no ano de 2018.

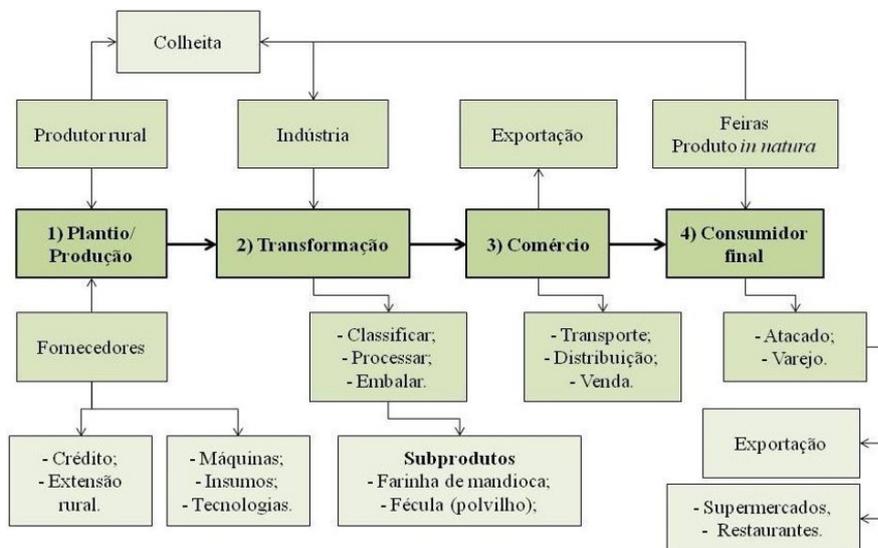
Tabela 2- Produção mundial de mandioca em raiz, nos principais Países

Países	2018-Toneladas
África	
Nigéria	59,4
Congo	1,4
Gana	20,8
Ásia	
Tailândia	31,6
Indonésia	16,1
América do Sul	
Brasil	17,6

Fonte: FAOSTAT (2020).

No Brasil, conforme descreve o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística- IBGE em sua última atualização (setembro de 2022), a estimativa de produção brasileira da raiz de mandioca para o ano de 2022 é de 18.174.556 milhões de toneladas, valor superior quando comparado com anos anteriores. O IBGE aponta ainda as regiões que lideram a produção de mandioca nos últimos cinco anos, dentre eles estão o Norte seguido do Nordeste, sendo também os maiores consumidores dessa matéria-prima.

No Nordeste, parte dessa produção se destina às inúmeras casas que produzem farinha de mandioca, já a produção industrial está concentrada na região Sul e Sudeste, para fabricação de farinhas, féculas entre outros derivados (SEBRAE, 2012). A Figura 4 apresenta o fluxograma da cadeia produtiva da mandioca.

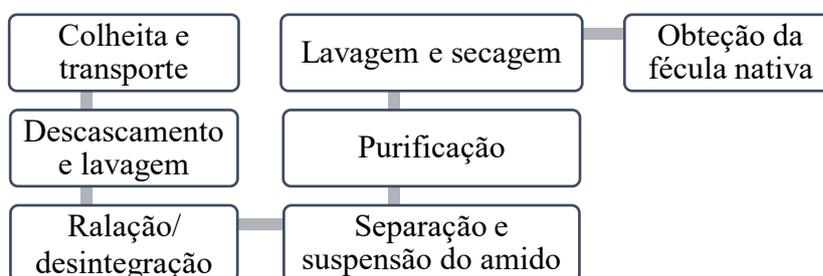
Figura 4- Cadeia produtiva de mandioca.

Fonte: Berwanger (2018).

1.7.1 Fécula de mandioca

A fécula é a fração amilácea originária de raízes e tubérculos (Brasil, 2005). A obtenção da fécula oriunda da raiz de mandioca segue basicamente as mesmas etapas de obtenção da farinha. A Figura 5 ilustra esse processo.

Figura 5- Fluxograma das etapas de obtenção da fécula de mandioca nativa



Fonte: Ladeira e Pena (2011) com adaptações

A fécula de mandioca é comumente denominada de polvilho, sensorialmente é fina, de coloração branca, inodora e insípida (MAEDA; CEREDA, 2001; SILVA et al., 2013).

Segundo Ladeira e Pena (2011), se a fécula for submetida a um processo fermentativo natural, com variação nas condições de tempo e local, ou enzimas microbianas, são produzidos ácidos orgânicos, dessa forma um novo produto é obtido; a fécula fermentada, mais conhecida como polvilho azedo.

Com relação a sua composição centesimal, a fécula de mandioca foi avaliada por Alves et al. (2007), que verificaram 0,22% de cinzas, 0,28% de proteínas, 0,11% de fração lipídica e 99,39% de carboidratos. A fécula de mandioca também foi avaliada por Dudu et al. (2019), que encontraram 0,743% de fibra e 0,66% de cinzas. Além dos constituintes comuns da composição centesimal, a fécula de mandioca apresenta em sua estrutura, de 20-30% de amilose e 70-80% de amilopectina (BAJAJ et al., 2018).

Teores normais de amilose são determinantes para o sucesso da aplicação da fécula como matéria-prima, uma vez que ao ser utilizada poderá originar produtos com características desejadas, tais como: maior cristalinidade, solubilidade, poder de inchamento, formação de géis mais fortes e resistentes ao cisalhamento, bem como, maior viscosidade (ZHU; HAO, 2019).

Além de aplicações em produtos alimentícios, a fécula de mandioca pode ser aplicada na produção de plásticos renováveis e biodegradáveis, sendo que, valores maiores de amilose presentes permitem obter materiais com melhores resistências mecânicas e de barreira (RINDLAV-WESTLING; STADING; GATENHOLM, 2002). Filmes com maiores quantidades de amilopectinas podem ser quebradiços, logo a aplicação de amidos em filmes

tem como fundamento às propriedades físicas, químicas e funcionais da amilose para formar géis e conseqüentemente formação de filmes (NOGUEIRA, 2018).

1.7.2 Filmes usando a mandioca como matéria-prima

A fécula de mandioca, conhecida popularmente como “amido de mandioca” na condição de matriz para materiais plásticos ecológicos, é considerada promissora (AMRI et al., 2018).

Diante disso, vários estudos foram encontrados na literatura usando a mandioca como matéria-prima para obtenção de biopolímeros. O Quadro 1 resume vários estudos sobre o uso de fécula de mandioca na produção de filmes.

Quadro 1- Aplicação de fécula de mandioca em filmes

Título	Principais insumos usados	Principais Resultados	Autor e ano
Cassava starch films containing acetylated starch nanoparticles as reinforcement: Physical and mechanical characterization.	Fécula de mandioca; nanopartículas de amido acetilado	Melhoraram propriedades de barreira e mecânica; além disso, pode ser considerado boa alternativa para manter a sua biodegradabilidade.	Teodoro et al., (2015).
Sustainable use of cassava (<i>Manihot esculenta</i>) roots as raw material for biocomposites development.	Casca, bagaço e fécula de mandioca	Filmes com capacidade de barreira UV e propriedades mecânicas melhoradas	Versino, López e Garcia (2015)
Production of Starch Based Bioplastic from Cassava Peel Reinforced with Microcrystalline Cellulose Avicel PH101 Using Sorbitol as Plasticizer	Fécula da casca de mandioca, celulose microcristalina (MCC)	Boa relação entre a MCC e a fécula, e a produção de biopolímeros pode ser usada como substituto de plásticos convencionais	Maulida, Siagian e Tarigan (2016)
Properties enhancement of cassava starch based bioplastics with addition of graphene oxide.	Fécula de mandioca, óxido de grafeno	Resultados positivos para as propriedades mecânicas dos filmes elaborados	Amri et al. (2018)
Characterization and Properties of Biodegradable Thermoplastic Cassava Starch/Chitosan Films	Fécula de mandioca e quitosana	Os resultados mostraram que uma proporção de 70:30 quitosana / amido apresentaram maior resistência à tração.	Wan e Wahab (2018)

Avaliação das propriedades físico-químicas e mecânicas de filmes de fécula de mandioca incorporados com cafeína irradiada.	Fécula de mandioca e cafeína irradiada	A cafeína irradiada permitiu melhorar as propriedades mecânicas do filme de fécula de mandioca.	Silva et al. (2019)
Influence of oxidized starch on physicomechanical, thermal properties, and atomic force micrographs of cassava starch bioplastic film.	Fécula de mandioca, amido oxidado	O amido oxidado pode ser usado para melhorar as propriedades físicas e mecânicas	Oluwasina et al. (2019)
Development and characterization of edible films based on native cassava starch, beeswax, and propolis	Fécula de mandioca, cera de abelha e própolis	A cera de abelha melhora as propriedades de barreira e própolis pode ser aplicado como antimicrobiano.	Pérez-Vergara et al. (2020)
Addition of wheat straw nanofibrils to improve the mechanical and barrier properties of cassava starch-based bionanocomposites	Fécula de mandioca e palha de trigo	Nanofibrilas de celulose da palha de trigo permitiu melhorar resistência e propriedades de barreira do filme de fécula de mandioca	Do Lago et al., (2021)
Cassava and banana starch modified with maleic anhydride-poly (ethylene glycol) methyl ether (Ma-mPEG): A comparative study of their physicochemical properties as coatings	Fécula de mandioca e amido de banana modificado	Os resultados mostraram que a inserção de Ma-mPEG promove a flexibilidade do material obtendo a formação de filme com maior resistência.	Méndez et al. (2022)

Fonte: O autor (2022)

É possível observar que os autores, em sua grande maioria, estudaram uma forma de melhorar as características dos filmes à base de fécula de mandioca, tendo em vista as deficiências que estes materiais apresentam quando elaborados com o material puro. Como resultados, os estudos mostraram melhorias, principalmente, nas propriedades de barreira e mecânicas.

1.8 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

As indústrias que processam matrizes alimentícias geram resíduos que podem ser sólidos ou líquidos, tais resíduos são compostos por carboidratos, proteínas e outros constituintes (SINGH; KAUR; KENNEDY, 2019).

Devido sua composição, se estes resíduos não forem gerenciados adequadamente, tornam-se possíveis fontes de nutrientes para microrganismos, o que é considerado motivo de preocupação, em especial, pelo efeito prejudicial ao meio ambiente (ABUD e NARAIN, 2009).

Os números de resíduos gerados vêm aumentando significativamente, em função do aumento da produção dos alimentos. Estima-se que bilhões de toneladas de resíduos são gerados anualmente, incluindo os resíduos gerados no momento do consumo dos alimentos, bem como, a geração em plantas agroindustriais, criando nesse caso, volumes concentrados de biomassa (SARAIVA et al., 2018; WOICIECHOWSKI et al., 2013).

Além disso, durante toda cadeia produtiva de alimentos é possível verificar a existência de perdas dos alimentos. Ademais, durante o processamento, cascas, tortas, bagaços são comumente gerados, todavia, podem ser úteis devido aos altos teores de fibras, compostos bioativos dentre outros constituintes importantes, como mencionado anteriormente (ALEZANDRO et al., 2013).

Bátori et al. (2019) pontuam que resíduos de frutas e vegetais são fontes ricas de diferentes biopolímeros, tais como: pectina, celulose, amido, hemicelulose, proteínas e ligninas.

Baseado nessas características e na preocupação com o meio ambiente e sustentabilidade, vários estudos vêm apontando alternativas para aproveitamento desses resíduos. Mahmood et al. (2019) estudaram a produção de fertilizante a partir de resíduos alimentares com capacidade de inibição de crescimento de fungos; Li et al. (2019) utilizaram casca de noz de *Vitellaria paradoxa* oriunda de sete países para produção de medicamentos fitoterápicos, destinados ao tratamento de diabetes; Li et al. (2019) produziram polissacarídeos a partir de resíduos da cultura de soja; El-Shahat et al. (2019) utilizaram casca de palma forrageira como substituto da farinha de trigo na produção de biscoitos.

No entanto, os resíduos alimentares também podem ser utilizados para a produção de filmes biodegradáveis. Ao escolher os aditivos corretamente, os biopolímeros podem ser transformados em matriz e/ou usados como agentes de reforço (BÁTORI et al., 2019). Os autores supracitados utilizaram resíduos de laranja na produção de películas finas. Outros estudos recentes, também foram encontrados na literatura com esse mesmo propósito; biomassa de resíduos da *Posidonia oceânica* foi usada no estudo de Benito-González et al. (2019); pseudocaule da banana foi estudado por Faradilla et al. (2017); resíduos da fabricação de vinho incluídos na pesquisa de Gutiérrez et al. (2018) e subprodutos de manga relatados por Torres-León et al. (2018). Nota-se que o aproveitamento desses resíduos para elaboração de materiais para embalagens contribui para redução dos impactos ao ambiente ao serem descartados de

forma incorreta, além de serem alternativas para produção de materiais para embalagens de forma mais ecológica (CHU et al., 2023).

1.8.1 Resíduos oriundos do processamento de mandioca

A produção industrial de mandioca gera resíduo líquido (manipueira) e resíduos sólidos, dentre estes destacam-se a casca marrom e a entrecasca. Dados apresentados por Araújo et al. (2014), indicam que os resíduos gerados em uma casa de farinha de mandioca localizada na Paraíba correspondem a 77,9 quilogramas por toneladas de raízes processadas. Os autores ressaltaram que esses resíduos poderiam ser melhor aproveitados, tendo em vista, sua composição química, além de serem prejudiciais ao serem descartados no meio ambiente. Outro estudo avaliou duas casas de processamento de mandioca, no município de Pedra do Fogo-Paraíba, e verificou que para cada tonelada de raiz são gerados 510 kg mensalmente de resíduos sólidos somando às duas empresas (SILVA et al., 2017).

Outro resíduo gerado no processamento das raízes de mandioca é o bagaço ou massa (10-20% do peso das raízes). Esse subproduto é volumoso e apresenta alto teor de umidade, sendo constituído de amido, que não foi extraído durante o processamento (SOUZA et al., 2013). Fiorda et al. (2013), ao caracterizarem farinha do bagaço de mandioca encontraram valores expressos em g (100 g)⁻¹ para cinzas (1,81 ± 0,17); lipídeos (2,35 ± 0,03); proteínas (1,97 ± 0,03) e carboidratos totais (84,85 ± 0,26). Outro estudo com o mesmo tipo de resíduo, mostrou valores próximos ao estudo citado anteriormente, 1,98 g (100 g)⁻¹ para cinzas, proteínas, 10,43 g (100 g)⁻¹, 4,49 g (100 g)⁻¹ para lipídios, e 71,49 g (100 g)⁻¹ para carboidratos totais (RODRIGUES et al., 2011).

Com relação à casca e entrecasca de mandioca, esta pode apresentar amido em sua composição, sendo considerada uma matéria-prima altamente promissora e uma de suas possíveis aplicações, seria como matriz bioplástica (MAULIDA; SIAGIAN; TARIGAN, 2016; SILVIANA et al., 2018).

Além disso, trata-se de um material rico em celulose, hemicelulose e lignina. Dessa forma, o manuseio inadequado desses resíduos pode causar problemas ambientais (AMALIA et al., 2021; POOMIPUK; REUNGSANG; PLANGKLANG, 2014).

Estudos com o uso da fécula gerada a partir dos resíduos do processamento das raízes de mandioca são escassos e pode ser uma proposta promissora para agregar valor e contribuir com a redução de impactos ambientais. Todavia, sua aplicação em filmes pode apresentar uma desvantagem comum a biopolímeros à base de amidos: a alta permeabilidade ao vapor da água

e baixa resistência (TEODORO et al., 2015; AMRI et al., 2018; OLUWASINA et al., 2019). No entanto, essas propriedades podem ser moduladas com a adição de agentes de reforço e/ou pela mistura com outros polissacarídeos, conforme exemplificado pelos vários estudos citados anteriormente, que apontaram efeito positivo ao usar esses tipos de materiais para melhorar as propriedades dos biopolímeros e uma das alternativas seria a aplicação de nanofibras e galactomananas.

1.9 NANOFIBRAS E APLICAÇÃO EM BIOCAMPÓSITOS

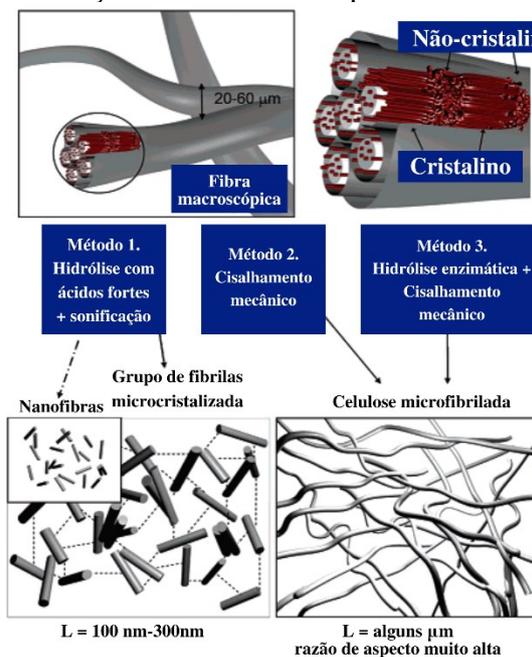
As fibras usadas nas diversas áreas industriais são em sua maioria sintéticas, produzidas principalmente a partir de matérias-primas de fontes não renováveis, dentre os principais tipos de fibras usadas para reforçar materiais poliméricos estão as de vidro, aramida e carbono. Devido principalmente à demanda por materiais sustentáveis, o atual interesse dos pesquisadores são estudos baseados na produção de compósitos com fibras que sejam oriundas de fontes renováveis, as denominadas fibras naturais (VENTURA, 2009).

As fibras naturais vêm sendo estudadas devido suas vantagens ecológicas, são usadas como agentes de reforço verde em diversas aplicações, substituindo as fibras sintéticas convencionais. Filmes incorporados com fibras celulósicas, por exemplo, proporcionam uma série de vantagens como fácil processamento, flexibilidade e compatibilidade com o meio ambiente (VERSINO et al., 2015). Essas fibras, podem ser adquiridas a partir de diversas fontes, e apresentam especificidades de acordo com propriedades químicas, físicas e mecânicas (SILVESTRE e BERGAMASCO, 2017).

As células fibrilares, são compostas de celulose, hemicelulose, lignina e pequenas frações de gordura, o teor destes constituintes variam conforme sua origem. A partir das fibras é possível a obtenção de nanofibras que contribuem de forma positiva com as características dimensionais e superficiais, proporcionando melhor desempenho como partícula de reforço em matrizes poliméricas. O isolamento das nanofibras é realizado em mais de uma etapa, e a ordem a ser seguida, assim como, as condições de processo irão depender da origem da celulose utilizada. Normalmente, as etapas do isolamento são realizadas por meio de um pré-tratamento (químico ou enzimático) objetivando eliminar componentes amorfos; seguido de hidrólise parcial (ácida, enzimática ou por oxidação); e por fim é obtido a suspensão de nanofibras, que pode passar por tratamento mecânico. A Figura 6 ilustra o processo de obtenção de nanofibras, verifica-se que a obtenção desses materiais não envolve origem sintética, dessa forma, é possível a obtenção de materiais em escala nanométrica com bom desempenho e com redução

e impactos ambientais (CARVALHO et al., 2009; LEITE; ZANON; MENEGALLI. 2017; PÄÄKKO et al., 2007; SILVA et al., 2009; SILVA e D'ALMEIDA, 2009; ZHOU et al., 2022).

Figura 6- Obtenção de nanofibras a partir de fibras naturais



Fonte: adaptado de Pääkko et al. (2007)

Para expandir o uso da celulose, é preciso a obtenção de pelo menos uma dimensão em nanoescala (1 a 100 nm) (ZHAO et al., 2019). Segundo Nel et al. (2006) os materiais inorgânicos em escala nanométrica podem apresentar propriedades físicas variáveis, o que pode contribuir para novas aplicações.

Estudos com nanofibras celulósicas são os que mais predominam na literatura. Chen et al., (2017) relataram que as nanofibras de celulose (CNFs) surgiram como material promissor para ser aplicado como agente de reforço em nanocompósitos. Em seu estudo os autores concluíram que, os géis de poliacrilamida (PAM) produzidos são mais resistentes ao adicionar CNFs e que esses materiais, podem inclusive, ser utilizados em materiais de gel biomédicos, como cartilagem artificial; Li et al., (2018) elaboraram filmes de amido e adicionaram nanofibras de celulose. Como resultado, observaram que a adição desse material melhora significativamente a temperatura de transição vítrea, resistência à tração e módulo de elasticidade dos filmes de nanocompósitos. A boa relação: amido e materiais de reforço, consiste no fato de que os materiais celulósicos apresentam uma estrutura de polissacarídeos muito semelhantes, o que permite beneficiar uma melhor interação matriz/carga (BALAKRISHNAN et al., 2017).

Vários estudos vêm trazendo essa abordagem. O Quadro 2 apresenta alguns dados observados pela comunidade científica.

Quadro 2- Aplicação de nanofibras na produção de materiais para embalagens.

Título	Aplicação	Autor e ano
A Comparison of Modified and Unmodified Cellulose Nanofiber Reinforced Polylactic Acid (PLA) Prepared by Twin Screw Extrusion	Estudaram a aplicação de nanofibras de celulose (CNFs) derivadas de biomassa renovável como alternativa aos reforços de tamanho médio em materiais compósitos.	Jonoobi et al. (2012)
Characteristics of starch-based biodegradable composites reinforced with date palm and flax fibers	Estudaram as características de compósitos biodegradáveis à base de amido reforçados com fibras de tamareira e linho.	Ibrahim et al. (2014)
Production of Starch Based Bioplastic from Cassava Peel Reinforced with Microcrystalline Cellulose Avicel PH101 Using Sorbitol as Plasticizer	Investigaram a produção de bioplásticos à base de amido a partir de casca de mandioca reforçada com celulose microcristalina.	Maulida, Siagian e Tarigan (2016)
Isolation and characterization of cellulose nanofibers from cassava root bagasse and peelings	Fizeram a extração e caracterizaram as nanofibras de bagaço e cascas de mandioca, por meio da combinação de pré-tratamentos (tratamento alcalino, quelante e branqueamento), hidrólise ácida e uma etapa final de desintegração ultrassônica.	Leite, Zanon e Menegalli, (2017)
Extraction of nanocellulose fibers from the banana peel and bract for production of acetyl and lauroyl cellulose	Extraíram fibras de nanocelulose da casca de banana e bráctea.	Harini, Ramya e Sukumar, (2018)
Extraction of cellulose nanofibers from <i>cocos nucifera var aurantiaca</i> peduncle by ball milling combined with chemical treatment	Produziram nanofibras de celulose do pedúnculo de coco por moagem e tratamento químico.	Nagarajan et al. (2019)
Rheological behavior of cellulose nanofibers from cassava peel obtained by combination of chemical and physical processes	Estudaram nanofibras de celulose obtidas da casca de mandioca com uma combinação de pré-tratamentos e desintegração ultrassônica.	Czaikoski et al. (2020)
Addition of wheat straw nanofibrils to improve the mechanical and barrier properties of cassava	Produziram nanofibrilas de celulose da palha de trigo permitiu melhorar resistência e propriedades de barreira do filme de fécula de mandioca	Do Lago et al., (2021)

starch-based bionanocomposites		
Valuable aramid/cellulose nanofibers derived from recycled resources for reinforcing carbon fiber/phenolic composites	Aplicaram nanofibra de aramida e nanofibra de celulose (CNF) na produção e biocompósitos	Ma et al. (2022)

Fonte: O autor (2022).

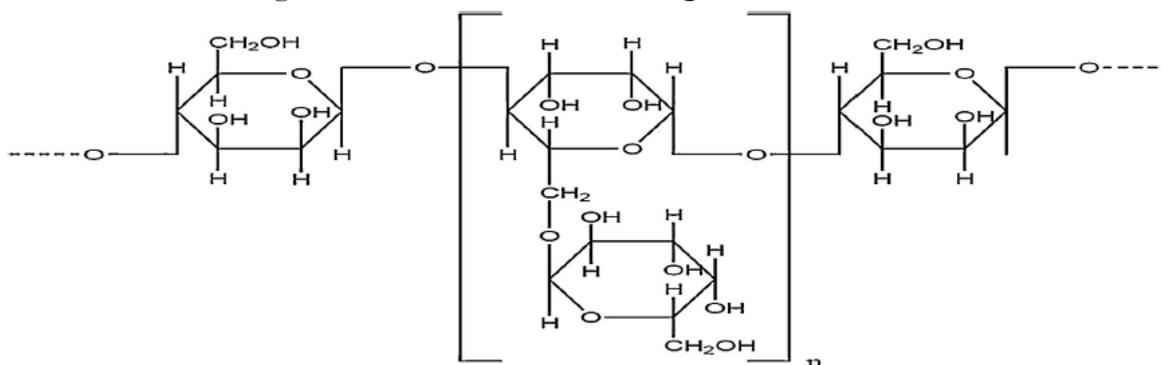
Nanofibras de celulose estão entre os materiais de reforços mais visados, especialmente, por sua capacidade de melhorar as propriedades de barreira e mecânicas de biocompósitos. As informações do Quadro 2 evidenciam essa aplicação. Em todos os estudos encontrados a incorporação de nanofibras proporcionou redução dos materiais amorfos e não celulósicos, com melhorias na estabilidade térmica, propriedades de barreira e mecânicas. Os autores relataram que as melhorias de barreira são decorrentes da hidrofobicidade das nanofibras e que melhores propriedades térmicas e de barreiras são atribuídas às fortes interações entre os constituintes da matriz (IBRAHIM et al., 2014; GILFILLAN et al., 2014; GIRONÈS et al., 2012; JONOOBI et al., 2012; LEITE, ZANON e MENEGALLI, 2017; NAGARAJAN et al., 2019; SAVADEKAR e MHASKE, 2012; ZHAO et al., 2019).

Vários desses estudos contemplam o uso de nanofibras para aplicação em biocompósitos ou bionacompositos de amido, contudo, informações sobre o isolamento a partir dos resíduos, mais especificamente da casca e entrecasca de mandioca ainda são insuficientes, mostrando a importância de mais estudos com essa abordagem.

1.10 GALACTOMANANAS

As galactomananas estão inseridas no grupo de polissacarídeos e nas plantas estão localizadas nas sementes, logo são constituintes de reserva energética, para germinação no endosperma. Existem várias fontes de galactomananas, sendo as principais oriundas de sementes de: alfarroba (*Ceratonia siliqua*), guar (*Cyamopsis tetragonoloba*), tara (*Caesalpinia spinosa* Kuntze) e feno-grego (*Trigonella foenum-graecum* L.) (PRAJAPATI et al., 2013).

A estrutura das galactomananas (Figura 7), compreende uma cadeia principal de mananas com ligações β -(1 \rightarrow 4) e substituídas em O-6 por resíduos de galactose ou arabinose, sendo unidas por ligações α -(1 \rightarrow 6). Além disso, as galactomananas são acetiladas, com grupo acetil nas posições O-2 e O-3 (SIMÕES et al., 2013; XIE et al., 2023).

Figura 7- Estrutura molecular de galactomanana

Fonte: Prajapati et al. (2013).

Para produção industrial, as galactomananas de alfarroba e goma *guar*, são as mais importantes. A principal diferença entre os tipos de galactomananas existentes, está na razão entre os resíduos de monossacarídeos manose e galactose M/G, esta é uma das variáveis mais aplicadas para prever as propriedades finais de filmes, tais como, propriedades mecânicas. Pois, na maioria das vezes, quanto maior for a razão M/G, mais aprimoradas são as propriedades mecânicas (BATISTA et al., 2020; PRAJAPATI et al., 2013; SANTOS et al., 2015). A Tabela 3 apresenta a variação da razão M/G de algumas galactomananas já analisadas e compiladas por Teixeira (2017).

Tabela 3- Razão de M/G de galactomananas estudadas.

Espécie	Razão M/G	Referência
<i>C. tetragonolobus</i> (Goma Guar	1.70	Wu et al. (2009)
<i>Locust Bean gum</i> (LBG)	3.70	Wu et al. (2009)
<i>C. pulcherrima</i>	3.10	Azero e Andrade (1999)
<i>A.pavonina</i>	1.46	Soares (2009)
<i>S.parahybae</i>	3.00	Petkowicz et al. (1988)
<i>D.regia</i>	1.8	Kapoor (1972)
<i>D.mollis</i>	2.4	Panegasse et al. (2000)

Fonte: Teixeira (2017)

A alfarrobeira (*Ceratonia siliqua* L.), também chamada algarroba, alfarroba e pão de São João, é uma leguminosa de árvore perene que cresce em toda a região do Mediterrâneo, principalmente na Espanha, Itália, Portugal e Marrocos (DAKIA; WATHELET; PAQUOT, 2007; RICHANE et al., 2022). A imagem dessa espécie está apresentada na Figura 8, com suas respectivas descrições.

Figura 8- Vagem de alfarroba (*Ceratonia siliqua* L.)

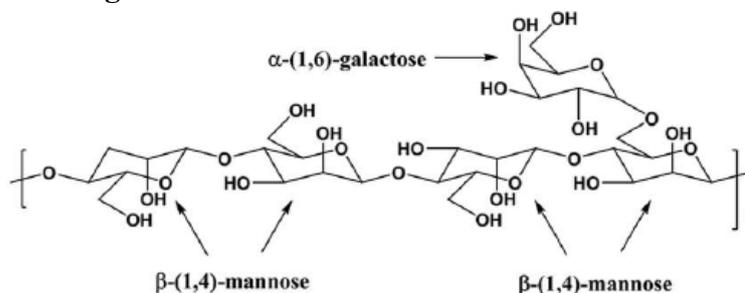


Fonte: Mulet et al. (2016).

Das sementes, é extraída a goma de alfarroba, pertencente à classe das galactomananas, que constituem reservas de hidratos de carbono e se encontram facilmente no endosperma dessas plantas (DIONÍSIO; GRENHA, 2012).

Como descrito anteriormente, a diferença na composição molecular reside no grau de substituição, ou na quantidade de cadeias laterais de galactose distribuídas ao longo do esqueleto de manose. Esse grau de substituição é responsável por conferir à galactomanana às propriedades de viscosidade e resistência (CERQUEIRA et al., 2011; DUFFICY et al., 2015). A Figura 9 mostra a estrutura da goma de alfarroba (LBG- Locust Bean Gum).

Figura 9 – Estrutura da LBG- Locust Bean Gum



Fonte: Dufficy et al. (2015).

A goma de alfarroba (LBG) é o hidrocolóide mais usado nas preparações alimentícias como sobremesas congeladas, queijo, cremes e outros produtos lácteos. Suas características sensoriais incluem suavidade, cor muito branca e um excelente aglutinante. No sorvete, é responsável por dar “corpo” à mistura, evita a formação de cristais de lactose e ajuda a prevenir a formação de “xarope açucarado” (KÖK, 2007). Essas características foram ressaltadas no

estudo de Gillet et al. (2014), os autores consideram a alfarroba um aditivo alimentar, usado principalmente por suas propriedades reológicas, texturizantes e geleificantes.

Contudo, além de ser considerada um aditivo, a goma de alfarroba pode apresentar outras aplicações. Dionísio e Grenha (2012) ressaltam que suas características são de interesse para aplicação biofarmacêutica. El Batal et al. (2016), estudaram a composição nutricional da polpa de alfarroba, e diante dos resultados obtidos, os autores sugerem que a polpa de alfarroba é altamente nutritiva, portanto, pode ser considerada como uma fonte alternativa de alimento.

Os frutos da alfarroba foram caracterizados por Papaefstathiou et al. (2018), os autores verificaram três variedades e observaram que a umidade variou entre 13,59% e 14,80%, os valores para cinzas variaram entre 2,46% - 2,63%, além disso foi observado baixos teores de gordura (0,21% - 0,23%), os valores para proteínas foram entre 4,54% - 4,60%, e os teores de carboidratos variaram entre 51,86% a 53,69%. Além disso, os autores concluíram que essa matéria-prima é fonte de minerais como Ca, Cu, Mn, e apresenta um alto conteúdo de K.

Já a composição centesimal da goma de alfarroba foi avaliada por Barak e Mudgil (2014). Os dados apontados pelos autores estão inseridos na Tabela 4.

Tabela 4- composição centesimal de goma de alfarroba.

Composição	(%) Proporção
Galactomanana	80.0-85.0
Umidade	10.0-12.0
Proteína	5.0-6.0
Lipídeos	0.5-0.9
Fibras	0.8-1.0
Cinzas	0.5-1.0

Fonte: Barak e Mudgil (2014)

Estudos com outras aplicações também foram encontrados. Zepon et al. (2019), elaboraram um curativo de ferida inteligente com κ -carragenina / goma de alfarroba / extrato de cranberry para monitoramento de infecções bacterianas. Para esse propósito foi realizado um estudo *in vitro*, utilizando *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*. Os resultados demonstraram que as alterações de cor podem ser observadas a olho nu, confirmando o seu potencial, como um sistema visual para monitoramento de infecções bacterianas.

Além dessas aplicações, foram relatados outros benefícios da goma de alfarroba, entre eles; controle de diabetes, melhora no sistema gastrointestinal, controle de doenças cardíacas e prevenção de câncer de cólon, especialmente devido à presença de fibras dietéticas e

constituintes fenólicos como fenóis totais e flavonoides, proporcionando uma alta capacidade antioxidante (BARAK e MUDGIL, 2014; RICHANE et al., 2022).

A LBG também vem sendo estudada para emprego na indústria de embalagens. A seguir são apresentadas informações, no que tange essa aplicação.

1.10.1 Galactomananas aplicadas em biocompósitos

Vários estudos são apontados na literatura com o uso de galactomananas para produção de filmes. Dilek et al. (2009) aplicaram revestimento comestível produzido com goma de alfarroba para ampliar a vida útil de linguiça. O maior objetivo dos autores foi a redução da perda de umidade. Os autores verificaram efeito benéfico na redução de perda de umidade, a partir do revestimento aplicado. Isso é importante, filmes com características hidrofílicas apresentam a tendência de captar água do ambiente, comprometendo a vida de prateleira do produto, todavia, as galactomananas apresentam alta razão de M/G, causando empacotamento mais denso das cadeias poliméricas, o que leva maior restrição das moléculas de água (LIU et al., 2020).

A adição de goma de alfarroba para produção de filmes foi avaliada por Martins et al. (2013) e Ait Ouahioune et al. (2022) em ambos os estudos o foco foi elaborar materiais para embalagens com capacidade antimicrobiana e antioxidante. No estudo de Ait Ouahioune et al. (2022) 43 compostos voláteis foram identificados nesta espécie, dentre eles, antioxidantes foram observados. Os resultados obtidos para ambos os estudos mostraram uma alternativa promissora na produção de filmes para melhorar o prazo de validade e segurança dos alimentos.

Contudo, essa aplicação também pode ser voltada para outras áreas, em função da composição desta matriz. Albuquerque et al. (2017) relatam que os filmes de galactomananas podem ser aplicados no campo farmacêutico, imobilizando compostos como peptídeos e antioxidantes, exercendo o papel de curativo de feridas.

Cinco fontes de galactomananas foram usadas para produção de filmes e avaliadas no estudo de Santos et al. (2015), os resultados obtidos demonstraram que é possível conhecer a relação manose/galactose das galactomananas para prever as propriedades dos filmes produzidos. Essa mesma conclusão foi proposta por Liu et al. (2020) onde relataram, que o aumento da razão M/G de 2 para 4 não altera a estrutura química básica, mas proporciona um empacotamento mais denso das cadeias poliméricas e menor cristalinidade, assim como morfologia mais lisa e compacta com menos estruturas nodulares nos filmes resultantes, e consequentemente melhores propriedades mecânicas.

Outra possibilidade de melhorias nas propriedades de filmes vem a partir da combinação de polissacarídeos, como goma xantana (XG) e goma de alfarroba (LBG). Resultados apontados na literatura forneceram informações sobre as propriedades estruturais dos filmes produzidos, indicando uma alternativa promissora para produção de materiais para embalagens com qualidade desejada (KURT; TOKER; TORNUK, 2017).

Mostafavi et al. (2016) aplicaram goma de alfarroba e goma tragacanto, na produção de filmes biodegradáveis e verificaram forte potencial para uso como material de embalagem, foi observado inclusive, que as tensões superficiais das soluções binárias foram significativamente inferiores às das gomas individuais, o que é vantajoso para aplicações de revestimento.

Goma de alfarroba foi misturada com ágar proveniente de algas selvagens, como estratégia para melhorar as propriedades mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água de filmes. Foi observado que condições ótimas nessas propriedades, foram alcançadas ao usar 50% e/ou 75% do conteúdo de LBG (SOUSA e GONÇALVES, 2015). Os autores ressaltam a importância dessa descoberta, tendo em vista que pode ajudar a reduzir o custo de produção de filmes provenientes de embalagens de ágar, cujo custo é elevado.

Segundo Cerqueira et al., (2011) o uso de galactomanana para formação de filmes é de grande importância, tendo em vista sua biodegradabilidade, reduzindo, assim, os impactos ambientais, além de agregar vantagens econômicas, pois dependendo da forma de aplicação podem prolongar a vida útil dos produtos alimentícios.

Embora vários estudos tenham apontando o uso de galactomanana na produção de filmes, não foi observado até o presente momento, a produção de biocompósitos obtidos a partir da mistura de LBG, fécula e nanofibras ambas obtidas da casca e entrecasca de mandioca, o que mostra que essa interação pode ser promissora, podendo gerar materiais para embalagens biodegradáveis e com propriedades melhoradas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABUD, A. K.S.; NARAIN, N. Incorporação da farinha de resíduo do processamento de polpa de fruta em biscoitos: uma alternativa de combate ao desperdício. **Brazilian Journal Of Food Technology**, [s.l.], v. 12, n. 04, p. 257-265, 13 jan. 2009. Institute of Food Technology.

AGAMA-ACEVEDO, E.; FLORES-SILVA, P. C.; BELLO-PEREZ, L.A. Cereal starch production for food applications. In: **Starches for Food Application**. Academic Press, 2019.

AIT OUAHIOUNE, L. et al. Ceratonia siliqua L. kibbles, seeds and leaves as a source of volatile bioactive compounds for antioxidant food biopackaging applications. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 31, n. October 2021, p. 100764, 2022.

ALBUQUERQUE, P. B.S. Et al. Immobilization of bioactive compounds in Cassia grandis galactomannan-based films: influence on physicochemical properties. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 96, p. 727-735, mar. 2017.

ALEZANDRO, M.R. et al. Comparative study of chemical and phenolic compositions of two species of jaboticaba: myrciaria jaboticaba (vell.) berg and myrciaria cauliflora (mart.) o. berg. **Food Research International**, [s.l.], v. 54, n. 1, p. 468-477, nov. 2013..

ALVES, V. D. et al. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. **Journal Of Food Engineering**, [s.l.], v. 78, n. 3, p. 941-946, fev. 2007. Elsevier BV.

AMALIA, A. V. et al. Bioconversion and valorization of cassava-based industrial wastes to bioethanol gel and its potential application as a clean cooking fuel. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 35, n. July, p. 102093, 2021.

AMARAL, L. et al. Reinforcement of starch film with Castanea sativa shells polysaccharides: Optimized formulation and characterization. **Food Chemistry**, v. 396, n. February, p. 133609, 2022.

ALMEIDA, L. B. S. et al. Antimicrobial properties of chitosan and galactomannan composite coatings and physical properties of films made thereof. **Future Foods**, v. 3, n. p. 100028, 2021.

AMRI, A. et al. Properties enhancement of cassava starch based bioplastics with addition of graphene oxide. In IOP CONFERENCE SERIES: **Materials Science and Engineering**, 345 (1), 2018, Pekanbaru-Riau, Indonésia p. 012-025, 2018.

ANAÏSSI, F. J. et al. Design, synthesis, and application of colored cobalt pigments (pink, blue, green). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 11, p. 2265–2273, 2020.

ANTONIOU, J. et al. Characterization of tara gum edible films incorporated with bulk chitosan and chitosan nanoparticles: a comparative study. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 44, p. 309-319, fev. 2015. Elsevier BV.

ARAÚJO, N. C. et al. Quantificação da geração de resíduos em casas de farinha no estado da Paraíba. **Revista Monografias Ambientais**, v. 13, n. 5, p. 3793-3799, 2014.

ASSUMPÇÃO, R. C. Projeto preliminar de uma mini injetora/extrusora híbrida de baixo custo para processamento de polímeros com finalidade acadêmica. 2016. 99 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2016.

AUGUSTO, P. E. D. (2018). **Princípios de tecnologia de alimentos**. 1ª ed. Editora: Atheneu, 2018.410p.

AVELLA, M. et al. Eco-challenges of bio-based polymer composites. **Materials**, v. 2, n. 3, p. 911-925, 2009.

BACH, C. et al. Effect of temperature on the release of intentionally and non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: chemical analysis and potential toxicity. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 139, n. 1-4, p. 672-680, ago. 2013. Elsevier BV.

BAJAJ, R. et al. Structural, morphological, functional and digestibility properties of starches from cereals, tubers and legumes: a comparative study. **Journal Of Food Science And Technology**, [s.l.], v. 55, n. 9, p. 3799-3808, 23 jul. 2018. Springer Science and Business Media LLC.

BALAKRISHNAN, P. Morphology, transport characteristics and viscoelastic polymer chain confinement in nanocomposites based on thermoplastic potato starch and cellulose nanofibers from pineapple leaf. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 169, p. 176-188, ago. 2017. Elsevier BV.

BALEA, A. et al. In situ production and application of cellulose nanofibers to improve recycled paper production. **Molecules**, v. 24, n. 9, p. 1800, 2019.

BANGAR, S. P. et al. Functionality and applicability of starch-based films: An eco-friendly approach. **Foods**, v. 10, n. 9, p. 1–24, 2021.

BARAK, S.; MUDGIL, D. Locust bean gum: processing, properties and food applications.: a review. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 66, p. 74-80, maio 2014. Elsevier BV.

BATISTA, M. J. P. A. et al. Polysaccharide-rich fraction of spent coffee grounds as promising biomaterial for films fabrication. **Carbohydrate Polymers**, v. 233, 2020.

BÁTORI, V. et al. The Effect of Glycerol, Sugar, and Maleic Anhydride on Pectin-Cellulose Thin Films Prepared from Orange Waste. **Polymers**, [s.l.], v. 11, n. 3, p. 392, 27 fev. 2019. MDPI AG.

BELITZ, Hans-Dieter; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. **Food chemistry**, 4. ed. Garching: Springer, 2009. 1114 p.

BENITO-GONZÁLEZ, I.; LÓPEZ-RUBIO, A.; MARTÍNEZ-SANZ, M. High-performance starch biocomposites with cellulose from waste biomass: Film properties and retrogradation behaviour. **Carbohydrate Polymers**, v. 216, n. April, p. 180–188, 2019.

BENITO-GONZÁLEZ, I. et al. Cellulose nanocrystal-based films produced by more sustainable extraction protocols from *Posidonia oceanica* waste biomass. **Cellulose**, [s.l.], v. 26, n. 13-14, p. 8007-8024, 22 jul. 2019. Springer Science and Business Media LLC.

BERWANGER, A. Estudo sobre a cadeia produtiva da mandioca. **Educação ambiental em ação**. Ano XVI, nº 63, 2018.

BRASIL, 2001. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Aprova: Regulamento Técnico para embalagens e equipamentos em contato com alimentos e Critérios Gerais para adesivos utilizados na fabricação de embalagens e equipamentos destinados a entrar em contato com alimentos. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 13 de junho de 2001. Disponível em:

http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2001/rdc0091_11_05_2001.html. Acesso em 25 de fevereiro de 2019.

BRASIL, 2005. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n. 23, de 14 de dezembro de 2005. **Regulamento técnico de identidade e qualidade dos produtos amiláceos derivados da raiz da mandioca**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 15 dez. 2005. Seção 1, p.5. Disponível em: <http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=visualizarAtoPortalmapa&chave=1141329604>. Acesso em 16 de março de 2019.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista eletrônica de materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

CALEGARI, E.P.; OLIVEIRA, B. F. Compósitos a partir de materiais de fontes renováveis como alternativa para o desenvolvimento de produtos. **Sustentabilidade em debate**, Brasília, DF. Vol. 7, n. 1 (jan./abr. 2016), p. 140-155, 2016.

CAMPBELL-PLATT, G. **Ciência e tecnologia de alimentos**. São Paulo: Manole. 2015. 548 p

CANO, A. et al. Effect of amylose: amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 111, p. 543-555, out. 2014. Elsevier BV.

CARVALHO, W. et al. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2191–2195, 2009.

CAZÓN, P. et al. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 68, p. 136-148, 2017.

CERQUEIRA, M.A. et al. Structural and thermal characterization of galactomannans from non-conventional sources. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 83, n. 1, p. 179-185, jan. 2011.

CERQUEIRA, M.A. et al. Extraction, purification and characterization of galactomannans from non-traditional sources. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 75, n. 3, p. 408-414, fev. 2009.

CHEN, C. et al. Reinforcement of cellulose nanofibers in polyacrylamide gels. **Cellulose** v. 24, n. 12, p. 5487-5493, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1512-6>.

CHU, J. et al. Resources, Conservation & Recycling Flows and waste reduction strategies of PE, PP, and PET plastics under plastic limit order in China. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 188, n. August 2022, p. 106668, 2023.

CLEMENT, C.R. et al. Origin and domestication of native Amazonian crops. **Diversity**, v. 2, n. 1, p. 72-106, 2010.

COELHO, J.D. **Produção de mandioca – raiz, farinha e fécula**. Caderno Setorial Etene. Ano III, nº 44, 2018.

- COPELAND, L. et al. Form and functionality of starch. **Food hydrocolloids**, v. 23, n. 6, p. 1527-1534, 2009.
- CORRADINI, E. et al. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros**, [s.l.], v. 15, n. 4, p. 268-273, 2005.
- COUTINHO, F.M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L.C. S. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, [s.l.], v. 13, n. 1, p. 01-13, jan. 2003. FapUNIFESP (SciELO).
- CZAIKOSKI, A.; DA CUNHA, R. L.; MENEGALLI, F. C. Rheological behavior of cellulose nanofibers from cassava peel obtained by combination of chemical and physical processes. **Carbohydrate Polymers**, v. 248, n. May, p. 116744, 2020.
- DAKIA, P.A.; WATHELET, B.; PAQUOT, M. Isolation and chemical evaluation of carob (*Ceratonia siliqua* L.) seed germ. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 102, n. 4, p. 1368-1374, jan. 2007. Elsevier BV.
- DE ALMEIDA, V. S. et al. Thermal, morphological, and mechanical properties of regular and waxy maize starch films reinforced with cellulose nanofibers (CNF). **Materials Research**, v. 23, n. 2, 2020.
- DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945-954, 2009.
- DILEK, M. et al. Application of locust bean gum edible coating to extend shelf life of sausages and garlic-flavored sausage. **Journal Of Food Processing And Preservation**, [s.l.], v. 35, n. 4, p. 410-416, 9 dez. 2009.
- DIONÍSIO, M.; GRENHA, A. Locust bean gum: exploring its potential for biopharmaceutical applications. **Journal of pharmacy & bioallied sciences**, v. 4, n. 3, p. 175, 2012.
- DO LAGO, R. C. et al. Addition of wheat straw nanofibrils to improve the mechanical and barrier properties of cassava starch-based bionanocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 170, n. July, 2021.
- DUFFICY, M.K.; KHAN, S. A.; FEDKIW, P. S. Galactomannan binding agents for silicon anodes in Li-ion batteries. **Journal Of Materials Chemistry A**, [s.l.], v. 3, n. 22, p. 12023-12030, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC).
- DUDU, O.E. et al. Structural and functional characteristics of optimised dry-heat-moisture treated cassava flour and starch. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 133, p. 1219-1227, jul. 2019. Elsevier BV.
- EL BATAL, H. et al. Assessment of nutritional composition of Carob pulp (*Ceratonia Siliqua* L.) collected from various locations in Morocco. **J. Journal of Materials and Environmental Science**, v. 7, p. 3278-3285, 2016.

ELSCHNER, T. et al. Modification of cellulose thin films with lysine moieties: a promising approach to achieve antifouling performance. **Cellulose**, [s.l.], v. 25, n. 1, p. 537-547, 4 nov. 2017. Springer Science and Business Media LLC.

EL-SHAHAT, M.SH. et al. Changes on physicochemical and rheological properties of biscuits substituted with the peel and alcohol-insoluble solids (AIS) from cactus pear (*Opuntia ficus-indica*). **Journal Of Food Science And Technology**, [s.l.], v. 56, n. 8, p. 3635-3645, 11 jun. 2019. Springer Science and Business Media LLC.

EU COMMISSION, **BBI**, 2018. Disponível em: <https://www.bbieurope.eu/participate/callsproposals>. Acesso em dezembro de 2018.

FAOSTAT. Crops. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>. Acesso em 19 jun. 2020.

FAKHOURI, F. M. **Bioplásticos flexíveis e biodegradáveis à base de amido e gelatina**. 2009. 249p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2009.

FARADILLA, R.H.F. et al. Effect of glycerol, nanoclay and graphene oxide on physicochemical properties of biodegradable nanocellulose plastic sourced from banana pseudo-stem. **Cellulose**, [s.l.], v. 25, n. 1, p. 399-416, 2 nov. 2017. Springer Science and Business Media LLC.

FIORDA, F.A. et al. Farinha de bagaço de mandioca: aproveitamento de subproduto e comparação com fécula de mandioca. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, [s.l.], v. 43, n. 4, p. 408-416, dez. 2013. FapUNIFESP (SciELO).

FRANCO, P.C.I. et al. Atividade antimicrobiana e caracterização de filmes de amido de mandioca/quitosana, reforçados com fibras de cana-de-açúcar. **Brazilian Journal Of Development**, [s.l.], v. 6, n. 2, p. 8766-8779, 2020. **Brazilian Journal of Development**.

FRIČOVÁ, O. et al. Influence of aging on molecular motion in PBAT-thermoplastic starch blends studied using solid-state NMR. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 25, n. 4, p. 275–282, 2020.

FRONE, A. N. et al. Preparation and characterization of PVA composites with cellulose nanofibers obtained by ultrasonication. **BioResources**, v. 6, n. 1, p. 487-512, 2011.

GAVA, A.J.; SILVA, C.A.B.; FRIAS, J.R.G. **Embalagens para alimentos**. Gava, Princípios de tecnologia de alimentos. 1998, 284p.

GELBKE, HP. et al. Risk assessment for migration of styrene oligomers into food from polystyrene food containers. **Food And Chemical Toxicology**, [s.l.], v. 124, p. 151-167, fev. 2019. Elsevier BV.

GHASEMLOU, M. et al. Physical, mechanical and barrier properties of corn starch films incorporated with plant essential oils. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 98, n. 1, p. 1117-1126, out. 2013. Elsevier BV.

GIRONÈS, J. et al. Natural fiber-reinforced thermoplastic starch composites obtained by melt processing. **Composites Science And Technology**, [s.l.], v. 72, n. 7, p. 858-863, abr. 2012. Elsevier BV.

GILLET, S. et al. La relation structure chimique–propriétés physiques des galactomannanes extraits de la caroube. **Comptes Rendus Chimie**, [s.l.], v. 17, n. 4, p. 386-401, abr. 2014. Elsevier BV.

GILFILLAN, W.N. et al. Preparation and characterization of composites from starch with sugarcane bagasse nanofibres. **Cellulose**, [s.l.], v. 21, n. 4, p. 2695-2712, 3 maio 2014. Springer Science and Business Media LLC.

GROXKO, M. **Análise da conjuntura agropecuária safra 2017/18: mandioca**. Secretaria da agricultura e do abastecimento departamento de economia rural. Paraná, 2017.

GUTIÉRREZ, T.J. et al. Structural properties and in vitro digestibility of edible and pH-sensitive films made from guinea arrowroot starch and wastes from wine manufacture. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 184, p. 135-143, mar. 2018.

GUTIÉRREZ, T. J.; VALENCIA, G. A. Reactive extrusion-processed native and phosphated starch-based food packaging films governed by the hierarchical structure. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 172, p. 439–451, 2021.

GUSTAFSSON, J. et al. Development of Bio-Based Films and 3D Objects from Apple Pomace. **Polymers**, [s.l.], v. 11, n. 2, p. 289, fev. 2019.

HARINI, K.; RAMYA, K.; SUKUMAR, M. Extraction of nano cellulose fibers from the banana peel and bract for production of acetyl and lauroyl cellulose. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 201, p. 329-339, dez. 2018. Elsevier BV.

HAZRATI, K. Z. et al. Effect of plasticizers on physical, thermal, and tensile properties of thermoplastic films based on Dioscorea hispida starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 185, n. June, p. 219–228, 2021.

IBRAHIM, H. et al. Characteristics of starch-based biodegradable composites reinforced with date palm and flax fibers. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 101, p. 11-19, jan. 2014. Elsevier BV.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA- IBGE. **Sistema de Recuperação Automática de Dados (SIDRA), 2018**. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/home/lspa/brasil>. Acesso em: 19 ago. 2019.

JAGANNATH, J. H.; NADANASABAPATHI, S.; BAWA, A. S.. Effect of starch on thermal, mechanical, and barrier properties of low density polyethylene film. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 99, n. 6, p. 3355-3364, 2006.

JIMÉNEZ, A. et al. Edible and Biodegradable Starch Films: a review. **Food And Bioprocess Technology**, [s.l.], v. 5, n. 6, p. 2058-2076, 13 abr. 2012.

JONOBI, M. et al. A Comparison of Modified and Unmodified Cellulose Nanofiber Reinforced Polylactic Acid (PLA) Prepared by Twin Screw Extrusion. **Journal Of Polymers And The Environment**, [s.l.], v. 20, n. 4, p. 991-997, 7 jul. 2012.

JORGE, N. **Embalagens para alimentos**, São Paulo: Cultura Acadêmica: Universidade Estadual Paulista, Pró-Reitoria de Graduação, 2013. p.194.

KHALIL, A.H. P. S. et al. Biodegradable Films for Fruits and Vegetables Packaging Application: preparation and properties. **Food Engineering Reviews**, [s.l.], v. 10, n. 3, p. 139-153, 21 jun. 2018.

KHOSHGOZARAN-ABRAS, S. et al. Mechanical, physicochemical and color properties of chitosan based-films as a function of Aloe vera gel incorporation. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 87, n. 3, p. 2058-2062, fev. 2012.

KÖK, M. S. A comparative study on the compositions of crude and refined locust bean gum: in relation to rheological properties. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 70, n. 1, p. 68-76, ago. 2007.

KURT, A.; TOKER, O.S.; TORNUK, F. Effect of xanthan and locust bean gum synergistic interaction on characteristics of biodegradable edible film. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 102, p. 1035-1044, set. 2017.

LADEIRA, T. M. S.; PENA, R. D. S. (2011). Propriedades físico-químicas e tecnológicas dos polvilhos azedos de três cultivares de mandioca. **Brazilian Journal of Food & Nutrition/Alimentos e Nutrição**, [s.l.], v. 22, n. 4, p. 631-640, 2011.

LAI, L. S.; KOKINI, J. L. Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion. (A review). **Biotechnology Progress**, [s.l.], v. 7, n. 3, p. 251-266, maio 1991..

LANDIM, A.P. M. et al. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros**, [s.l.], v. 26, n. , p. 82-92, 19 jan. 2016.

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**, [s.l.], v. 157, p. 962-970, fev. 2017.

LI, D. et al. Vitellaria paradoxa nutshells from seven sub-Saharan countries as potential herbal medicines for treating diabetes based on chemical compositions, HPLC fingerprints and bioactivity evaluation. **Chinese Journal Of Natural Medicines**, [s.l.], v. 17, n. 6, p. 446-460, jun. 2019.

LI, M. et al. Preparação e caracterização de filmes nanocompósitos contendo nanofibras de amido e celulose. **Culturas e produtos industriais** , v. 123, p. 654-660, 2018. 043

LI, S. et al. Polysaccharides production from soybean curd residue via *Morchella esculenta*. **Journal of food biochemistry**, [s.l.], v. 43, n. 4, p. e12791, 2019.

LIU, F. et al. Film-forming properties of guar gum, tara gum and locust bean gum. **Food Hydrocolloids**, v. 98, n. August 2018, p. 105007, 2020.

LIU, Z.; HAN, J. H. Film-forming characteristics of starches. **Journal of Food Science**, [s.l.], v. 70, n. 1, p. E31-E36, 2005.

MA, S. et al. Valuable aramid/cellulose nanofibers derived from recycled resources for reinforcing carbon fiber/phenolic composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 292, n. March, 2022.

MAEDA, K.C.; CEREDA, M. P. Avaliação de duas metodologias de expansão ao forno do polvilho azedo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [s.l.], v. 21, n. 2, p. 139-143, ago. 2001.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, [s.l.], v. 31, n. 1, p. 137, 30 abr. 2010.

MAHMOOD, A.; IGUCHI, R.; KATAOKA, R. Multifunctional food waste fertilizer having the capability of Fusarium-growth inhibition and phosphate solubility: A new horizon of food waste recycle using microorganisms. **Waste Management**, [s.l.], v. 94, p. 77-84, 2019.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. São Paulo: Artliber, 2005.

MARTINS, J.T. et al. Biocomposite films based on κ -carrageenan/locust bean gum blends and clays: physical and antimicrobial properties. **Food and Bioprocess Technology**, [s.l.], v. 6, n. 8, p. 2081-2092, 2013.

MARTINS, M. P. et al. Application of Cellulose Nanofibrils Isolated from an Agroindustrial Residue of Peach Palm in Cassava Starch Films. **Food Biophysics**, v. 15, n. 3, p. 323–334, 2020.

MARTINS, P. C.; LATORRES, J. M.; MARTINS, V. G. Impact of starch nanocrystals on the physicochemical, thermal and structural characteristics of starch-based films. **Lwt**, v. 156, 2022.

MAULIDA; SIAGIAN, M; TARIGAN, P. Production of Starch Based Bioplastic from Cassava Peel Reinforced with Microcrystalline Cellulose Avicel PH101 Using Sorbitol as Plasticizer. **Journal Of Physics: Conference Series**, [s.l.], v. 710, p. 012012, abr. 2016.

MENDES, J. F. et al. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. **Carbohydrate polymers**, [s.l.], v. 137, p. 452-458, 2016.

MÉNDEZ, P. A. et al. Cassava and banana starch modified with maleic anhydride-poly (ethylene glycol) methyl ether (Ma-mPEG): A comparative study of their physicochemical properties as coatings. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 205, n. February, p. 1–14, 2022.

MOHAN, C. C. et al. Extraction and characterization of polysaccharides from tamarind seeds, rice mill residue, okra waste and sugarcane bagasse for its Bio-thermoplastic properties. **Carbohydrate polymers**, [s.l.], v. 186, p. 394-401, 2018.

MORENO, O.; ATARÉS, L.; CHIRALT, A. Effect of the incorporation of antimicrobial/antioxidant proteins on the properties of potato starch films. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 133, p. 353-364, 2015.

MOSTAFAVI, Fatemeh Sadat et al. Preparation and characterization of tragacanth–locust bean gum edible blend films. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 139, p. 20-27, 2016.

MUADKLAY, Janya; CHAROENREIN, Sanguansri. Effects of hydrocolloids and freezing rates on freeze–thaw stability of tapioca starch gels. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 7, p. 1268-1272, 2008.

MULET, A. et al. Mechanistic modeling to address process analysis: Kibbles of carob (*Ceratonia siliqua*, L.) pod extraction. **Journal of Food Engineering**, v. 176, p. 71–76, 2016.

MUNHOZ, M.P.; WEBER, F.H.; CHANG, Y. K. Influência de hidrocolóides na textura de gel de amido de milho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [s.l.], v. 24, n. 3, p. 403-406, set. 2004.

NAGARAJAN, K. J.; BALAJI, A. N.; RAMANUJAM, N. R. Extraction of cellulose nanofibers from *cocos nucifera* var *aurantiaca* peduncle by ball milling combined with chemical treatment. **Carbohydrate polymers**, [s.l.], v. 212, p. 312-322, 2019.

NEL, A. et al. Toxic potential of materials at the nanolevel. **Science**, v. 311, n. 5761, p. 622-627, 2006.

NINAGO, M. D. et al. Enhancement of thermoplastic starch final properties by blending with poly (ϵ -caprolactone). **Carbohydrate polymers**, [s.l.], v. 134, p. 205-212, 2015.

NOGUEIRA, G. F. **Incorporação de polpa de amora como antioxidante em filmes comestíveis e biodegradáveis de amido de araruta**. 2018. 333 p. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018.

OLUWASINA, O. O. et al. Influence of oxidized starch on physicomechanical, thermal properties, and atomic force micrographs of cassava starch bioplastic film. **International journal of biological macromolecules**, [s.l.], v. 135, p. 282-293, 2019.

PÄÄKKO, M. et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 6, p. 1934–1941, 2007.

PAPAEFSTATHIOU, E. et al. Nutritional characterization of carobs and traditional carob products. **Food science & nutrition**, [s.l.], v. 6, n. 8, p. 2151-2161, 2018.

PÉREZ-VERGARA, L. D. et al. Development and characterization of edible films based on native cassava starch, beeswax, and propolis. **NFS Journal**, v. 21, n. August, p. 39–49, 2020.

PINZON, M. I.; GARCIA, O. R.; VILLA, C. C. The influence of Aloe vera gel incorporation on the physicochemical and mechanical properties of banana starch-chitosan edible films. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, [s.l.], v. 98, n. 11, p. 4042-4049, 2018.

PELISSARI, F.M. et al. Nanocomposites based on banana starch reinforced with cellulose nanofibers isolated from banana peels. **Journal of colloid and interface science**, [s.l.], v. 505, p. 154-167, 2017.

PELISSARI, F.M. et al. Optimization of process conditions for the production of films based on the flour from plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **LWT-Food Science and Technology**, [s.l.], v. 52, n. 1, p. 1-11, 2013.

PELISSARI, F. M. et al. Starch-based edible films and coatings: An eco-friendly alternative for food packaging. In: **Starches for Food Application**. Academic Press, 2019. p. 359-420.

POOMIPUK, N.; REUNGSANG, A.; PLANGKLANG, P. Poly- β -hydroxyalkanoates production from cassava starch hydrolysate by *Cupriavidus* sp. KCU38. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 65, p. 51–64, 2014.

PRAJAPATI, Vipul D. et al. Galactomannan: a versatile biodegradable seed polysaccharide. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 60, p. 83-92, 2013.

RATNAYAKE, W. S. ; JACKSON, D.S. Gelatinização de amido. **Avanços na pesquisa de alimentos e nutrição** , v. 55, p. 221-268, 2008.

RICHANE, A. et al. Variability of phenolic compounds and antioxidant activities of ten *Ceratonia siliqua* L. provenances. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 104, n. September, p. 104486, 2022.

RINDLAV-WESTLING, Å.; STADING, M.; GATENHOLM, P. Crystallinity and Morphology in Films of Starch, Amylose and Amylopectin Blends. **Biomacromolecules**, [s.l.], v. 3, n. 1, p. 84-91, jan. 2002.

RINDLAV-WESTLING, A. et al. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 36, n. 2/3, p. 217-224, 1998.

RIYAJAN, S. A. A. Fabrication and properties of inspired green modified cellulose/cassava starch blend. **Industrial Crops and Products**, v. 187, n. PB, p. 115339, 2022.

ROCHA, A. H. S. et al. Desenvolvimento de um eco-compósito usando rejeitos de eva para construção de placas de divisórias. **Revista Engenharia em Ação UniToledo**, v. 1, n. 01, 2016.

RODRIGUES, J.P. M.; CALIARI, M.; ASQUIERI, E. R. Caracterização e análise sensorial de biscoitos de polvilho elaborados com diferentes níveis de farelo de mandioca. **Ciência Rural**, Goiânia-GO, v. 41, n. 12, p. 2196-2202, 2011.

SAMADANI, F.; BEHZAD, T.; ENAYATI, M. S. Facile strategy for improvement properties of whey protein isolate/walnut oil bio-packaging films: Using modified cellulose nanofibers. **International journal of biological macromolecules**, [s.l.], v. 139, p. 858-866, 2019.

SANDHU, K.S.; SINGH, N.; LIM, S-T. A comparison of native and acid thinned normal and waxy corn starches: physicochemical, thermal, morphological and pasting properties. **LWT - Food Science And Technology**, [s.l.], v. 40, n. 9, p. 1527-1536, nov. 2007.

SANTANA, A. A.; KIECKBUSCH, T. G. Physical evaluation of biodegradable films of calcium alginate plasticized with polyols. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 30, n. 4, p. 835-845, 2013.

SANTOS, V. R. F. et al. Relationship between galactomannan structure and physicochemical properties of films produced thereof. **Journal of food science and technology**, [s.l.], v. 52, n. 12, p. 8292-8299, 2015.

SAKANAKA, L. S. **Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blends de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)**. 2007. 123 p. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

SARAIWA, B.R. et al. Valorização de resíduos agroindustriais: fontes de nutrientes e compostos bioativos para a alimentação humana. **Pubsaúde**, [s.l.], v. 1, n. 1, p. 1-10, 2018. <https://dx.doi.org/10.31533/pubsaude1.a007>.

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

SCANAVACA JÚNIOR, L.; FONSECA, N.; PEREIRA, M. E. C. Uso de fécula de mandioca na pós-colheita de manga 'surpresa'. **Revista Brasileira de Fruticultura**, [s.l.], v. 29, n. 1, p. 67-71, abr. 2007.

SCHMIELE, M.; SAMPAIO, U. M.; CLERICI, M. T. P. S. Basic Principles: Composition and Properties of Starch. In: **Starches for Food Application**. Academic Press, 2019. p. 1-22.

SCHMITT, H. et al. Studies on the effect of storage time and plasticizers on the structural variations in thermoplastic starch. **Carbohydrate polymers**, [s.l.], v. 115, p. 364-372, 2015.

SCHWARTZ, J. M. et al. Available water in konjac glucomannan–starch mixtures. Influence on the gelatinization, retrogradation and complexation properties of two starches. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 41, p. 71-78, dez. 2014.

SEBRAE-Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Mandioca (Farinha e Fécula, 2012)**. Disponível em:www.sebrae.com.br/Sebrae/Portal%20Sebrae/.../Anuario%20do%20Trabalho%20Na%2

SEYEDI, S. et al. Lepidium perfoliatum seed gum: a new source of carbohydrate to make a biodegradable film. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 101, p. 349-358, jan. 2014.

SHAH, U. et al. A review of the recent advances in starch as active and nanocomposite packaging films. **Cogent Food & Agriculture**, [s.l.], v. 1, n. 1, p. 1115640, 2015.

SHANNON, J. C.; GARWOOD, D. L.; BOYER, C. D. Chapter 3: Genetics and Physiology of Starch Development. **Starch** (Third Edition), p. 23-82, 2009.

SHIH, Yi-Ting; ZHAO, Yanyun. Development, characterization and validation of starch based biocomposite films reinforced by cellulose nanofiber as edible muffin liner. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 28, p. 100655, 2021.

SILVA, P. A. et al. Caracterização de farinhas de tapioca produzidas no estado do Pará. **Ciência Rural**, v. 43, n. 1, p. 185-191, 2013.

SILVA, R. et al. Applications of Lignocellulosic Fibers in Polymer Chemistry and in Composites. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.

SILVIANA, S.; SUSANTI, S.; SUBAGIO, A. Preliminary study for acetylation of cassava bagasse starch and microfibrillated cellulose of bamboo. In: **MATEC Web of Conferences**. EDP Sciences, 2018. p. 01019.

SILVA, D. C. et al. Physical properties of films based on pectin and babassu coconut mesocarp. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 130, p. 419-428, 2019.

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M.L. O. Nanocristais de celulose. **O papel**, [s.l.], v. 70, n. 7, p. 34-52, 2009.

SILVA, I.B. et al. Análise dos impactos socio ambientais dos resíduos das casas de farinha de mandioca: um estudo de caso de duas casas de farinha no município de Pedra do Fogo-Paraíba. **Anais do Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental e Sustentabilidade - Vol. 5: Congestas**, 2017. ISSN 2318-7603.

SILVA, M.C.S. et al. Avaliação das propriedades físico-químicas e mecânicas de filmes de fécula de mandioca incorporado com cafeína irradiada. **DESAFIOS-Revista Interdisciplinar Da Universidade Federal Do Tocantins**, [s.l.], v. 6, n. Especial, p. 91-99, 2019.

SILVESTRE, I.S.; BERGAMASCO, C.R. Preparação e Caracterização de Nanofibras de Celulose a partir de Bagaço de Mandioca. **Revista Processos Químicos**, [s.l.], v. 11, n. 22, p. 95-100, 2017.

SIMÕES, J. et al. Extractability and structure of spent coffee ground polysaccharides by roasting pre-treatments. **Carbohydrate polymers**, [s.l.], v. 97, n. 1, p. 81-89, 2013.

SINGH, R. S.; KAUR, N.; KENNEDY, J.F. Pullulan production from agro-industrial waste and its applications in food industry: a review. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 217, p. 46-57, ago. 2019.

SOHEILMOGHADDAM, M. et al. Development of ethylene-vinyl acetate composites reinforced with graphene platelets. **Macromolecular Materials and Engineering**, [s.l.], v. 302, n. 2, p. 1600260, 2017.

ŠOLTÝS, A. et al. Solid-state ¹H and ¹³C NMR of corn starch plasticized with glycerol and urea. **European Polymer Journal**, v. 117, n. April, p. 19–27, 2019.

SONI, R. et al. Effect of starch retrogradation on wet strength and durability of cellulose nanofiber reinforced starch film. **Polymer Degradation and Stability**, v. 177, 2020.

- SOUSA, A.M.M.; GONCALVES, M.P. Strategies to improve the mechanical strength and water resistance of agar films for food packaging applications. **Carbohydrate polymers**, [s.l.], v. 132, p. 196-204, 2015.
- SOUZA, R. C.R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros**, v. 10, n. 1, p. 24-30, 2000.
- SOUZA, T.S.C. et al. Propriedades funcionais tecnológicas de farinhas pré-gelatinizadas de bagaço e fécula de mandioca. **REUNIÃO ANUAL DA SBPC**, v. 63, p. 2013, 2013.
- SUDHARSAN, K. et al. Produção e caracterização de filmes de amido reforçado com celulose (CRT). **Revista internacional de macromoléculas biológicas**, [s.l.], v. 83, p. 385-395, 2016.
- SUN, K-Q. et al. Optimisation of compatibility for improving elongation at break of chitosan/starch films. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 9, n. 42, p. 24451-24459, 2019.
- SUN, Q. et al. Effect of retrogradation time on preparation and characterization of proso millet starch nanoparticles. **Carbohydrate polymers**, [s.l.], v. 111, p. 133-138, 2014.
- TELLES, M. R.; SARAN, L. M.; UNÊDA-TREVISOLLI, S. H. Produção, propriedades e aplicações de bioplástico obtido a partir da cana-de-açúcar. **Ciência e Tecnologia**, [s.l.], v. 2, n. 1, p. 52-63, 2011.
- TEIXEIRA, S.A. **Filme comestível de galactomanana (caesalpinia pulcherrima) e óleo de buriti (*mauritia flexuosa* l.) para conservação de alimentos**. 2017.94p. (Dissertação de mestrado), Universidade Feral do Piauí, 2017.
- TEODORO, A.P. et al. Cassava starch films containing acetylated starch nanoparticles as reinforcement: Physical and mechanical characterization. **Carbohydrate polymers**, v. 126, p. 9-16, 2015.
- TERAZZI, L. F.; OLIVEIRA, A. L. Utilização de resíduos de etileno acetato de vinila (e.v.a.) provenientes de uma indústria de brinquedo para inovação, sustentabilidade e redução de custo do produto. **Revista Interface Tecnológica**, [s.l.], v. 15, n. 1, p. 14, 12 jul. 2018. Interface Tecnológica.
- THESSRIMUANG, N.; PRACHAYAWARAKORN, J. Characterization and Properties of High Amylose Mung Bean Starch Biodegradable Films Cross-linked with Malic Acid or Succinic Acid. **Journal Of Polymers And The Environment**, [s.l.], v. 27, n. 2, p. 234-244, 24 nov. 2018.
- TORRES-LEÓN, C. et al. Edible films and coatings based on mango (var. Ataulfo) by-products to improve gas transfer rate of peach. **LWT- Food Science and Technology**, [s.l.], v. 97, p. 624-631, 2018.
- TRAVALINI, A. P. et al. Cassava starch films reinforced with lignocellulose nanofibers from cassava bagasse. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 139, p. 1151–1161, 2019.

VENTURA, A.M. F.M. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, [s.l.], v. 21, n. 3-4, p. 10-19, 2009.

VERSINO, F.; LÓPEZ, O. V.; GARCÍA, M. A. Sustainable use of cassava (*Manihot esculenta*) roots as raw material for biocomposites development. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 65, p. 79-89, 2015.

VICENTINO, S. L. et al. Filmes de amidos de mandioca modificados para recobrimento e conservação de uvas. **Química Nova**, [s.l.], v. 34, n. 8, p. 1309-1314, 2011.

VIEIRA, Melissa Gurgel Adeodato et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 3, p. 254-263, 2011.

VILPOUX, O. F.; BRITO, V. H.; CEREDA, M. P. Starch Extracted From Corms, Roots, Rhizomes, and Tubers for Food Application. In: **Starches for Food Application**. Academic Press, 2019. p. 103-165.

WAN, L. W.; WAHAB, M. K. A. Characterization and Properties of Biodegradable Thermoplastic Cassava Starch/Chitosan Films. In: **Solid State Phenomena**. Trans Tech Publications Ltd, 2018. p. 323-329.

WANG, S. et al. Starch Retrogradation: a comprehensive review. **Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety**, [s.l.], v. 14, n. 5, p. 568-585, 14 jul. 2015.

WELLE, F. Food law compliance of poly (ethylene terephthalate) (PET) food packaging materials. In: **Food additives and packaging**. American Chemical Society, 2014. p. 167-195.

WOICIECHOWSKI, A. L. et al. **Emprego de resíduos agroindustriais em bioprocessos alimentares**. Chapter in *Biotecnologia de alimentos*, coleção *Ciência, tecnologia, engenharia de alimentos e nutrição*, editora Atheneu, São Paulo, Rio de Janeiro e Belo Horizonte, v.1, n.12, p.143-172, 2013.

XIE, F. et al. Structure-function relationship between galactomannans and their effects on freeze-thaw stability, retrogradation, and texture of corn starch gels during cold storage. **Food Chemistry**, v. 398, n. February 2022, p. 133915, 2023.

ZHENG, Y. et al. Properties of lotus seed starch-glycerin monostearin V-complexes after long-term retrogradation. **Food Chemistry**, v. 311, n. November 2019, p. 125887, 2020.

YILDIRIM-YALÇIN, Meral; ŞEKER, Mahmut; SADIKOĞLU, Hasan. Development and characterization of edible films based on modified corn starch and grape juice. **Food chemistry**, [s.l.], v. 292, p. 6-13, 2019.

YOUSUF, B.; QADRI, O. S.; SRIVASTAVA, A.K. Recent developments in shelf-life extension of fresh-cut fruits and vegetables by application of different edible coatings: A review. **LWT- Food Science and Technology**, [s.l.], v. 89, p. 198-209, 2018.

ZATTERA, A. J. et al. Caracterização de resíduos de Copolímeros de Etileno-acetato de vinila-EVA. **Polímeros**, [s.l.], v. 15, n. 1, p. 73-78, 2005.

ZEPON, K. M. et al. Smart wound dressing based on κ -carrageenan/locust bean gum/cranberry extract for monitoring bacterial infections. **Carbohydrate polymers**, [s.l.], v. 206, p. 362-370, 2019.

ZHAO, Y.; HUERTA, R. R.; SALDAÑA, M. DA. Use of subcritical water technology to develop cassava starch/chitosan/gallic acid bioactive films reinforced with cellulose nanofibers from canola straw. **The Journal of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 148, p. 55-65, 2019.

ZHONG, L. et al. Effect of Octenylsuccinylation of Oxidized Cassava Starch on Grease Resistance and Waterproofing of Food Wrapping Paper. **Starch-Stärke**, [s.l.], v. 71, n. 7-8, p. 1800284, 2019.

ZHOU, J. et al. Improving the degree of polymerization of cellulose nanofibers by largely preserving native structure of wood fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 296, n. May, p. 119919, 2022.

ZHOU, X. et al. Water effect on the interaction between amylose and amylopectin during retrogradation. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 86, n. 4, p. 1671-1674, out. 2011.

ZHU, F.; HAO, C. Physicochemical properties of Maori potato starch affected by molecular structure. **Food Hydrocolloids**, v. 90, p. 248-253, 2019.

CAPÍTULO 2- EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA FÉCULA DA CASCA E ENTRECASCA DE MANDIOCA

1 INTRODUÇÃO

A mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) pertence à família das euforbiáceas, nativa da América do Sul, amplamente cultivada em países tropicais e subtropicais. No Brasil destaca-se por ser considerada uma matéria-prima barata, sendo base na alimentação de muitas famílias, especialmente por ser fonte de carboidratos (CLEMENT et al., 2010; GROXKO, 2017).

Ao processar essa raiz, seja para isolar a fécula, seja para vender a mandioca como refeição, obtém-se quantidade considerável de resíduos sólidos, tais como: casca marrom e entrecasca (LEITE; ZANON; MENEGALLI, 2017). Segundo Babayeni et al. (2010), os resíduos do processamento de mandioca, correspondem à quase 70% de água e 30% de peso seco, essa fração inclui: 3,5% de proteína, 7,0% de cinzas, 10% de fibra bruta, 11% de lignina, 14% de celulose e 27% de hemiceluloses, dessa forma poderiam ser melhor aproveitados do ponto de vista industrial. Conforme descreve Silvana et al. (2018) somente o bagaço de mandioca, pode originar de 30 a 50% de fécula isolada.

Ao analisar cascas e entrecasas de mandioca nota-se a possibilidade de aproveitá-las para obtenção de fécula, que por sua vez, é um polímero semicristalino com elevada massa molecular, formado por moléculas de glicose, unidas entre si por ligações glicosídicas (ABDILLAHY et al., 2013). A fécula é utilizada principalmente como espessantes e geleificantes (JYOTHI et al., 2010; ZHU, 2015). Podendo ainda, ser incorporada na elaboração de embalagens para alimentos (AMRI et al., 2018; JARAMILLO et al., 2016; LIU et al., 2017; ZANELA et al., 2015; ZHAO et al., 2019).

Alguns autores descrevem que etapas semelhantes ao processamento de fécula de mandioca são necessárias para obtenção da fécula a partir dos resíduos da mandioca (MAULIDA; SIAGIAN; TARIGAN, 2016; TUMWESIGYE et al., 2016). Para tal, as cascas devem ser higienizadas, homogeneizadas com adição de água até formação de uma pasta, que por sua vez, deverá ser filtrada. O material obtido, segue para tanques de sedimentação, onde o sedimentado é finalmente lavado e conduzido às etapas de secagem, trituração e peneiramento, obtendo dessa forma, o produto final.

Outros estudos com o aproveitamento dos resíduos de mandioca foram reportados. Ratnadewi et al. (2016), estudaram a aplicação de resíduos de mandioca como matéria-prima na produção de xilo-oligossacarídeos (XOs) e verificaram que o xilano isolado pode ser usado

como matéria-prima para a produção de XOs. Por outro lado, Silviania et al. (2018) fizeram um estudo preliminar para acetilação de fécula de bagaço de mandioca, visando melhorar suas propriedades, e concluíram que a acetilação é capaz de proporcionar alterações térmicas, estruturais e morfológicas, sendo uma nova opção para produção de biocompósitos.

Embora alguns estudos apontem, o potencial da utilização dos resíduos de mandioca para obtenção de fécula ainda é escasso. De forma geral, esses estudos consideram a utilização da fécula obtida a partir dos resíduos da mandioca para a produção de bioplásticos, como uma alternativa para substituírem as embalagens plásticas sintéticas e como forma de prevenção da poluição ambiental (DASUMIATI et al., 2019; MAULIDA; SIAGIAN; TARIGAN, 2016). Dessa forma, foram obtidos bioplásticos com alto potencial para aplicabilidade como embalagens biodegradáveis.

Todavia, a única determinação analítica realizada na matéria-prima base no estudo citado foi a análise de Infravermelho (FTIR), a qual verificaram-se picos característicos de fécula de casca de mandioca (2835 cm^{-1} e 1242 cm^{-1}) (MAULIDA; SIAGIAN; TARIGAN, 2016). Vale ressaltar que os valores para esses picos, são próximos de faixas encontradas em amostras de fécula de mandioca ao natural (2960 cm^{-1} ; $1079\text{-}1154\text{ cm}^{-1}$) por Cuenca; Ferrero e Albani, (2020), mostrando que a fécula extraída da casca de mandioca apresenta semelhança com a fécula extraída originalmente da raiz.

Diante disso, um estudo mais aprofundado sobre as propriedades dessa fécula pode potencializar seu emprego na indústria de alimentos. Portanto, este estudo objetivou obter a fécula extraída da casca e entrecasca da mandioca e avaliar as propriedades físicas e químicas, reológicas, morfológicas, estruturais e de estabilidade térmica, visando identificar o potencial tecnológico dessa matéria-prima subutilizada e de baixo custo.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

Cascas e entrecascas de mandioca de diferentes variedades foram adquiridas no mercado central da cidade de Belo Horizonte- MG, e conduzidas ao laboratório de aproveitamento de resíduos da escola de engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. No laboratório, todo o material foi selecionado, tendo em vista que outros tipos de resíduos estavam presentes. Após seleção os resíduos foram lavados com água corrente para remoção das sujidades, sanitizado com hipoclorito de sódio à 30 mg.mL^{-1} por 20 minutos e então, novamente lavado com água destilada para remoção do cloro residual. O material foi pesado, embalado e

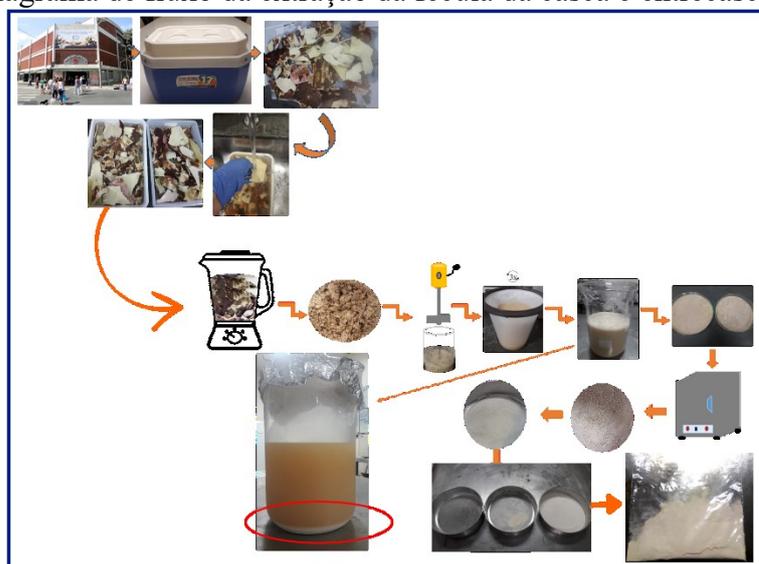
armazenado em freezer à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, até processamento posterior (MAULIDA; SIAGIAN; TARIGAN, 2016; TUMWESIGYE et al., 2016). Cabe ressaltar que, o projeto foi cadastrado no SisGen (Sistema Nacional de Gestão do Patrimônio Genético e do Conhecimento Tradicional Associado) apresentando como número de registro: AEDADC5.

2.2 EXTRAÇÃO DA FÉCULA

As cascas e entrecascas foram trituradas em liquidificador industrial (Metvisa Bing Brasil) em proporção de 1:1 de resíduo e água destilada por um período de cinco minutos para obtenção de uma pasta. Em seguida o material foi homogeneizado em agitador mecânico (Quimis) por 30 minutos e filtrado em tela de polipropileno, para retenção do material bruto. Todas as etapas citadas foram repetidas por três vezes, otimizando assim o processo (MAULIDA; SIAGIAN; TARIGAN, 2016 com adaptações).

O material líquido resultante, denominado “extrato de fécula”, foi mantido sob refrigeração ($7\text{ }^{\circ}\text{C}$) por 12 horas para que ocorresse a decantação. Posteriormente, o sobrenadante foi descartado objetivando a eliminação de impurezas e a fécula foi lavada com água destilada e submetida a secagem, que procedeu em estufa convectiva com circulação de ar (NewLab) à temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ por 12 horas. Os extratos secos foram então macerados para obtenção do produto em pó, que foi padronizado quanto à granulometria em peneira de inox de 100 mesh (TUMWESIGYE, 2016; VASANTHAN, 2001). O diagrama de fluxo de todo o processo de extração da fécula é apresentado na Figura 1.

Figura 1- Diagrama de fluxo da extração da fécula da casca e entrecasca da mandioca



Fonte: O autor (2020).

2.3 CARACTERIZAÇÃO DA FÉCULA

2.3.1 Composição centesimal

O rendimento da fécula foi calculado conforme relação entre peso inicial e o peso final, sendo os resultados expressos em $\text{g} \cdot 100\text{g}^{-1}$. Com relação aos teores de umidade, cinzas, lipídeos, proteínas acidez e pH da fécula obtida, estes foram realizados seguindo os métodos da AOAC (2005). Já o conteúdo de carboidratos foi determinado por diferença.

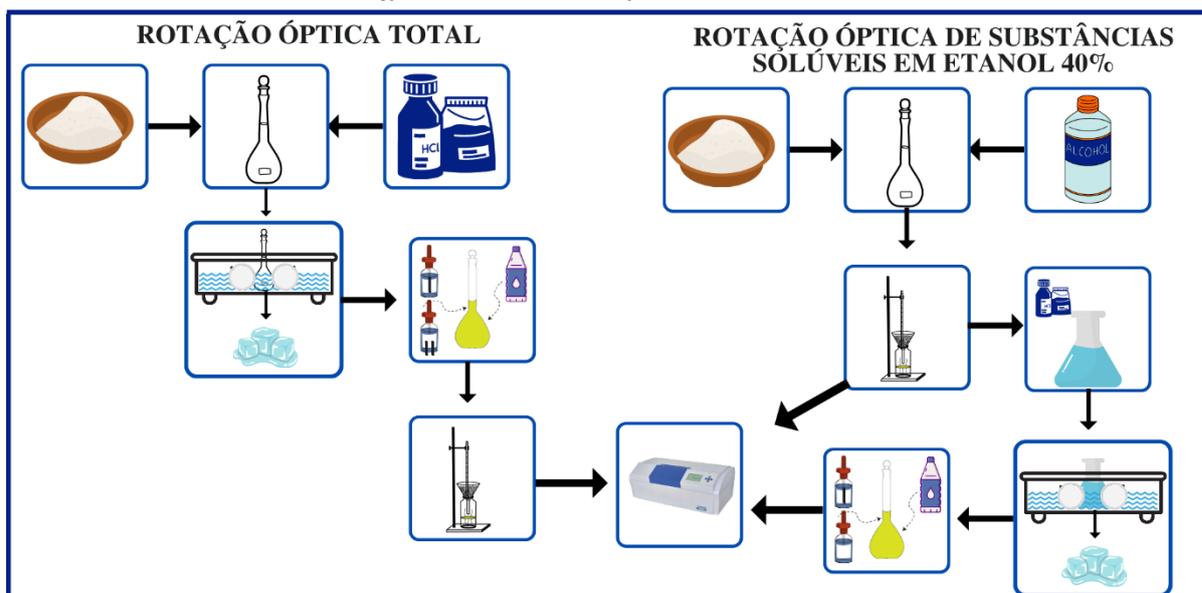
2.3.2 Teor de amido total, amilose e amilopectina

O teor de amido total foi determinado pelo método polarimétrico segundo protocolos estabelecidos pelo Laboratório Nacional Agropecuário- LANAGRO/RS (MAPA, 2001). O método compreende duas etapas: na primeira foi determinado a Rotação Óptica Total, onde a amostra (0,655 gramas transferida para um balão volumétrico de 25 mL) foi tratada com ácido clorídrico diluído (12,5 mL, HCL 0,1 M) e aquecida em banho-maria (15 minutos), resfriada em banho de gelo, e na sequência foi clarificada com Solução de Carrez I e Solução de Carrez II (1,25 mL de cada solução foram adicionados na amostra), água destilada foi acrescentada até completar o volume de 25 mL do balão volumétrico, seguindo para etapa de filtração e na sequência a rotação óptica total da solução foi medida em polarímetro da marca Bellingham Stanley modelo ADP220.

Em seguida, foi determinada a Rotação Óptica de Substâncias Solúveis em Etanol 40%. Para isso, aproximadamente 5 gramas de amostra foram transferidas para um balão volumétrico de 100 mL e 80 mL de etanol 40% foi adicionado. O material permaneceu em repouso por uma hora. Após o período estipulado completou-se o volume com etanol 40%. A solução seguiu para filtração e 50 mL do filtrado foi transferido para um frasco erlenmeyer. A amostra foi acidificada com ácido clorídrico (2,1 mL) e permaneceu por 15 minutos em banho-maria.

A solução foi transferida para um balão de 100 mL, e em seguida a amostra foi clarificada nas mesmas condições citadas anteriormente, usando Solução de Carrez I e II. O balão teve seu volume completado com água e a solução clarificada foi filtrada, seguindo para a leitura da rotação em polarímetro. A diferença das duas medições, multiplicada por um fator conhecido ($+184,0^\circ$) forneceu o teor de amido total da amostra em percentual (%). A Figura 2 ilustra a sequência dessas etapas.

Figura 2- Determinação de Amido Total



Fonte: o autor (2022)

Os conteúdos de amilose e amilopectina foram determinados segundo o método descrito por Hoover e Ratnayake (2001) com algumas modificações. Em resumo, 100 mg de grânulos de amido foram dispersos com álcool etílico 95% (v/v) e gelatinizados com hidróxido de sódio (mol L^{-1}), e posteriormente mantidos em repouso por 12 horas. Após completa gelatinização do amido, retirou-se uma alíquota de 5 mL e transferiu-se para um balão de 100 mL, sendo adicionado 1 mL de ácido acético (mol L^{-1}), e 2 mL de solução de iodo-iodeto de potássio (1 g de I₂ e 0,1 g de KI para 50 mL de solução). A solução permaneceu em repouso por um período de 30 minutos, e o complexo formado (coloração azul), foi quantificado por espectrofotometria a 620 nm, em espectrofotômetro UV-visível (Micronal, AJX 1900). Para cálculo de conteúdo de amilose, utilizou-se uma curva padrão feita com amilose de batata (Sigma-Aldrich), na faixa de 0,004 – 0,024 mg mL^{-1} . A amilopectina presente foi calculada pela subtração do teor de amilose de 100%, descontando também, os teores proteicos, lipídicos e de cinzas observados.

2.3.3 Solubilidade e Poder de inchamento

A solubilidade e o poder de inchamento da fécula obtida a partir da casca e entrecasca da mandioca foram determinados pelo método descrito por Yu et al. (2012). Amostras de 0,5 g (peso da amostra, W) foram colocadas em tubos falcon (50 mL), seguido da adição de 20 mL de água destilada. Os tubos foram aquecidos nas temperaturas de 65, 75 e 85 °C durante 30 minutos, e posteriormente arrefecidos à 25 °C e centrifugados a 1643,04 x g por 15 minutos.

As alíquotas dos sobrenadantes foram transferidas para placas de Petri e secas à 105 °C até peso constante (W_r). O sedimento úmido aderido na parede do tubo foi pesado (W_t).

A solubilidade e poder de inchamento foram calculados de acordo com as Equações 1 e 2, respectivamente.

$$\text{Solubilidade} = \frac{W_r}{W} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Poder de inchamento} = \frac{W_t}{W - W_t} \quad (2)$$

2.3.4 Análise de cor

A cor da fécula obtida a partir dos resíduos da mandioca foi determinada utilizando um colorímetro triestímulo Hunterlab (modelo Colorflex 45/0) com escala CIELab (L^* , a^* , e b^*), ângulo de observação de 10° e iluminante padrão D65 (luz diurna). As medidas de cor foram expressas em termos numéricos por meio das coordenadas L^* (luminosidade), a^* (coordenada de vermelho a verde) e b^* (coordenada de amarelo a azul).

O parâmetro L quantifica a variação do branco (100) ao preto (zero). Sendo que o parâmetro “ a^* ” quantifica a variação das cores do verde (- 60) para o vermelho (+60). Enquanto o parâmetro “ b^* ” quantifica a variação de azul (- 60) ao amarelo (+ 60). Para comparação dos resultados foram realizados os cálculos dos parâmetros Chroma (c^*) que corresponde à intensidade da cor, e Hue ou ângulo Hue (h^*) que corresponde a tonalidade da cor.

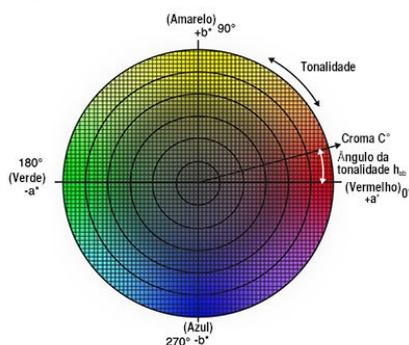
Os cálculos foram realizados conforme as Equações 3 e 4, respectivamente.

$$h^* = \tan^{-1}(b^*/a^*) \quad (3)$$

$$c^* = \sqrt{(a^2 + b^2)} \quad (4)$$

A Figura 2 esquematiza como esses parâmetros estão dispostos no sistema. Os valores de C^* representam a distância de L^* e inicia em zero, localizado no centro. Já a tonalidade, começa no eixo $+a^*$, e se movimenta em sentido anti-horário, sendo expresso em graus (MINOLTA, 2007).

Figura 3- Sistema CIE- L*C*h



Fonte: Konica Minolta (2019).

2.3.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA), foi realizada em equipamento Shimadzu TGA-51, onde colocou-se entre 20-30 mg de amostra em um cadinho de alumínio, nas seguintes condições operacionais: atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 15 °C/min em temperatura de 650 °C (COLMAN et al., 2014, com modificações).

2.3.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) Shimadzu IRAffinity-1 (Shimadzu, Japão) foi utilizado para analisar os grupos funcionais de amido por espectroscopia de absorção na região infravermelha. As regiões espectrais de transmitância foram obtidas entre 4000 cm^{-1} e 800 cm^{-1} a partir de 20 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} em acessório de refletância total atenuada (ATR) com superfície de cristal de seleneto de zinco (ZnSe) (Deuterated Triglycine Sulfate Doped with L-Alanine), utilizando o detector DLATGS, conforme descrito por Versino; López e Garcia (2015). A análise foi conduzida em triplicata e medida de referência foi obtida com o prisma de cristal vazio (background).

2.3.7 Propriedades reológicas da solução da fécula obtida

As propriedades reológicas da dispersão aquosa da fécula de mandioca (3% m/m) foram determinadas em um reômetro modular compacto Physica MCR301 (Anton Paar, Áustria) à 25 °C utilizando a geometria tipo cone-placa (diâmetro: 50 mm, truncamento do cone: 208 μm e ângulo: 2 °). A taxa de cisalhamento variou entre 0 e 300 s^{-1} e as curvas de escoamento foram

obtidas em três etapas sequenciais: ciclos up-down-up. Os dados da terceira curva de escoamento foram ajustados ao modelo Lei da Potência (Equação 5) (COSTA;GOMES; CUNHA, 2018).

$$\sigma = k(\dot{\gamma})^n \quad (5)$$

Onde σ é a tensão de cisalhamento (Pa); k é o índice de consistência (Pa.sⁿ); $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (s⁻¹) e n corresponde ao índice de comportamento de fluxo (sem dimensão).

2.3.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia da fécula de mandioca foi realizada no Microscópio Eletrônico de Varredura marca JEOL modelo JSM-6360LV no Centro de Microscopia da UFMG. Inicialmente a amostra foi espalhada em uma fita dupla face, montada em suporte de alumínio e revestida com carbono, em seguida foi observada ao microscópio, com potencial de aceleração de 10 kV. As imagens foram obtidas no próprio software de aquisição de imagens acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (DUDU et al., 2019, com modificações).

2.3.9. Análise estatística

Todos os experimentos foram realizados em duplicata, com pelo menos três medições sendo feitas por amostra. A análise de variância (ANOVA) foi realizada usando o software Minitab 19 e as diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os tratamentos foram avaliadas pelo teste de Tukey.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 RENDIMENTO E PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA FÉCULA

A fécula extraída originalmente da raiz apresenta valores de rendimentos variando entre 22% a 27% Santos et al. (2013), o percentual observado no presente estudo foi de 6,49%, essa discrepância já era esperada, tendo em vista que, a raiz de mandioca apresenta maior fração amilácea. No entanto, os valores obtidos são próximos aos encontrados por Garcia (2013) para fécula de batata (7,8% a 11%), levando em consideração que a fécula foi obtida da casca e entrecasca de mandioca, esse resultado pode ser considerado satisfatório.

Os parâmetros físico-químicos são de suma importância para obtenção de informações pertinentes à matriz em estudo, sendo que para a fécula proveniente da casca e entrecasca de mandioca, os valores determinados podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1- Parâmetros físico-químicos da fécula da casca e entrecasca de mandioca

Parâmetros	Conteúdo Observado
Umidade (%)	7.61 ± 0.04
Proteína (%)	0.10 ± 0.09
Lipídeos (%)	0.150 ± 0.001
Cinzas (%)	1.29 ± 0.08
Carboidratos totais (%)	90.85
Acidez (Meq NaOH 0,1N/100g)	2.910 ± 0.002
pH	4.84 ± 0.02
Amido Total (%)	23,2 ± 0,5
Amilose (%)	16.39 ± 0.07
Amilopectina (%)	82.07 ± 0.07
Cor L*	90.81 ± 0.04
a*	1.02 ± 0.01
b*	5.88 ± 0.08
h*	80.1 ± 0.2
C*	5.97 ± 0.07

Os dados mostram que o conteúdo de carboidratos totais foi o principal componente da fécula extraída da casca e entrecasca de mandioca, como era esperado. De forma geral, o conteúdo de umidade, lipídeos e cinzas apresentaram baixos valores, mas que são similares à composição centesimal do amido da mandioca, esses valores baixos, devem-se ao fato da raiz de mandioca ser a parte da planta que apresenta função energética (armazena carboidratos), justificando os resultados obtidos (CHARLES et al., 2005; DUDU et al., 2019; TAGLIAPIETRA et al., 2019).

Dudu et al., (2019) não detectaram conteúdo proteico em fécula de mandioca originalmente da raiz, todavia valores próximos aos do presente estudo, foram observados no estudo de Silva et al. (2012) ao avaliarem três variedades de mandioca, apontando 0,09% de proteínas nas matrizes estudadas. Essa diferença pode estar relacionada com a variedade da mandioca utilizada para a extração da fécula a partir dos seus resíduos, bem como, pela presença da casca marrom, tendo em vista que essa parte do vegetal apresenta maior conteúdo proteico, quando comparado com a fécula (Gonçalves et al., 2014).

No entanto, a presença do conteúdo proteico pode ser positiva do ponto de vista tecnológico, tendo em vista que esse constituinte apresenta importância em várias aplicações

na indústria, por exemplo, quando a aplicação requer formação de emulsões mais viscosas e mais estáveis contra coalescência, aumento da solubilidade, formação de espuma, e aplicação em filmes (LIU e TANG, 2014; BOYE; ZARE e PLETCH, 2010; PAGNO et al., 2009; ZANG et al., 2019).

Foi observado uma característica ácida da fécula extraída com valores de pH baixo (4,84), no entanto, estão dentro da faixa encontrada por Santos et al. (2015), que obtiveram valores médios de pH variando entre 3,78 a 6,68 para amostras de fécula de mandioca. É importante ressaltar que os autores avaliaram a fécula nativo e fermentada, por isso, à discrepância nos valores encontrados, sendo a fécula fermentada a que apresentou maior acidez. Assim, a fécula obtida a partir dos resíduos da mandioca possui valores de pH próximos aos do amido de mandioca fermentado.

Os resultados da composição centesimal sugerem que a fécula é relativamente pura, pois os valores para lipídeos, cinzas e proteínas foram muito baixos.

O conteúdo de amido total foi avaliado e os resultados mostraram que a casca e entrecasca de mandioca podem fornecer conteúdo de amido próximo aquele extraído da raiz, Maraphum et al. (2021) verificaram variabilidade nos resultados referentes aos teores de amido de mandioca, observando valores entre 26,68 e 44,99%. Esses dados também estão próximos da faixa observada no estudo de Nadjiam et al. (2020) no qual, os teores de amido de diferentes cultivares de mandioca variaram entre 28,93% a 31,05%. Podemos observar que o teor de 23,2% observado neste trabalho é um dado interessante, tendo em vista que, esse amido é oriundo da casca e entrecasca de mandioca e são resíduos que até o momento não são aproveitados.

A fécula de mandioca pode variar em seus teores de amilose e amilopectina, conforme a matriz (ROLLAND-SABATÉ et al., 2012). Os dados mostram que a fécula obtida no presente estudo, tem uma quantidade maior de amilopectina quando comparada a amilose (5:1), todavia os teores normais para amilose em fécula de mandioca, geralmente variam entre 15 e 24 % (MWETA et al., 2008; ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015; DUDU et al., 2019). Esses resultados mostram que, embora a fécula obtida no presente estudo, seja oriunda dos resíduos da mandioca, ainda assim, o teor de amilose encontra-se dentro dos parâmetros considerados normais pela literatura.

Teores normais de amilose são determinantes para o sucesso da aplicação da fécula como matéria-prima, uma vez que ao ser utilizada poderá originar produtos com características desejadas, tais como: maior cristalinidade, solubilidade, poder de inchamento, formação de géis mais fortes e resistentes ao cisalhamento, bem como, maior viscosidade (ZHU; HAO, 2019).

Estudos recentes apontam a importância da amilose no processamento de pães de arroz, proporcionando alto volume e estabilidade da massa (AOKI, KATAOKA, NISHIBA, 2020; GUO et al., 2020).

Na Tabela 1 também é possível observar as propriedades colorimétricas da fécula extraída da casca e entrecasca de mandioca. O sistema usado para análise colorimétrica, foi o CIE- L^*C^*h , pois este, possui melhor relação com a percepção de cor feita pelo olho humano percebe a cor. Como pontuado anteriormente, o L^* indica a luminosidade, C^* a saturação e h representa a tonalidade, ou cor propriamente dita

Os altos valores de luminosidade ($90,81 \pm 0,04$) estão relacionados a maior tendência ao branco das amostras, esse mesmo comportamento foi observado em outros estudos para a fécula obtida de diferentes variedades de mandioca ($83.97 - 94.49 \%$) (EKE et al., 2009; ONITILO et al., 2007).

Quanto às coordenadas a^* e b^* , é importante salientar que se referem às cores no eixo verde-vermelho e azul-amarelo, respectivamente. Quanto maior for os valores para o parâmetro a^* mais próximo do vermelho, e na mesma associação para o parâmetro b^* , valores altos, refletem maior intensidade para a cor amarela.

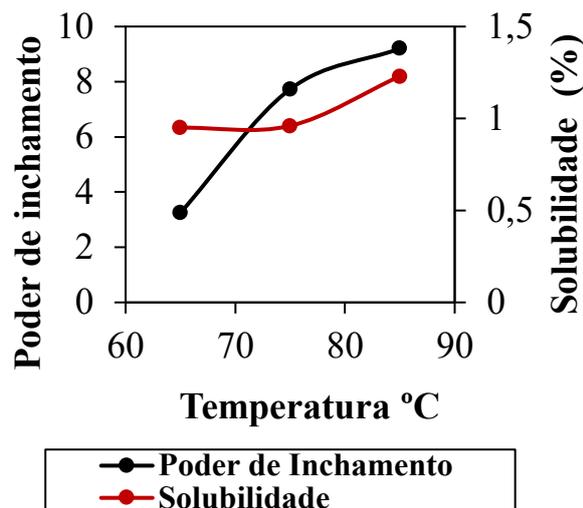
Os resultados obtidos são baixos e se aproximam do zero, indicando a brancura da amostra estudada. Silva et al. (2012) caracterizaram féculas de três variedades de mandioca no estado do Pará, e observaram valores variando entre ($0.14-0.21, a^*$) e ($1.21-1.67, b^*$), relatando mesma tendência. Todavia, nota-se que os valores são inferiores aos encontrados no presente estudo, ressalta-se que a fécula estudada, foi obtida da casca e entrecasca de mandioca, o que contribuiu para essa discrepância apontada.

Com os valores de a^* e b^* foi possível calcular os parâmetros Hue e croma, e como apresentado, os valores refletem uma propensão ao amarelo. No entanto, a combinação dos três parâmetros (L^* , h^* e C^*) sugerem uma tendência ao branco, conforme observado nas coordenadas a^* e b^* . Esta é uma característica positiva do ponto de vista tecnológico, uma vez que a fécula foi extraída da casca e entrecasca de mandioca que possuía película de coloração marrom.

3.2 SOLUBILIDADE E PODER DE INCHAMENTO DA FÉCULA

Na Figura 4 pode-se observar o efeito da temperatura ($65, 75$ e $85 \text{ }^\circ\text{C}$) na solubilidade e no poder de inchamento da fécula obtida a partir da casca e entrecasca da mandioca.

Figura 4- Solubilidade e Poder de inchamento da fécula obtida a partir da casca e entrecasca de mandioca



Fonte: O autor (2020).

A solubilidade e o poder de inchamento são fatores importantes para caracterizar o processo da gelatinização do amido. Durante esse fenômeno, os grânulos se rompem, liberando as cadeias de amilose, assim originam-se espaços vazios no seu interior, que passam a ser ocupados por água, formando um sistema com uma fase rica em amilose e grânulos inchados constituídos de cadeias de amilopectina (CONDE-PETIT et al., 1998). A temperatura de gelatinização irá depender do tipo de amido (HERNÁNDEZ-MEDINA et al., 2008). No presente estudo, a solubilidade do amido aumentou à medida que houve a elevação da temperatura, sendo esse comportamento mais pronunciado com o aumento significativo da temperatura de 65 °C para 85°C, esse comportamento já era esperado.

A desintegração dos grânulos do amido pode ocorrer mais facilmente em temperaturas mais elevadas, com conseqüente enfraquecimento das ligações de amilose e amilopectina. Assim, nessas condições as interações da amilose com as moléculas de água aumentam (DEKA; SIT, 2016), levando a um aumento da sua solubilidade.

O mesmo comportamento foi observado para o poder de inchamento dos grânulos. A umidade e o calor podem ter favorecido a formação de mais grupos hidroxila nas cadeias do amido, o que contribuiu para formação da amilopectina de cadeia longa e para maior retenção de água ou poder de intumescimento (DUDU et al., 2019).

As características de aumento de solubilidade e poder de inchamento observadas para a fécula obtida a partir da casca e entrecasca de mandioca foram similares aos resultados obtidos

para o amido da mandioca (DUDU et al., 2019), o amido de Taro (*Colocasia esculenta*) (DEKA; SIT, 2016) e o amido de sorgo (SUN et al., 2014).

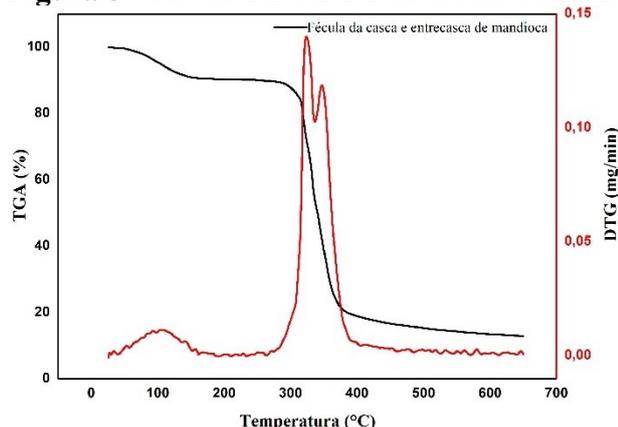
É importante salientar que cada tipo de amido apresenta um comportamento diferente, indicando diferença na organização molecular dentro dos grânulos (ZHU, 2015). Esse mesmo autor descreve que, as variações genéticas, fatores ambientais, processamento, maturidade fisiológica, proteínas associadas, são fatores que podem justificar discrepâncias encontradas nos valores de solubilidade e poder de inchamento de diferentes amostras.

Já do ponto de vista tecnológico, essas características são muito importantes em produtos que exijam maior retenção de água como, por exemplo, em produtos cárneos, geleias e sistemas que necessitem de espessamento (HERNÁNDEZ-MEDINA et al., 2008).

3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As curvas termogravimétricas (TG) e curvas termogravimétricas derivadas (DTG) da fécula da casca e entrecasca de mandioca são apresentados na Figura 5.

Figura 5- Curvas TG e DTG da fécula de mandioca



Fonte: O autor (2020).

Os resultados mostraram que na faixa de temperatura entre 54 e 390 °C ocorreram as etapas de desidratação e degradação térmica da fécula, respectivamente com redução significativa de massa de 100% para aproximadamente 20%. A primeira perda de massa do amido obtido a partir dos resíduos da mandioca ocorreu entre 54 °C e 100 °C correspondente à etapa de desidratação, relacionada a evaporação das moléculas de água da amostra.

O início da degradação térmica ocorreu à 300 °C, chegando ao ponto máximo na temperatura de 390 °C. Nessa faixa de temperatura, o evento térmico se subdivide em dois subpicos que podem ser observados na Figura 5. O primeiro subpico refere-se à amilose,

caracterizada por apresentar estrutura linear, enquanto que o segundo pico menor, à degradação da amilopectina. Esses dois eventos de degradação da amilose e amilopectina são característicos de amostras de produtos amiláceos, uma vez que também foram observados em curvas termogravimétricas do amido de milho e de fécula de batata (LIMA et al., 2012).

De forma geral, a degradação do amido pode ocorrer entre 250 e 390 °C, com redução da massa de 86% para 20% (ZHU et al., 2014). Sendo que o principal mecanismo de decomposição do amido é a reação de desidratação entre as hidroxilas da sua cadeia (HONG et al., 2016).

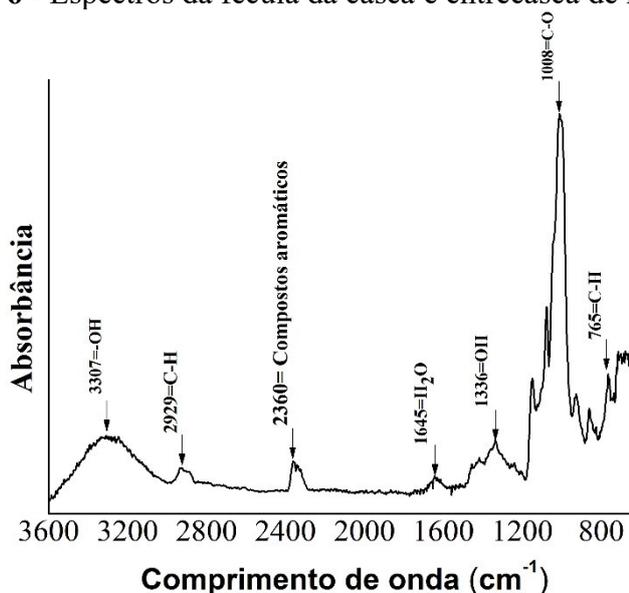
Outros estudos também apresentaram comportamentos similares entre eles: Hong et al. (2016) que avaliaram a nanoestrutura, morfologia e funcionalidade de fécula de mandioca após acetilação auxiliada por campos elétricos pulsados, onde foi observado uma leve perda de massa inicial entre 40 e 130 °C, bem como, redução significativa de massa de 86% para 20% devido à degradação do amido. Danilovas et al. (2014) verificaram a degradação térmica e estabilidade de amidos catiônicos e seus complexos com iodo, e obtiveram resultados semelhantes, bem como, Lima et al. (2012) em estudo de amido de farinhas comerciais comestíveis, entre elas, o amido de milho.

A curva de TG obtida permitiu verificar a estabilidade térmica de fécula extraída da casca e entrecasca de mandioca (início da degradação em 300 °C). A resistência a essa faixa de temperatura, pode sugerir maiores interações intermoleculares e intramoleculares, permitindo consequentemente, maior coesão, dessa forma essa matriz pode ser aplicada até essa temperatura sem alterar suas características, o que é importante, por exemplo, para aplicação em embalagens plásticas. Mothé, Damico & Machado (2005) estudaram a degradação térmica de fubá grosso, e verificaram que o produto pode ser processado em temperaturas menores que 270 °C sem prejuízo das suas características e propriedades funcionais.

3.4 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)

Os espectros de FTIR da fécula da casca e entrecasca de mandioca podem ser observados na Figura 6.

Figura 6 - Espectros da fécula da casca e entrecasca de mandioca



Fonte: O autor (2020).

A banda entre 3000 e 3500 cm^{-1} é atribuída ao alongamento de vibração de grupos hidroxilas livres ligados de forma inter e intramoleculares. Verificou-se banda nessa região, mostrando a característica hidrofílica da fécula (SAHARI et al., 2012; EDHIREJ et al., 2018).

Nessa faixa também podem estar presentes: fenóis, hemicelulose, celulose e lignina. Essa ampla faixa pode ser justificada pelo fato da fécula utilizada no presente estudo ser obtida da casca e entrecasca da mandioca, que por sua vez, apresenta grupos específicos de hemicelulose, celulose e lignina. Esse comportamento também foi relatado por Edhirej et al. (2018). Os autores relataram que quanto maior o conteúdo da casca, maior o deslocamento da banda.

O pico observado em torno de 1500 cm^{-1} também pode ser atribuído à lignina, enquanto que o pico em 765 cm^{-1} pode estar associado às cadeias C-H de celulose (VERSINO; LÓPEZ; GARCÍA, 2015; THOMAS et al., 2015). Ambos componentes presentes na casca de mandioca e que não puderam ser removidos durante o processo de extração da fécula.

Por meio da análise também foi observado uma banda de absorção à 2360 cm^{-1} . Segundo Barbosa (2007), a absorção nessa região pode estar associada com a presença de compostos aromáticos. Reis et al. (2013) estudaram espectros de FTIR para detectar adulterantes em café torrado e moído e observaram bandas próximas a essa, para o amido de milho comercial e não observaram nas amostras de café. Possivelmente devido a parcial associação de compostos fenólicos ligados ao amido e ao efeito da hidratação do amido não degradado durante a torrefação. Acrescenta-se que uma combinação de modo de flexão das moléculas de água com a vibração intermolecular devido, ligações de hidrogênio entre moléculas de água e outras

moléculas, podem ser responsáveis pela absorção na faixa de 2400-2000 cm^{-1} . Portanto, a absorção observada no presente estudo pode ser característica de amidos.

O pico identificado em 1645 cm^{-1} foi atribuído a vibração de flexão de moléculas de água, sendo também uma característica presente em amostras de amido (HONG et al., 2016; LIU et al., 2018; THITISOMBOON et al., 2018).

O quinto pico encontrado foi atribuído à deformação angular da ligação O-H no plano, que aparece nas regiões entre 1460 e 1260 cm^{-1} (BARBOSA, 2007). No presente estudo o pico foi encontrado em 1336 cm^{-1} , corroborando com os achados por Thitisomboon et al. (2018), em caracterização de amido de mandioca modificado.

Vicentini et al. (2005) pontuam que em regiões entre as bandas 800 e 1200 cm^{-1} , tendem a aparecer em materiais semicristalinos, esse comportamento é característico de amidos. Os autores mencionam ainda, que em regiões próximas a 1000 cm^{-1} , podem ser obtidos três picos sendo eles: 1042, 1015 e 996 cm^{-1} . Para a amostra analisada foi identificado um pico intermediário em 1080, outro maior em 1008 e um menor em 931 cm^{-1} , consolidando a informação supracitada. O menor pico se refere às ligações intramoleculares de hidrogênio (LIU et al., 2018), sendo que os outros dois são característicos de amido amorfo e regiões cristalinas, respectivamente.

Por fim, o pico presente em 765 cm^{-1} pode estar associado com cadeias de C-H de celulose. Thomas et al. (2015) observaram pico próximo a este (751 cm^{-1}) e pontuaram que a presença deste, é característica dessas cadeias, que por sua vez, são específicas para β -glicosídeos. Dessa forma, é possível considerar que a fécula obtida apresenta componentes como a celulose na sua composição.

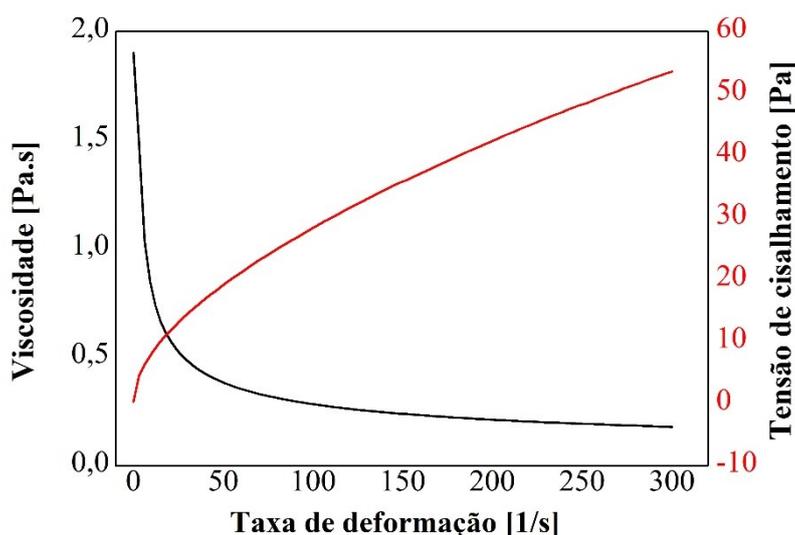
3.5 PROPRIEDADES REOLÓGICAS DA SOLUÇÃO DA FÉCULA OBTIDA

As propriedades reológicas da fécula da casca e entrecasca da mandioca foram aferidas, visando entender o comportamento reológico mediante testes rotacionais sob deformações de cisalhamento. Os resultados das curvas obtidas estão apresentados na Figura 7.

Os parâmetros reológicos e a curva de escoamento evidenciam o comportamento de fluido pseudoplástico da dispersão da fécula obtida a partir da casca e entrecasca de mandioca, com valor de n igual a 0,59. Esse comportamento é característico de dispersões poliméricas, o qual está associado ao alinhamento de cadeias e à ruptura de clusters durante o cisalhamento, resultando em uma diminuição da viscosidade da solução (DOLZ et al., 2007; MARCOTTE; HOSHAHILLI; RAMASWAMY, 2001).

Sabe-se que a fécula é composta por amilose e amilopectina, apresentando ramificações de cadeias longas e curtas, respectivamente. As cadeias curtas da amilopectina são caracterizadas por formarem conglomerados cristalinos (ZHANG et al., 2019; CAMPBELL-PLATT, 2015). Assim, matrizes que apresentam maior quantidade de amilopectina com cadeias curtas, resultam em uma solução com maior resistência ao inchaço e menor viscosidade (ZHANG et al., 2019).

Figura 7- Curvas de viscosidade e tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação, obtendo valores de $1,73 K$ ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$) e R^2 0,99 para dispersão da fécula.



Fonte: O autor (2020).

A Figura 7 apresenta os dados de viscosidade e tensão de cisalhamento relacionados à taxa de deformação. Como pontuado anteriormente, as amostras avaliadas apresentaram comportamento pseudoplástico, uma vez que estes parâmetros variaram conforme o aumento da taxa de deformação. Nota-se que a viscosidade apontou uma tendência em diminuir à medida que a taxa de deformação foi aumentando, já a tensão de cisalhamento, verificou-se aumento com o aumento da taxa de deformação.

Comportamentos semelhantes foram verificados na literatura. Coutinho e cabelo (2005) caracterizaram a fécula de mandioca e verificaram que a tensão de cisalhamento aumenta com o aumento da taxa de deformação em todas as concentrações de géis estudadas.

Monroy et al. (2018), avaliaram as propriedades microestruturais e funcionais da fécula de mandioca e pontuaram que a queda dos valores de viscosidade aparente das suspensões tratadas com ultrassom, podem ser decorrentes da interferência da energia sônica nas cadeias ramificadas da amilopectina, que acarretavam cadeias lineares de amido. Por outro lado, Dolz

et al. (2007) atribuem a redução da viscosidade à ruptura de entrelaçamentos das moléculas, que por sua vez, induzem a desestruturação da solução suspensa no experimento.

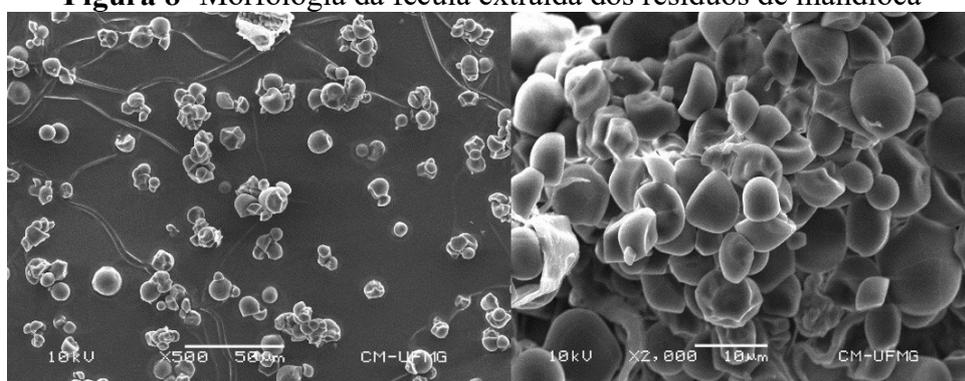
Vale ressaltar que informações sobre o comportamento reológico de amidos são importantes no processamento de produtos alimentícios com características tecnológicas melhoradas, por exemplo, temos a farinha de trigo, o qual o comportamento reológico dessa matéria-prima, é importante para processar subprodutos de qualidade. Dessa forma, tais informações permitem que fabricantes processem produtos à base de farinha de trigo com propriedades desejadas (ZHANG et al., 2019).

As propriedades reológicas também são importantes para obtenção de filmes biodegradáveis. As soluções filmogênicas destinadas à obtenção de blendas de amido/ glicerol e celulose devem apresentar comportamento pseudoplástico, sendo um fator determinante nesse processo (GARDINI et al., 2010). Esse comportamento foi observado na fécula estudada, mostrando possível aplicação nesse nicho.

3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA-MEV

As microscopias mostraram que a fécula extraída da casca e entrecasca de mandioca apresentou grânulos de amido em formatos variáveis (Figura 8), com a predominância de formatos poligonais, truncados e ovais. Grânulos de formato esférico foram visualizados com menor frequência. Além disso, observou-se aglomerados de grânulos de amido com cavidade oca.

Figura 8- Morfologia da fécula extraída dos resíduos de mandioca



Fonte: O autor (2019).

As características morfológicas dos grânulos de amido podem variar dependendo da origem e fonte botânica (GOUS et al., 2017). No estudo de Leonel (2007) foram analisadas a forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas e verificou-se que a fécula de mandioca apresenta grânulos circulares e alguns côncavo-convexos, diferindo de

outras fontes como amido de açafrão (formas triangulares achatadas). Portanto, esse fato pode justificar as diferenças morfológicas observadas nas micrografias, uma vez que o amido foi obtido de cascas e entrecasas de mandioca, que por sua vez, tinham diferentes variedades. Silva et al. (2012) estudaram três variedades de mandioca e observaram formas arredondadas e ligeiramente achatadas em uma das extremidades, com superfície lisa.

Outros estudos apontam comportamento semelhante para a fécula de mandioca, Dudu et al. (2019) avaliaram fécula nativa de mandioca e observaram grânulos truncados, poligonais e poucos grânulos esféricos. Prasertsunga et al. (2019) usaram solução em plasma para tratar resíduos de fécula de mandioca, e verificaram morfologia oblonga ou redonda de vários tamanhos, corroborando com algumas formas observadas no presente estudo.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

Os dados de composição centesimal sugerem a pureza da fécula extraída, principalmente devido aos baixos valores observados para os teores de cinzas, lipídeos e proteínas. Observamos que a fécula apresentou alto conteúdo de amilopectina quando comparado com a amilose, mas com valores dentro dos limites considerados normais para fécula de mandioca, essa composição é determinante na obtenção de produtos com boas propriedades tecnológicas.

Os valores de solubilidade e poder de inchamento dos grânulos da fécula obtida a partir dos resíduos de mandioca sugerem a utilização desse ingrediente em produtos que necessitam de espessamento como produção de filmes ou produtos cárneos que demandam maior retenção de água. A fécula obtida apresentou boa estabilidade térmica, sendo uma característica importante em sistemas que requerem aquecimento como, por exemplo, em massas alimentícias ou para elaboração de embalagens plásticas. Ressaltamos a importância de conhecer as características reológicas de um material, visando otimizar a sua aplicação. Nosso estudo observou que a fécula extraída a partir da casca e entrecasca de mandioca apresentou comportamento pseudoplástico, o que é favorável para obtenção de filmes biodegradáveis, podendo ser uma alternativa para sua aplicabilidade.

A fécula obtida a partir da casca e entrecasca de mandioca, tem grande potencial de uso como ingrediente em produtos na indústria de alimentos, em especial, como matriz polimérica para produção de embalagens para alimentos. Também contribui para a redução dos impactos ambientais, que estes resíduos causam, ao serem descartados de forma inapropriada, uma vez que retornam a cadeia de alimentos como um produto de valor agregado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDILLAHI, H. et al. Influence of citric acid on thermoplastic wheat flour/poly (lactic acid) blends. II. Barrier properties and water vapor sorption isotherms. **Industrial Crops and Products**, [s.l], v. 50, p. 104-111, out. 2013.
- ALCÁZAR-ALAY, S. C.; MEIRELES, M. A. A. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. **Food Science and Technology**, [s.l], v. 35, n. 2, p. 215-236, jun.2015.
- AMRI, A. et al. Properties enhancement of cassava starch based bioplastics with addition of graphene oxide. **In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, IOP Publishing, [s.l], v. 345, n. 1, p. 012025, abr. 2018.
- AOKI, N.; KATAOKA, T.; NISHIBA, Y. Crucial role of amylose in the rising of gluten-and additive-free rice bread. **Journal of Cereal Science**, [s.l], v. 92, p. 102905, mar. 2020.
- ASSOCIATION OFF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of Association of Official Agricultural Chemists**. 17th ed. Washington, 2005. 1410 p.
- BABAYEMI, O. J. et al. Quality and chemical composition of cassava wastes ensiled with Albizia saman pods. **Agricultural Journal**, Paquistão, v. 5, n. 3, p. 225-228, 2010. Disponível em: <http://docsdrive.com/.../225-228.pdf>.
- BARBOSA, L. C. D. A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos **orgânicos**. Viçosa: UFV, v. 189, 2007.
- BOYE, J.; ZARE, F.; PLETCH, A. Pulse proteins: Processing, characterization, functional properties and applications in food and feed. **Food research international**, [s.l], v. 43, n. 2, p. 414-431, 2010.
- CAMPBELL-PLATT, G. **Ciência e tecnologia de alimentos**. São Paulo: Manole. 2015. 548 p.
- CHARLES, A. L.; SRIROTH, K.; HUANG, T-C. Proximate composition, mineral contents, hydrogen cyanide and phytic acid of 5 cassava genotypes. **Food chemistry**, [s.l], v. 92, n. 4, p. 615-620, out. 2005.
- CLEMENTE, C. et al. Origem e Domesticação das Culturas Nativas da Amazônia. **Diversidade**, [s.l], v. 2, n.1, p. 72-106, 2010.
- COLMAN, T.A. D.; DEMIATE, I. M.; SCHNITZLER, E. The effect of microwave radiation on some thermal, rheological and structural properties of cassava starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s.l], v. 115, n. 3, p. 2245-2252, 2014.

CONDE-PETIT, B. et al. Comparative characterisation of aqueous starch dispersions by light microscopy, rheometry and iodine binding behaviour. **Starch-Stärke**, [s.l], v. 50, n. 5, p. 184-192, 1998.

COSTA, A.L. R.; GOMES, A.; CUNHA, R. L. One-step ultrasound producing O/W emulsions stabilized by chitosan particles. **Food Research International**, [s.l], v. 107, p. 717-725, mai. 2018.

COUTINHO, A. P. C.; CABELLO, C. Caracterização reológica da fécula de mandioca. **Revista Raízes e Amidos Tropicais**, Botucatu, v. 1, p. 40-48, out. 2005.

CUENCA, P.; FERRERO, S.; ALBANI, O. Preparation and characterization of cassava starch acetate with high substitution degree. **Food Hydrocolloids**, [s.l], v. 100, p. 105430, mar. 2020.

DANILOVAS, P. P.; RUTKAITE, R.; ZEMAITAITIS, A. Thermal degradation and stability of cationic starches and their complexes with iodine. **Carbohydrate polymers**, [s.l], v. 112, p. 721-728, nov. 2014.

DASUMIATI, D.; SARIDEWI, N.; ASSAYIDDIN, M.M. Food Packaging Development Of Bioplastic From Basic Waste Of Cassava Peel (*Manihot utilisima*) And Shrimp Shell. **In: Conference on Innovation in Technology and Engineering Science 2018**. 2018.

DEKA, D.; SIT, N. Dual modification of taro starch by microwave and other heat moisture treatments. **International journal of biological macromolecules**, [s.l], v. 92, p. 416-422, nov. 2016.

DOLZ, M. et al. Influence of xanthan gum and locust bean gum upon flow and thixotropic behaviour of food emulsions containing modified starch. **Journal of Food Engineering**, [s.l], v. 81, n. 1, p. 179-186, jul. 2007.

DUDU, O.E. et al. Structural and functional characteristics of optimised dry-heat-moisture treated cassava flour and starch. **International journal of biological macromolecules**, [s.l], v. 133, p. 1219-1227, jul.2019.

EDHIREJ, A. et al. Preparation and Characterization of Cassava Starch/Peel Composite Film. **Polymer Composites**, [s.l], v. 39, n. 5, p. 1704-1715, set.2018.

EKE, J. et al. Pasting, color, and granular properties of starches from local and improved cassava varieties in high rainfall region of Nigeria. **International Journal of Food Properties**, [s.l], v. 12, n. 2, p. 438-449, dez.2009.

GARCIA, E. L. **Composição dos tubérculos, extração e caracterização de amidos de diferentes cultivares de batata**. 2013. 82 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia, energia na agricultura), Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP, botucatu-SP, 2013.

GARDINI, D. et al. Flow properties of PLZTN aqueous suspensions for tape casting. **Ceramics International**, [s.l], v. 36, n. 5, p. 1687-1696, jul.2010.

GONÇALVES, J. A. G. et al. Composição químico-bromatológica e perfil de fermentação da silagem de resíduo úmido de fécula de mandioca. **Bioscience Journal**, Uberlândia, v. 30, n. 2, jul. 2014.

GOUS, P.W. et al. Drought-Proofing Barley (*Hordeum vulgare*): The Effects of Stay Green on Starch and Amylose Structure. **Cereal Chemistry**, [s.l], v. 94, n. 5, p. 873-880, ago.2017.

GROXKO, M. Análise da conjuntura agropecuária safra 2017/18: mandioca. Secretaria da agricultura e do abastecimento departamento de economia rural. Paraná. 2017.

GUO, Li et al. Improving waxy rice starch functionality through branching enzyme and glucoamylase: Role of amylose as a viable substrate. **Carbohydrate Polymers**, [s.l], v. 230, p. 115712, fev.2020.

HERNÁNDEZ-MEDINA, M. et al. Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México. **Food Science and Technology**, Mérida, Yucatán, v. 28, n. 3, p. 718-726, set. 2008.

HONG, J. et al. Nanostructure, morphology and functionality of cassava starch after pulsed electric fields assisted acetylation. **Food Hydrocolloids**, [s.l], v. 54, p. 139-150, mar.2016.

HOOVER, R.; RATNAYAKE, W. S. Determination of total amylose content of starch. **Current protocols in food analytical chemistry**, n. 1, p. E2. 3.1-E2. 3.5, ago.2001.

JARAMILLO, C.M.et al. Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. **Carbohydrate polymers**, [s.l], v. 151, p. 150-159, out.2016.

JYOTHI, A. N.; SAJEEV, M. S.; SREEKUMAR, J. N. Hydrothermal modifications of tropical tuber starches. Effect of heat-moisture treatment on the physicochemical, rheological and gelatinization characteristics. **Starch-Stärke**, [s.l], v. 62, n. 1, p. 28-40, jan. 2010.

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**, [s.l], v. 157, p. 962-970, fev.2017.

LEONEL, M. Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas. **Food Science and Technology**, [s.l], v. 27, n. 3, p. 579-588, set.2007.

LIMA, B.N.B. et al. Estudo do amido de farinhas comerciais comestíveis. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, n. 5, p. 486-490, out.2012.

LIU, F.; TANG, C-H. Emulsifying properties of soy protein nanoparticles: influence of the protein concentration and/or emulsification process. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s.l], v. 62, n. 12, p. 2644-2654, mar.2014.

LIU, Y. et al. Effects of nanosilica on retrogradation properties and structures of thermoplastic cassava starch. **Journal of Applied Polymer Science**, [s.l], v. 135, n. 2, p. 45687, ago.2017.

MAPA/SDA/CGAL, Laboratório Nacional Agropecuário, LANAGRO/RS, Laboratório de Análises para Classificação Vegetal, **Método de Ensaio** – MET LACV/23/02/01, 2001.

MARAPHUM, K. et al. Modified specific gravity method for estimation of starch content and dry matter in cassava. **Heliyon**, v. 7, n. 7, p. e07450, 2021.

MARCOTTE, M.; HOSHAHILI, A. R. T.; RAMASWAMY, H. S. Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. **Food Research International**, [s.l.], v. 34, n. 8, p. 695-703, 2001.

MAULIDA; SIAGIAN, M; TARIGAN, P. Production of Starch Based Bioplastic from Cassava Peel Reinforced with Microcrystalline Cellulose Avicel PH101 Using Sorbitol as Plasticizer. **Journal Of Physics: Conference Series**, [s.l.], v. 710, p. 012012, abr. 2016.

MINOLTA. Precise Color Communication – Color Control From Perception To Instrumentation. Konica Minolta Inc., Japan, 2007.

MWETA, D.E. et al. Some properties of starches from cocoyam (*Colocasia esculenta*) and cassava (*Manihot esculenta* Crantz.) grown in Malawi. **African Journal of Food Science**, [s.l.], v. 2, n. 8, p. 102-111, 2008.

MONROY, Y.; RIVERO, S.; GARCÍA, M.A. Microstructural and techno-functional properties of cassava starch modified by ultrasound. **Ultrasonics sonochemistry**, [s.l.], v. 42, p. 795-804, abr. 2018.

MOTHÉ, C.G.; DAMICO, A.; MACHADO, M. G.S. Estudo termoanalítico, CLAE e fracionamento físico e químico do subproduto industrial do milho. **Food Science and Technology**, [s.l.], v. 25, n. 1, p. 1-7, mar.2005.

NADJIAM, Djirabaye; AYEISSOU, Nicolas Cyrille; GUISSÉ, Aliou. Physicochemical characterization of nine cassava (*Manihot esculenta* Crantz) cultivars from Chad. **Food and Nutrition Sciences**, v. 11, n. 7, p. 741-756, 2020.

ONITILLO, M. O. et al. Physicochemical and functional properties of native starches from cassava varieties in Southwest Nigeria. **Journal of Food Agriculture and Environment**, [s.l.], v. 5, n.3/4, p.108, out. 2007.

PAGNO, C. H. et al. Obtenção de concentrados protéicos de soro de leite e caracterização de suas propriedades funcionais tecnológicas. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, [s.l.], v. 20, n. 2, p. 231-239, 2009.

PRASERTSUNG, I. et al. Production of reducing sugar from cassava starch waste (CSW) using solution plasma process (SPP). **Carbohydrate polymers**, [s.l.], v. 205, p. 472-479, fev.2019.

RATNADEWI, A.A. I. et al. Application of cassava peel and waste as raw materials for xylooligosaccharide production using endoxylanase from *Bacillus subtilis* of soil termite abdomen. **Procedia Chem**, [s.l.], v. 18, p. 31-38, 2016.

REIS, N.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Performance of diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy and chemometrics for detection of multiple adulterants in

roasted and ground coffee. **LWT-Food Science and Technology**, [s.l.], v. 53, n. 2, p. 395-401, out.2013.

ROLLAND-SABATÉ, A. et al. Structural characterization of novel cassava starches with low and high-amylose contents in comparison with other commercial sources. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 27, n. 1, p. 161-174, mai.2012.

SANTOS, L.S. et al. Efeito dos métodos de extração na composição, rendimento e propriedades da pasta do amido obtido da semente de jaca. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 15, n. 3, p. 255-261, 2013.

SILVA SANTOS, J.; PIMENTEL, T.C.; KLOSOSKI, S. J. Estudo comparativo das propriedades físico-químicas e tecnológicas de amido de mandioca nativo e fermentado. **RECEN-Revista Ciências Exatas e Naturais**, [s.l.], v. 17, n. 2, p. 261-274, dez. 2015.

SAHARI, J. et al. Physical and chemical properties of different morphological parts of sugar palm fibres. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, [s.l.], n. 2 (91), p. 21-24, 2012.

SILVA, P. A. et al. Obtenção e caracterização das féculas de três variedades de mandioca produzidas no Estado do Pará. **In: Embrapa Amazônia Oriental-Artigo em anais de congresso (ALICE)**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 19., 2012, Búzios. Anais... São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Química, 2012., 2012.

SILVIANA, S.; SUSANTI, S.; SUBAGIO, A. Preliminary study for acetylation of cassava bagasse starch and microfibrillated cellulose of bamboo. **In: MATEC Web of Conferences. EDP Sciences**, 2018.

SUN, Q. et al. Physicochemical differences between sorghum starch and sorghum flour modified by heat-moisture treatment. **Food chemistry**, [s.l.], v. 145, p. 756-764, fev.2014.

TAGLIAPIETRA, B. L. et al. Avaliação físico-química de raízes de mandioca com diferentes tipos de manejo cultivadas no Rio Grande do Sul, Brasil. **Revista Brasileira de Iniciação Científica**, [s.l.], v. 6, n. 6, p. 20-30, 2019.

THITISOMBOON, W. et al. Characterizations of modified cassava starch with long chain fatty acid chlorides obtained from esterification under low reaction temperature and its PLA blending. **Journal of Macromolecular Science**, [s.l.], v. 55, n. 3, p. 253-259, jan.2018.

THOMAS, M. G. et al. Nanocelluloses from jute fibers and their nanocomposites with natural rubber: Preparation and characterization. **International journal of biological macromolecules**, [s.l.], v. 81, p. 768-777, nov.2015.

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

VASANTHAN, T. Unit E2.1 - **Overview of Laboratory Isolation of Starch from Plant Materials**. Current Protocols in Food Analytical Chemistry. Wiley & Sons, 1199 p., 2001.

VERSINO, F.; LÓPEZ, O. V.; GARCÍA, M. A. Sustainable use of cassava (*Manihot esculenta*) roots as raw material for biocomposites development. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 65, p. 79-89, mar.2015.

VICENTINI, N. M. et al. Prediction of cassava starch edible film properties by chemometric analysis of infrared spectra. **Spectroscopy Letters**, [s.l.], v. 38, n. 6, p. 749-767, fev.2005.

YU, S. et al. Physicochemical properties of starch and flour from different rice cultivars. **Food and bioprocess technology**, [s.l.], v. 5, n. 2, p. 626-637, fev.2012.

ZANELA, J. et al. Laminados biodegradáveis de blendas de amido de mandioca e poli (vinil álcool): efeito da formulação sobre a cor e opacidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [s.l.], v. 25, n. 3, p. 326-329, jun.2015.

ZHANG, C. et al. The preparation and physiochemical characterization of rapeseed protein hydrolysate-chitosan composite films. **Food chemistry**, [s.l.], v. 272, p. 694-701, 2019.

ZHANG, Z. et al. The effects of the chain-length distributions of starch molecules on rheological and thermal properties of wheat flour paste. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 101, p. 105563, abr.2020.

ZHAO, Y.; HUERTA, R. R.; SALDAÑA, M.DA. Use of subcritical water technology to develop cassava starch/chitosan/gallic acid bioactive films reinforced with cellulose nanofibers from canola straw. **The Journal of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 148, p. 55-65, jun.2019.

ZHU, F. Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. **Carbohydrate polymers**, [s.l.], v. 122, p. 456-480, mai.2015.

ZHU, F.; HAO, C. Physicochemical properties of Maori potato starch affected by molecular structure. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 90, p. 248-253, mai.2019.

ZHU, J. et al. Structural changes and triacetin migration of starch acetate film contacting with distilled water as food simulant. **Carbohydrate polymers**, [s.l.], v. 104, p. 1-7, abr.2014.

CAPÍTULO 3- CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES DE FILMES E BIOCÓMPÓSITOS DE FÉCULA EXTRAÍDA DA CASCA E ENTRECASCA DE MANDIOCA E GALACTOMANANA DE ALFARROBA (*CERATONIA SILIQUA* L.)

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais para acondicionamento e preservação de alimentos, faz-se necessários, tendo em vista que, os plásticos não recicláveis, são considerados um dos poluentes mais agressivos da terra, dessa forma, materiais obtidos a partir de fontes renováveis são alternativas promissoras para redução do impacto ambiental proporcionado pelas embalagens de origem sintética (AMRI et al., 2018; CHU et al., 2023; DO LAGO et al., 2021; SAMADANI; BEHZAD; ENAYATI, 2019; VICENTINO et al., 2011).

De acordo com o Fundo Mundial para a Natureza- WWF, com base no banco mundial, os países que geram maiores quantidades de lixos plásticos são: Estados Unidos com aproximadamente 70,7 milhões de toneladas; China (54,7 milhões/toneladas); Índia (19,3 milhões/toneladas); Brasil (11,3 milhões/toneladas) e Indonésia (9,8 milhões/toneladas) (WIT et al., 2019). Nesse contexto, a produção de polímeros provenientes de recursos naturais, tem incentivado a área acadêmica, para aplicação destes, em embalagens alimentícias, como alternativa para minimizar esses números (SHAH et al., 2015; TANG et al., 2019).

Além disso, o ambiente sofre ainda com o descarte de resíduos agroindustriais. Nesse sentido, o gerenciamento desses resíduos torna-se uma estratégia para alcançar a conservação de recursos e a manutenção da qualidade ambiental. Todavia, tais resíduos podem ser fontes renováveis e compostos por polissacarídeos, o que os tornam, material com potencial para substituição de embalagens convencionais (CHANDRA MOHAN et al., 2018; MOSTAFA et al., 2018).

Dentre os biopolímeros existentes o amido está entre os materiais mais interessantes para elaboração de filmes biodegradáveis, tendo em vista, o seu baixo custo e abundância (BARAK; MUDGIL, 2014). Em contrapartida, filmes elaborados com uma única matriz, como é o caso do amido, são quebradiços e hidrofílicos (MENDES; RIBEIRO; ALMEIDA, 2015); apresentam pouca barreira à gases (KHALIL et al. 2018a), além de baixas propriedades mecânicas (THESSRIMUANG; PRACHAYAWARAKORN, 2019), essas características os tornam inviáveis para processamento e aplicação em grande escala. De acordo com Mendes et al. (2015) as melhorias dessas propriedades dependem da proporção de amilose e amilopectina

presentes na fração amilácea, de modo geral, quanto maior a quantidade de amilose, melhor serão as propriedades supracitadas.

Visando superar essas desvantagens essas matrizes podem ser misturadas com outros polímeros. A ciência vem incentivando essa aplicação. Sun et al. (2019) estudaram filmes obtidos com misturas de amido e quitosana; Filmes com farinha e amido de sagu foram avaliados por Gutiérrez (2018); Khalil et al. (2018a) estudaram filmes com algas marinhas e amido de milho. Em todos os estudos os autores obtiveram filmes com melhores propriedades mecânicas.

Além desses polissacarídeos, as galactomananas, também atraem a atenção de pesquisadores, tendo em vista que, a sua aplicação produz filmes com bom desempenho mecânico e boas propriedades de barreira (MOSTAFAVI et al., 2016). Assim, essa aplicação pode ser uma alternativa potencial para essa finalidade (KETKAEW et al., 2018). As misturas de amido e galactomananas foram abordadas em vários estudos (KURT; TOKER; TORNUK, 2017; MARTINS et al., 2013; MOSTAFAVI et al., 2016). Em todos os estudos, conclui-se que a interação entre as matrizes permite formar filmes homogêneos, com propriedades mecânicas e de barreiras melhoradas.

Embora filmes à base de polissacarídeos tenham sido amplamente investigados, estudos com o uso da fécula extraída da casca e entrecasca de mandioca e incorporação de galactomananas de alfarroba para elaboração de filmes são inexistentes até o momento. Contudo, essa aplicação demonstra ser uma alternativa viável, pois atualmente não há utilização desses resíduos para fins industriais, sendo geralmente descartados em aterros ou direcionados para alimentação animal.

Diante do exposto, este capítulo tem como objetivo verificar a viabilidade de produzir biocompósitos com fécula da casca e entrecasca da mandioca e galactomananas de alfarroba, bem como, avaliar suas propriedades físico-químicas, estruturais, estabilidade térmica, de barreira e mecânicas para possíveis aplicações futuras.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

No capítulo anterior, a fécula de casca e entrecasca de mandioca foi obtida e caracterizada. Neste capítulo, são apresentados os experimentos com a aplicação dessa fécula na elaboração de biocompósitos. A galactomanana de alfarroba utilizada foi adquirida na Sigma-Aldrich e a glicerina PA usada como agente plastificante, adquirida na NEON química.

2.2 PRODUÇÃO DOS FILMES E BIOCOMPÓSITOS

Os filmes e biocompósitos foram obtidos por meio do método de *casting*, conforme metodologias descritas por Seligra et al. (2016) e Martins et al. (2013) com modificações. A Figura 1 apresenta o esquema ilustrativo, da técnica de *casting* usada neste procedimento.

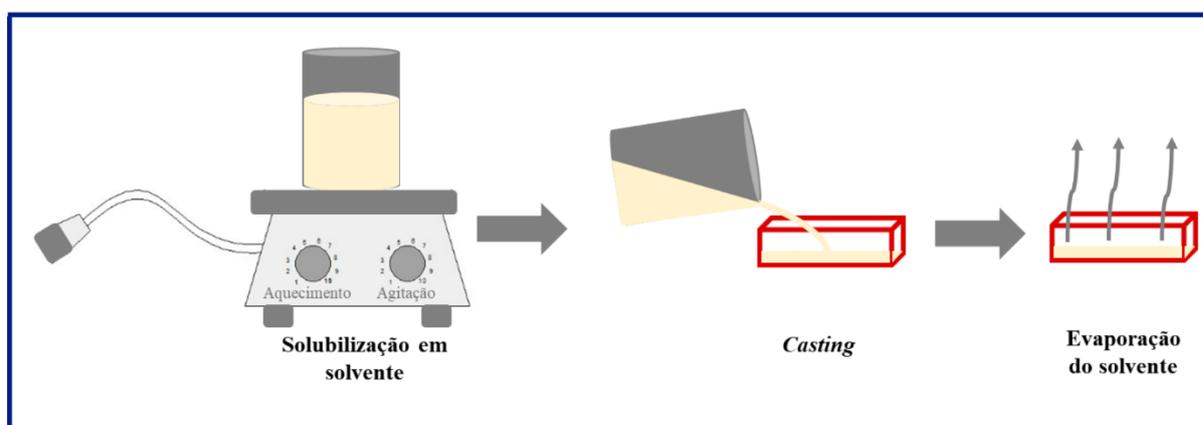
Todo o experimento foi conduzido após testes preliminares, onde obtiveram-se as melhores condições para formação dos filmes e biocompósitos.

As dispersões foram preparadas de acordo com as formulações apresentadas na Tabela 1. Cada solução obteve um conteúdo total de 200 mL. Somente a concentração de glicerina foi constante em todas as soluções e foi escolhida com base em testes prévios.

Tabela 1- Planejamento experimental dos filmes e biocompósitos compostos com diferentes misturas de galactomanana de alfarroba-LBG e Fécula.

Amostra	LBG/Fécula (%)	LBG (g)	Fécula (g)	Glicerina (g)
A1 (100G)	100/0	3	-	0,6
A2 (75G25F)	75/25	2,25	0,75	0,6
A3 (50G50F)	50/50	1,5	1,5	0,6
A4 (25G75F)	25/75	0,75	2,25	0,6
A5 (100F)	0/100	-	3	0,6

Figura 1-Esquema ilustrativo, da técnica de *casting* usada para produção dos filmes e biocompósitos.



Fonte: O autor (2020).

De forma geral, os materiais usados (fécula, galactomanana e glicerina) foram suspensos em água destilada (Tabela 1), sob agitação em agitador magnético, da marca Nova Ética, por um período de 45 minutos em temperatura ambiente (25 °C). Posteriormente, a dispersão

formadora do filme foi aquecida sob agitação por duas horas até que atingisse a temperatura de 70 °C e houvesse a formação de um gel.

Em seguida a dispersão foi colocada em banho de ultrassom (Unique-Ultra cleaner, modelo 1650A), por um período de uma hora, seguido de permanência em estufa à vácuo (New Lab) por 30 minutos, visando a remoção de bolhas contidas no interior da solução (KURT; TOKER; TORNUK, 2017) com modificações.

Finalizado esse processo, 150 mL de dispersão filmogênica, foi transferida para moldes quadrados de silicone, que por sua vez, foram colocados em sala climatizada (23 °C e UR 75%) por 24 horas, para evaporação do solvente, formando dessa forma, o filme. Após evaporação do solvente, os filmes e biocompósitos foram cuidadosamente retirados dos moldes e acondicionados em caixas plásticas, para análises posteriores.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES E BIOCOMPÓSITOS

2.3.1 Potencial zeta das dispersões filmogênicas

O potencial zeta das soluções foi determinado usando o instrumento ZetaSizer Nano (Malvern Instruments, Worcestershire, Reino Unido). As amostras foram diluídas em água ultrapura (0,001% em volume) e depois equilibradas por 120 segundos no equipamento antes da coleta de dados, que por sua vez, foi realizada em 5 leituras contínuas (COSTA et al., 2020). Sendo este experimento realizado na Universidade Estadual de Campinas-SP.

2.3.2 Análise colorimétrica dos filmes e biocompósitos

A análise colorimétrica foi realizada no laboratório de biocombustíveis da Universidade Federal de Minas Gerais- Escola de Engenharia, a qual, foi conduzida com colorímetro triestímulo (marca Hunterlab, modelo Colorflex 45/0) com a escala CIELab (L^* , a^* , b^*). As medidas das cores foram expressas em termos de L^* (100 = clara) e L^* (0 = escura); croma e medida do ângulo Hue, estes parâmetros representam a intensidade e tonalidade da cor, respectivamente. A diferença de cor de cada um dos parâmetros foi obtida a partir da leitura do padrão branco. A diferença de cor e medidas de intensidade e tonalidade da cor foram calculadas de acordo com as equações (1), (2) e (3) (BORGES et al., 2002).

$$C^* = \sqrt{(a^2 + b^2)} \quad (1)$$

$$h^* = \tan^{-1}(b^*/a^*) \quad (2)$$

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2} \quad (3)$$

Em que: $\Delta L = L^*$ padrão – L^* amostra; $\Delta a = a^*$ padrão – a^* amostra; $\Delta b = b^*$ padrão – b^* amostra.

2.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada no laboratório de biocombustíveis da Universidade Federal de Minas Gerais- Escola de Engenharia. Os espectros de FTIR foram obtidos por meio de um espectrômetro de infravermelho (Shimadzu IRAffinity-1, Japão), as regiões espectrais de transmitância foram obtidas entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , em resolução de 4 cm^{-1} , por meio de um detector DLATGS (Deuterated Triglycine Sulfate Doped with L-Alanine) (MOSTAFAVI et al., 2016).

2.3.4 Análise térmica - TGA/DTG e DSC

A estabilidade térmica (TGA e DTG) dos filmes e biocompósitos foi analisada no laboratório de biocombustíveis da Universidade Federal de Minas Gerais- Escola de Engenharia, em equipamento Shimadzu TGA-51. Aproximadamente 20 mg de amostra foi adicionada em cadinho de alumínio e aquecido em temperaturas de 25 a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, sob taxa de fluxo de gás nitrogênio de $150 \text{ mL}/\text{minuto}$. O experimento foi conduzido com base nos protocolos descritos por Weerapoprasit e Prachayawarakorn (2016), com modificações.

Já a análise de Calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi conduzida conforme a norma D3418-12 (ASTM, 2012), em calorímetro DSC60 Shimadzu, localizado no Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Química da UFMG. As amostras foram adicionadas em cadinhos de alumínio selados, submetidos a dois ciclos subsequentes de aquecimento e resfriamento, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de gás de $50 \text{ mL}/\text{min}$.

No primeiro ciclo os filmes foram submetidos ao aquecimento iniciando em temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ até $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, as amostras foram resfriadas até $-50 \text{ }^\circ\text{C}$. No segundo aquecimento, a temperatura variou de $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.3.5 Determinação da Espessura, conteúdo de umidade e solubilidade dos filmes e biocompósitos

As determinações de espessura, umidade e solubilidade foram realizadas no laboratório de biocombustíveis da Universidade Federal de Minas Gerais- Escola de Engenharia. A medida da espessura foi aferida com micrômetro Mitutoyo-Japão, em 10 posições aleatórias para cada amostra. As medidas obtidas foram utilizadas para calcular a permeabilidade de vapor de água.

Já o conteúdo de umidade foi determinado de acordo com o método gravimétrico da ASTM D644-99 em estufa a 105 °C por um período de 24 horas. Em resumo, as amostras foram pesadas (P1), secas e pesadas novamente (P2). O conteúdo de água foi determinado em função da variação do peso inicial e final das amostras após secagem, os resultados foram expressos em base úmida, conforme equação 4.

$$\text{Conteúdo de umidade}(\%) = \frac{(P_1 - P_2)}{P_1} \times 100 \quad (4)$$

Para solubilidade foi utilizado o método de Goutard et al. (1994), com modificações realizadas por Antoniou et al. (2014). As amostras (W_0) foram cortadas em circunferência de 2.0 cm de diâmetro (peso entre 0,02-0,06) e transferidas para erlenmeyer (250 mL) contendo 50 mL de água destilada. Todas as amostras foram submetidas a agitação em 70 rpm em temperatura de 20 °C por um período de 24 horas, conforme ilustra a Figura 2.

Figura 2-Solubilidade dos filmes e biocompósitos.



Fonte: O autor (2020).

Após esse processo as amostras foram filtradas em papel filtro (previamente seco e pesado) para recuperar a amostra de filme e/ou biocompósito que não foi dissolvida (W_1), esta, foi seca a 105 °C durante 24 horas. A solubilidade em água foi calculada por meio da equação 5, sendo a análise realizada em triplicata para cada amostra.

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100 \quad (5)$$

2.3.6 Análise de permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes e biocompósitos

A determinação de permeabilidade ao vapor da água foi conduzida seguindo o protocolo padrão dessecante modificado ASTM E96-15 (ASTM, 2015) e foi realizada no laboratório de biocombustíveis da Universidade Federal de Minas Gerais- Escola de Engenharia.

Previamente, as amostras permaneceram por 48 horas em ambiente climatizado com controle de temperatura e umidade relativa do ar, estabelecida em 75%, após esse período, as amostras foram fixadas, com auxílio de cera de abelha, em cápsulas circulares com paredes impermeáveis, contendo em seu interior cloreto de cálcio granulado previamente seco em estufa com circulação de ar. O sistema cápsula e filme foi pesado e acondicionado em dessecadores contendo solução saturada de cloreto de sódio à 21 °C (Figura 3), de forma a manter a umidade relativa a 75%.

O ganho de peso pelas cápsulas foi verificado em balança analítica, com um total de dez pesagens em intervalos de 30 minutos, totalizando cinco horas de análise. A análise foi realizada em quadruplicata em duas repetições e a permeabilidade ao vapor de água, calculada utilizando a Equação 6, expressa em g/m.s.Pa.

$$PVA = \frac{W}{t} \cdot \frac{e}{A \cdot \Delta P} \quad (6)$$

Onde:

w/t representa o cálculo da regressão linear dos pontos experimentais de ganho de peso (g) da cápsula de medida em função do tempo.

e: espessura do filme;

A: área exposta do filme;

ΔP : diferencial de pressão de vapor de água por meio do filme para a água pura a 25 °C.

Figura 3-Permeabilidade ao vapor de água dos filmes e biocompósitos.



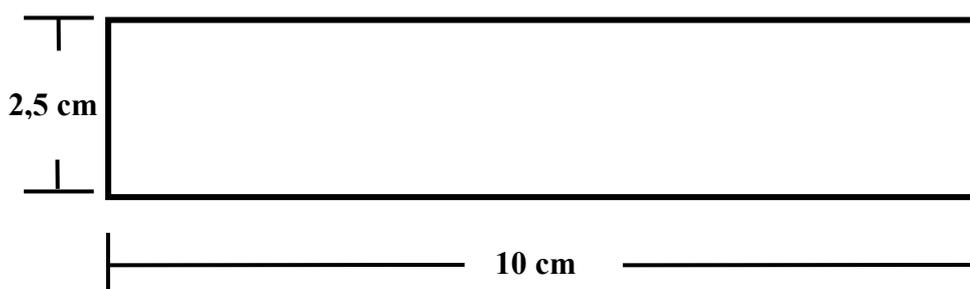
Fonte: O autor (2020).

2.3.7 Propriedades mecânicas de tração dos filmes e biocompósitos

A análise das propriedades mecânicas de tração foi realizada seguindo os protocolos estabelecidos pela norma ASTM D 8

+82-12 (ASTM, 2012), com algumas adaptações. Os ensaios foram conduzidos no Laboratório de Operações, Processos e Tecnologia da Faculdade de Farmácia da UFMG. Os corpos de provas (seis, para cada grupo de amostra) foram cortados com bisturi conforme as dimensões apresentadas na Figura 4.

Figura 4- Esquema ilustrativo do corpo de prova usado na análise de tração.



Fonte: O autor (2020).

Os ensaios foram conduzidos em texturômetro da marca TA-XT2i, com célula de carga 25 N e velocidade de separação das garras 10 mm/s, partindo de uma separação inicial de 50 mm até ruptura do filme. Os cálculos referentes às propriedades mecânicas foram realizados utilizando os dados obtidos na análise de espessura. Para isso, utilizou-se um micrômetro Mitutoyo, N° 103 – 137, sendo a espessura aferida em cinco pontos distintos e aleatórios de cada corpo de prova.

2.3.8 Análise estatística

A análise de variância (ANOVA) foi realizada usando o software Minitab 19 e as diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os tratamentos foram avaliadas pelo teste de Tukey.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 POTENCIAL ZETA

A determinação do potencial zeta foi realizada visando avaliar a estabilidade das dispersões filmogênicas, assim, valores de potencial zeta maiores do que ± 30 mV indicam partículas altamente carregadas (negativa ou positivamente), ou seja, quanto maior for o

potencial zeta, maior será a repulsão das partículas e conseqüentemente mais estável será a dispersão. Caso contrário, as partículas tendem a agregar ao longo do tempo, o que conseqüentemente leva a instabilidade do armazenamento da dispersão (BRAVO et al., 2016). Além disso, conhecer as propriedades dos polissacarídeos, como informações sobre o potencial zeta, é importante para obtenção de materiais funcionais e estáveis (CARNEIRO-DA-CUNHA et al., 2011).

Dados referentes a essa determinação analítica com as matrizes utilizadas nessa pesquisa, ainda são escassos ou inexistentes. A Tabela 2, apresenta os valores obtidos para o potencial zeta das dispersões filmogênicas referente às cinco amostras elaboradas.

Tabela 2- Potencial Zeta das dispersões filmogênicas dos filmes e biocompósitos

Amostras- Proporção de G/F	Potencial Zeta (mV)
A1 (100G)	-17,24 ± 3,30 ^C
A2 (75G25F)	-11,34 ± 1,92 ^B
A3 (50G50F)	-10,61 ± 1,21 ^{AB}
A4 (25G75F)	-9,81 ± 1,08 ^{AB}
A5 (100F)	-8,20 ± 1,65 ^A

Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes.

G: Galactomanana de alfarroba; F: Fécula da casca e entrecasca de mandioca.

A Tabela 2 mostra que o potencial zeta das dispersões filmogênicas é influenciado pela concentração de galactomananas presentes. Todas as dispersões apresentaram valores negativos, logo, a carga dessas dispersões é negativa, o que pode ser explicado pela estrutura química das matrizes em estudo. De acordo com Kaminski (2013) e Peçanha et al. (2017) os polissacarídeos apresentam grupos hidroxilas em sua estrutura. Estes estão adsorvidos contribuindo para carga negativa das soluções. Nas amostras contendo galactomananas, por exemplo, também é possível que a carga negativa seja devido à presença de resíduos de D-galactose que estão mais expostos e por isso, sofrem oxidação formando ácido galacturônico e a dissociação destes pode contribuir para esse comportamento (MENDES (2015).

Os resultados obtidos no presente estudo concordam com trabalhos anteriores, Selin e Sahiner (2018) produziram microgéis de LBG e verificaram valor de -17,67 mV para o potencial zeta da amostra em estudo. Mendes (2015) e Carneiro-da-Cunha et al. (2011) em soluções de *Caesalpinia pulcherrima* encontraram valores de potencial zeta de -12,20; -13,7 e -2,1 (mV), respectivamente. Soluções de tapioca foram estudadas por Homayouni, Kavooosi e

Nassiri, (2017) os autores observaram valor de potencial zeta de -8,9 (mV), corroborando com os dados obtidos na presente pesquisa.

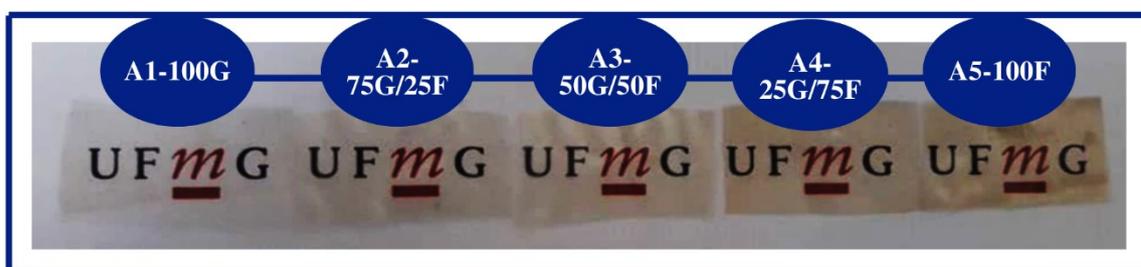
De acordo com Wongsagonsup et al. (2005) e Oleyaei et al. (2018) sistemas que apresentam potencial zeta mais negativo que -30 mV ou mais positivo que +30 mV são sistemas considerados estáveis. Portanto, nessas condições as cargas se repelem. Em contrapartida, se as partículas apresentarem baixos valores de potencial zeta, não dispõe de força suficiente para impedir a aglomeração.

Com base nos resultados apresentados, as amostras contendo galactomananas de alfarroba foram mais estáveis, uma vez que o potencial zeta apresentou valores mais negativos quando comparados com o filme elaborado somente com a fécula da casca e entrecasca de mandioca. Isso é importante para formação de filmes e biocompósitos homogêneos, uma vez que, nessas condições, as partículas tendem a se repelir e conseqüentemente não ocorre a respectiva aglomeração.

3.2 ANÁLISE COLORIMÉTRICA

Ao analisar visualmente os filmes e biocompósitos, nota-se uma discrepância em sua coloração (Figura 5), o que pode ser confirmado com a análise colorimétrica (Tabela 3).

Figura 5- Fotografia digital dos Filmes e biocompósitos produzidos



Fonte: O autor (2020).

A Tabela 3 apresenta os resultados para análise colorimétrica. Os filmes apresentaram um lado com superfície sem brilho e outro com brilho (parte voltada para o molde), ambos foram avaliados e tiveram suas médias comparadas.

A luminosidade (L^*) refere-se a quanto uma determinada amostra é escura ou clara e apresenta uma variação entre 0 (preto) a 100 (branco). Os demais parâmetros C^* (croma) e h^* (hue) representam a intensidade e tonalidade da cor respectivamente.

Tabela 3- Análise colorimétrica para as amostras de filmes e biocompósitos

Grupo 1-Lado sem brilho	L*	C*	h*	ΔE
A1 (100G)	88,83±0,80 ^{aA}	5,7±0,5 ^{aC}	-79,92±0,11 ^{bB}	7,51±0,65 ^{dFG}
A2 (75G25F)	87,84±0,01 ^{aAB}	7,16±0,29 ^{aC}	-85,20±0,07 ^{cC}	9,58±0,44 ^{cBDEF}
A3 (50G50F)	86,4±0,37 ^{aAB}	8,51±0,23 ^{abABC}	-87,11±0,31 ^{dD}	10,59±0,60 ^{bcCD}
A4 (25G75F)	85,91±0,75 ^{aAB}	9,67±0,18 ^{abABC}	-89,18±0,71 ^{dD}	11,95±0,11 ^{bD}
A5 (100F)	82,13±1,51 ^{bC}	16,52±5,01 ^{bAB}	87,53±0,73 ^{aA}	22,87±0,18 ^{aA}
Grupo 2-Lado com brilho	L*	C*	h*	ΔE
A1 (100G)	87,56±0,65 ^{aAB}	5,76±0,12 ^{aC}	-79,80±0,55 ^{bB}	6,78±0,80 ^{dG}
A2 (75G25F)	87,14±0,17 ^{aAB}	7,32±0,43 ^{abBC}	-85,66±0,33 ^{cC}	7,72±0,46 ^{cdEFG}
A3 (50G50F)	85,38±0,07 ^{aB}	9,04±1,02 ^{abABC}	-87,93±0,59 ^{cdD}	9,68±0,70 ^{bcDE}
A4 (25G75F)	85,45±1,20 ^{aB}	9,84±0,20 ^{abABC}	-89,27±0,82 ^{dD}	11,32±0,49 ^{bCD}
A5 (100F)	82,28±0,26 ^{bC}	16,73±5,37 ^{bA}	87,36±0,55 ^{aA}	15,37±0,32 ^{aB}

Valores médios ± desvio padrão.

Médias com letras diferentes em uma mesma coluna indicam que os valores apresentam diferença significativa entre si pelo Teste de Tukey a 95% de confiança.

Letras minúsculas representam o teste para médias entre as amostras do grupo.

Letras maiúsculas representam o teste para médias entre os dois grupos.

Como pode ser observado na Tabela 3, as amostras contendo galactomanana de alfarroba apresentaram uma maior tendência ao branco, sendo que o filme elaborado com 100 % dessa matriz foi o mais claro entre as amostras avaliadas. Todos os filmes e biocompósitos foram considerados fracamente intensos, todavia, essa intensidade foi maior ao aumentar a concentração de fécula, possivelmente devido à presença de película marrom na casca da mandioca utilizada para obtenção da fécula.

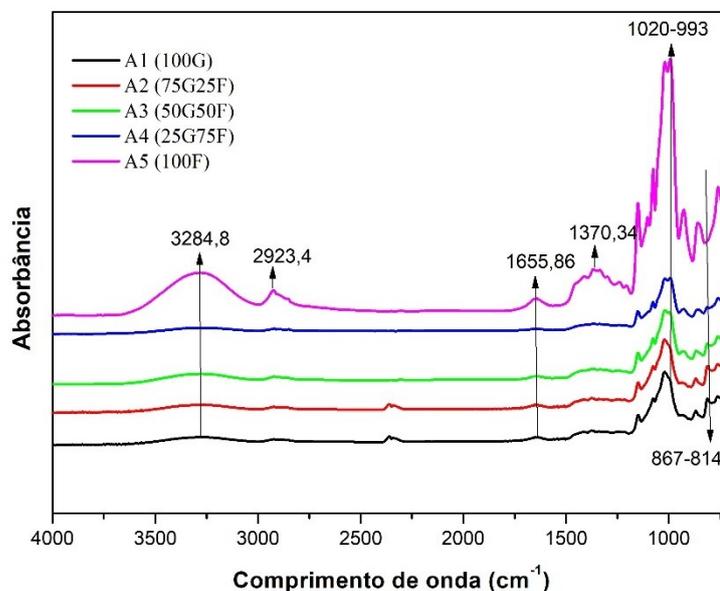
Esse mesmo comportamento foi observado ao avaliar a tonalidade da cor, conforme o sistema CIELAB, valores próximos de 90 correspondem a tonalidade amarela e foi observado somente quando 100% de fécula da casca e entrecasca de mandioca foi utilizado para elaborar os filmes. Todas as amostras contendo galactomananas tiveram uma tendência ao azul.

A maior diferença de cor também foi observada no filme com 100% de fécula, essa diferença foi inversamente proporcional à luminosidade. Comportamento semelhante foi observado por La Fuente et al. (2019), os autores elaboraram filmes biodegradáveis a partir de fécula de mandioca ozonizada e observaram que à medida que a luminosidade dos filmes aumentou, ocorreu diminuição da diferença de cor dessa amostra, corroborando com os resultados obtidos no presente estudo.

3.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A análise de FTIR foi utilizada para avaliar possíveis interações químicas e/ou modificações estruturais entre a galactomanana de alfarroba, fécula extraída da casca e entrecasca de mandioca e o plastificante. Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 6.

Figura 6- Espectros obtidos para as amostras de filmes e biocompósitos



Fonte: O autor (2020).

Uma banda dentro da faixa de 3000-3500 cm⁻¹, geralmente, atribuída ao alongamento de vibração de grupos hidroxilas, pode ser observada nos espectros de filmes e biocompósitos ilustrados na Figura 6, cuja redução da intensidade de absorção foi observado com a adição e aumento da concentração de galactomananas na matriz polimérica.

De forma geral, bandas nessa faixa podem ocorrer devido ao alongamento de grupos OH presentes na fécula, bem como, vibrações desses grupos, formadas por ligações de hidrogênio entre as hidroxilas de galactomananas e moléculas de água (ALBUQUERQUE et al., 2017; TRAVALINI et al., 2019). Mas é importante considerar que nessa faixa, também podem ser encontrados fenóis, hemicelulose, celulose e lignina, sabe-se que a fécula utilizada para elaboração dos filmes e biocompósitos foi extraída da casca e entrecasca da mandioca, no capítulo anterior, verificaram-se grupos característicos desses constituintes na análise de FTIR. Relatos na literatura reforçam que quanto maior a banda, maior é o conteúdo desses constituintes presentes, isso pode justificar o fato de a banda ter uma maior intensidade na formulação elaborada somente com a fécula da casca e entrecasca de mandioca (EDHIREJ et al., 2018).

Esse resultado está de acordo com o pico ($2923,4\text{ cm}^{-1}$) encontrado para a formulação A5 (100F) onde picos nessa faixa são atribuídos ao alongamento dos grupos CH, sendo os principais grupos funcionais encontrados em lignina, hemicelulose e celulose (DO LAGO et al., 2021; HAN et al., 2013; LEITE; ZANON; MENEGALLI, 2017).

O pico em aproximadamente 1655 cm^{-1} pode ser resultado da existência de moléculas de água (MENDES et al., 2016; KURT et al., 2017). A maior intensidade desse pico reflete a característica hidrofílica da fécula, nota-se uma alteração desse pico com a redução da concentração de fécula nas formulações, justificando o comportamento observado.

Em aproximadamente 1370 cm^{-1} foi observado a banda de flexão característica da ligação CH. Esse resultado é coerente com achados na literatura, onde se verifica bandas entre $1336\text{-}1371\text{ cm}^{-1}$ para filmes elaborados com fécula de mandioca (MÉNDEZ et al., 2022; TRAVALINI et al., 2019).

Os filmes e biocompósitos produzidos são a base de polissacarídeos e sua presença pode ser confirmada por meio da região que varia entre $1300\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, esta, é conhecida como *fingerprint*, pois os carboidratos geralmente apresentam absorção nessa região (BARBOSA, 2007; WARREN et al., 2016). Assim, verificaram-se espectros variando entre $1020\text{-}990\text{ cm}^{-1}$ para todas as amostras analisadas, possivelmente devido ao alongamento de ligações C-O; C-O-H (DEEYAI et al., 2013; WARREN; GIDLEY; FLANAGAN, 2016). Bandas nessa região também podem indicar, ligações estáveis de hidrogênio e o plastificante, entre as moléculas dos polissacarídeos (SCHMITT et al., 2015).

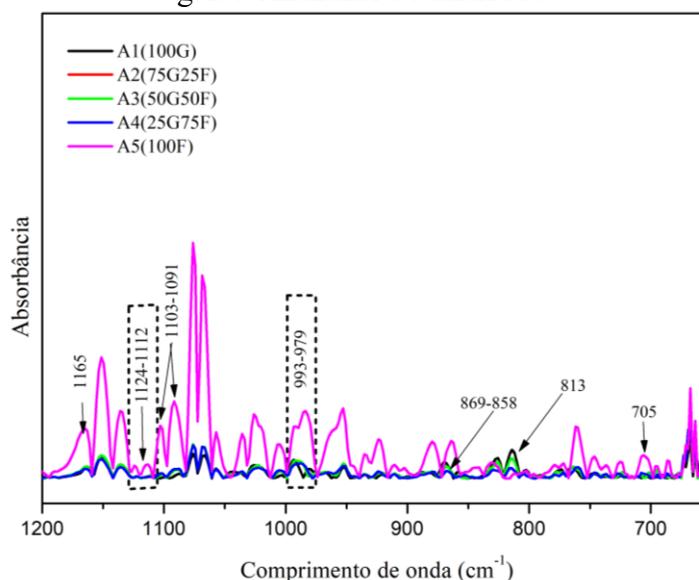
O filme com 100% de fécula apresentou um pico com maior intensidade em 1020 cm^{-1} e outro em 993 cm^{-1} . Sendo que este, apresenta uma tendência de redução com a adição de galactomananas de alfarroba e desaparecimento total na formulação A1 (100G). Esse comportamento pode ser explicado pelo processo de retrogradação do amido, onde ocorre a recristalização da amilopectina e cristalização da amilose. Outra possibilidade seria a interação entre hidroxilas do amido, glicerol e celulose (XU et al., 2016). Esse pico não foi observado nas amostras A5 (100G) e A4 (75G/25F). É possível considerar que o aumento da concentração de fécula proporcionou o surgimento desse pico, e no capítulo anterior picos característicos de celulose foram encontrados na análise de FTIR

Foi observado também bandas em 867 cm^{-1} e $814,03\text{ cm}^{-1}$ de forma mais intensa nas amostras A1 (100G) e A2 (75G/25F), bem como, a redução da sua intensidade com o aumento da concentração de fécula, esse comportamento também foi relatado em outros estudos em filme produzido com galactomanana (ALBUQUERQUE et al., 2017; NASCIMENTO et al., 2019; YUEN et al., 2009). Os autores pontuam que bandas nessa faixa estão relacionadas com

a presença e configurações anoméricas e ligações glicosídicas, atribuídas a unidades de α -D-galactopirronose e β -D-manopirronose, respectivamente, que por sua vez constituem a cadeia de galactomanana.

Observa-se que os espectros dos filmes e biocompósitos foram característicos das matrizes de estudo (fécula e galactomanana), não foi observando mudanças estruturais. Contudo, é possível que os espectros tenham apresentado sobreposição de grupos e/ou ligações na região que varia entre 1200 a 650 cm^{-1} , isso é comum em polissacarídeos, e dificulta uma melhor discriminação. Diante disso, foi aplicado a segunda derivada e os espectros obtidos estão apresentados na Figura 7.

Figura 7- Espectros obtidos a partir da 2ª derivada para as amostras de filmes e biocompósitos elaborados a partir da fécula da casca e entrecasca de mandioca e das galactomananas de alfarroba



Analisando os espectros da segunda derivada, verificou-se um aumento da intensidade na maioria dos picos presentes nas amostras com maiores concentrações de fécula extraída da casca e entrecasca de mandioca. Mesmo tendência relatada anteriormente e apresentada na Figura 6. É interessante ressaltar que, essa matriz, além da predominância da fração amilácea, apresenta na sua composição a celulose, hemicelulose e lignina, conforme observado nos espectros de FTIR apresentados no capítulo anterior. Assim, os espectros do filme (A5-100F) e biocompósitos apresentaram similaridade com polissacarídeos presentes, e ao comparar os espectros da segunda derivada, picos característicos de hemicelulose e celulose foram melhor discriminados (1165 e 1103 cm^{-1}). Picos próximos (1164 e 1103 cm^{-1}) foram relatados em estudos anteriores, nos quais, os autores atribuem às vibrações de ligações glicosídicas (O-C-

O) de hemicelulose e celulose, respectivamente (LIU et al., 2021; CANGUSSU et al., 2021). Ademais, o pico que aparece em 1091 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento C-O (MARENGO; VERCELHEZE; MALI, 2013).

Pode-se observar também, picos em 1124 e 1112 cm^{-1} que aparecem somente no filme elaborado com 100% de fécula. De acordo com Thessrimuang e Prachayawarakorn (2018) a faixa entre 1000 e 1200 cm^{-1} é atribuída às vibrações de alongamento C-O do anel de glicopirranose. Dessa forma, é possível que esse oxigênio tenha participado de ligações intermoleculares com as galactomananas, por isso esses picos não foram observados nas demais amostras estudadas.

Essa mesma tendência foi observada em 993 e 979 cm^{-1} . De acordo com Okrathok et al. (2022) a faixa entre 980 e 1000 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-O do amido. Nota-se um ombro e um pico maior no filme elaborado com 100% de fécula em 993 e 983 cm^{-1} . Já no filme elaborado com 100% de galactomanana de alfarroba o pico é observado em 979 cm^{-1} . Ao comparar com os biocompósitos nota-se o desaparecimento do pico maior e um leve deslocamento para 987 cm^{-1} , indicando interação intermolecular entre o amido e a galactomanana.

A segunda derivada também possibilitou uma melhor discriminação de grupos funcionais da galactomanana. Verificaram-se picos em 869, 858 cm^{-1} e um mais intenso em 813 cm^{-1} . Esses picos encontram-se na região anomérica (configuração α e β , atribuídas às unidades de galactopirranose e manopirranose) confirmando os achados apresentados na Figura 6. Ademais, Pawar e Lalitha (2014), observaram o pico em 813 cm^{-1} e sugerem a existência de manose na estrutura da galactomanana.

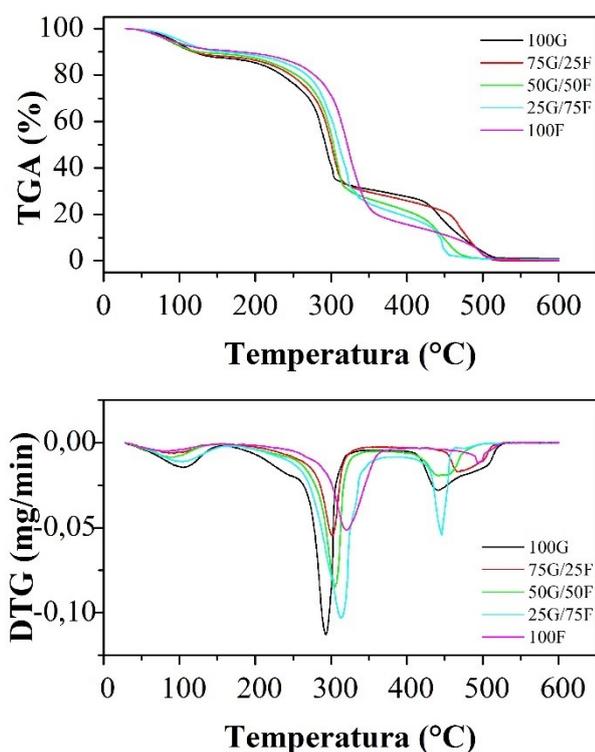
Por fim, uma banda foi observada em 705 cm^{-1} e foi atribuída à presença de estruturas aromáticas. Tibolla et al. (2020) observaram bandas de absorção próximas (703 e 762 cm^{-1}), os autores relataram que a existência desse grupo pode estar associada à presença de fenólicos, concordando com os achados no capítulo anterior desse estudo.

De forma geral, a segunda derivada permitiu identificar de forma mais assertiva, grupos presentes nas amostras estudadas. Ficou evidente que os filmes e biocompósitos apresentaram espectros característicos das matrizes de estudo. Leves alterações estruturais foram observadas para os biocompósitos apontando interação intermolecular entre a fécula e galactomanana. As maiores diferenças observadas entre as formulações estudadas concentram-se na intensidade dos picos e/ou bandas conforme a formulação. Esses achados são considerados positivos, pois de acordo com Mostafavi et al. (2016) similaridades estruturais são evidências da miscibilidade entre os constituintes da amostra.

3.4 ANÁLISE TÉRMICA TGA/DTG E DSC PARA AS AMOSTRAS DE FILMES E BIOCOMPÓSITOS

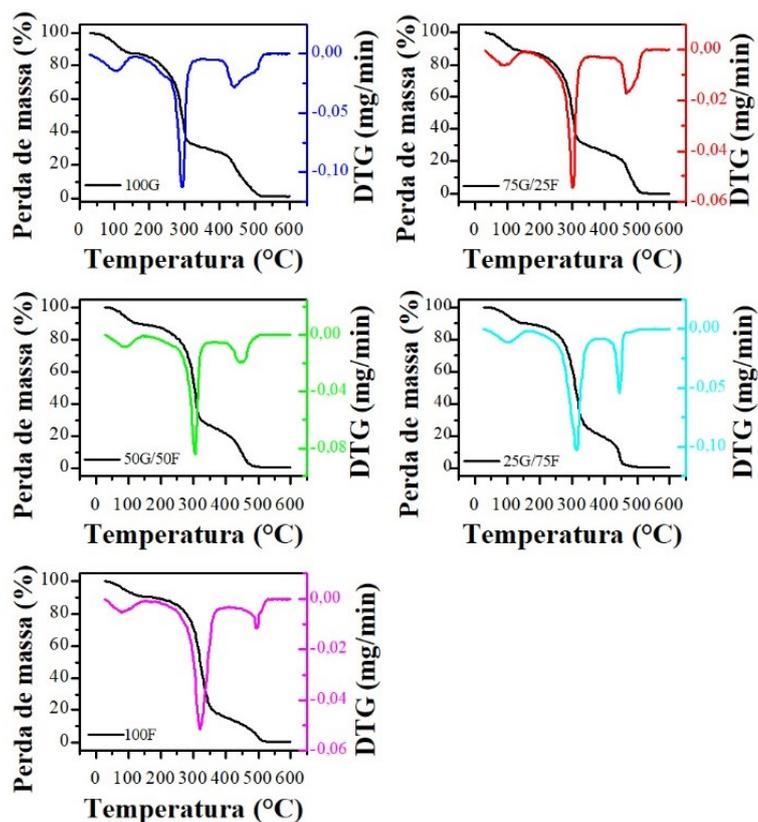
Os termogramas a seguir (Figura 8 e Figura 9) foram obtidos a partir da análise termogravimétrica, visando verificar a degradação térmica e estabilidade dos filmes e biocompósitos. Essa análise fornece a perda de massa das amostras em função do aumento controlado da temperatura.

Figura 8- Curvas TGA e DTG dos filmes e biocompósitos elaborados a partir da fécula da casca e entrecasca de mandioca e das galactomananas de alfarroba



Fonte: O autor (2020).

Figura 9- Curvas TGA e DTG dos filmes e biocompósitos elaborados a partir da fécula da casca e entrecasca de mandioca e das galactomananas de alfarroba



Fonte: O autor (2020).

Todas as amostras apresentaram três eventos térmicos, como observado nos termogramas acima. O primeiro destes, foi observado em temperaturas menores que 150 °C, correspondente a evaporação das moléculas de água (MARTINS et al., 2013; KURT; TOKER; TORNUK, 2017). Nesse primeiro evento, foi observado uma perda decrescente de massa, conforme aumento da concentração da fécula na formulação, com perdas variando de 12,52% (100% galactomanana) a 9,25% (100%, fécula). Possivelmente, devido à presença de celulose e lignina na fécula, constatada anteriormente na análise de FTIR. Sua presença permite maior adsorção e interação com moléculas de água, dificultando sua liberação, assim quanto maior a concentração de fécula, maior é a retenção de água, justificando os resultados observados.

Na Tabela 4 é possível comparar os valores de temperatura inicial e final dos eventos térmicos ocorridos em todas as formulações estudadas.

Tabela 4- Temperatura inicial e final dos eventos térmicos, e respectivas perdas de massa dos filmes e biocompósitos elaborados a partir da fécula da casca e entrecasca de mandioca e galactomanana de alfarroba

Amostra G/F	Estágio	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Pico de DTG (°C)	Perda de massa (%)
A1-100G	1°	30.36	156.64	104.67	12,52
	2°	156.64	345.24	292.12	56,24
	3°	345.24	523.62	442.78	30,05
Resíduo	-	-	-		1,19
A2-75G/25F	1°	35.01	152.41	88.62	11,63
	2°	152.41	350.23	300.58	58.18
	3°	350.23	599.78	469.35	29.41
Resíduo	-	-	-		0.78
A3-50G/50F	1°	29.81	151.06	88.38	10.77
	2°	151.06	355.74	304.03	62.90
	3°	355.74	597.68	447.39	25.51
Resíduo	-	-	-		0,82
A4-25G/75F	1°	28.04	167.14	103.10	10.36
	2°	167.14	378.23	311.80	68.18
	3°	378.23	597.70	445.88	20.87
Resíduo	-	-	-		0.59
A5-100F	1°	29.46	150.79	84.19	9.25
	2°	150.79	400.45	321.60	75.04
	3°	400.45	598.28	491.23	15.14
Resíduo	-	-	-		0.57

Como apresentado, além do evento de desidratação citado anteriormente, outros dois eventos, possivelmente relacionados à presença de glicerol e degradação dos polissacarídeos foram observados. Os resultados obtidos estão de acordo com outros estudos, em que usaram polissacarídeos como matriz de avaliação (ANTONIOU et al., 2014; MENDES et al., 2016).

Foi observado perdas de massa de forma crescente, ao aumentar a concentração de fécula. Eventos em temperaturas próximas a 200 °C são atribuídos à decomposição de glicerol, constituinte presente em todas as amostras avaliadas, e em temperaturas superiores a essa, estão relacionadas à decomposição de polissacarídeos (MARTINS et al., 2013; WEERAPOPASIT; PRACHAYAWARAKORN, 2016). Para esse estágio, a maior perda de massa (75,05%) foi observada no filme elaborado com 100% de fécula (A5-100F), possivelmente devido à presença de outros polissacarídeos presentes na fécula, tais como, hemicelulose, celulose e ligninas. De acordo com Zhao et al. (2019) esses constituintes apresentam degradação entre 200 e 400 °C, onde a hemicelulose degrada em temperaturas que variam entre 180-320 °C, a decomposição

da celulose acontece entre 320 e 400 °C e lignina em temperaturas acima de 360 °C, confirmando os resultados observados.

Por fim, o último estágio inicia-se em temperaturas que variam de 345 a 400 °C, com perda de massa decrescente ao aumentar a quantidade de fécula adicionada. Eventos nessa faixa de temperatura podem estar associados com degradação de galactomananas. Albuquerque et al. (2017) avaliaram filme à base de galactomanana e identificaram decomposição de polissacarídeos nas faixas de 347 a 369 °C; Kurt, Toker e Tornuk (2017) avaliaram a sinergia de goma xantana e de alfarroba em filmes biodegradáveis, e relataram degradação de polissacarídeos na faixa de 152 a 359 °C.

Ademais, faixas acima de 450 °C são atribuídas a degradação de subprodutos gerados no decorrer da degradação dos materiais (El OUAQOUDI et al., 2015; RODRÍGUEZ et al., 2012).

Nenhum outro evento foi observado em temperaturas acima de 598 °C, indicando predominância, somente, de materiais inorgânicos. Foi observado que o filme contendo 100% de adição de fécula, foi o que apresentou a degradação mais completa de todo o material presente, resultando conseqüentemente em um menor valor de resíduo (0,57%).

De forma geral, ao comparar todos os filmes e biocompósitos estudados, verificou-se que as amostras A1 (100G) e A4 (75F/25G) apresentaram maior resistência ao início de degradação no 2 estágio de degradação, considerado principal evento térmico. Contudo, as amostras com maiores concentrações de fécula, apresentaram no último evento térmico as maiores temperaturas de degradação (A5-100F pico máximo de degradação em aproximadamente 491 °C). Considerando o principal evento térmico (2º estágio), é possível sugerir que a amostra A4 foi a que apresentou o melhor desempenho para essa determinação analítica.

Com relação à Calorimetria diferencial de varredura (DSC), sua determinação foi realizada com intuito de verificar a transição das fases dos filmes e biocompósitos, uma delas é a temperatura de transição vítrea (T_g) onde Fakhouri (2009), define como sendo, uma transição de ordem estrutural, que por sua vez, leva a uma mudança na mobilidade e flexibilidade das moléculas.

Nos filmes obtidos, com exceção da amostra A2 (75F/25F) foi observado um valor único de T_g, conforme apresentado na Tabela 5. Esse comportamento sugere que não houve separação de fases entre as matrizes (Galactomanana, glicerol e fécula), indicando a homogeneidade do material analisado (AL-HASSAN; NORZIAH (2012)).

Todavia, essa compatibilidade não foi observada na amostra A2, constatou-se dois eventos de Tg (Tabela 5), possivelmente, essa concentração estudada, não foi suficiente para envolver toda a matriz polimérica, formando u material heterogêneo.

Tabela 5- Valores de temperatura de transição vítrea para as amostras de filmes e biocompósitos.

Amostras- G/F	Tg ₁ (°C)	Tg ₂ (°C)
A1 (100G)	-18,57	-
A2 (75G/25F)	-17,09	-7,71
A3 (50G/50F)	34,18	-
A4 (25G/75F)	-12,64	-
A5 (100F)	-17,29	-

G:Galactomanana de alfarroba.

F: Fécula da casca e entrecasca de mandioca.

Acrescenta-se ainda, que filmes de amido elaborados com plastificantes apresentam valores de Tg próximos de 30 °C, tendo em vista que, os plastificantes reduzem as forças intermoleculares, bem como, aumentam a mobilidade das cadeias dos polímeros, dessa forma favorecem a transição do material do estado vítreo para um estado gomoso ou de borracha (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Todas as amostras foram elaboradas com adição de glicerol como agente plastificante, e somente a amostra A3 apresentou valor de tg próximo a esse valor (SHI et al., 2013; SOUZA et al., 2012; HORNUNG et al., 2017). Esse comportamento pode estar associado com um maior conteúdo de água presente na amostra, como observado na análise de umidade, conforme seção a seguir. O conteúdo de água presente nessa amostra influenciou sua Tg devido seu efeito plastificante potencializando a mobilidade intercadeias do polímero (HAZRATI et al., 2021).

Foi possível observar também que o filme com 100% de galactomanana apresentou menor valor para Tg. Isso pode ser justificado pela razão de Manose/Galactose, Mikkonen et al. (2007) relatam que quanto maior a razão M/G, menor será o valor de Tg. Comportamento semelhante foi observado por Santos et al. (2015) em estudo sobre a relação entre estrutura de galactomanana e propriedades físico-químicas dos filmes produzidos.

Além disso, com exceção da amostra A3, os demais filmes e biocompósitos apresentaram temperatura de transição vítrea negativa, assim a aplicação desses materiais para embalagens alimentícias pode estar voltada para produtos que necessitem de refrigeração. Resultados próximos foram relatados por Vicentino et al. (2011) em produção de filmes de fécula de mandioca modificado para recobrimento e conservação de uvas, os autores observaram valores de -12 °C para Tg e pontuaram que as uvas podem ser acondicionadas até

essa temperatura, mantendo a flexibilidade e contribuindo para aumentar a vida de prateleira do produto. Dessa forma, os biocompósitos produzidos neste estudo podem ser utilizados para produtos refrigerados.

3.5 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA, UMIDADE, SOLUBILIDADE E PVA DOS FILMES E BIOCOMPÓSITOS

A Tabela 6 apresenta os dados obtidos para espessura, umidade, solubilidade e PVA dos filmes e biocompósitos estudados.

Tabela 6- Médias e desvio padrão obtidas para a espessura, umidade, solubilidade e PVA.

Amostra- G/F	Espessura (mm)	Umidade (%)	Solubilidade (%)	PVA (g.mm/m².h.kPa)
A1 (100G)	0,031 ± 0,006	9,15 ± 1,59	90,3 ± 0,8 ^A	0,180 ± 0,008
A2 (75G/25F)	0,039 ± 0,008	9,16 ± 0,25	81,33 ± 0,01 ^A	0,20 ± 0,03
A3 (50G/50F)	0,043 ± 0,015	10,14 ± 0,69	70,47 ± 0,01 ^A	0,23 ± 0,02
A4 (25G/75F)	0,047 ± 0,018	8,59 ± 2,30	63,20 ± 12,29 ^A	0,23 ± 0,05
A5 (100F)	0,063 ± 0,011	8,72 ± 0,74	24,18 ± 0,04 ^B	0,21 ± 0,01

G:Galactomanana de alfarroba.

F: Fécula da casca e entrecasca de mandioca.

A determinação da espessura em materiais biodegradáveis para embalagens é imprescindível, tendo em vista a sua influência sobre vários parâmetros, tais como: cor, permeabilidade, propriedades mecânicas, solubilidade, dentre outros. Dessa forma, sua aferição permite definir a homogeneidade e o grau de compactação do material em estudo.

Diferenças foram observadas quando as médias de espessura dos filmes e biocompósitos analisados foram comparadas com as espessuras obtidas em outros estudos. Jaramillo et al. (2016) avaliaram filmes comestíveis de fécula de mandioca, com espessura final de 0,25 mm. Mendes et al. (2016) desenvolveram uma mistura de polímero à base de amido de milho e quitosana, os autores observaram espessura de 0,8 mm para o filme elaborado. Zain; AB Wahab, Ismail, (2018) avaliaram filmes biodegradáveis de fécula de mandioca termoplástico, sendo que, a espessura reportada pelos autores foi de 0,2 mm. Zepon et al. (2019) confeccionaram um tipo de curativo inteligente baseado em κ-carragena/galactomanana e extrato de cranberry para monitorar infecções bacterianas e verificaram espessura variando entre 0,2-0,4mm.

Nota-se que a espessura dos filmes e biocompósitos do presente estudo são baixas quando comparadas com dados reportados na literatura, tal comportamento, pode ser considerado positivo, visto que a espessura de plástico como polietileno (sacos com zíper) é baixa (0,01 mm).

Contudo, é importante considerar que fatores como temperatura e umidade relativa do ar (tendo em vista, que os filmes e biocompósitos tiveram a etapa de secagem realizada em temperatura ambiente), bem como, quantidade de dispersão filmogênica invertida, podem influenciar nos resultados finais de espessura.

Com relação ao conteúdo de umidade é interessante considerar que a amostra A3 apresentou o maior valor para esse parâmetro (10,14%), evidenciando o resultado observado para análise de DSC desta amostra.

Averiguou-se também a solubilidade dos filmes e constatou-se que após imersão em água e agitação por 24 horas, os filmes e biocompósitos com maior concentração de galactomananas apresentaram quebras, todos visualmente tiveram a coloração alterada para opaco.

Foi observado que o filme contendo 100% de galactomanana, apresentou maior solubilidade (90,3%) quando comparado com o filme com 100% de fécula (24,2%).

Alguns achados relataram que a solubilidade tem relação proporcional com teores de fenólicos e antioxidantes presentes nas matrizes formadoras de filmes, o que confere ação plastificante, reduzindo forças intermoleculares nas cadeias poliméricas (KHOSHGOZARAN-ABRAS et al., 2012; WANG et al., 2013). Embora no presente estudo não tenha sido adicionado compostos com esse potencial, Petkova et al. (2017) estudando o potencial nutricional e antioxidante da farinha de alfarroba (*Ceratonia siliqua*) e avaliação das propriedades funcionais de sua fração polissacarídica, indicam que as galactomananas extraídas apresentam atividade antioxidante, além de solubilidade em água de 84%, justificando o comportamento observado na presente pesquisa.

Já o filme elaborado com 100% de fécula extraída da casca e entrecasca de mandioca apresentou valores semelhantes aos encontrados por Brito (2019) a autora estudou filmes biodegradáveis utilizando amido de caroço de abacate e bagaço de mandioca, em seu estudo a amostra que continha bagaço de mandioca apresentou solubilidade em água de 24,92%, valor próximo ao obtido na presente pesquisa (24,18%). La Fuente et al. (2019) estudaram a técnica de ozônio para tratar fécula de mandioca e aplicar na produção de filmes biodegradáveis, os autores reportaram baixos valores de solubilidade para seus filmes e sugerem que esse comportamento é devido o reagrupamento das moléculas, que por sua vez, podem reduzir a

capacidade dessas em ligar-se com a água do entorno, reduzindo, conseqüentemente a solubilidade do material.

Esse reagrupamento diz respeito à etapa de retrogradação do amido, promovida pela cristalização das moléculas devido à tendência de formar ligações de hidrogênio associado com rearranjo da amilose (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Como observado anteriormente, a fécula estudada apresentou maior quantidade de amilopectina na sua composição, e longas cadeias ramificadas da amilopectina facilitam esse processo de retrogradação (LA FUENTE et al., 2019). Essa molécula é responsável pela insolubilidade do amido em água fria, condição experimental do presente estudo.

Outra hipótese está associada à cristalização das moléculas durante a etapa de secagem, onde a amilose torna-se mais organizada em dupla hélice, formando uma rede cristalina em torno da amilopectina. Isso justifica o fato da solubilidade reduzir com o aumento da concentração de fécula nas formulações estudadas (SCHWARTZ et al., 2014).

No que tange a determinação da permeabilidade ao vapor de água, essa aferição tem como objetivo mensurar a facilidade com que o vapor de água penetra no material. Assim, obter informações sobre essa determinação é relevante quando o objetivo é selecionar e/ou aplicar os filmes em embalagens alimentícias (JEON et al., 2002).

Janjarasskul e Krochta (2010) relatam que a permeabilidade ao vapor de água de filmes a base de polissacarídeos é considerada alta quando comparada com filmes de materiais sintéticos, o que pode ser devido ao caráter hidrofílico dos polissacarídeos. Resultados encontrados na literatura apontam que o filme elaborado com fécula de mandioca apresenta PVA de 0,23 g.mm/m².h.kPa, em contrapartida, filmes provenientes de materiais sintéticos como o PEBD apresentam valores de 0,003 g.mm h⁻¹m⁻² kPa⁻¹ (LUCHESE et al., 2019).

A Tabela 6 apresenta os coeficientes de permeabilidade ao vapor de água dos filmes e biocompósitos elaborados com galactomananas e/ou fécula proveniente de casca e entrecasca de mandioca, os dados obtidos mostram uma variação de 0,18 a 0,23 (g.mm/m².h.kPa). Foi observado que o filme elaborado com 100% de galactomanana apresentou menor valor para PVA, dado interessante, pois um dos requisitos para filmes é bloquear a passagem de umidade entre alimentos e a atmosfera circundante, diante disso, a PVA deve ser a mais baixa possível (KURT; KAHYAOGU, 2014). Estudos com adição de galactomananas em filmes relataram resultados próximos aos do presente estudo (KURT; KAHYAOGU, 2014; MOSTAFABI et al., 2016).

A adição de fécula da casca de entrecasca da mandioca proporcionou um aumento da PVA dos filmes, bem como, houve uma interação entre as matrizes proporcionando alteração

da PVA. Esse comportamento pode ser justificado com base na estrutura química dos constituintes, que por sua vez, afetam o conteúdo de umidade final e mobilidade das moléculas no sistema (MOSTAFAVI et al., 2016). Embora as galactomananas apresentem forte ligação, estas, são constituídas de grupos OH disponíveis, que tendem a absorver moléculas de água, o mesmo comportamento observado para o amido, que por sua vez, apresenta quantidades significativas de grupos hidroxilas em sua estrutura.

Um outro fator que pode estar relacionado com os resultados obtidos é a espessura do material, com exceção da amostra constituída de 100% de fécula, foi observado um aumento da espessura e praticamente de forma proporcional, um aumento nos valores de PVA.

Os filmes e biocompósitos obtidos apresentaram valores de permeabilidade ao vapor de água, interessantes, quando comparados com outros estudos, Santos et al. (2015) desenvolveram filmes utilizando galactomananas de alfarroba e encontraram valor de PVA igual a $9,16 \times 10^{-11}$ g/mmsPa, já para filmes de fécula de mandioca, Mali et al. (2006) reportaram 1,45 gmm/hm²kPa de PVA.

Krochta e Mulder-Johnson (1997), apontam uma classificação para PVA dos filmes, segundo os autores. Os filmes são considerados de fraca barreira ao vapor de água caso apresentem valores de PVA entre 0,4 e 4,2 gmm/m²hkPa; se os valores estiverem dentro da faixa de 0,004 a 0,4 gmm/m²hkPa, são considerados de barreira moderada, caso os valores estejam entre 4×10^{-3} e 4×10^{-4} , são considerados de boa barreira. Diante disso, foi observado que os filmes e biocompósitos obtidos no presente estudo, podem ser considerados de moderada barreira ao vapor de água.

3.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Uma das principais análises realizadas em filmes é de suas propriedades mecânicas, especialmente de resistência a tração e alongação na ruptura. Tendo em vista, que essas propriedades podem estar relacionadas com a natureza do material que dará origem ao filme, sua formulação e metodologia de obtenção (VIEIRA et al., 2011).

Além disso, durante o manuseio dos alimentos, suas embalagens são submetidas constantemente a impactos, assim informações sobre as propriedades mecânicas de materiais para embalagens certamente são necessárias. A Tabela 7 mostra os valores de resistência a tração e percentual de alongamento para os filmes e biocompósitos obtidos no presente estudo.

Tabela 7- Propriedades mecânicas dos filmes e biocompósitos

Amostra- G/A	Resistência à tração (σ) (Mpa)	Elongação na ruptura (ϵ) (%)
A1 (100G)	$8,67 \pm 1,07$	$53,64 \pm 3,43$
A2 (75G/25F)	$6,78 \pm 1,15$	$55,25 \pm 2,96$
A3 (50G/50F)	$6,57 \pm 0,76$	$46,72 \pm 2,29$
A4 (25G/75F)	$6,49 \pm 1,59$	$37,74 \pm 5,75$
A5 (100F)	$5,69 \pm 2,88$	$19,36 \pm 5,98$

Como mostra os dados da Tabela 7, a resistência a tração e percentual de alongação na ruptura tiveram seus valores maiores ao incorporar galactomananas na formulação.

De acordo com o estudo de Almeida et al. (2021) o aumento da resistência reflete a redução da flexibilidade, ou seja, redução nos valores de alongação na ruptura. Contudo, essa regra não se aplica para os filmes e biocompósitos desenvolvidos neste trabalho (Tabela 7). O acréscimo de galactomananas permitiu o aumento das interações intermoleculares e consequentemente na força de coesão dos filmes, o que não foi observado para o filme elaborado somente com a fécula (MOSTAFAVI et al., 2016).

Comportamento similar ao observado por He et al. (2017). Em seu estudo, os autores utilizaram goma de K-carragenina e alfarroba como agentes gelificantes e verificaram que a mistura das duas matrizes apresentou resistência à tração e alongamento na ruptura significativamente, maiores quando comparado ao filme elaborado somente com K-carragenina.

O filme elaborado somente com galactomanana (A1) exibiu valores de resistência à tração comparáveis aos filmes de galactomananas de alfarroba produzidos por outros autores ($8.61 \pm 3,27$ Mpa). À medida que outro polissacarídeo, no caso, a fécula extraída da casca e entrecasca de mandioca foi incorporado no sistema, ocorre uma sinergia reduzindo os valores para resistência à tração e alongamento na ruptura, essas diferenças podem ser justificadas por variações nas quantidades de regiões amorfas e cristalinas nas amostras (MARTINS et al., 2013). Esse comportamento é sustentado em análises anteriores como análise térmica e DSC onde a etapa de retrogradação possibilita uma rede cristalina ao redor da amilopectina.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

Os resultados obtidos fornecem informações úteis sobre as propriedades de biocompósitos elaborados a partir de fécula extraída da casca e entrecasca de mandioca e galactomananas de alfarroba. Os dados referentes ao potencial zeta das dispersões filmogênicas foi influenciado significativamente pela presença de galactomananas, dessa forma, a maior concentração de galactomananas presentes contribui para menor aglomeração nos materiais de embalagens.

Os espectros de FTIR foram característicos das matrizes de estudo com diferenças na intensidade dos picos conforme a formulação estudada. A formulação elaborada com 25% de galactomanana e 75% de fécula apresentou maior temperatura inicial de degradação, considerando o segundo estágio. Os filmes e biocompósitos produzidos foram classificados com “moderada barreira ao vapor de água”. Com relação às propriedades mecânicas, foi possível observar que a adição de galactomananas de alfarroba pode melhorar a resistência à tração e elasticidade dos filmes e biocompósitos desenvolvidos. Por fim, destacamos que a escolha da melhor formulação irá depender da respectiva aplicação.

Esses achados são muito promissores, e sugerem que a mistura de fécula extraída da casca e entrecasca de mandioca e galactomananas de alfarroba para aplicação no desenvolvimento de biocompósitos apresenta potencial para ser uma alternativa de materiais para embalagens biodegradáveis.

Além disso, essa aplicação certamente irá contribuir para reduzir os impactos causados no ambiente pelo descarte de resíduos de mandioca (casca e entrecasca) e de embalagens sintéticas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDUL KHALIL, H. P. S. et al. Biodegradable Films for Fruits and Vegetables Packaging Application: Preparation and Properties. **Food Engineering Reviews**, v. 10, n. 3, p. 139–153, 2018.

ANTONIOU, J. et al. Characterization of tara gum edible films incorporated with bulk chitosan and chitosan nanoparticles: A comparative study. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 44, p. 309-319, fev.2015.

ANTONIOU, J. et al. Physicochemical and thermomechanical characterization of tara gum edible films: Effect of polyols as plasticizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 359–365, 2014.

ALBUQUERQUE, P.B.S. et al. Immobilization of bioactive compounds in Cassia grandis galactomannan-based films: influence on physicochemical properties. **International journal of biological macromolecules**, [s.l.], v. 96, p. 727-735, 2017.

- AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H. Starch–gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. **Food hydrocolloids**, [s.l], v. 26, n. 1, p. 108-117, 2012.
- ALMEIDA, L. B. S. et al. Antimicrobial properties of chitosan and galactomannan composite coatings and physical properties of films made thereof. **Future Foods**, v. 3, n. October 2020, p. 100028, 2021.
- ASTM E96/E96M-15, Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, West Conshohocken, PA 2015.
- ASTM D882-12, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. West Conshohocken, PA 2012.
- ASTM D644-99, Standard test methods for moisture content of paper and paperboard by oven drying. In Annual book of ASTM standards. Philadelphia, PA 1999.
- BARAK, S.; MUDGIL, D. Locust bean gum: processing, properties and food applications—a review. **International journal of biological macromolecules**, [s.l], v. 66, p. 74-80, maio. 2014.
- BARBOSA, L. C. D. A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa: UFV, v. 189, 2007.
- BORGES, M. L. A. et al. Estudo da variação da coloração de café arábica durante a torra em diferentes condições de aquecimento. **Revista Brasileira de Armazenamento**, [s.l], p. 3-8, 2002.
- BRAVO, A.M.J. et al. Caracterização de nanopartículas de amido de mandioca e milho pela técnica de ultrassom. In: XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016. **Anais**. Fortaleza-CE. Disponível em: file:///C:/Users/PFC/Downloads/galoa-proceedings--cobeq-2016--39171%20(2).pdf. Acesso em: 16 ago.2019.
- BRITO, J. H. **Produção e caracterização estrutural, morfológica e térmica de filmes biodegradáveis utilizando amido de caroço de abacate (*Persea americana* Mill) e bagaço de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz)**. 2019,100p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2019.
- CANGUSSU, L. B. et al. Chemical characterization of coffee husks, a by-product of coffee arabica production. **Foods**, v. 10, n. 12, p. 3125, 2021.
- CARNEIRO-DA-CUNHA, M.G. et al. Influence of concentration, ionic strength and pH on zeta potential and mean hydrodynamic diameter of edible polysaccharide solutions envisaged for multilayered films production. **Carbohydrate polymers**, [s.l], v. 85, n. 3, p. 522-528, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.03.001>.
- CERQUEIRA, M. A. et al. Effect of glycerol and corn oil on physicochemical properties of polysaccharide films - A comparative study. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 1, p. 175–184, 2012.

CERQUEIRA, M. A. et al. Extraction, purification and characterization of galactomannans from non-traditional sources. **Carbohydrate polymers**, [s.l], v. 75, n. 3, p. 408-414, 2009.

CHANDRA MOHAN, C. et al. Extraction and characterization of polysaccharides from tamarind seeds, rice mill residue, okra waste and sugarcane bagasse for its Bio-thermoplastic properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 186, p. 394–401, 2018.

COSTA, A.L.R. et al. Modulating in vitro digestibility of Pickering emulsions stabilized by food-grade polysaccharides particles. **Carbohydrate polymers**, [s.l], v. 227, p. 115344, jan.2020.

CUNHA, P. L.R; PAULA, R. C.M.; FEITOSA, J. P.A. Purification of guar gum for biological applications. **International journal of biological macromolecules**, [s.l], v. 41, n. 3, p. 324-331, ago.2007.

DEEYAI, P. et al. Characterization of modified tapioca starch in atmospheric argon plasma under diverse humidity by FTIR spectroscopy. **Chinese Physics Letters**, [s.l], v. 30, n. 1, p. 018103, 2013.

DO LAGO, R. C. et al. Addition of wheat straw nanofibrils to improve the mechanical and barrier properties of cassava starch–based bionanocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 170, n. July, 2021.

DUFFICY, M.K.; KHAN, S. A.; FEDKIW, P. S. Galactomannan binding agents for silicon anodes in Li-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, [s.l], v. 3, n. 22, p. 12023-12030, maio.2015.

EDHIREJ, A. et al. Preparation and Characterization of Cassava Starch/Peel Composite Film. **Polymer Composites**, [s.l], v. 39, n. 5, p. 1704-1715, set.2018.

EL OUAQOUDI, F. Z. et al. Evaluation of lignocelulose compost stability and maturity using spectroscopic (FTIR) and thermal (TGA/TDA) analysis. **Ecological Engineering**, [s.l], v. 75, p. 217-222, fev.2015.

FAKHOURI, F. M. **Bioplásticos flexíveis e biodegradáveis à base de amido e gelatina**. 2009. 249p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2009.

GUTIÉRREZ, T. J. Biological macromolecule composite films made from sagu starch and flour/poly (ϵ -caprolactone) blends processed by blending/thermo molding. **Journal of Polymers and the Environment**, [s.l], v. 26, n. 9, p. 3902-3912, set. 2018.

HAN, J. et al. Self-assembling behavior of cellulose nanoparticles during freeze-drying: Effect of suspension concentration, particle size, crystal structure, and surface charge. **Biomacromolecules**, v. 14, n. 5, p. 1529–1540, 2013.

HAZRATI, K. Z. et al. Effect of plasticizers on physical, thermal, and tensile properties of thermoplastic films based on *Dioscorea hispida* starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 185, n. June, p. 219–228, 2021.

HE, H. et al. κ -Carrageenan/locust bean gum as hard capsule gelling agents. **Carbohydrate polymers**, v. 175, p. 417-424, 2017.

HOMAYOUNI, H.; KAVOOSI, G.; NASSIRI, S. M. Physicochemical, antioxidant and antibacterial properties of dispersion made from tapioca and gelatinized tapioca starch incorporated with carvacrol. **LWT - Food Science and Technology**, [s.l], v. 77, p. 503-509, abr.2017.

HORNUNG, P. S. et al. Propriedades calorimétricas do biofilme de amido de araruta (*Maranta arundinaceae*) com diferentes concentrações de nanocelulose de *Pinus elliottii*. In: **Embrapa Florestas-Artigo em anais de congresso (ALICE)**. In: SIMPÓSIO DE ANÁLISE TÉRMICA, 8., 2017, Ponta Grossa. Livro de resumos.[Ponta Grossa: UEPG, 2017]., 2017.

JANJARASSKUL, T.; KROCHTA, J.M. Edible packaging materials. **Annual review of food science and technology**, [s.l], v. 1, p. 415-448, jan.2010.

JARAMILLO, C. M. et al. Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. **Carbohydrate polymers**, [s.l], v. 151, p. 150-159, out.2016.

JEON, Y-J.; KAMIL, J. YVA; SHAHIDI, F. Chitosan as an edible invisible film for quality preservation of herring and Atlantic cod. **Journal of agricultural and food chemistry**, [s.l], v. 50, n. 18, p. 5167-5178, jul. 2002.

KAMINSKI, G. A. T. **Desenvolvimento de lipossomas revestidos por biopolímeros a fim de controlar a cinética de liberação proteica**. 2013. 71p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) Universidade Federal do Paraná, 2013.

KETKAEW, S. et al. Effect of oregano essential oil content on properties of green biocomposites based on cassava starch and sugarcane bagasse for bioactive packaging. **Journal of Polymers and the Environment**, [s.l], v. 26, n. 1, p. 311-318, fev.2018.

KHALIL, H.P.S A. et al. Biodegradable films for fruits and vegetables packaging application: preparation and properties. **Food Engineering Reviews**, [s.l], v. 10, n. 3, p. 139-153, jun.2018b.

KHALIL, H.P.S A. et al. Effects of corn starch and *Kappaphycus alvarezii* seaweed blend concentration on the optical, mechanical, and water vapor barrier properties of composite films. **BioResources**, [s.l], v. 13, n. 1, p. 1157-1173, 2018a.

KHOSHGOZARAN-ABRAS, S. et al. Mechanical, physicochemical and color properties of chitosan based-films as a function of Aloe vera gel incorporation. **Carbohydrate Polymers**, [s.l], v. 87, n. 3, p. 2058-2062, fev.2012.

KIM, T.H. et al. Pretreatment of corn stover by aqueous ammonia. **Bioresource technology**, [s.l], v. 90, n. 1, p. 39-47, out. 2003.

KUBO, S.; KADLA, J.F. Hydrogen bonding in lignin: a Fourier transform infrared model compound study. **Biomacromolecules**, [s.l], v. 6, n. 5, p. 2815-2821, 2005.

- KURT, A.; TOKER, O.S.; TORNUK, F. Effect of xanthan and locust bean gum synergistic interaction on characteristics of biodegradable edible film. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s.l], v. 102, p. 1035-1044, set. 2017..
- KURT, A.; KAHYAOGU, T. Characterization of a new biodegradable edible film made from salep glucomannan. **Carbohydrate polymers**, [s.l], v. 104, p. 50-58, abr. 2014.
- KROCHTA, J.M.; MULDER, J.C. Filmes de polímeros comestíveis e biodegradáveis: Desafios e Oportunidades. **Tecnologia de Alimentos**, [s.l], v. 51, n. 2, p. 61-71. 1997.
- LA FUENTE, C.I.A. et al. Ozonation of cassava starch to produce biodegradable films. **International journal of biological macromolecules**, [s.l], v. 141, p. 713-720, dez.2019.
- 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.
- LIU, X. et al. Revisiting the contribution of ATR-FTIR spectroscopy to characterize plant cell wall polysaccharides. **Carbohydrate Polymers**, v. 262, p. 117935, 2021.
- LUCHESE, C. L. et al. Evaluation of blueberry residue incorporated cassava starch film as pH indicator in different simulants and foodstuffs. **Food Hydrocolloids**, [s.l], v. 82, p. 209-218, set. 2019.
- MALI, S. et al. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of food engineering**, [s.l], v. 75, n. 4, p. 453-460, ago. 2006.
- MALI, S.; GROSSMANN, M.V. E.; YAMASHITA, F. Starch films: production, properties and potential of utilization. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, mar.2010.
- MARTINS, J. T. et al. Biocomposite films based on κ -carrageenan/locust bean gum blends and clays: physical and antimicrobial properties. **Food and Bioprocess Technology**, [s.l], v. 6, n. 8, p. 2081-2092, abr.2013.
- MARTINS, J. T. et al. Synergistic effects between κ -carrageenan and locust bean gum on physicochemical properties of edible films made thereof. **Food Hydrocolloids**, v. 29, n. 2, p. 280–289, 2012.
- MARENGO, V. A.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria. **Química Nova**, v. 36, p. 680-685, 2013.
- MENDES, F. R. D. S. **Blendas e filmes de galactomanana e xiloglucana: caracterização físico-química**. 2015.94p. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) Universidade Federal do Ceará, 2015.
- MENDES, J. F. et al. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. **Carbohydrate polymers**, [s.l], v. 137, p. 452-458, fev.2016.

MENDES, M. L.M.; RIBEIRO, A. P. L.; ALMEIDA, E. C. Efeito da acidificação nas propriedades físico-químicas e funcionais do amido de sementes de manga (*Mangifera indica* L.), variedade Tommy Atkins. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 62, n. 3, p. 225-232, 2015.

MÉNDEZ, P. A. et al. Cassava and banana starch modified with maleic anhydride-poly (ethylene glycol) methyl ether (Ma-mPEG): A comparative study of their physicochemical properties as coatings. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 205, n. February, p. 1–14, 2022.

MIKKONEN, K. S. et al. Effect of polysaccharide structure on mechanical and thermal properties of galactomannan-based films. **Biomacromolecules**, [s.l], v. 8, n. 10, p. 3198-3205, 2007.

MOSTAFA, N. A. et al. Production of biodegradable plastic from agricultural wastes. **Arabian journal of chemistry**, [s.l], v. 11, n. 4, p. 546-553, maio. 2018.

MOSTAFAVI, F. S. et al. Preparation and characterization of tragacanth–locust bean gum edible blend films. **Carbohydrate Polymers**, [s.l], v. 139, p. 20-27, 2016.

MOHAN, C. C. et al. Extraction and characterization of polysaccharides from tamarind seeds, rice mill residue, okra waste and sugarcane bagasse for its Bio-thermoplastic properties. **Carbohydrate polymers**, [s.l], v. 186, p. 394-401, 2018.

NASCIMENTO, J. A.A. et al. Stability of nanocomposite edible films based on polysaccharides and vitamin C from agroindustrial residue. **Materials Research**, [s.l], v. 22, n. 3, abr. 2019.

OLEYAEI, S. A.; RAZAVI, S. M. A.; MIKKONEN, K. S. Novel nanobiocomposite hydrogels based on sage seed gum-laponite: Physico-chemical and rheological characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 192, n. March, p. 282–290, 2018.

OKRATHOK, Supattra et al. Extraction of dietary fibers from cassava pulp and cassava distiller's dried grains and assessment of their components using Fourier transform infrared spectroscopy to determine their further use as a functional feed in animal diets. **Animal Bioscience**, v. 35, n. 7, p. 1048-1058, 2022.

PAWAR, H.A.; LALITHA, K. G. Isolation, purification and characterization of galactomannans as an excipient from Senna tora seeds. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 65, p. 167-175, 2014.

PEÇANHA, E. R.; ALBUQUERQUE, MDF; SCHNEIDER, C. L. Estudos das forças que envolvem a interação de amido em quartzo e em hematita pela teoria DLVO. **Anais: XXVII ENTMME**, 2017.

PETKOVA, N. et al. Nutritional and antioxidant potential of carob (*Ceratonia siliqua*) flour and evaluation of functional properties of its polysaccharide fraction. **Journal of Pharmaceutical Sciences and Research**, [s.l], v. 9, n. 11, p. 2189-2195, 2017.

RODRÍGUEZ, F. J. et al. Modification of cellulose acetate films using nanofillers based on organoclays. **Journal of Food Engineering**, [s.l], v. 110, n. 2, p. 262-268, maio.2012.

SAMADANI, F.; BEHZAD, T.; ENAYATI, M.S. Facile strategy for improvement properties of whey protein isolate/walnut oil bio-packaging films: Using modified cellulose nanofibers. **International journal of biological macromolecules**, [s.l], v. 139, p. 858-866, 2019.

SANTOS, V. R. F. et al. Relationship between galactomannan structure and physicochemical properties of films produced thereof. **Journal of food science and technology**, [s.l], v. 52, n. 12, p. 8292-8299, jul.2015.

SCHMITT, H. et al. Studies on the effect of storage time and plasticizers on the structural variations in thermoplastic starch. **Carbohydrate polymers**, [s.l], v. 115, p. 364-372, jan. 2015.

SCHWARTZ, J. M. et al. Available water in konjac glucomannan–starch mixtures. Influence on the gelatinization, retrogradation and complexation properties of two starches. **Food Hydrocolloids**, [s.l], v. 41, p. 71-78, dez. 2014.

SELIGRA, P. G. et al. Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch–glycerol with citric acid as crosslinking agent. **Carbohydrate Polymers**, [s.l], v. 138, p. 66-74, mar. 2016.

SEYEDI, S. et al. Lepidium perfoliatum seed gum: A new source of carbohydrate to make a biodegradable film. **Carbohydrate polymers**, [s.l], v. 101, p. 349-358, jan.2014.

SHAH, U. et al. A review of the recent advances in starch as active and nanocomposite packaging films. **Cogent Food & Agriculture**, [s.l], v. 1, n. 1, p. 1115640, dez.2015.

SHI, J.; LI, J. Metabolites and chemical group changes in the wood-forming tissue of *Pinus koraiensis* under inclined conditions. **BioResources**, [s.l], v. 7, n. 3, p. 3463-3475, 2012.

SOUZA, A. C. et al. 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**, [s.l], v. 46, n. 1, p. 110-117, abr.2012.

SUDHAKAR, V.; SINGHAL, R.S; KULKARNI, P.R Interações amido-galactomanano: funcionalidade e aspectos reológicos. **Food Chemistry**, [s.l], v. 55, n. 3, p. 259-264, mar.1996.

SUN, K-Q et al. Optimisation of compatibility for improving elongation at break of chitosan/starch films. **RSC advances**, [s.l], v. 9, n. 42, p. 24451-24459, 2019.

SZYMANSKA-CHARGOT, M. et al. Combining FT-IR spectroscopy and multivariate analysis for qualitative and quantitative analysis of the cell wall composition changes during apples development. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 93-103, 2015.

TANG, Y. et al. Electrospun gelatin nanofibers encapsulated with peppermint and chamomile essential oils as potential edible packaging. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 67, n. 8, p. 2227-2234, fev.2019.

THESSRIMUANG, N.; PRACHAYAWARAKORN, J. Characterization and properties of high amylose mung bean starch biodegradable films cross-linked with malic acid or succinic acid. **Journal of Polymers and the Environment**, [s.l], v. 27, n. 2, p. 234-244, fev.2019.

TRAVALINI, A. P. et al. Cassava starch films reinforced with lignocellulose nanofibers from cassava bagasse. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 139, p. 1151–1161, 2019.

VERSINO, F.; LÓPEZ, O. V.; GARCÍA, M. A. Sustainable use of cassava (*Manihot esculenta*) roots as raw material for biocomposites development. **Industrial Crops and Products**, [s.l], v. 65, p. 79-89, mar.2015.

VICENTINO, S.L. et al. Filmes de amidos de mandioca modificados para recobrimento e conservação de uvas. **Química Nova**, [s.l], v. 34, n. 8, p. 1309-1314, 2011.

VIEIRA, M.G. A. et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, [s.l], v. 47, n. 3, p. 254-263, 2011.

WAN, L. W.; WAHAB, M. K. A. Characterization and Properties of Biodegradable Thermoplastic Cassava Starch/Chitosan Films. In: Solid State Phenomena. **Trans Tech Publications Ltd**, [s.l], v.280, p. 323-329, ago.2018.

WANG, L. et al. Preparation and characterization of active films based on chitosan incorporated tea polyphenols. **Food hydrocolloids**, [s.l], v. 32, n. 1, p. 35-41, jul. 2013.

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

WEERAPOPASIT, C.; PRACHAYAWARAKORN, J. Properties of biodegradable thermoplastic cassava starch/sodium alginate composites prepared from injection molding. **Polymer Composites**, [s.l], v. 37, n. 12, p. 3365-3372, abr. 2016.

WONGSAGONSUP, R. et al. Zeta Potential (ζ) and Pasting Properties of Phosphorylated or Crosslinked Rice Starches. **Starch - Stärke**, [s.l], v. 57, n. 1, p. 32-37, dez.2005.

WU, Y. et al. Effect of agar on the microstructure and performance of potato starch film. **Carbohydrate Polymers**, [s.l], v. 76, n. 2, p. 299-304, mar. 2009.

WWF. **Brasil é o 4º país do mundo que mais gera lixo plástico**. Disponível em: <https://www.wwf.org.br/participe/horadoplaneta/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundo-que-mais-gera-lixo-plastico>. Acesso em maio de 2020.

XIE, F. et al. Structure-function relationship between galactomannans and their effects on freeze-thaw stability, retrogradation, and texture of corn starch gels during cold storage. **Food Chemistry**, v. 398, n. February 2022, p. 133915, 2023.

XU, Q. et al. A facile route to prepare cellulose-based films. **Carbohydrate Polymers**, v. 149, p. 274–281, 2016.

YUEN, S-N. et al. Raman and FTIR spectroscopic study of carboxymethylated non-starch polysaccharides. **Food chemistry**, [s.l], v. 114, n. 3, p. 1091-1098, jun. 2009.

ZAIN, A. H.M.; AB WAHAB, M.K.; ISMAIL, H. Biodegradation behaviour of thermoplastic starch: the roles of carboxylic acids on cassava starch. **Journal of Polymers and the Environment**, [s.l], v. 26, n. 2, p. 691-700, 2018.

ZEPON, K. M.et al. Smart wound dressing based on κ -carrageenan/locust bean gum/cranberry extract for monitoring bacterial infections. **Carbohydrate polymers**, [s.l], v. 206, p. 362-370, fev.2019.

CAPÍTULO 4 - APLICAÇÃO DE NANOFIBRAS ISOLADAS A PARTIR DA TORTA RESIDUAL PROVENIENTE DA EXTRAÇÃO DA CASCA E ENTRECASCA DE MANDIOCA NA PRODUÇÃO DE BIONANOCOMPÓSITOS

1 INTRODUÇÃO

Um problema que tem chamado a atenção do mundo é o número expressivo de plásticos derivados do petróleo descartados no ambiente, e como consequência dessa prática, a crescente devastação ambiental. Para mitigar esse cenário, existe uma necessidade urgente: inovar em materiais para embalagens que sejam ecologicamente seguras e que apresentem custo menor ou equivalente às embalagens sintéticas (BANGAR et al., 2021).

De acordo com o Fundo de Mundial para a Natureza-WWF-Brasil e dados do Banco Mundial, o Brasil é o 4º maior produtor de lixo plástico no mundo, e apenas 1,28% de todo o lixo plástico gerado é reciclado. Na União Europeia, a preocupação com os números de embalagens sintéticas levou a Comissão Europeia a estabelecer um valor de 55% até 2030 para redução desses materiais (COMISSÃO EUROPEIA, 2018; WWF, 2022).

Um das possibilidades para contribuir com esse objetivo é o uso de polissacarídeos no desenvolvimento de materiais para embalagens. Vários estudos apontaram o uso de amido de milho, banana, quitosana, fécula de mandioca, galactomananas entre outros, objetivando encontrar potenciais alternativas ecológicas (ALMEIDA et al., 2021; GUTIÉRREZ; VALENCIA, 2021; MARTINS et al., 2020; RIYAJAN, 2022; YILDIRIM-YALÇIN; ŞEKER; SADIKOĞLU, 2019). Muitos desses materiais são misturados visando melhorar, principalmente, as propriedades de barreira e mecânicas (Kurt, Toker e Tornuk., 2017). Essas misturas são promissoras, levando em consideração que amidos e féculas dão origem a materiais quebradiços e de alta permeabilidade, impactando diretamente na sua aplicação final.

Dessa forma, melhorar essas propriedades de filmes à base de amidos e fécula é um desafio constante. Além de misturas de polissacarídeos é possível incorporar outros componentes compatíveis com a matriz polimérica, como é o caso de nanofibras (AMARAL et al., 2022; DO LAGO et al., 2021).

Nanofibras extraídas de diferentes fontes alimentares foram relatadas como carga promissora para essa aplicação, como é o caso de nanofibras de celulose do pedúnculo de coco (Nagarajan, Balaji e Ramanujam 2019), nanofibras de celulose a partir de resíduos de pupunha (Martins et al., 2020), nanofibras de celulose obtidas da palha de canola (Zhao et al., 2019) e nanofibras do bagaço de mandioca (TRAVALINI et al., 2019). Em todos esses estudos é

possível constatar melhorias na permeabilidade ao vapor de água, dentre outras propriedades importantes para materiais de embalagens, tais como umidade e elasticidade.

O Brasil é um dos principais produtores de mandioca, o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística apontou que para o corrente ano, a produção dessa matéria-prima está estimada em aproximadamente 18.8 de toneladas. Parte dessa raiz é destinada à produção de derivados, cujo processamento é responsável por gerar resíduos, como é o caso da casca e entrecasca (subproduto fibroso). Esses resíduos são compostos por produtos amiláceos, denominado de fécula, que apresenta em torno de 20% de amilose e amilopectina com aproximadamente 80%. Além disso, trata-se de um material rico em celulose, hemicelulose e lignina. Dessa forma, o manuseio inadequado desses resíduos pode causar problemas ambientais (AMALIA et al., 2021; POOMIPUK; REUNGSANG; PLANGKLANG, 2014), fazendo-se necessário melhor aproveitamento, em especial, pela composição intrínseca que caracteriza esses resíduos como importantes fontes para aplicação em materiais para embalagens.

Até o presente momento, nenhum estudo foi relatado sobre formulação de biocompósitos de fécula da casca e entrecasca de mandioca utilizando nanofibras extraídas da torta residual proveniente da extração dessa fécula e galactomananas de alfarroba. No capítulo 2 desta pesquisa, é possível encontrar as informações a respeito da extração da fécula proveniente da casca e entrecasca de mandioca. O capítulo 3 aplicou essa fécula no desenvolvimento de biocompósitos adicionados de galactomananas de alfarroba e a formulação que apresentou melhor desempenho foi usada neste capítulo (capítulo 4) como controle para incorporar as nanofibras extraídas.

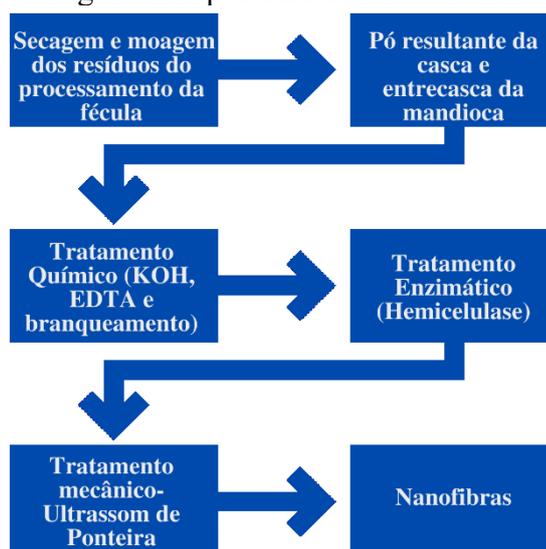
Portanto, o objetivo desse capítulo foi extrair nanofibras a partir da torta residual proveniente da extração da fécula da casca e entrecasca de mandioca por meio de pré-tratamento químico e protocolo enzimático, desenvolver e caracterizar bionanocompósitos a partir da incorporação das nanofibras obtidas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 EXTRAÇÃO DA NANOFIBRA

O capítulo 2 desse documento apontou a extração e caracterização da fécula obtida a partir da casca e entrecasca de mandioca. Esse processo resultou em um resíduo final, que foi submetido ao processo de secagem e trituração, objetivando a obtenção de um pó fino.

O pó resultante foi usado para isolar as nanofibras. Para isso, foram necessários três tratamentos: químico, enzimático e mecânico conforme ilustra o fluxograma 1.

Figura 1- Fluxograma do processo de isolamento das nanofibras

Fonte: O autor (2022).

2.1.1 Pré-tratamento da amostra

O pó obtido da torta gerada na obtenção da fécula da casca e entrecasca de mandioca, passou pelo tratamento químico em etapas distintas, no primeiro momento foi usado KOH 5%, na segunda etapa foi realizado um tratamento quelante e por último o branqueamento da amostra. A finalidade de cada tratamento químico foi eliminar possíveis componentes não-celulósicos contidos na amostra.

2.1.1.2 Tratamento com KOH 5%

O tratamento químico do pó para a preparação das nanofibras foi realizado de acordo com Andrade-Mahecha et al. (2015). O pó obtido foi tratado com solução de KOH 5% (p/v- proporção de 1:18) onde a solução permaneceu sob agitação mecânica por um período de 15 horas em temperatura ambiente. Finalizado esse período, o material insolúvel resultante foi filtrado com papel filtro e sob condições de vácuo e lavado em vários ciclos com água destilada até o momento em que não houve alteração na cor do filtrado. Na sequência o material resultante foi diluído com água destilada e o pH ajustado para 5.0 com adição de ácido acético, 10%, e o material seguiu para etapa do tratamento quelante.

2.1.1.3 Tratamento quelante

A solução com a amostra tratada inicialmente com KOH 5% e acidificada passou pelo tratamento quelante com EDTA. Segundo Andrade-Mahecha et al. (2015) o agente quelante pode reduzir significativamente a degradação da celulose, removendo os metais de transição que podem estar presentes na amostra. O tratamento procedeu com o preparo da solução de EDTA e incorporação na amostra seguido de agitação mecânica à 70 °C por um período de uma hora. Após tratamento quelante o material foi filtrado e novamente lavado em vários ciclos de lavagem com água destilada, seco em estufa à 45 °C e então seguiu para o branqueamento.

2.1.1.4 Branqueamento da amostra

Após o tratamento quelante, a amostra foi branqueada com peróxido de hidrogênio, além de outros três reagentes: NaOH (2%), DTPA (ácido dietilenotriaminopentacético 0,2%) e MgSO₄ (3%). O material permaneceu sob agitação mecânica por um período de três horas em temperatura de 90 °C, onde na sequência foi filtrado e novos ciclos de lavagens foram realizados até que não houvesse alteração na cor do filtrado (ZIAIE-SHIRKOLAEI, 2009). A amostra branqueada foi acondicionada em embalagens plásticas sob refrigeração (5 °C) para uso na extração enzimática.

2.1.2 Tratamento enzimático

Após vários testes preliminares para obtenção das nanofibras optou-se por empregar um tratamento ecologicamente correto e minimizar o uso de uma quantidade maior de reagentes químicos, além do gasto significativo de água durante as sucessivas lavagens no processo de extração. Vale ressaltar que, antes da escolha das melhores condições operacionais, as enzimas também foram testadas preliminarmente. Os testes iniciais definiram a concentração que permitiu maior rendimento no processo de extração (0,37 g), e que foi posteriormente analisada em dois diferentes tampões: citrato de sódio pH 4.8 e acetato pH 4.4. Após os testes, verificou-se que a solução tampão de citrato de sódio obteve melhor desempenho (análise de açúcares redutores e microscopia de varredura), portanto, foi usado para obtenção final das nanofibras.

A hidrólise enzimática foi realizada utilizando hemicelulase de *Aspergillus niger* (disponível comercialmente na empresa Sigma Aldrich, Irlanda, com atividade enzimática de 72 U/ml) (RAVINDRAN et al. (2017). Os ensaios foram realizados a partir de 5 gramas de amostra proveniente do pré-tratamento adicionadas em um Erlenmeyer de 250 ml juntamente com 100 ml de solução tampão de citrato de sódio (pH 4.8), sob agitação constante (155 rpm)

em incubadora com agitação orbital (marca Quimis, modelo Q816M20) à 50 °C. Após o período de incubação, o material foi submetido ao banho aquecido (80 °C) durante 30 minutos para inativação enzimática e, em seguida, colocado em banho de gelo para finalizar a reação. A suspensão resultante foi filtrada à vácuo, e novamente realizaram-se etapas de lavagem e filtração. Por fim, o material sólido foi redisperso em água ultrapura. Essa dispersão aquosa contendo as nanofibras foi encaminhada para o tratamento mecânico.

2.1.3 Tratamento mecânico

A dispersão aquosa proveniente da extração enzimática foi homogeneizada em ultrassom (QR 500 W Ultranique da ECO-SONICSP, Brasil) por cinco minutos, objetivando individualizar e reduzir o tamanho das nanofibras. A suspensão foi armazenada sob refrigeração em recipientes hermeticamente fechados até o momento de sua aplicação na produção dos filmes (LEITE; ZANON; MENEGALLI, 2017a).

2.2 CARACTERIZAÇÃO DA NANOFIBRA

2.2.1 Rendimento da nanofibra

O rendimento foi calculado a partir do balanço de massa, para isso consideraram-se os valores de massa inicial e final após cada tratamento. O cálculo foi realizado conforme a Equação 1 apresentada a seguir:

$$\text{Rendimento (\%)} = \left(\frac{MF}{MI} \times 100 \right) \quad (1)$$

onde:

MF: representa a massa final após tratamento.

MI: representa a massa inicial após tratamento.

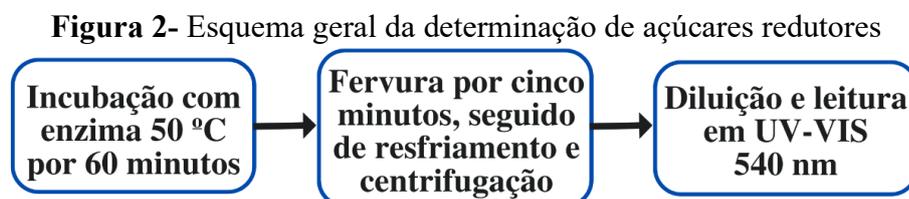
2.2.2 Análise de açúcares redutores na dispersão de nanofibras

A solução contendo nanofibras após período de incubação enzimática foi usada para quantificar os açúcares redutores e assim definir a concentração de enzima ideal. Após testes preliminares, três concentrações foram usadas para essa verificação: 0,046 g; 0,1 g; 0,37 de enzima hemicelulase (RAVINDRAN et al., 2017; TIBOLLA et al., 2019). O teor de açúcares redutores foi determinado pelo método DNS (ácido 3-5-dinitrossalicílico) e as análises foram realizadas segundo MILLER (1959). Para essa quantificação, foi preparada uma curva de

calibração a partir de uma solução de glicose 10 mg mL^{-1} , que foi diluída com solução de citrato de sódio 50 mM . As dispersões do branco e das amostras foram incubadas com a enzima de modo semelhante ao descrito no item 2.1.2, em temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos.

Na sequência, os tubos contendo as dispersões foram submetidos à fervura por cinco minutos, com conteúdo de água suficiente para cobrir o volume contido nos tubos com posterior banho de gelo e centrifugação a $1643,04 \times g$ por 5 minutos. As amostras foram diluídas em água e analisadas em espectrofotômetro UV-Vis (marca Gold, modelo Spectrumlab 53), no comprimento de onda 540 nm . O experimento foi realizado em triplicata e os resultados foram expressos em ART (açúcares redutores).

Para resumir e facilitar o entendimento, abaixo a Figura 2 apresenta o esquema geral dessa análise.



Fonte: O autor (2022).

2.2.3 Análise de Lignina

O conteúdo de lignina foi verificado conforme a norma TAPPI 222- Método de Klason de lignina insolúvel com algumas modificações (GOMIDE e DEMUNER, 1986).

Aproximadamente 300 mg das amostras (pó proveniente da extração de fécula obtida da casca e entrecasca de mandioca, amostra branqueada, e nanofibra seca) foram transferidas para um tubo de ensaio com tampa juntamente com 3 mL de ácido sulfúrico, 72% . Os tubos foram mantidos em banho-maria por uma hora em temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$, com agitação manual a cada cinco minutos.

Em seguida, o material foi transferido para frascos Erlenmeyer de 250 mL , com auxílio de 84 mL de água destilada, os frascos foram fechados com papel Kraft e autoclavados (Autoclave, marca Quimis, modelo 1180-38L) por uma hora à $120 \text{ }^\circ\text{C}$, em seguida, as amostras foram filtradas em um sistema de filtração contendo um cadinho de Gooch (previamente submetido em mufla $575 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas, resfriado e pesado) e acoplado em um kitassato de 1000 mL , sob condições de vácuo. O filtrado foi recolhido para a determinação de lignina solúvel (GOLDSCHIMID, 1971). Ao término da filtração, o sólido contendo a lignina insolúvel foi conduzido à estufa convectiva à $105 \text{ }^\circ\text{C}$ até peso constante. Após a secagem, o conjunto foi

acondicionado em dessecador por 30 minutos, seguido de pesagem. Na sequência o material foi levado a incineração em mufla a 575 °C por 24 horas, ao término foi mantido em dessecador até resfriar e teve sua massa determinada. Os dados obtidos foram usados na equação 2 e 3 para determinação do conteúdo de lignina insolúvel e solúvel, respectivamente.

$$LI = \left(\frac{mf}{mi} \times 100 \right) \quad (2)$$

$$LS = \left(\frac{\text{Absorbância} \times \text{volume} \times \text{diluição do filtrado}}{\epsilon \times \text{Massa inicial}} \times 100 \right) \quad (3)$$

Onde:

LI: representa o percentual de lignina Insolúvel

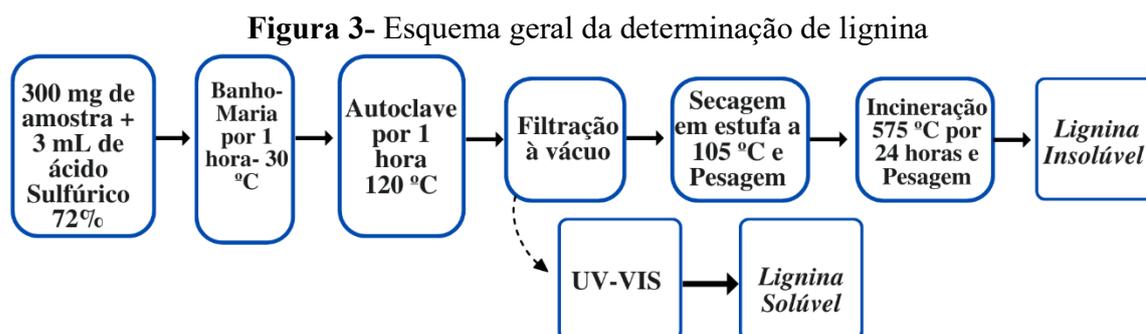
LS: representa o percentual de Lignina Solúvel

Mf: é a massa de lignina Klason insolúvel seca (g)

Mi: é a massa da amostra inicial (g)

e: valor tabelado representado a absorvidade em comprimento de onda específico.

Abaixo a Figura 3 apresenta o esquema geral dessa metodologia permitindo uma visão geral e resumida da análise.



Fonte: O autor (2022).

2.2.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada no laboratório de biocombustíveis da Universidade Federal de Minas Gerais- Escola de Engenharia. Os espectros de FTIR foram obtidos por meio de um espectrômetro de infravermelho (Shimadzu IRAffinity-1, Japão), as regiões espectrais de transmitância foram obtidas entre 4000 cm⁻¹ e 400 cm⁻¹, em resolução de 4 cm⁻¹, por meio de um detector DLATGS (Deuterated Triglycine Sulfate Dopedwith L-Alanine) (MOSTAFAVI et al., 2016).

2.2.5 Estabilidade térmica da nanofibra - TGA/DTG

A estabilidade térmica (TGA e DTG) das nanofibras foi verificada em equipamento Shimadzu TGA-51. Aproximadamente 20 miligramas de amostra de cada amostra foram adicionados em cadinho de alumínio e aquecidos em temperaturas de 25 a 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob taxa de fluxo de gás nitrogênio de 50 mL/minuto. O experimento foi conduzido com base nos protocolos descritos por Weerapoprasit e Prachayawarakorn (2016), com modificações.

2.2.6 Análise microscópica da nanofibra

A determinação do diâmetro e a visualização da estrutura das nanofibras, foram realizadas por microscopia de força atômica (AFM). Para esse propósito, o sobrenadante da suspensão foi submetido a ultrassom por cinco minutos e, em seguida, uma alíquota do novo sobrenadante foi diluída (1:4), e 10 µL depositado em mica fixada em disco metálico e seca em temperatura ambiente. A análise foi conduzida em Microscópio modelo Cypher ES do fabricante Asylum Research (Califórnia, EUA), com umidade (40 - 45%) e temperatura (22°C) controladas. A ponteira AC240TS de silício foi utilizada para a realização das varreduras na frequência de 70 Hz, e a constante de força foi de 2N.min⁻¹. Foram realizadas varreduras em diferentes áreas, as quais variaram de 10x10 µm a 1x1 µm, com uma velocidade de 1,5Hz (linhas.seg⁻¹). O modo de varredura foi de contato intermitente (Tapping Mode). As imagens adquiridas foram tratadas no software do fabricante, AR, versão 16.

2.3 ELABORAÇÃO DO BIOCAMPÓSITO E BIONANOCAMPÓSITOS ADICIONADOS DE NANOFIBRAS

No capítulo anterior, filmes e biocompósitos foram preparados e avaliados, dentre as formulações estudadas a formulação A4 com 25% de galactomanana e 75% de fécula extraída da casca e entrecasca de mandioca foi a escolhida para adição das nanofibras, em função do seu melhor desempenho, após uma análise global dos resultados.

Com esse propósito, novos ensaios preliminares foram realizados objetivando definir as concentrações de nanofibras para formação dos filmes. Nos ensaios preliminares foi observado que o aumento da concentração de nanofibras proporcionou visualmente aglomeração desses compostos no material de estudo. Esse comportamento pode influenciar negativamente nos

resultados analíticos e portanto, foram retiradas do estudo, dessa forma, três concentrações foram fixadas para a adição nas dispersões filmogênica e caracterização dos bionanocompósitos.

As dispersões foram preparadas de acordo com as formulações apresentadas na Tabela 1. Cada dispersão obteve um conteúdo total de 200 mL. Em todas as formulações, somente a concentração de nanofibras apresentou variação nas quantidades.

Tabela 1- Formulação padrão para preparo do biocompósito e bionanocompósitos.

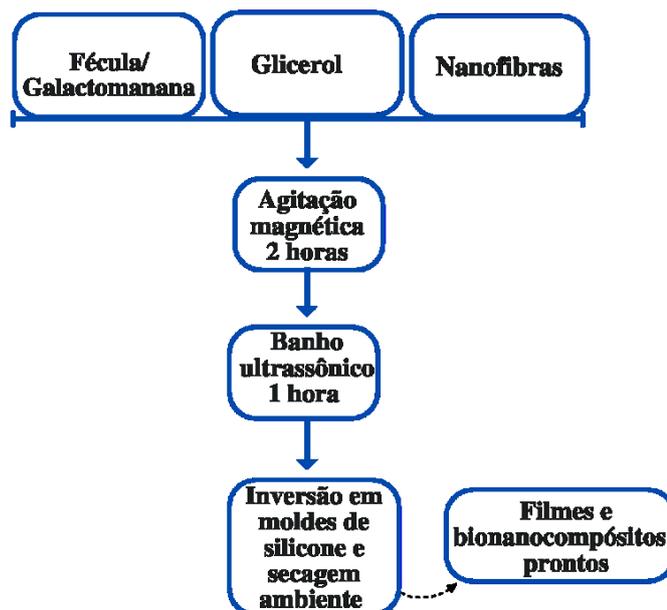
Amostra	LBG/Fécula (%)	LBG (g)	Fécula (g)	Glicerina (g)	Nanofibras (%)
A4- Controle	25/75	0,75	2,25	0,6	-
N1	25/75	0,75	2,25	0,6	0,5
N2	25/75	0,75	2,25	0,6	1,5
N3	25/75	0,75	2,25	0,6	2,5

De forma geral, os materiais usados (fécula, galactomanana, glicerina e nanofibras) foram suspensos em água destilada (Tabela 1), sob agitação em agitador magnético, da marca Nova Ética, por um período de 45 minutos em temperatura ambiente (25 °C). Posteriormente, a solução formadora do filme foi aquecida sob agitação por duas horas até que atingisse a temperatura de 70 °C e houvesse a formação de um gel na solução.

Em seguida a dispersão foi colocada em banho de ultrassom (Unique-Ultra cleaner, modelo 1650A), por um período de uma hora visando a remoção de bolhas contidas no interior da solução (KURT; TOKER; TORNUK, 2017) com modificações.

Finalizado esse processo, 150 mL de solução filmogênica, foi transferida para moldes quadrados de silicone, que por sua vez, foram colocados em sala climatizada (23 °C e UR 75%) por 24 horas, para evaporação do solvente, formando dessa forma, o biocompósitos ou bionanocompósitos. Após evaporação do solvente estes foram cuidadosamente retirados dos moldes e acondicionados em sacos plásticos e armazenados em temperatura ambiente, para análises posteriores. A Figura 4 apresenta o esquema geral da obtenção do biocompósito e bionanocompósitos.

Figura 4- Esquema geral da obtenção do biocompósito e bionanocompósitos.



Fonte: O autor (2022).

2.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCOMPÓSITO E BIONANOCOMPÓSITOS

2.4.1 Aspecto gerais, análise de opacidade e colorimétrica do biocompósito e bionanocompósitos.

O aspecto geral foi verificado por observações visuais e táteis. Já a análise de opacidade foi realizada em espectrofotômetro UV-visível (Micronal, AJX 1900). com leitura a 600 nm, segundo protocolo estabelecido por Almeida et al. (2013). As amostras foram cortadas em retângulos (1 mm) e aderidas à parede interna da cubeta de quartzo. A opacidade foi determinada pela razão entre a absorbância e a espessura (mm) ($Abs_{600\text{ nm}} \text{ mm}^{-1}$).

Para a análise colorimétrica, utilizou-se um colorímetro triestímulo (marca Hunterlab, modelo Colorflex 45/0). As medidas das cores foram expressas em termos de L^* (100 = clara) e L^* (0 = escura); Cromo e medida do ângulo Hue, estes parâmetros representam a intensidade e tonalidade da cor, respectivamente. A diferença de cor de cada um dos parâmetros foi obtida a partir da leitura do padrão branco. A diferença de cor e medidas de intensidade e tonalidade da cor foram calculadas de acordo com as equações (4), (5) e (6).

$$C^* = \sqrt{(a^2 + b^2)} \quad (4)$$

$$h^* = \tan^{-1}(b^*/a^*) \quad (5)$$

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2} \quad (6)$$

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

2.4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada no laboratório de biocombustíveis da Universidade Federal de Minas Gerais- Escola de Engenharia. Os espectros de FTIR foram obtidos por meio de um espectrômetro de infravermelho (Shimadzu IRAffinity-1, Japão), as regiões espectrais de transmitância foram obtidas entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , em resolução de 4 cm^{-1} , por meio de um detector DLATGS (Deuterated Triglycine Sulfate Doped with L-Alanine) (MOSTAFAVI et al., 2016).

2.4.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN foram obtidos em um espectrômetro Bruker AVANCE III 400 MHz, com frequência de ressonância de 100,57 MHz para ^{13}C . As amostras foram embaladas em rotores de zircônia de 4 mm, utilizando sonda, *Magic Angle Spinning* (MAS) de 4 mm. Polarização cruzada com rampa foi realizada com tempo de contato de 2 ms, e tempo de reciclo de 3 s, para promediação dos espectros, seguido da sequência *Total Supression of Spinning Sidebands* (TOSS) de 4 pulsos para retirada das bandas laterais, e velocidade de rotação em torno do ângulo mágico de 5 kHz, coletando 2048 varreduras. O experimento foi conduzido na Universidade Federal de São Carlos, no Departamento de Química, no Laboratório de Ressonância Nuclear (VENÂNCIO et al., 2019).

2.4.4 Análise térmica - TGA/DTG do biocompósito e bionanocompósitos desenvolvidos

A estabilidade térmica (TGA e DTG) foi analisada no laboratório de biocombustíveis da Universidade Federal de Minas Gerais- Escola de Engenharia, em equipamento Shimadzu TGA-51. Aproximadamente, 20 mg de amostra de cada filme foram adicionados em cadinho de alumínio e aquecidos em temperaturas de 25 a 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob taxa de fluxo de gás nitrogênio de 50 mL/minuto. O experimento foi conduzido com base nos protocolos descritos por Weerapoprasit e Prachayawarakorn (2016), com modificações.

2.4.5 Determinação da Gramatura, espessura, conteúdo de umidade e solubilidade do biocompósito e bionanocompósitos

A gramatura das amostras foi calculada conforme método descrito por Luis, Domingues e Ramos (2019). As amostras dos filmes foram cortadas (10 x 10 cm²) e pesadas em balança analítica. O resultado final foi calculado conforme a equação 7

$$G = \frac{M}{A} \quad (7)$$

Em que:

G: Gramatura (g/m²);

M: Massa do filme (gramas)

A: Área do filme m²

As determinações de espessura, umidade e solubilidade foram realizadas no laboratório de biocombustíveis da Universidade Federal de Minas Gerais- Escola de Engenharia. A medida da espessura foi aferida com micrômetro Mitutoyo-Japão, em 10 posições aleatórias para cada amostra. As medidas obtidas foram utilizadas para calcular a permeabilidade de vapor de água.

Já o conteúdo de umidade foi determinado de acordo com o método gravimétrico da ASTM D644-99 em estufa a 105 °C por um período de 24 horas. Em resumo, as amostras foram pesadas (P1), secas e pesadas novamente (P2). O conteúdo de água foi determinado em função da diferença de peso inicial e final da amostra após secagem, os resultados foram expressos em base úmida, conforme equação 8.

$$\text{Conteúdo de umidade (\%)} = \frac{(P_1 - P_2)}{P_1} \times 100 \quad (8)$$

Para a determinação de solubilidade foi utilizado o método de Goutard et al. (1994), com modificações realizadas por Antoniou et al. (2014). As amostras de cada filme (W₀) foram cortadas em circunferência de 2.0 cm de diâmetro (peso entre 0,02-0,04) e transferidas para Erlenmeyer (250 mL) contendo 50 mL de água destilada. Todas as amostras foram submetidas a agitação a 70 rpm em temperatura de 20 °C por um período de 24 horas.

Após esse processo as amostras foram filtradas em cadinho de vidro tipo Gooch (previamente seco e pesado) para recuperar a amostra de filme que não foi dissolvida (W₁), esta, foi seca a 105 °C durante 24 horas. A solubilidade em água foi calculada por meio da equação 9, sendo a análise realizada em triplicata para cada amostra de filme.

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100 \quad (9)$$

2.4.6 Análise de permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A determinação de permeabilidade ao vapor da água dos filmes foi conduzida seguindo o protocolo padrão dessecante modificado ASTM E96–15 (ASTM, 2015) e foi realizada no Laboratório de Biocombustíveis da Universidade Federal de Minas Gerais- Escola de Engenharia.

Previamente, as amostras permaneceram por 48 horas em ambiente climatizado com controle de temperatura (21 °C) e umidade relativa do ar estabelecida em 75%, após esse período, as amostras foram fixadas, com auxílio de cera de abelha, em cápsulas circulares com paredes impermeáveis, contendo em seu interior cloreto de cálcio granulado previamente seco em estufa com circulação de ar. O sistema cápsula e filme foi pesado e acondicionado em dessecadores contendo solução saturada de cloreto de sódio, à 21 °C de forma a manter a umidade relativa a 75%.

O ganho de peso pelas cápsulas foi verificado em balança analítica, em um total de dez pesagens com intervalos de 30 minutos, totalizando cinco horas de análise. A análise foi realizada em quadruplicata em duas repetições e a permeabilidade ao vapor de água, calculada utilizando a Equação 10, expressa em g/m.s.Pa.

$$PVA = \frac{W}{t} \cdot \frac{e}{A \cdot \Delta P} \quad (10)$$

Onde:

w/t representa o cálculo da regressão linear dos pontos experimentais de ganho de peso (g) da cápsula de medida em função do tempo.

e: espessura do filme;

A: área exposta do filme;

ΔP : diferencial de pressão de vapor de água por meio do filme para a água pura a 25 °C.

2.4.7 Propriedades mecânicas de tração

A análise das propriedades mecânicas de tração foi realizada seguindo os protocolos estabelecidos pela norma ASTM D 882-12 (ASTM, 2012), sendo conduzida, no Laboratório de Embalagens da Universidade Federal de São João Del-Rei no município de Sete Lagoas-MG. Os corpos de provas (sete para cada grupo de amostra) foram cortados com bisturi em dimensões de 2,5 cm de largura e 10 cm de comprimento.

Os ensaios foram conduzidos em texturômetro da marca TAXTPLUS (Stable Micro Systems), com célula de carga 25 N e velocidade de separação das garras 10 mm/s, partindo de uma separação inicial de 50 mm até ruptura do filme. Os cálculos referentes às propriedades mecânicas foram realizados utilizando os dados obtidos na análise de espessura. Para isso,

utilizou-se um micrômetro Mitutoyo, Nº 103 – 137, sendo a espessura aferida em três pontos distintos e aleatórios de cada corpo de prova.

2.4.8 Estabilidade do biocompósito e bionanocompósitos em solução ácida e alcalina e experiência de armazenamento de banana em condições de refrigeração

Os filmes produzidos foram avaliados quanto a estabilidade em solução ácida e alcalina. Para isso, pedaços de 16 mm de diâmetro foram imersos em recipientes distintos contendo 20 ml de solução padrão de ácido clorídrico (pH= 3), hidróxido de sódio (pH=12) e água destilada (pH=7). Os recipientes foram tampados e mantidos em temperatura de 25 °C por um período de 12 dias. Na sequência, as alterações nos filmes foram registradas por meio de uma câmera Motorola com 48 megapixels (JARAMILLO et al., 2016).

Para a experiência de armazenamento em condições de refrigeração, bananas foram embaladas com o biocompósito e bionanocompósito (1,5% de nanofibras). Uma amostra controle sem qualquer proteção foi utilizada para fins de comparação. As amostras foram armazenadas em temperatura de 4 °C por 7 dias e as alterações na cor foram registradas em uma câmera Motorola 48 megapixels para avaliar o escurecimento ocasionado pelo frio Riyajan et al. (2022), com modificações.

2.4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia do biocompósito e bionanocompósitos foi verificada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), segundo Almeida et al. (2013) com modificações. Para isso utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de elétrons por efeito de campo (FEG), marca FEI, modelo Quanta 200 FEG. As amostras foram fixadas em *stub* com auxílio de uma fita adesiva condutora de carbono e metalizada com carbono. Foi utilizada a voltagem de aceleração de 20 KV para a visualização e obtenção das imagens. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

2.4.10 Análise de biodegradabilidade do biocompósito e bionanocompósitos

A análise de biodegradabilidade dos filmes teve início com o preparo do solo. Por um período de três meses o solo foi preparado com pulverização de água (uma vez por semana) e verificação de pH e umidade, em uma caixa de isopor. Após esse período o material foi

transferido para potes de plástico até uma altura de aproximadamente 40 mm. As amostras de filmes foram cortadas (20 mm x 20 mm) e enterradas no solo até uma profundidade de aproximadamente 10 mm. O conjunto foi mantido à temperatura ambiente. Após testes preliminares foi observado que os filmes se degradaram antes da data prevista para conclusão da análise, nesse sentido, houve um acompanhamento diário. As amostras foram cuidadosamente retiradas e as alterações foram registradas por meio de uma câmera Motorola 48 megapixels (JARAMILLO et al., 2016, com modificações). A Figura 5 mostra o preparo do solo e uma amostra pronta para ser enterrada.

Figura 5- Solo preparado e embalagem com uma amostra de bionanocompósitos pronto para ser enterrado



Fonte: O autor (2022).

2.4.11 Análise estatística

A análise de variância (ANOVA) foi realizada usando o software Minitab 19 e as diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os tratamentos foram avaliadas pelo teste de Tukey.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA NANOFIBRA

3.1.1 Teor de açúcares redutores da dispersão de nanofibra e rendimento das amostras após tratamento alcalino, branqueamento e hidrólise enzimática

O cálculo do rendimento foi realizado considerando a massa inicial e final após o tratamento químico (compreendendo a amostra tratada em meio alcalino e amostra branqueada), bem como, cálculo de rendimento para as nanofibras considerando a massa inicial após tratamento químico e final, após hidrólise enzimática. Os valores obtidos para o rendimento das amostras permitem inferir a eficiência dos tratamentos aplicados na remoção dos componentes não-celulósicos, onde menores valores indicam maiores remoções de massa

durante cada tratamento. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para açúcares redutores e rendimento.

Tabela 2- Resultados obtidos para açúcares redutores da suspensão de nanofibra e rendimento da nanofibra após tratamento químico e enzimático.

Determinação	Resultado
Rendimento após TA (%)	34,6 %
Rendimento após BR (%)	92,5 %
Rendimento após HE (%)	46 %
Açúcares redutores (mg/mL)	2,53 ± 0,01

Em que HE: Hidrólise enzimática; BR (amostra branqueada); TA (amostra após tratamento alcalino).

Analisando a Tabela 2, é possível observar que a etapa mais eficiente na remoção dos componentes não-celulósicos foi a etapa de tratamento alcalino, sendo responsável por aproximadamente 65% de retirada desses componentes. É interessante ressaltar que, o tratamento químico em meio alcalino é uma forma eficiente para a remoção de lignina, durante esse tratamento a lignina foi quebrada e solubilizada em um licor, conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6- Etapa de Tratamento alcalino



Fonte: O autor (2022).

Estudos recentes têm apontado o uso do tratamento químico em meio alcalino para remoção de componentes não-celulósicos, sendo a lignina o principal componente eliminado nesse processo (THULASISINGH; KANNAIYAN; PICHANDI, 2021; WEI et al., 2021).

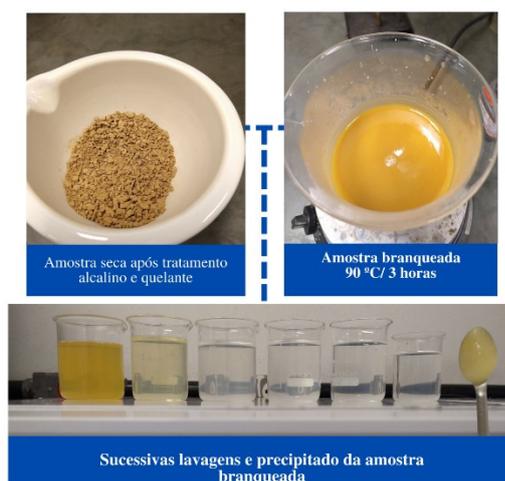
O meio alcalino promove solubilização e dissolução, em especial, da lignina, mas outros componentes podem ser solubilizados totalmente como a pectina ou parcialmente, como é o caso da hemicelulose, uma vez que, ligações de ésteres dos ácidos carboxílicos são quebradas (BATISTA MENESES et al., 2022; RABEMANOLONTSOA; SAKA, 2016).

Cabe destacar que além da remoção da lignina, o tratamento com álcalis proporciona a quebra das ligações de hidrogênio na estrutura amorfa da celulose, esse comportamento é importante para aumentar a área superficial do cristal e reduzir materiais lipídicos como ceras e óleos que recobrem a fibra (TIBOLLA et al., 2017).

Materiais ricos em celulose podem ser desintegrados dando origem a nanofibras de celulose, que apresentam propriedades importantes, tais como boa resistência mecânica, alto desempenho térmico, aumento da área superficial, biodegradabilidade e boa propriedade de barreira, essas características são promissoras para aplicação em vários segmentos, incluindo filmes biodegradáveis (ABITBOL et al., 2016; THULASISINGH; KANNAIYAN; PICHANDI, 2021).

Observando a Tabela 2 nota-se que o tratamento quelante e branqueamento da amostra foram responsáveis apenas por 7,5% da retirada dos componentes não-celulósicos presentes na amostra. Dessa forma, o tratamento alcalino tem uma melhor participação nessa retirada, quando comparado com o branqueamento. A Figura 7 ilustra a amostra após o tratamento quelante e branqueamento.

Figura 7- Etapa de branqueamento



Fonte: O autor (2022).

O tratamento quelante visa a remoção de íons metálicos, já o branqueamento é aplicado para complementar a etapa de deslignificação, tornando a amostra mais clara.

Estudos recentes apontam o branqueamento como importante tratamento químico para complementar a deslignificação, assim são removidos materiais amorfos, fornecendo um material resultante, predominante, em celulose (THULASISINGH; KANNAIYAN; PICHANDI, 2021; WIDIARTO et al., 2019).

O branqueamento da amostra foi conduzido utilizando o peróxido de hidrogênio, esse reagente decompõe-se em pH alcalino, formando radicais livres, que por sua vez, reagem com fenilpropano ou quinonas, esses constituintes fazem parte da composição da lignina, dessa forma, os radicais livres formados atacam ligações duplas e carbonil da cadeia da lignina. Além disso, é importante considerar que o peróxido de hidrogênio decompõe-se em água e oxigênio, portanto, não permanece resíduo na amostra após o tratamento, um dos motivos para considerar esse reagente promissor nesses processos (DUTRA et al., 2018; ZHANG et al., 2019).

Após o branqueamento da amostra, o processo de extração das nanofibras seguiu para a etapa de hidrólise enzimática. Essa etapa pode ser aplicada em combinação com o tratamento químico para melhor eficiência da desintegração da amostra e obtenção das nanofibras.

Recentemente, vários estudos apontam o uso da hidrólise enzimática como substituto do tratamento químico para extração de nanofibras, técnica que contribui com o meio ambiente e proporciona nanofibras que podem ser aplicadas em diferentes segmentos como é o caso de embalagens biodegradáveis (BANVILLET et al., 2021; MA et al., 2022; TIBOLLA et al., 2021; TRAVALINI et al., 2019; ZHANG et al., 2019).

Os resultados mostrados na Tabela 2 sugerem que a hidrólise enzimática utilizando hemicelulase comercial produzida por *Aspergillus niger* foi responsável por aproximadamente 54% da remoção dos componentes não celulósicos no material tratado.

Este resultado é maior quando comparado com Costa et al. (2017) que observaram 30% de rendimento para nanocristais de fécula de mandioca, essa diferença pode ser explicada pela parte do vegetal utilizada para extração, os autores utilizaram a própria fécula, enquanto que o presente estudo contempla a casca e entrecasca de mandioca, que por sua vez, apresenta um conteúdo maior de componentes celulósicos na composição.

Em outro estudo encontrado na literatura, isolou nanofibras de celulose da casca e bagaço da mandioca, por meio de hidrólise ácida, os autores variaram a concentração de ácido sulfúrico (30, 40 e 50%) e o tempo de tratamento (30, 60 e 90 minutos) e observaram valores de rendimento variando entre 51% a 72% para o processo com a casca e 56,6% a 70% quando utilizado o bagaço de mandioca. Os autores também observaram que o rendimento aumentou

em função do tempo e da concentração do ácido, empregados. Ao utilizar 60 minutos de extração com 30% ou 40% de concentração do ácido sulfúrico, os valores para rendimento foram próximos aos observados no presente estudo (aproximadamente 54%), mostrando que o tempo e aumento de extração são responsáveis por maior remoção dos componentes amorfos das amostras analisadas no estudo dos autores. Todavia, vale ressaltar que a diferença observada também pode estar associada com as perdas durante as etapas de lavagens (LEITE; ZANON; MENEGALLI, 2017a).

A solução contendo nanofibras após 24 horas de incubação enzimática foi usada para quantificar os açúcares redutores totais (ART), essa técnica analítica foi empregada para verificar o teor de degradação das regiões amorfas. Como descrito na seção de métodos deste capítulo, após vários testes preliminares, três concentrações diferentes de enzima foram usadas para verificar o teor de açúcares redutores. Após os ensaios preliminares fixou-se a concentração de 0,37 g de enzima em solução de citrato de sódio pH 4,8. Nessas condições houve melhor desempenho da enzima, com teor de açúcares redutores de aproximadamente 50,6% (Tabela 2).

Estudos recentes têm usado matrizes de origem vegetal para diversos objetivos e avaliado o comportamento da hidrólise enzimática a partir da quantificação de açúcares redutores. El Kantar et al. (2018) encontraram aproximadamente 48% de ART após 180 minutos de hidrólise enzimática da casca de laranja. CHumchoochart & Tinoi (2021) produziram nanocelulose a partir de celulose derivada da palha de arroz por hidrólise enzimática obtendo aproximadamente 51% de açúcares redutores liberados. Bondancia et al. (2022) usaram a Polpa Kraft de eucalipto para produção de nanoestruturas de celulose e verificaram em torno de 8% de ART após 96 horas de hidrólise enzimática. Nota-se que os autores encontraram valores inferiores ao comparado no presente estudo e em outras pesquisas consultadas, os autores justificam os baixos teores de ART devido à baixa atividade das enzimas.

Todavia, é importante considerar a etapa de pré-tratamento da amostra. O pré-tratamento favorece o ataque enzimático. Dessa forma, as enzimas quebram com mais facilidade as cadeias de carboidratos com peso molecular intermediário, gerando os açúcares redutores Martelli-Tosi et al. (2018). Além disso, Zaki; Francis & Zaini (2022) reforçam que a remoção de lignina e hemicelulose já nas etapas de pré-tratamento, em especial, do alcalino é um fator determinante para liberação de glicose em maior concentração.

Ressalta-se que na hidrólise enzimática, é desejável a obtenção de altas conversões de açúcares redutores, considerando essa determinação analítica um indicador de eficiência da

extração. Contudo, essas reações devem ser controladas para que os segmentos cristalinos não sejam completamente convertidos, afinal, espera-se que este possa ser aplicado na produção de nanocelulose (BONDANCIA et al., 2017).

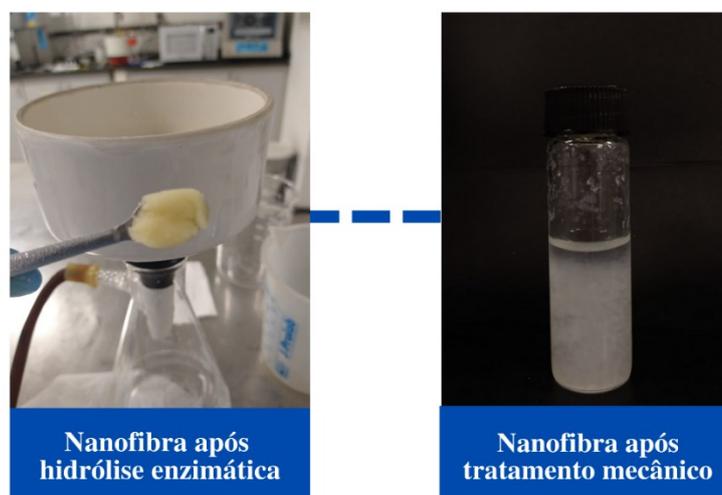
Cabe destacar que, um perfil comparativo é difícil de ser traçado entre vários experimentos da comunidade científica, uma vez que, diversos autores seguem métodos analíticos distintos, variando tempo, temperatura e substratos para enzimas, além da diversidade de enzimas que podem ser utilizadas. Esse comportamento heterogêneo influencia nas reações e conseqüentemente nos resultados obtidos (CHEN et al., 2017).

Após hidrólise enzimática o precipitado contendo nanofibras foi submetido ao tratamento mecânico objetivando a desintegração das fibras em tamanho nanométrico. É interessante considerar que existe a possibilidade de obtenção de nanofibras utilizando apenas o tratamento mecânico, todavia essa aplicação torna-se limitada em função do alto consumo de energia (ROSSI et al., 2021).

Hu et al. (2018) estudaram uma combinação de enzimas juntamente com o tratamento mecânico em polpa de Kraft branqueada, e verificaram que a combinação desses tratamentos permite a nanofibrilação sem prejuízos à termoestabilidade do material, e ainda promove uma alternativa ecologicamente correta, minimizando a demanda de energia no processo mecânico.

A Figura 8 ilustra a aparência do precipitado de nanofibras após a hidrólise enzimática com hemicelulase e a suspensão de nanofibra obtida após o tratamento mecânico.

Figura 8- Amostra após hidrólise enzimática e suspensão de nanofibras após tratamento mecânico



Fonte: O autor (2022).

Finalmente, após a hidrólise enzimática e tratamento mecânico com ultrassom, a coloração das amostras foram perdendo o tom amarelo, tornando-se mais claras, próximo do tom branco. Os tratamentos utilizados nesse estudo facilitaram a incorporação da enzima hemicelulase às fibras de celulose, essas fibras são recobertas por hemiceluloses, que por sua vez, são constituídas de monômeros de arabinose, manose, xilose e glicose. Ao aplicar essa enzima, a hemicelulose é liberada. Assim, os tratamentos químico, enzimático e mecânico permitiram o isolamento das nanofibras compostas predominantemente de celulose (OGEDA e PETRI, 2010).

3.1.2 Análise de lignina

Durante a fase de pré-tratamento para a obtenção de nanofibras, as características naturais dos compostos lignocelulósicos são modificadas, alterando a sua estrutura. Isso é importante para melhorar a despolimerização, separando melhor os compostos de interesse para extração (BATISTA MENESES et al., 2022).

O papel do pré-tratamento com uma base forte é remover, principalmente os teores de lignina, com o objetivo de obter uma amostra rica em celulose e mais propensa a fibrilação. Na Tabela 3 é possível observar os teores de lignina na amostra seca em pó (isenta de tratamento), na amostra após tratamento químico (KOH 5%, EDTA e branqueamento), e na amostra após tratamento enzimático e mecânico.

Tabela 3- Resultados para lignina presentes nos materiais de estudo

Material	Resultado (%)
Amostra em pó sem tratamento	30,10 ± 1,95 ^a
Amostra branqueada	4,32 ± 1,17 ^b
Nanofibra	2,10 ± 0,28 ^b

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

É possível observar, pelos dados na tabela 3, que a lignina foi removida em quantidade considerável de aproximadamente 30% do pó obtido da torta residual após extração da fécula da casca e entrecasca da mandioca para 2,10 % após os tratamentos (químico e enzimático). É interessante ressaltar que, a maior remoção ocorreu após o tratamento alcalino e branqueamento da amostra, mostrando a eficiência desses protocolos na obtenção de nanofibras.

É importante destacar que o tratamento alcalino solubiliza a lignina e uma parte de hemicelulose. No tratamento alcalino ocorre reação com as ligações éster que ligam a lignina com a hemicelulose, na rede Lignina-Carboidrato. À medida que essas ligações são rompidas, a rede é desestruturada permitindo que os componentes da lignina sejam solubilizados. Em paralelo os álcalis permitem a quebra de ligações C-H da lignina gerando radicais livres que por sua vez, serão na sequência atacados, contribuindo para a quebra da estrutura da lignina, porém a fração celulósica praticamente não é afetada, em função da sua maior resistência (KININGE; GOGATE, 2022; MODENBACH, 2014).

Ao comparar os resultados obtidos no presente estudo com outros achados na literatura, verificou-se o mesmo comportamento, ou seja, uma redução significativa do material em estudo ao ser comparado com o material após tratamento químico, enzimático ou ambos. Rossi et al. (2021), aplicaram o tratamento químico e enzimático no bagaço de cana para obtenção de nanofibras de celulose e verificaram teor de lignina inicial de 21,7% no bagaço não tratado e 2% após o tratamento químico e enzimático. Nagarajan; Balaji; Ramanujam (2019), usaram o tratamento químico para extração de nanofibras de celulose de cocos *nucifera* e verificaram uma redução de 15,9 % para 2,8 % no teor de lignina. Widiarto et al. (2019) prepararam nanofibras de celulose a partir da casca de mandioca, aplicando NaOH 4% e tratamento mecânico. Os autores observaram uma redução de 11,7% de lignina na casca de mandioca seca para 2,6% nos teores de lignina nas amostras de nanofibra.

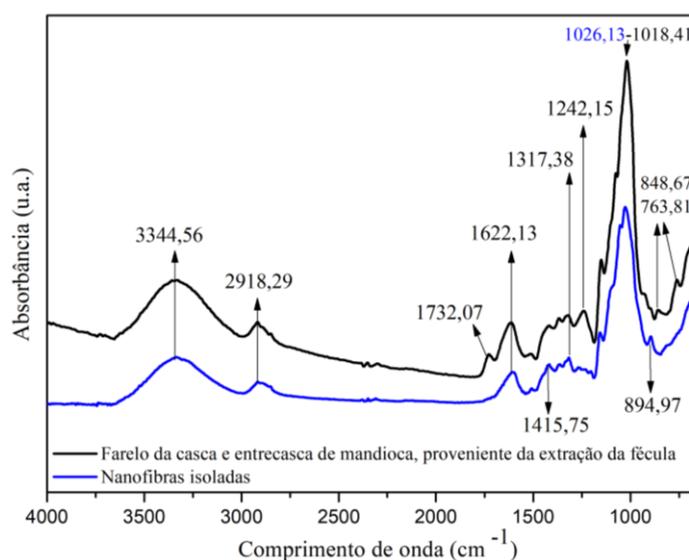
Os resultados do presente estudo corroboram com os achados na literatura, cujos teores de lignina residual no material tratado foram em torno de 2% em todos os estudos apontados. Ao comparar, especificamente, os dados encontrados por Widiarto et al. (2019), uma vez que esses autores trabalharam com resíduos de mandioca, os teores finais foram similares, todavia, o teor inicial de lignina é inferior ao verificado neste estudo, possivelmente pela parte do vegetal utilizada. Os autores utilizaram a parte interna da casca, descartando a parte externa, enquanto que neste trabalho foi utilizado a casca e entrecasca para obtenção das nanofibras.

3.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia FTIR foi aplicada no farelo da casca e entrecasca de mandioca e nas nanofibras obtidas objetivando verificar as estruturas químicas e suas alterações após o processo de isolamento das nanofibras, mais especificamente, na determinação da presença dos grupos de lignina e hemicelulose.

A Figura 9 apresenta os espectros obtidos para o farelo proveniente da torta residual da extração da fécula da casca e entrecasca de mandioca e nanofibras após procedimentos de pré-tratamento e hidrólise enzimática.

Figura 9- Espectros de FTIR para o farelo da casca e entrecasca de mandioca e nanofibras isoladas



Nota-se na Figura 9 que a amostra de farelo da casca e entrecasca de mandioca apresentou uma banda larga mais evidente na região de 3.500 e 3.200 cm^{-1} que indica vibração de estiramento O-H da molécula de celulose. Houve redução da intensidade dessa banda na amostra de nanofibras. Essa alteração de intensidade acontece devido à presença da fração amorfa da celulose no farelo da casca, ao aplicar o tratamento químico e enzimático no isolamento das nanofibras, essa intensidade foi reduzida em função do arranjo altamente cristalino que se tornou predominante na celulose (SCHOELER et al., 2020).

Uma outra hipótese para esse comportamento é a vibração do estiramento de O-H das ligações de hidrogênio. A redução significativa dessa banda pode ser em função da aplicação do tratamento químico e enzimático, que possivelmente, proporcionaram o rompimento de ligações entre lignina, hemicelulose e carboidratos, além do rompimento das ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose para sua conversão em estado cristalino (SILVESTRE; BERGAMASCO, 2017).

Em aproximadamente 2918 cm^{-1} pode-se observar banda relacionadas ao alongamento C-H, mais intensa no espectro da amostra de farelo, possivelmente, devido a uma quantidade maior de fração amorfa da celulose. Assim pode-se inferir que o pré-tratamento e protocolo

enzimático contribuíram para reduzir a fração amorfa na amostra de nanofibras (SCHOELER et al., 2020).

O pico observado em $1732,07\text{ cm}^{-1}$ na amostra de farelo corresponde à presença de grupo C=O, característico da presença de lignina e hemicelulose. Esse pico não aparece na amostra de nanofibras indicando que o pré-tratamento e o protocolo enzimático foram eficientes na remoção desses constituintes. Esses dados corroboram com espectros semelhantes observados na literatura (SCHOELER et al., 2020; SUKSRI; AHT-ONG, 2022; WICAKSONO et al., 2013).

De acordo com Schoeler et al. (2022) e Leite et al. (2017) a banda observada próxima a 1622 cm^{-1} que aparece nas duas amostras é atribuída à curvatura O-H da água adsorvida.

A amostra de farelo apresentou uma banda larga em aproximadamente 1427 cm^{-1} , e após tratamento e isolamento foi deslocada para 1415 cm^{-1} , conforme pode-se observar nos espectros da amostra de nanofibras e refere-se à vibração das ligações CH₂, atribuídas à celulose cristalina, essas ligações são intermoleculares e ocorrem no C6 da molécula (CZAIKOSKI; CUNHA; MENEGALLI, 2020; HAFIZULHAQ et al., 2018).

O pico próximo em 1318 cm^{-1} foi atribuído às vibrações C-H na celulose. Enquanto o pico maior em 1018 cm^{-1} foi atribuído à vibração C-O de celulose, da lignina e da hemicelulose, explicando a maior intensidade no farelo (ANDRADE-MAHECHA et al., 2015; CZAIKOSKI; CUNHA; MENEGALLI, 2020; LEITE et al., 2017).

Com relação ao pico em $1242,15\text{ cm}^{-1}$, este foi observado somente no farelo e foi atribuído à presença de grupos fenol e derivados, característicos de lignina. Espectros de nanofibras relatados na literatura também encontraram picos na faixa entre 1240 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} e atribuíram às vibrações de C-O desse constituinte (CZAIKOSKI; CUNHA; MENEGALLI, 2020; LEITE; ZANON; MENEGALLI, 2017a; SCHOELER et al., 2020; SUKSRI; AHT-ONG, 2022; WIDIARTO et al., 2019).

Já o pico em aproximadamente 848 cm^{-1} foi atribuído a presença de lignina e corresponde a vibração C-H. Cho et al. (2019) fizeram análise molecular de lignina obtida por processo de eletrofiliação e apontaram que a faixa entre 810 cm^{-1} e 860 cm^{-1} está associada a esse tipo de vibração. Por outro lado, o pico em aproximadamente 763 cm^{-1} foi atribuído à presença de grupos metil adjacentes da lignina. De acordo com Silva, Kano e Rosa. (2020), picos próximos a esse, tipicamente são encontrados em materiais lignocelulósicos. Esses picos não foram observados na amostra de nanofibras evidenciando mais uma vez a eficiência na obtenção puras.

Finalmente, o pico observado em aproximadamente 894 cm^{-1} foi atribuído a presença de celulose. Picos próximos a esse são reportados em estudo de nanofibras, em todos os estudos observados os autores atribuem às ligações β -glicosídicas entre unidades de glicose na celulose (ANDRADE-MAHECHA et al., 2015b; CZAIKOSKI; CUNHA; MENEGALLI, 2020; SILVESTRE; BERGAMASCO, 2017; WICAKSONO et al., 2013; WIDIARTO et al., 2019).

Os resultados observados para os espectros de FTIR mostram que o pré-tratamento químico e enzimático, combinado com tratamento mecânico, permitem o isolamento de nanofibras a partir da torta residual proveniente da extração de fécula da casca e entrecasca de mandioca, com remoção eficiente dos compostos lignocelulósicos (lignina e hemicelulose), permanecendo celulose. Esses dados foram coerentes com os demais resultados apresentados neste trabalho.

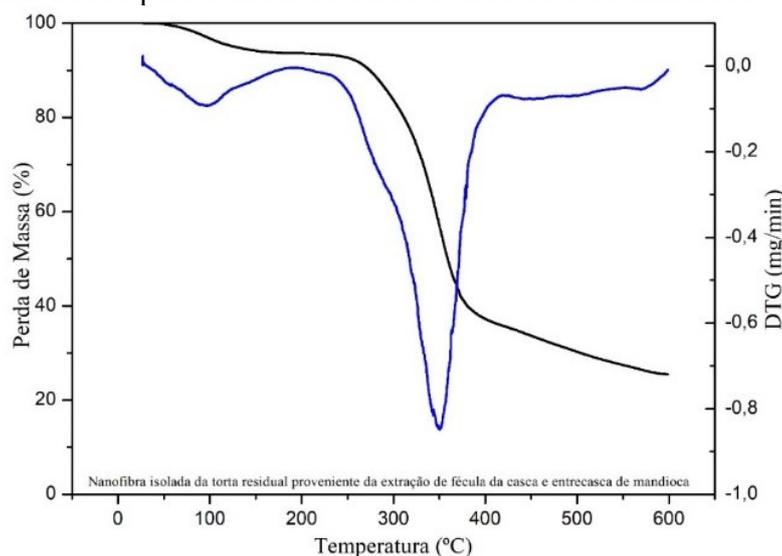
3.1.4 Estabilidade Térmica das nanofibras- TGA/DTG

A estabilidade térmica é um fator requerido em muitos materiais para embalagens. Embora a literatura esteja empenhada em desenvolver materiais de embalagens reforçados com nanofibras, estudos anteriores relataram que o tratamento aplicado para o isolamento leva a redução da estabilidade térmica das fibras resultantes (JIANG; HSIEH, 2013; YANG et al., 2017).

Por outro lado, a redução da estabilidade pode depender da matriz de extração e método de isolamento. Estudos recentes aplicaram extração enzimática e observaram maior estabilidade das nanofibras nesse tipo de método quando comparado com hidrólise ácida (MARTELLI-TOSI et al., 2018; ROSSI et al., 2021).

A análise térmica das nanofibras obtidas a partir da torta residual da extração de fécula da casca e entrecasca de mandioca foi realizada objetivando investigar a sua estabilidade e evidenciar a eficiência do pré-tratamento químico e extração enzimática na remoção da lignina presente. A Figura 10 apresenta o termograma obtido.

Figura 10- Termograma obtido para o farelo da casca e entrecasca de mandioca e nanofibras



Fonte: O autor (2022)

Os termogramas mostram dois estágios de degradação térmica. O estágio inicial está associado com a presença de umidade presente nas nanofibras (THULASISINGH; KANNAIYAN; PICHANDI, 2021). Enquanto que o segundo estágio, teve o início em 245,38 °C, com término em 385,77 °C. O pico máximo de degradação foi em 351,10 °C.

Estes resultados estão coerentes com Suksri e Aht-Ong, (2022), que observaram em nanofibras extraídas dos resíduos de mandioca valores para temperatura inicial de 312 °C e temperatura final de 359 °C.

A temperatura final de degradação superior observada na presente pesquisa, pode estar associada com a presença de mais regiões cristalinas nas nanofibras obtidas. Celuloses com predominância de regiões cristalinas tendem a degradar em temperaturas máximas de 380 °C (Yang et al., 2017).

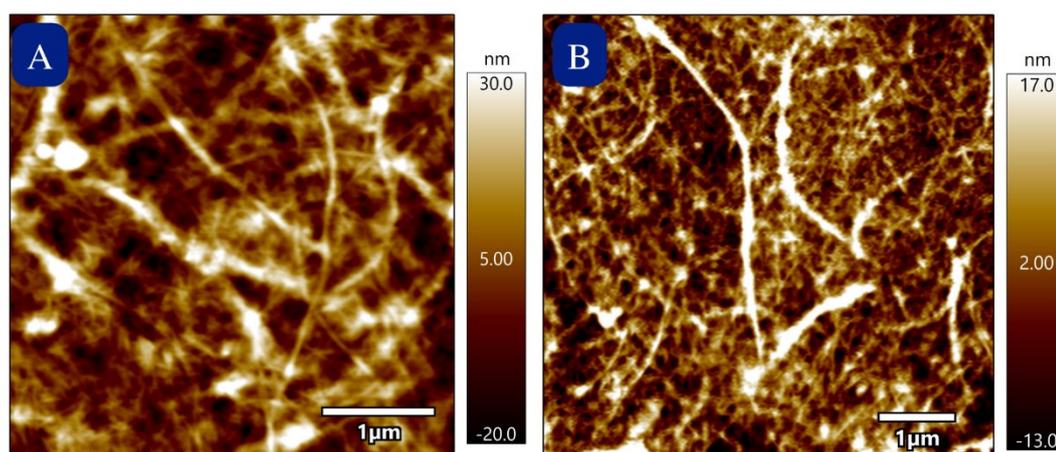
A partir do segundo estágio nenhum outro evento foi observado. Isso evidencia os dados observados na análise de FTIR em que houve remoção de lignina na amostra de nanofibras. Isso devido à lignina ter temperatura de decomposição maior que a celulose (Silvestre et al., 2017). A cadeia principal da lignina apresenta degradação em aproximadamente 400 °C An et al. (2022) podendo completar a sua degradação em até 700 °C (WIDIARTO et al., 2019).

As nanofibras obtidas apresentaram boa estabilidade térmica e confirmam os dados observados por FTIR, pelo qual foi indicado que houve remoção de grande parte das impurezas e materiais não celulósicos com sucesso.

3.1.5 Microscopia de Força Atômica- AFM

A Figura 11 (A e B) apresenta as imagens da Microscopia de Força Atômica- AFM a qual é possível observar a presença das nanofibras extraídas da torta residual proveniente da obtenção de fécula da casca e entrecasca de mandioca. Esse protocolo também foi empregado visando estimar o diâmetro da nanofibra. As imagens revelam uma estrutura em rede, onde é possível visualizar longos filamentos celulósicos emaranhados e distribuídos em várias direções. As estruturas fibrilares encontradas apresentaram comprimento médio estimado de 118 nm e diâmetro variando entre 2 - 30 nm, com diâmetro médio de 5 nm.

Figura 11 (A e B) - Micrografias de AFM para as nanofibras obtidas



Fonte: O autor (2022).

Costa et al. (2017), produziram nanocristais por hidrólise ácida, a partir da fécula de mandioca, e verificaram formas globulares minimamente aglomeradas, com diâmetro variando entre 45- 178 nm. Widiarto et al. (2019), prepararam nanofibras de celulose a partir de cascas de mandioca por tratamento mecânico, e observaram formato de fibras e agulhas aglomeradas, nos tratamentos estudados com tamanho aproximado de 100 nm e diâmetro variando entre 6,7 e 8,2 nm. Travalini et al. (2019) produziram nanofibras de lignocelulose a partir de α -amilase e amiloglucosidade e verificaram diâmetro variando de 4,5 a 12,3 nm. Martins et al. (2020), produziram nanofibras de celulose a partir de resíduos de pupunha para aplicação em filmes de fécula de mandioca, os autores observaram estruturas similares às encontradas no presente estudo, após tratamento mecânico as nanofibras apresentaram forma de fibras longas e emaranhadas, com diâmetro variando de 10 a 30 nm.

Vale ressaltar que no momento da separação das nanofibras no processo mecânico, a suspensão se comportou como um gel. Isso pode ser atribuído à individualização das

nanofibras, mas também sugere a presença de celulose em nanoescala longa e emaranhada, cujas características foram observadas nesse estudo (TEIXEIRA et al., 2009).

Nanofibras em escala nanométrica são indicadas para dar maior resistência a materiais poliméricos (ZHOU et al., 2012). Todavia, é importante considerar que a capacidade de reforço que nanofibras podem ter, também está associada a outros fatores, como compatibilidade entre os componentes da matriz e concentração (ANDRADE-MAHECHA et al., 2015a).

Ainda segundo Andrade-Mahecha et al. (2015), a proporção de nanofibras pode afetar o seu desempenho como materiais de reforço em matrizes poliméricas. Ao serem tratadas por métodos químicos, físicos e/ou enzimáticos, as nanofibras são quebradas transversalmente ao longo das regiões amorfas, esse comportamento resulta em um material com alta relação de aspecto, ou seja, razão entre o comprimento e diâmetro do material.

Para uma melhor eficiência como material de reforço, é desejável uma alta relação de aspecto, pois nessas condições haverá o favorecimento de transferência de energia por meio da interface nanofibra-matriz. Por outro lado, baixas proporções não apresentam a mesma eficiência. A razão de aspecto encontrada no presente estudo foi de aproximadamente 23,6 (C/D). Valor inferior ao reportado por Leite; Zanon; Menegalli (2017b), que encontraram relação de aspecto de 58,8 a 77,3 nas nanofibras obtidas a partir casca de mandioca. Essa diferença pode ser explicada pelo método de extração das nanofibras. Os maiores valores observados por Leite, Zanon e Menegalli (2016b) podem ser explicados pelo uso de ácido para hidrólise das nanofibras, diferentemente do presente estudo que também utilizou enzimas para extração. De acordo com Azizi Samir; Alloin; Dufresne (2005), o protocolo experimental é um dos responsáveis por influenciar na obtenção de nanofibras com diferença na relação de aspecto. Além disso, o presente estudo utilizou a casca e entrecasca da mandioca, podendo ser outro fator associado às diferenças observadas.

Cabe destacar também, que o comprimento exato não foi possível de determinar pela análise de AFM por não mostrar exatamente as pontas das nanofibras presentes, por esse motivo um valor médio foi contabilizado. Isso também foi observado e relatado no estudo de Teixeira et al. (2009), em que a técnica de AFM torna difícil essa determinação precisa.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCAMPÓSITO E BIONANOCAMPÓSITOS DESENVOLVIDOS

3.2.1 Aspectos gerais, análise colorimétrica e opacidade

Nos testes preliminares as amostras foram avaliadas visual e manualmente, em especial, quanto a facilidade de remoção dos moldes, aglomeração das nanofibras, presença de bolhas e partículas que não foram completamente solubilizadas no meio, bem como, propensão à ruptura, até obtenção das melhores formulações a serem estudadas. O Quadro 1 apresenta os resultados para a análise subjetiva realizada.

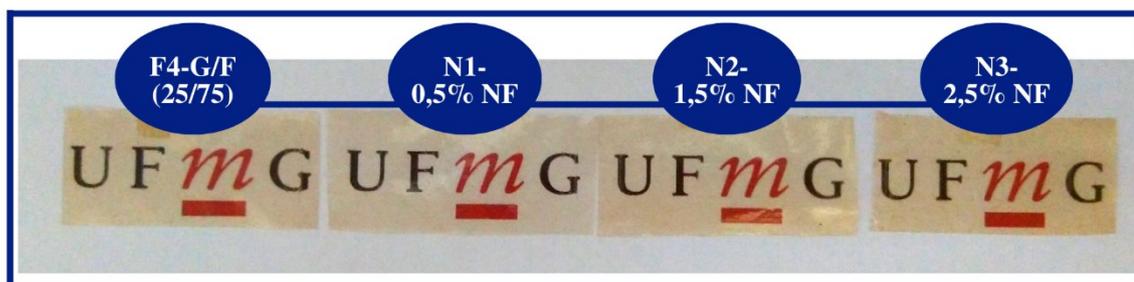
Quadro 1 - Avaliação subjetiva do biocompósito e bionanocompósitos

Formulação	Diferença da Cor	Facilidade na remoção	Aglomeração visível	Apresentou ruptura ao exercer força manual
F4-G/F (25/75)	SIM	SIM	-	NÃO
N1-0,5% NF	NÃO	SIM	NÃO	NÃO
N2-1,5% NF	NÃO	SIM	NÃO	NÃO
N3-2,5% NF	SIM	SIM	LEVE	NÃO

Praticamente todas as formulações testadas apresentaram facilidade de remoção dos moldes. Formulações com bolhas, partículas insolúveis e que rasgaram com facilidade foram retiradas do estudo. Observou-se que a adição de 5 % ou mais de nanofibras promoveu aglomeração visível, portanto, a concentração máxima estudada foi de 2.5 %.

Analisando as amostras de biocompósito e bionanocompósitos nota-se uma diferença de cor entre as amostras definidas para análise, essa diferença é maior ao aumentar a concentração de nanofibras na formulação. A formulação com 2,5% de nanofibras apresentou uma leve aglomeração, contudo, isso não foi um impedimento para continuidade dos estudos, uma vez que, ao exercer força manual, não foi observado ruptura. A Figura 12 ilustra o biocompósitos e bionanocompósitos desenvolvidos.

Figura 12- Biocompósito e bionanocompósitos elaborados



Fonte: O autor (2022).

Estudar as propriedades ópticas é de suma importância, pois permite direcionar para possíveis aplicações (MARTINS et al., 2020). A Tabela 4 apresenta os dados determinados por análise colorimétrica do biocompósito e bionanocompósitos desenvolvidos.

Tabela 4- análise colorimétrica e de opacidade do biocompósito e bionanocompósitos

Amostra	L*	C*	h*	ΔE	Opacidade
F4-G/F (25/75)	88,35±0,12 ^a	7,67±1,32 ^a	-88,48±1,23 ^a	7,4±0,1 ^a	0,37±0,05 ^a
N1-0,5% NF	80,57±0,03 ^b	15,06±0,04 ^b	85,19±0,02 ^b	18,42±0,03 ^b	0,40±0,01 ^a
N2-1,5% NF	81,65±0,02 ^c	16,31±0,02 ^b	85,26±0,01 ^b	19,16±0,04 ^c	0,41±0,01 ^a
N3-2,5% NF	79,07±0,17 ^d	19,71±1,56 ^c	85,37±0,14 ^b	22,89±0,20 ^d	0,66±0,01 ^b

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

Nota-se uma redução significativa nos valores de L*, ao adicionar e aumentar a concentração de nanofibras. Esses resultados são consistentes com Do Lago et al. (2020, 2021) e Martins et al. (2020), que incorporaram nanofibras em filmes produzidos com fécula de mandioca e verificaram que os valores para Luminosidade reduziram com o aumento da concentração de nanofibras na formulação, uma vez que, esses compostos bloqueiam a passagem da luz.

A adição e aumento da concentração de nanofibras também proporcionou o aumento nos parâmetros Cromat* e Hue*, que indica a saturação e tonalidade, respectivamente. O aumento dos valores destes parâmetros indica um aumento na intensidade da cor amarela, o que pode ser confirmado visualmente e que conseqüentemente, levou a uma maior diferença de cor, como é possível observar na Tabela 4.

No que diz respeito a opacidade, observou-se um aumento desse parâmetro ao incorporar e aumentar a concentração de nanofibras nas amostras, a formulação controle (F4), N1-0,5% e N2 1,5% foram as que apresentaram a maior transparência (Tabela 4). Os resultados encontrados no presente estudo corroboram com os achados por Silveira et al. (2020), os autores desenvolveram filmes ativos à base de nanofibras de celulose de fécula de mandioca e óleo essencial de Melaleuca, e verificaram valores variando entre 0,33 e 0,50 para opacidade.

Segundo Martins et al. (2020) filmes com baixos valores para opacidade são importantes para aplicação em produtos alimentícios, uma vez que, os consumidores, em geral, têm interesse em visualizar as características do produto demonstrando melhor aceitação por embalagens transparentes.

Porém, é interessante levar em consideração que não são todos os produtos que podem ter contato com a luz. Existem matrizes alimentícias com alto conteúdo de lipídeos, e por esse motivo estão mais propensas às reações bioquímicas de rancidez e outras reações de oxidação, dessa forma, a transmissão de luz não é desejável. Baseado nisso, a elaboração de embalagens com maior barreira à luz tem recebido maior atenção por parte da comunidade científica (VELÁSQUEZ-CASTILLO et al., 2020).

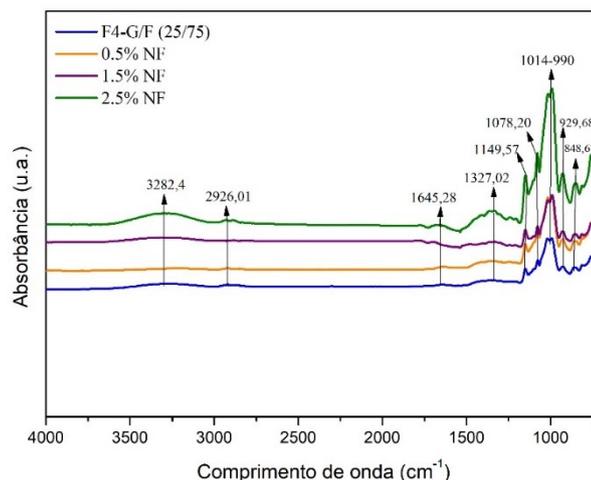
Nessa perspectiva, as nanofibras, são capazes de bloquear a passagem de luz, quando incorporadas em materiais para embalagens. As partículas insolúveis podem formar fortes interações com celulose, aumentando a opacidade e a dispersão da luz (YANG et al., 2012).

Os resultados observados na presente pesquisa, estão de acordo com La Fuente et al. (2021) em filmes de fécula de mandioca modificada por ozonização com adição de nanofibras de celulose (NCF). Os autores verificaram o mesmo comportamento, uma vez que a opacidade dos filmes foi aumentada com a adição de 1%, 2% e 5% de NCF.

Como esperado, o comportamento observado para análise de opacidade está em concordância com os valores obtidos para luminosidade, que diminuíram conforme o aumento do percentual de nanofibras, evidenciando a redução da transparência nas amostras estudadas. Ademais, o aumento da opacidade não demonstra impacto negativo na visibilidade podendo ser direcionada, sem prejuízo, para diferentes aplicações, tais como embalagens primárias para alimentos.

3.2.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os principais resultados das estruturas químicas observadas na análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier- FTIR do biocompósito e bionanocompósitos desenvolvidos podem ser observados na Figura 13.

Figura 13- Espectros de FTIR dos Biocompósito e bionanocompósitos desenvolvidos

Fonte: O autor (2022).

Analisando os espectros de FTIR nota-se que os bionanocompósitos não apresentaram deslocamento ou surgimento de novos picos quando comparado com o biocompósito desenvolvido apenas com fécula e galactomanana (Controle), contudo é possível observar que a intensidade dos picos apresentou alteração ao incorporar nanofibras na formulação.

Todas as formulações apresentaram espectros similares aos encontrados para fécula, galactomananas e estrutura de celulose.

Uma vibração foi observada em aproximadamente, 3282 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento OH, presente em celulose. Nota-se que a intensidade dessa vibração é maior, na concentração máxima de nanofibras adicionadas na formulação, indicando mais ligações de hidrogênio entre os compostos e uma boa interação das nanofibras na matriz, revelando um aumento no conteúdo de celulose presente, esse aumento reflete a eficiência dos tratamentos prévios aplicados para extração das nanofibras. De acordo com Travalini et al. (2019) o aumento da intensidade reflete a maior concentração de celulose. Em seu estudo, os autores extraíram nanofibras dos resíduos de mandioca a partir de hidrólise ácida, e atribuíram esse comportamento à eficiência do processo de extração, em que é possível que frações de lignina e hemicelulose tenham sido removidas em grande parte, possibilitando a predominância da celulose no material em estudo.

Ademais, Efthymiou et al. (2022), pontuam que bandas de absorvância entre $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$, correspondem à vibração de grupos OH predominante na estrutura da celulose e ainda podem refletir às interações água-água e água-biopolímeros. Ressalta-se que a presença da celulose é confirmada nos picos em $1327,02$, $1149,57$ e 756 cm^{-1} , picos próximos (1335 , 1315 , 1162 , 670 , 711 cm^{-1}), já foram relatados em outros estudos, onde os autores pontuam que são

picos característicos da celulose (MULINARI et al., 2009; POPESCU et al., 2007; ZULUAGA et al., 2009).

A Figura 11 mostra uma leve vibração em torno de $2926,01\text{ cm}^{-1}$, Lomelí-Ramírez et al.(2014), mencionam que esse pico é atribuído às vibrações dos grupos CH, da molécula central da celulose. No capítulo anterior um pico similar e mais intenso ($2923,4\text{ cm}^{-1}$) foi observado para o filme elaborado com 100% de fécula extraída da casca e entrecasca de mandioca esse pico foi atribuído ao grupo CH, principal grupo funcional encontrados em lignina, hemicelulose e celulose. Do Lago et al. (2021) observaram uma vibração em 2931 cm^{-1} e atribuem esse pico a esse tipo de grupo, e afirmam ser grupos encontrados em materiais lignocelulósicos.

Um pico com menor intensidade foi observado em $1645,28\text{ cm}^{-1}$, esse pico é atribuído à água absorvida. Destaca-se que no capítulo anterior esse pico foi mais intenso no filme elaborado com 100% de fécula extraída da casca e entrecasca de mandioca, indicando sua natureza hidrofílica. No entanto, ao incorporar galactomanana e nanofibras nas formulações a intensidade do pico foi reduzida, indicando menor hidrofílicidade, corroborando com os dados apresentados nesse capítulo.

Vários estudos observaram picos próximos ao identificado no presente estudo. (DO LAGO et al., 2021; MARTINS et al., 2020; SILVEIRA et al., 2020; TRAVALINI et al., 2019). De forma geral, os picos relatados estão na faixa de $1654\text{-}1662\text{ cm}^{-1}$, e em todos os estudos supracitados essa faixa é associada à água absorvida pelas moléculas de amido.

A presença dos polissacarídeos utilizados para elaboração dos biocompósitos e bionanocompósitos é confirmada na faixa que varia entre $1300\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, conhecida como *fingerprint*, como já destacado no capítulo anterior (BARBOSA, 2007; WARREN; GIDLEY; FLANAGAN, 2016). Nessa região não houve alteração estrutural, todavia, o aumento da concentração de nanofibras levou ao aumento na intensidade dos picos.

Foi observado para todas as amostras um pico em aproximadamente 1078 cm^{-1} , que pode ser atribuído ao alongamento das ligações C-OH. Do Lago et al. (2021) e Oliveira et al. (2022), observaram um pico em 1077 cm^{-1} , e associaram com o alongamento da ligação C-OH de moléculas de amido e galactomananas e também ao estiramento C-O de celulose, hemicelulose, e lignina, justificando o aumento da intensidade quando adicionado a maior concentração de nanofibras.

Os picos observados em $1014, 990$ e 926 cm^{-1} , são atribuídos ao alongamento de C-O do anel de anidroglicose do amido, estiramento C-O de celulose, hemicelulose, lignina, e modos vibracionais relacionados ao grupo CH_2 e são característicos de filmes de amido. Esses

espectros corroboram com espectros relatados por Travalini et al. (2019), Do lago et al. (2021) e Oliveira et al. (2022) e aqueles observados no capítulo anterior deste estudo.

Finalmente, o pico obtido em aproximadamente 848 cm^{-1} e $806,24\text{ cm}^{-1}$ com menor intensidade foi atribuído às unidades de α -D-galactopironose e β -D-manopirranose, respectivamente, constituinte que fazem parte da cadeia de galactomanana, como observado nos espectros de FTIR para filmes e biocompósitos do capítulo anterior (ALBUQUERQUE et al., 2017).

De forma global, não foi observado grandes diferenças entre os espectros do biocompósito e aqueles com adição de nanofibras. Esse achado indica que a adição de nanofibras não promoveu grande modificação química em termos de grupos funcionais, tendo em vista, a similaridade estrutural entre os constituintes da matriz polimérica.

3.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear- RMN 13C

A ressonância magnética nuclear de estado sólido (RMN 13C) é uma técnica não invasiva, muito interessante para caracterizar a estrutura no nível molecular, assim, propriedades cristalinas e não cristalinas dos materiais, comportamento e possíveis interações podem ser estudadas. Os espectros de RMN 13C consistem em linhas, as quais são dependentes da composição da amostra. De forma geral, muitas informações podem ser obtidas a partir dessa determinação analítica, mas a precisão, muitas vezes é dificultada por sobreposição dos sinais, por exemplo, hemiceluloses, ligninas, pectinas e outras moléculas de carboidratos, que podem sobrepor sinais da celulose (LARSSON et al., 1999; LIU et al., 2017; MIDHUN DOMINIC et al., 2022; POPESCU et al., 2019).

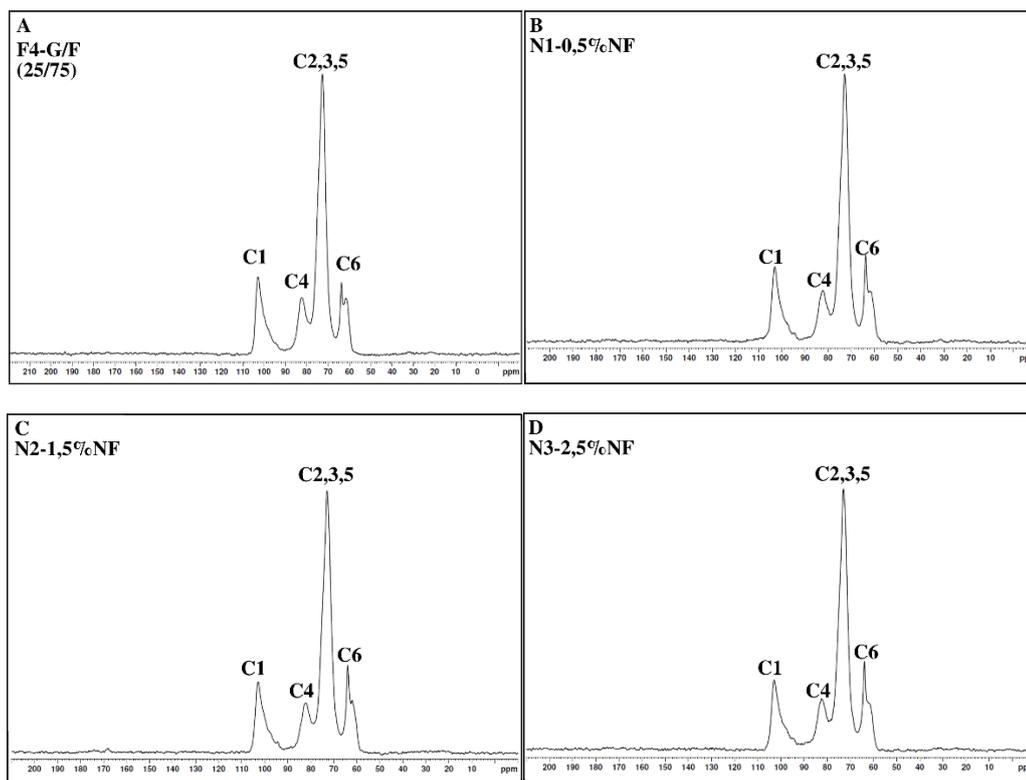
Poucos estudos foram relatados até o momento aplicando a espectroscopia de RMN 13C no estado sólido, em materiais elaborados a partir da mistura de carboidratos. Estudos com mistura da fécula extraída da casca e entrecasca de mandioca, nanofibras dessa mesma origem, galactomananas de alfarroba e glicerol são inexistentes.

Tabela 5- Deslocamentos químicos para RMN 13C e respectivas atribuições.

Deslocamentos δ13C (ppm)	F4- G/F (25/75)	N1- 0,5% NF	N2- 1,5% NF	N3- 2,5% NF	Referência consultada δ13C (ppm)
C1 (carbono anomérico)	102,88	103,04	102,93	102,90	95-105 (Zheng et al., 2020); 103,4 (Hou; CHen; Li, 2012); 94-106,3 (Iulianelli; Tavares, 2011);
C4- CH-O	82,12	82,22	82,12	82,44	80-84 (Zheng et al., 2020); 75-84,8 (Iulianelli; Tavares, 2011).
C2, C3- C5 (CH-OH; α-D Galactopiranoose;β-D Manopiranoose;)	72,69	72,92	72,95	72,97	68-78 (Zheng et al., 2020); 70-80 (Hadinugroho et al., 2019); 70,2-74,9 (Iulianelli; Tavares, 2011). 68-74,2 (Vieira; Gil, 2005).
C6- (CH2OH; (celulose tipo II)	63,75 61,72	63,85 61,96	63,89 62,03	63,89 -	63-66,5 (Iulianelli; Tavares, 2011); 58-66 (NESSI et al., 2019). 62 (Midhun Dominic et al., 2022).

A Figura 14 (A, B, C e D) apresenta os espectros de RMN 13C para o biocompósito e bionanocompósitos produzidos neste estudo. Os valores dos deslocamentos químicos e as suas atribuições de acordo com a literatura estão apresentados na Tabela 5. Embora nenhum novo sinal tenha surgido, os espectros de RMN 13C para os bionanocompósitos revelaram mudanças nos deslocamentos químicos quando comparados ao espectro do biocompósito. Essa observação é um indicativo de que as nanofibras interagem com os demais constituintes da matriz polimérica. Segundo Aouada et al. (2011) mudanças nos sinais são fortes indícios de modificações estruturais e ligações na rede polimérica.

Figura 14- Espectros de RMN ^{13}C obtidos para o biocompósito (A) e bionanocompósitos (B, C e D).



Fonte: O autor (2022)

Os sinais apresentados na Tabela 5 correspondem a faixa que varia entre 60 e 106,3 ppm correspondentes aos átomos de carbono alifáticos oxigenados, que refletem principalmente, com carboidratos (HADINUGROHO et al., 2019; HOU; CHEN; LI, 2012; MATHISON, 1984; MIDHUN DOMINIC et al., 2022; POPESCU et al., 2019; VIEIRA; GIL, 2005; ZHENG et al., 2020).

Durante a formação dos biocompósitos e bionanocompósitos ocorre o processo de gelatinização do amido, onde sua estrutura ordenada é perdida e o amido nativo é convertido em termoplástico, o qual pode sofrer rearranjo na cadeia de amido ou na cadeia formada a partir da interação entre outros constituintes presentes na matriz polimérica, esse rearranjo é chamado de polimorfismo. Se os cristais formarem uma rede monocíclica é chamado de polimorfismo Tipo A, se forem em rede hexagonal é chamado de polimorfismo Tipo B, estes podem ser inferidos a partir da presença de tripleto ou duplete na ressonância do C1 nos espectros (ŠOLTÝS et al., 2019).

Ao analisar os espectros (Figura 14) não foi observado tripleto ou duplete ressoando no C1, sugerindo a formação de uma fase desordenada nessa região. Segundo os autores supracitados, isso pode acontecer devido à menor mobilidade das cadeias de amido. As ligações

de hidrogênio não são formadas entre as cadeias de amido. São formadas a partir dos grupos hidroxilas do amido com grupos polares presentes no plastificante, galactomanana e/ou celulose. Esse comportamento corrobora com os dados de permeabilidade ao vapor de água e análise termogravimétrica do presente estudo. Nessas análises uma concentração maior de nanofibras adicionadas promove ligações fortes e o glicerol adicionado permanece acumulado na superfície de nanofibras contribuindo para cristalinidade da amilopectina, assim uma rede cristalina ao seu redor é formada, restringindo sua mobilidade.

Os sinais atribuídos ao C1 correspondem ao carbono anomérico para α -D-glicose, e está associado a estrutura de amilose (FLORES-MORALES; JIMÉNEZ-ESTRADA; MORA-ESCOBEDO, 2012; LIU et al., 2017; NESSI et al., 2019).

O C4 apresentou sinal em aproximadamente 82 ppm e é característico da região cristalina. Zheng et al. (2020) observaram sinal na faixa de 80-84 ppm nos espectros obtidos para RMN 13C. Em seu estudo os autores atribuem esse sinal a uma estrutura ordenada formada por complexos do tipo V, que reduzem o grau da dupla hélice da amilose. Dado coerente com o C1 obtido. É interessante ressaltar que o C4 é atribuído à celulose em alguns estudos, no qual o sinal está em 89 ppm correspondendo à estrutura ordenada da celulose e um ombro com sinal em 84 ppm, corresponde à estrutura desordenada (PARK et al., 2010). Ao analisar a Figura 14, em todos os espectros somente, um sinal foi observado para esse carbono, indicando apenas estrutura ordenada nesta região.

Observe que o C1 está no lado que corresponde o campo mais baixo e C6 no campo mais alto de energia (KIM; LEE; KAFLE, 2013). Os demais carbonos, estão entre esses extremos, os C2, C3 e C5 foram associados com sinais de espectros em aproximadamente 72 ppm e atribuídos aos grupos CH-O (IULIANELLI; TAVARES, 2011).

Smits et al. (2003), observaram a interação entre amido e plastificante e nos espectros de RMN 13C detectaram sinal próximo de 72 ppm o qual atribuíram ao carbono central de glicerol, os autores afirmam que esse sinal apresenta sobreposição. Fato que precisa ser considerado, uma vez que, sinais entre 69-77,5 ppm já foram relatados para outros carboidratos como é o caso da estrutura de galactomananas de alfarroba (manose e galactose) (HADINUGROHO et al., 2019; VIEIRA; GIL, 2005).

Uma atenção maior é dada ao C6 da glicose. A Tabela 5 mostra que esse carbono se trata de um duplete, o qual foi atribuído aos grupamentos CH₂-OH da celulose em 63 ppm e especificamente, celulose do tipo II nas faixas que variaram entre 61,72- 62,03 ppm. Esse tipo de celulose é obtida a partir de tratamentos aplicados para extração desse material, como é o caso das nanofibras produzidas por Sunkyuy et al. (2010). Ao adicionar nanofibras e aumentar

sua concentração nas formulações nota-se que o sinal 63,75 ppm (biocompósito) é deslocado para o campo mais baixo. Conforme descreve Kim, Lee e Kafle (2013) essa ordem de campo mais baixo segue o número de átomos eletronegativos. É possível que átomos de oxigênio do carbono anomérico livre no amido proporcionaram maior eletronegatividade para a amostra controle, ao incorporar nanofibras esses átomos participaram de ligações de hidrogênio intramoleculares (Wang et al., 2017), reduzindo essa eletronegatividade.

Outro ponto de destaque é o sinal próximo de 62 ppm. Esse sinal está dentro da faixa de 58-66 ppm observada para alguns estudos com celulose, os quais relataram que se trata de uma faixa associada ao C6 (AMARAWEEERA et al., 2022; NESSI et al., 2019).

Conforme descreve Sunkyuy et al. (2010) o duplete no C6 apresenta um sinal maior associado a região cristalina e um ombro referente a região amorfa. Analisando os dados foi possível observar que ao aumentar a concentração de nanofibras para 2,5% ocorre o desaparecimento do ombro nesse carbono, indicando maior zona cristalina para essa amostra. Resultado coerente com os dados da análise térmica, em que foi necessário maior conteúdo de energia para romper a estrutura cristalina da amostra.

Como resultado, os dados para RMN ¹³C foram consistentes com os dados de outros protocolos caracterizados neste estudo, com espectros característicos dos constituintes estudados quando comparados com sinais relatados na literatura, para fécula de mandioca, galactomananas, glicerol e celulose/nanofibras. Leves deslocamentos e desaparecimento de um sinal, indicam interação entre os constituintes da matriz polimérica. Esses resultados sugerem que o processo de obtenção de fécula e nanofibras da casca e entre casca de mandioca foram eficientes preservando a estrutura geral de fécula e celulose. Além disso, ocorre interação entre os grupos desses constituintes com galactomananas de alfarroba, contribuindo para melhorias em propriedades desses materiais, como o caso da permeabilidade ao vapor de água.

3.2.4 Estabilidade térmica - TGA/DTG

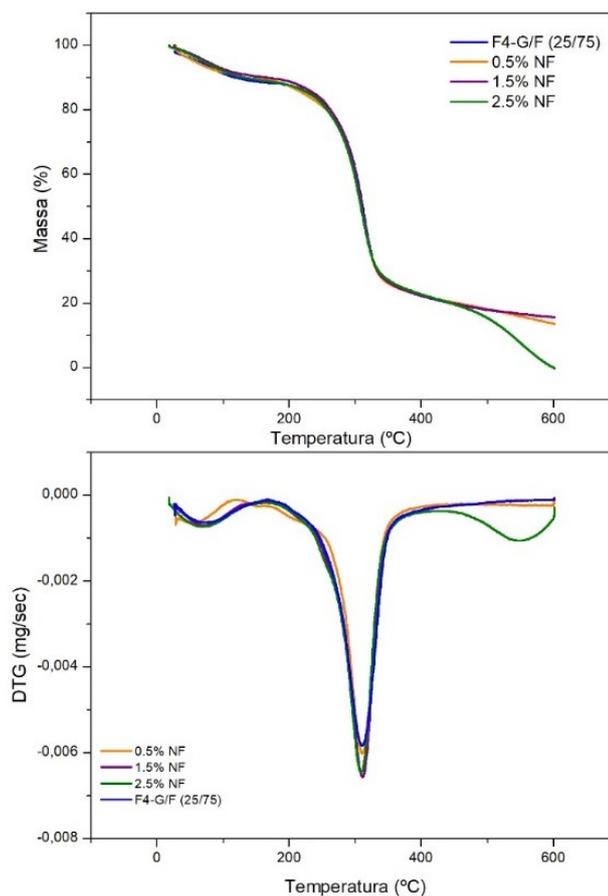
O biocompósito e bionanocompósitos foram analisados termogravimetricamente, conforme mostra a Figura 15 e 16 (A, B, C e D). Essa determinação analítica é fundamental na caracterização de materiais biodegradáveis, como os estudados nessa pesquisa, pois afere a estabilidade quando submetidos às variações de temperatura. Analisando as curvas termogravimétricas é possível verificar que a adição de 2,5% de nanofibras na formulação, foi a única que apresentou diferença quando comparada com as demais formulações que

mantiveram a mesma tendência durante a decomposição. Tal comportamento pode ser confirmado ao analisar as curvas de DTG (Figura 15 e 16-D).

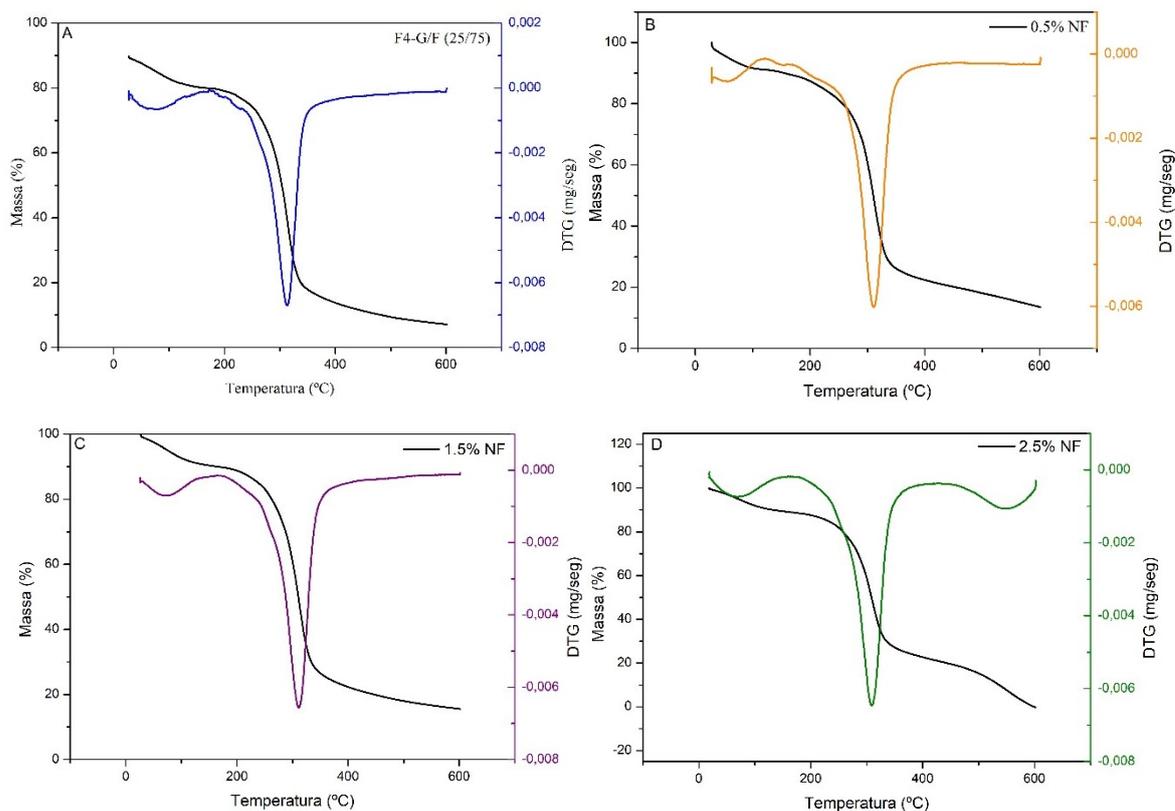
De forma geral, todas as amostras apresentaram perda de massa em temperaturas inferiores a 100 °C, esse comportamento é comumente observado nesse tipo de análise e corresponde à eliminação de água. Várias pesquisas recentes utilizando mandioca como material de estudo confirmam esse achado (COSTA et al., 2017; LIN et al., 2022; MARTINS et al., 2020; SILVEIRA et al., 2020; TRAVALINI et al., 2019).

Ressalta-se que, parte dessa água está aprisionada nas moléculas de amido, em função de sua hidrofiliicidade, ocasionada por ligações de hidrogênio formadas entre grupos hidroxilas e unidades de glicose, isso também pode ocorrer com galactomananas e também nos espaços vazios da cadeia polimérica. A presença de água absorvida pelos filmes é condizente com os espectros de FTIR, em que foi observado a banda na região de 1645 cm^{-1} (Figura 13). Contudo, esse evento pode ser desconsiderado adicionando uma etapa prévia de secagem das amostras (LIU et al., 2009; NASCIMENTO; CALADO; CARVALHO, 2012).

Figura 15- Curvas de TGA e DTG do Biocompósito e bionanocompósitos desenvolvidos



Fonte: O autor (2022).

Figura 16- Curvas de TGA e DTG do Biocompósito e bionanocompósitos desenvolvidos

Fonte: O autor (2022).

A Tabela 6 descreve as temperaturas de degradação térmica e as perdas de massa relacionadas aos estágios observados nas curvas.

Tabela 6- Dados sobre degradação térmica, temperaturas dos picos de decomposição e perda de massa.

Amostra	Estágio	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo	Pico de DTG (°C)
F4-G/F (25/75)	1º	27,2	168,86	9,5		76,87
	2º	168,86	401,72	66,23	17,75	312,42
N1-0,5% NF	1º	29,35	119,34	7,83		53,80
	2º	119,34	370,79	68,17	14,84	310,30
N2-1,5% NF	1º	26,37	144,79	9,25		72,42
	2º	144,79	393,95	67,81	15,84	310,84
N3-2,5% NF	1º	19,93	157,67	10,3		70,63
	2º	157,67	412,35	67,2	0,77	308,92
	3º	412,35	601,03	21,72		548,10

A formulação considerada controle (F4-G/F (25/75)) apresentou dois estágios de decomposição térmica (Tabela 6). Como pontuado anteriormente, o primeiro estágio

corresponde a eliminação de água, e o segundo, e maior estágio para essa amostra, tem início na temperatura de aproximadamente 168 °C e término em aproximadamente 400 °C e está associado com a degradação dos polissacarídeos. Nesta faixa ocorre maior perda de massa, com redução drástica no peso do biocompósito (66,23%). Vários estudos observados na literatura relatam que temperaturas de até 200 °C correspondem à degradação de glicerol, esse constituinte foi utilizado em todas as formulações estudadas como agente plastificante. Por outro lado, em temperaturas superiores a essa, tem-se a degradação de constituintes de alto peso molecular, tais como lignina e celulose (ALBUQUERQUE et al., 2017a; CHAYAPA WEERAPOPASIT, 2016; KURT; TOKER; TORNUK, 2017; MARTINS et al., 2013, 2020; SILVEIRA et al., 2020; TRAVALINI et al., 2019).

Ao adicionar a nanofibra na formulação nota-se uma redução na temperatura inicial de degradação do segundo evento (N1-0,5% NF), todavia, esse comportamento não é mantido, pois, à medida que se incorpora nanofibras na formulação, a temperatura de degradação tende a aumentar novamente. É possível que em um primeiro momento a adição de nanofibras em uma concentração pequena permaneceu entre as cadeias poliméricas, diminuindo a flexibilidade das cadeias de amilopectina, Santana et al. (2017), e impedindo uma interação mais forte entre todos os constituintes da amostra (água-amido-glicerol-galactomanana-nanofibras), esse comportamento é coerente com a perda de massa dessa amostra, que foi maior nesse estágio (AHUJA; KUMAR; KAUSHIK, 2021).

Um outro fato que precisa ser considerado para essa redução inicial da estabilidade térmica ao adicionar 0,5 % de nanofibras na formulação é o tamanho das nanofibras (Kassab et al., 2019), a presente pesquisa constatou tamanho em escala nanométrica conforme apresentado na análise de AFM seção 3.1.5 deste capítulo. Ao aumentar a concentração das nanofibras a temperatura de degradação aumenta, provavelmente em função de uma maior necessidade de energia para promover a quebra da estrutura cristalina.

Além disso, sabe-se que os materiais lignocelulósicos não tratados quimicamente como ocorre na formulação controle (F4-G/F (25/75)) contêm celulose do tipo I, que apresenta uma estrutura cristalina, necessitando de mais energia para decompor a amostra, isso é notório na temperatura com maior taxa de perda de peso dessa amostra (aproximadamente 312 °C) (KIM et al., 2014).

Ao adicionar nanofibras verificou-se que a temperatura máxima de decomposição apresentou tendência de queda, contudo os valores mantiveram-se próximos. Um motivo para esse comportamento é a adição do plastificante na formulação, este pode ter apresentado um acúmulo na superfície das nanofibras, permitindo uma cristalização da amilopectina em

consequência da formação de uma zona cristalina ao seu redor, comportamento menos evidente ao aumentar a concentração na formulação (GHANBARI et al., 2018).

Com exceção da amostra com adição de 2,5% de nanofibras (N3-2,5% NF), e desconsiderando o estágio inicial correspondente a eliminação de água das amostras, verificou-se um único estágio de degradação térmica, indicando que a quebra das ligações químicas ocorreu de forma conjunta, assim é possível inferir que as interações que ocorrem durante a formação dos filmes podem ser consideradas uniformes. Esse comportamento foi relatado em outros estudos encontrados na literatura (MACHADO et al., 2014; SILVEIRA et al., 2020; SOUZA et al., 2022).

Por outro lado, a adição de 2,5% de nanofibras na formulação introduziu uma degradação em três estágios. É possível que o aumento na concentração de nanofibras favoreceu ligações químicas mais intensas, necessitando de uma energia maior para a degradação. Para o estágio 3 de degradação foi observado uma temperatura inicial de 412,35 com perda de massa de 21,72%, produzindo menos de 1% de matéria inorgânica. Essa perda de massa pode corresponder à remoção de compostos termicamente mais estáveis da matriz polimérica, à despolimerização de constituintes de alto peso molecular e ruptura de intensas ligações químicas formadas durante a elaboração de filmes biodegradáveis (ADAMU et al., 2017).

Esse mesmo comportamento foi observado por Da silva; Pereira e Druzian, (2012) que elaboraram filmes à base de fécula de mandioca reforçados com nanocristais de celulose obtidos a partir do eucalipto, e relataram que o aumento da concentração de nanocristais introduziu mais um evento térmico de degradação.

Liu et al. (2020) caracterizaram filmes comestíveis reforçados com nanofibras de celulose bacteriana e observaram a mesma tendência encontrada no presente estudo, um deslocamento na faixa de degradação de 330 °C para 440 °C, ao aumentar a concentração de nanofibras na formulação (4%) e sugeriram que a introdução desse novo evento térmico promove maior estabilidade aos filmes.

Em suma, a adição de nanofibras reduziu a temperatura de degradação inicial dos bionanocompósitos ao comparar com a formulação controle (F4-G/F (25/75)). No entanto, o aumento da concentração das nanofibras proporcionou um aumento crescente dessa temperatura e ainda introduziu um novo evento térmico na formulação que teve adição de 2,5% de nanofibras, contribuindo para o aumento da estabilidade térmica dessa formulação.

3.2.5 Determinação da gramatura, espessura, conteúdo de umidade e solubilidade

Os dados apresentados na Tabela 7, são importantes para compreender possíveis alterações ao adicionar as nanofibras na formulação. Os valores para gramatura, estão relacionados com o peso por área e apresentam influência nas propriedades mecânicas, quanto maior for a gramatura, mais resistente tende a ser o material (GUIMARÃES JUNIOR; TEIXEIRA; TONOLI, 2018).

Tabela 7- Valores obtidos de gramatura, espessura, umidade e solubilidade para o Biocompósito e Bionanocompósitos produzidos.

Amostra	Gramatura g/m ²	Espessura (mm)	Umidade (%)	Solubilidade (%)
F4-G/F (25/75)	50,34 ± 2,67 ^a	0,079 ± 0,010 ^a	11,28 ± 0,49 ^a	70,35 ± 0,02 ^a
N1-0,5%NF	48,14 ± 10,93 ^a	0,093 ± 0,010 ^a	12,72 ± 0,48 ^{ab}	18,85 ± 1,12 ^b
N2-1,5%NF	40,70 ± 6,43 ^a	0,096 ± 0,012 ^{ab}	12,38 ± 0,48 ^{ab}	15,28 ± 0,85 ^c
N3-2,5%NF	38,93 ± 7,54 ^a	0,097 ± 0,010 ^b	12,05 ± 0,63 ^b	15,14 ± 0,90 ^c

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

Os resultados obtidos mostram que a gramatura diminuiu com o aumento da concentração das nanofibras na formulação. A justificativa para tal comportamento pode estar relacionada com o tamanho das nanofibras, ainda que a análise microscópica tenha mostrado escala nanométrica para as nanofibras, os diferentes diâmetros e comprimentos podem ter contribuído para esse comportamento, proporcionando partículas maiores e mais difíceis de serem distribuídas na matriz (PEGO; BIANCHI; YASUMURA, 2020).

Acrescenta-se ainda que esse comportamento pode ter culminado com a formação de espaços vazios (Guimarães Junior; Teixeira; Tonoli, 2018), proporcionando uma redução da densidade dos biocompósitos (F4-Controle- 2,53 g/cm³) para 1,62 g/cm³ na formulação com maior concentração de nanofibras (N3- 2,5%NF), e como consequência, a resistência à tração também foi reduzida, como apresentado na seção a seguir.

Além disso, o encolhimento do gel do amido durante o processo de secagem de filmes, é favorecido pelo menor teor de amilopectina. Por outro lado, o maior teor de amilopectina favorece filmes mais homogêneos e mais densos (DOMENE-LÓPEZ et al., 2019; SERRANO et al., 2022). Isso também pode ter contribuído para os resultados observados nesta pesquisa. No capítulo 2 desse documento, a fécula obtida da casca e entrecasca da mandioca foi caracterizada e verificou-se alto teor para amilopectina (82,07%). Dessa forma, os valores para gramatura e densidade reduziram com a adição e aumento da concentração das nanofibras. Uma hipótese para esse comportamento é uma possível interação entre o plastificante e as nanofibras,

na discussão dos dados de análise térmica, foi apontando que possivelmente, o glicerol adicionado ficou acumulado na superfície das nanofibras e permitiu uma zona cristalina ao redor da amilopectina, isso explica a redução da densidade nas formulações estudadas (N1: 2,07 g/cm³; N2:1,68 g/cm³ e N3:1,62 g/cm³).

A partir desse comportamento é possível entender o motivo pelo qual a espessura dos bionanocompósitos teve aumento com o acréscimo da concentração das nanofibras. O biocompósito (F4-G/F (25/75)) possivelmente apresentou menor predominância de espaços vazios, levando ao aumento da densidade e redução da espessura. Segundo Guimarães Junior; Teixeira e Tonoli (2018), esse comportamento reduz a espessura levando a melhores propriedades mecânicas de tração.

Martins et al. (2020) aplicaram nanofibrilas de celulose isoladas de resíduo agroindustrial oriundos do processamento da pupunha na produção de filmes de fécula de mandioca e verificaram valores que variaram entre 0,121 e 0,123 mm de espessura para os filmes obtidos. Esses resultados são superiores aos encontrados no presente estudo, em que os valores variaram entre 0,07 e 0,09 mm. É importante destacar que fatores como temperatura, umidade relativa do ar, quantidade de solução filmogênica influenciam nos resultados finais para espessura.

Serrano et al. (2022), produziram filmes comestíveis à base de amido para melhorar a qualidade e vida útil de tortilhas frescas, a espessura encontrada pelos autores variou entre 0,045 e 0,135 mm com baixo desvio padrão (0,005), os autores destacaram que baixos valores de desvio indicam a uniformidade dos filmes e reforçam que filmes com maiores espessuras apresentaram-se menos permeáveis ao vapor de água, comportamento que corrobora com os dados obtidos para essa análise no presente estudo.

Para a análise de umidade, a Tabela 7 mostra que a incorporação de nanofibras aumentou o teor de umidade dos bionanocompósitos quando comparado com a formulação controle. Contudo nota-se que esse aumento não foi proporcional com o aumento da concentração de nanofibras, pois houve uma tendência de parábola com ponto de máximo e redução no conteúdo de umidade com o aumento da concentração. Esse resultado corrobora com a análise térmica realizada neste estudo que apresentou o mesmo comportamento. Possivelmente, uma baixa concentração de nanofibras não foi suficiente para permitir um maior número de ligações intermoleculares, mantendo a exposição de grupos hidroxilas da fécula, como pontuado no capítulo anterior a fécula utilizada na presente pesquisa apresenta natureza hidrofílica. Ao aumentar a concentração de nanofibras um menor número de hidroxilas permaneceu disponível, aumentando as ligações intermoleculares entre nanofibras, fécula,

galactomananas e glicerol, e como consequência houve redução no conteúdo total de água disponível para reagir (HAFIZULHAQ et al., 2018).

É importante considerar também que as nanofibras permaneceram aglomeradas, como observado na análise microscópica. Possivelmente, as nanofibras apresentam uma preferência em realizar ligações de hidrogênio entre si, e em menor quantidade com as moléculas de água (MARTINS et al., 2020).

Esses resultados são coerentes com a pesquisa de Travalini et al. (2019) que produziram filmes de fécula de mandioca reforçados com nanofibras de lignocelulose obtidas a partir do bagaço de mandioca. Os autores verificaram teor de umidade de aproximadamente 32% para o filme controle e ao incorporar o material de reforço esse valor aumentou para aproximadamente 34%. Nota-se que os resultados para umidade observado no estudo dos autores foram superiores aos encontrados na presente pesquisa e isso pode ser explicado pela adição das galactomananas na composição dos biocompósitos e bionanocompósitos, que aumentou as ligações intermoleculares e proporcionou a formação de materiais mais hidrofóbicos.

Zhao, Huerta e Saldaña (2019), desenvolveram filmes bioativos de fécula de mandioca, quitosana e ácido gálico reforçados com nanofibras de celulose de palha de canola, e verificaram que a incorporação de nanofibras nos filmes reduziu o conteúdo de umidade de 9,29% a 7,54%, e relataram que esse comportamento é devido à menor afinidade de água pelas nanofibras quando comparado com o amido.

Ghanbari et al. (2018), relataram que o amido e a celulose são constituintes hidrofílicos e que os grupos funcionais presentes na superfície do amido/fécula e da celulose resultam em boa adesão interfacial entre as moléculas, impedindo maior absorção de água. Além disso, os autores reforçam que nanofibras de celulose apresentam natureza menos higroscópica que o amido/fécula em função de um maior nível de ordenação molecular, possibilitando melhorias nas propriedades de barreira. Isso condiz com o comportamento observado no presente estudo e reflete nos resultados da análise de permeabilidade ao vapor da água apresentado na seção a seguir.

Com relação a análise de solubilidade, é importante considerar que é um parâmetro importante nas análises de materiais para embalagens, uma vez que possibilitam prever a capacidade do material em manter sua estrutura íntegra ao ser exposto em elevadas quantidades de água. Ao incorporar as nanofibras, bem como, aumentar a sua concentração nas formulações houve uma redução da solubilidade (Tabela 7).

Esse mesmo comportamento foi relatado por Martins et al. (2020) em filmes de fécula de mandioca. Os autores verificaram uma redução de 31% quando compararam os filmes

incorporados de nanocelulose com a formulação controle. No entanto, os valores de solubilidade verificados pelos autores foram inferiores aos obtidos neste estudo (redução de aproximadamente 78%). A formulação controle foi produzida com fécula extraída da casca e entrecasca de mandioca e galactomananas apresentando um valor de 70,35% de solubilidade, e no capítulo anterior foi relatado por meio de estudos encontrados na literatura que a galactomanana de alfarroba possui compostos fenólicos e antioxidantes na sua composição, que por sua vez, podem reduzir forças intermoleculares, contribuindo para a solubilidade de biocompósitos em água na temperatura ambiente (25 °C), assim considera-se que filmes de LBG apresentam alta solubilidade em água (FATHI; BABAEI; ROSTAMI, 2022; KHOSHGOZARAN-ABRAS et al., 2012; WANG et al., 2013).

Esse achado é condizente com o estudo de Albuquerque et al. (2017b), que observaram um valor de 74% de solubilidade para o filme elaborado com galactomanana, glicerol e água.

Contudo, é importante ressaltar que a finalidade do material precisa ser considerada, uma alta solubilidade em água como observado no biocompósito não inviabiliza a aplicação do material, pelo contrário, esse material pode ser direcionado ao processamento de filmes comestíveis, aditivos a serem dispersos na matriz alimentícia, filmes que precisam ser submetidos ao contato com água entre outras aplicações (FARIAS et al., 2012).

Por outro lado, filmes com menores valores de solubilidade podem ser úteis em aplicações que não envolvem altos conteúdos de umidade, como doces, biscoitos etc. As nanofibras foram capazes de reduzir a solubilidade em água dos bionanocompósitos (Tabela 7). Comportamento semelhante foi relatado no estudo de Martins et al. (2020) que associam essa redução com a preferência das nanofibras em manter ligações com os demais constituintes da matriz, ao invés de rompê-las para se ligar à água.

Esse comportamento também pode ser atribuído à formação de uma rede de nanofibras, dificultando a difusão da água na matriz polimérica (Pelissari et al., 2017). De forma geral, vários pesquisadores observaram que a adição de nanofibras podem reduzir a solubilidade em meio aquoso de biocompósitos (DE ALMEIDA et al., 2020; DO LAGO et al., 2020; MARTINS et al., 2020; TRAVALINI et al., 2019; ZHAO; HUERTA; SALDAÑA, 2019).

3.2.6 Análise das propriedades mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água (PVA) do biocompósito e bionanocompósitos.

As propriedades mecânicas fornecem dados úteis sobre o comportamento dos materiais frente às condições que podem ser expostos tais como manuseio dentro da fábrica em

equipamentos, acondicionamento dos produtos, transporte, distribuição etc. A resistência à tração, por exemplo, fornece dados quanto à resistência máxima do material ao ser submetido a uma força de tração. Quanto maior o valor para esse parâmetro, maior será sua resistência. Já o percentual de alongação aponta o quão elástico o material pode ser. Os dados obtidos para as propriedades mecânicas do biocompósito e bionanocompósitos estão inseridos na Tabela 8.

Tabela 8- Valores médios e desvios padrão da resistência à tração, alongação até à ruptura (%) e permeabilidade ao vapor de água.

Amostra	Resistência à Tração (MPa)	Elongação (%)	PVA (g.mm/m ² .h.kPa)
F4-G/F (25/75)	10,38± 0,72 ^a	41,10± 3,54 ^a	0,15 ± 0,01 ^a
N1-0,5%NF	10,30± 3,08 ^a	45,1± 12,2 ^a	0,11 ± 0,02 ^b
N2-1,5%NF	9,52± 1,81 ^{ab}	45,3± 3,8 ^a	0,060 ± 0,003 ^c
N3-2,5%NF	6,57± 1,04 ^b	45,3± 1,7 ^a	0,055± 0,007 ^c

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

Por meio da Tabela 8, é possível observar que a incorporação de nanofibras promoveu uma leve redução na resistência à tração dos bionanocompósitos, contudo não apresentou efeito significativo ($p < 0,05$) até concentração de 1,5%. Por outro lado, a concentração máxima estudada N3-2,5%NF não diferiu da formulação N2-1,5%NF. Nenhuma diferença estatística foi observada para o percentual de alongação, mesmo com acréscimo das nanofibras nas formulações estudadas, seus valores variaram entre 41% e 45%.

Esses resultados mostram que os bionanocompósitos, elaborados com fécula e nanofibras extraídas da casca e entrecasca da mandioca, galactomananas e glicerol, promoveram uma boa resistência à tração, mantendo a flexibilidade do material.

Um estudo similar foi conduzido por Travalini et al. (2019). Todavia, os autores usaram a fécula extraída da raiz de mandioca, glicerol, e nanofibras de celulose obtidas do bagaço de mandioca para produção de filmes. Em seu estudo os autores observaram valores que variaram entre 48% (amostra com maior concentração de nanofibras) e 54% (amostra controle) para o percentual de alongação, sendo que os valores tiveram redução com o acréscimo do material de reforço. Já para a resistência, os autores observaram um aumento ao incorporar as nanofibras quando comparado com o filme controle, os valores variaram entre 4,8 (Filme controle) Mpa e 6,6 Mpa (concentração máxima de nanofibras). Nota-se que tanto o biocompósito quanto os bionanocompósitos apresentaram valores inferiores para o percentual de alongação reportados

pelos autores, contudo ainda está na faixa considerada de boa flexibilidade pela literatura (DE CARVALHO et al., 2019).

Todavia, os valores obtidos para resistência à tração no estudo de Travalini et al. (2019), foram inferiores aos obtidos na presente pesquisa. Certamente, houve boa interação entre todos os constituintes da matriz polimérica, em especial nas formulações com 0,5% e 1,5% de nanofibras. Relatos na literatura apontam que o aumento da concentração de nanofibras pode melhorar as propriedades mecânicas de tração até certa concentração, o melhor reforço é devido, em especial, às ligações mais fortes que a celulose faz com os constituintes da matriz, formando uma rede rígida, porém após um nível mais elevado, possivelmente, ocorre aglomeração e a resistência a tração começa a diminuir de forma significativa (HIETALA; MATHEW; OKSMAN, 2013; LA FUENTE et al., 2021; SANTANA et al., 2017; SAVADEKAR; MHASKE, 2012).

Ademais, é importante considerar que os bionanocompósitos demonstraram boa resistência à tração, nas concentrações estudadas, mesmo sem afetar negativamente o percentual de alongação, que apresentou leve aumento. Esse comportamento, possivelmente é devido uma boa dispersão das nanofibras e adesão entre os constituintes da matriz polimérica (fécula extraída da casca e entrecasca de mandioca, galactomananas, glicerol e as nanofibras).

De forma geral, o biocompósito e bionanocompósitos desenvolvidos neste estudo apresentaram melhor resistência à tração quando comparado com materiais sintéticos, como polietileno de baixa densidade (PEBD), que apresenta resistência média de 4,6 Mpa (VERSINO; LÓPEZ; GARCÍA, 2015). Resultado considerado satisfatório e que mostra o potencial dos materiais produzidos nesse estudo como substitutos de materiais oriundos de fontes não-renováveis.

A Tabela 8 mostra os resultados obtidos para permeabilidade ao vapor de água (PVA) do biocompósito e bionanocompósitos. Os bionanocompósitos foram menos permeáveis quando comparados com o biocompósito (F4-G/F (25/75)). A incorporação de nanofibras extraídas da casca e entrecasca de mandioca levou a uma redução significativa desta propriedade, contudo as amostras N2-1,5%NF e N3-2,5%NF não apresentaram diferença significativa entre si. A formulação na concentração máxima estudada resultou no menor valor (0,055 g.mm/m².h.kPa). Esse comportamento sugere fortemente que a incorporação das nanofibras melhorou a propriedade de barreira dos bionanocompósitos.

Esse resultado é interessante, tendo em vista que essa propriedade está associada com a troca de água do produto e ambiente. Nesse sentido, quanto menor for a permeabilidade do material de embalagem, maior será a durabilidade do produto, pois se sabe que o teor de

umidade é um fator decisivo para crescimento de microrganismos e consequente redução da vida de prateleira do alimento.

Além disso, vários estudos na literatura relatam que filmes biodegradáveis exibem elevada permeabilidade ao vapor de água quando comparados com materiais sintéticos. Filmes de amido/fécula, por exemplo, apresentam natureza hidrofílica, que contribui significativamente para esse resultado. No entanto, ao adicionar algum material de reforço os filmes apresentam redução nos valores de PVA (DO LAGO et al., 2021; JANJARASSKUL; KROCHTA, 2010; SANYANG et al., 2015).

De Almeida et al. (2020), estudaram as propriedades de barreira de filmes de amido de milho de duas diferentes fontes reforçados com nanofibras de celulose. Os autores observaram que a adição de até 1% de nanofibras de celulose promoveram a redução nos valores de PVA para filmes de amido de milho, quando comparados com filmes controle. Os autores destacam que a melhoria promovida pela incorporação de nanofibras de celulose pode estar relacionada com o tamanho nanométrico das nanofibras, que proporcionaram a sua dispersão na matriz de amido tornando o filme mais homogêneo.

Filmes biodegradáveis reforçados com bagaço de mandioca foram produzidos e analisados por De Carvalho et al. (2019), que verificaram uma redução significativa nos valores de PVA ao incorporar o bagaço de mandioca, sendo essa redução proporcional ao aumento da concentração dos resíduos fibrosos na formulação. Do Lago et al. (2021) adicionaram nanofibrilas de palha de trigo para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira de bionanocompósitos à base de fécula de mandioca, e verificaram que ao incorporar 30% do material de reforço houve uma redução significativa quando comparado com a formulação controle para os valores de PVA.

Em todos os estudos supracitados nota-se redução na PVA dos materiais produzidos à base de amido/fécula que tiveram incorporação de materiais de reforço. Essa redução é atribuída a uma rede polimérica com forte interação intermolecular, e ao alto grau de orientação molecular, que possivelmente, reduzem o coeficiente de difusão uma vez que restringe a mobilidade das cadeias por proporcionar um emaranhado dificultando a passagem das moléculas de água. Isso explica os valores observados no presente estudo e corrobora com as análises de microscopia das nanofibras.

É interessante ressaltar que materiais de origem petroquímica apresentam boa permeabilidade ao vapor de água, com valores de 0,003 g.mm/m².h.kPa para o PEBD- Polietileno de Baixa Densidade; valores de PVA de 0.37x10⁻⁶ g.mm/m².d.kPa para o PA- Poliamida; PVA de 0.26x10⁻⁶ g.mm/m².d.kPa para o PVC- Policloreto de Vinila e valores de 0,010 g.mm/m².h.kPa para o EVOH- Copolímero de Etileno e Álcool Vinílico (DO LAGO et al., 2021; KROCHTA; DE MULDER-JOHNSTON, 1996; LUCHESE et al., 2018).

Embora os polímeros de origem petroquímica relatados na literatura apresentem valores de PVA menores quando comparados com o biocompósito e bionanocompósito, os dados observados no presente estudo mostram o potencial das nanofibras obtidas da casca e entrecasca de mandioca na redução da permeabilidade ao vapor de água, possibilitando uma propriedade mais próxima às propriedades de barreira de polímeros convencionais.

No entanto, o verdadeiro potencial do material depende da aplicação final. Materiais que possuem baixos valores de permeabilidade ao vapor de água são importantes para aplicação em produtos secos, onde o contato com umidade deve ser restrito, bem como, para revestir vegetais com alta atividade respiratória, os quais degradam pela perda de água (DO LAGO et al., 2020). Os bionanocompósitos produzidos nesse estudo podem ser considerados de moderada barreira, pois seus valores estão dentro da faixa de 0,004 a 0,4 gmm/m²hkPa estabelecida na literatura por Krochta e Mulder-Johnson (1997). Nesse sentido, esses materiais podem ser direcionados para embalagem de alimentos de média umidade (VERSINO; LÓPEZ; GARCÍA, 2015). Uma outra possibilidade seria a combinação com papel, assim é possível reduzir ainda mais a passagem de água evitando deterioração do produto.

Ademais, é importante considerar que os resultados encontrados neste estudo não são limitantes, e podem ser considerados interessantes, uma vez que temos uma diversidade em produtos alimentícios com diferentes necessidades de trocas gasosas.

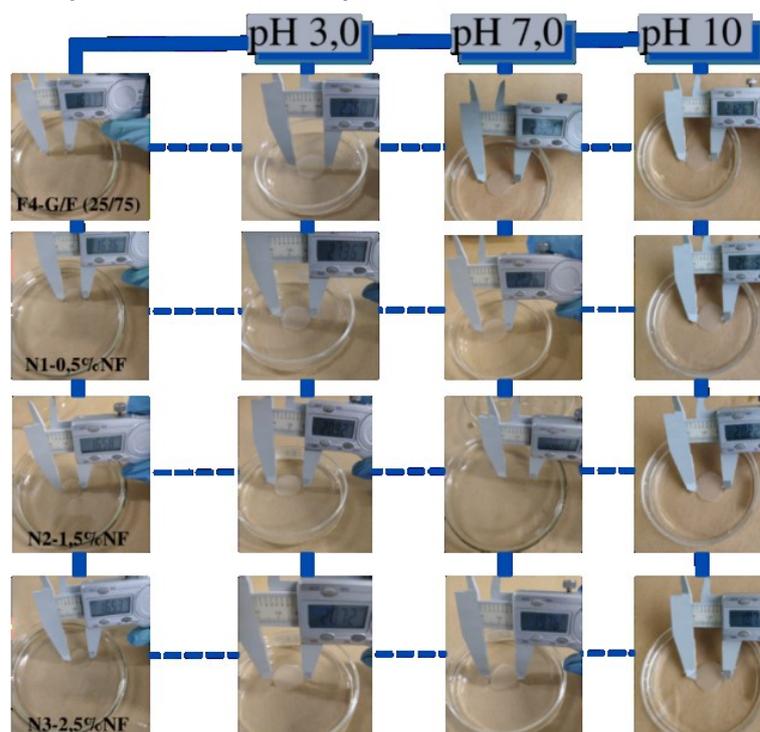
3.2.7 Estabilidade do biocompósito e bionanocompósitos em solução ácida e alcalina

A estabilidade frente ao pH ácido, neutro e alcalino do bicomposto e bionanocompósitos foi avaliada, tendo em vista que este é um parâmetro importante para definir as aplicações para esses materiais (FERREIRA NOGUEIRA; MATTA FAKHOURI; DE OLIVEIRA, 2019).

Segundo Medina Jaramillo et al. (2016) se o objetivo for usar filmes de biopolímeros como substitutos de embalagens sintéticas é importante que esses materiais apresentem baixa solubilidade em diferentes condições de pH para manter a sua integridade, pois os alimentos embalados têm diferentes características, podendo apresentar ampla faixa de pH, como ocorre com frutos, queijos, carne entre outros alimentos.

A Figura 17 ilustra o bicomposto e bionanocompósitos após imersão em soluções com diferentes valores para pH. Observe que inicialmente todas as amostras apresentaram os mesmos valores de diâmetro; aproximadamente 16 mm.

Figura 17- Biocompósito e Bionanocompósitos imersos em meio ácido, neutro e alcalino.



Fonte: O autor (2022).

A Tabela 9 apresenta os valores médios obtidos para a estabilidade do biocompósito e bionanocompósitos em diferentes condições de pH.

Ao analisar o biocompósito e bionanocompósitos em solução ácida (pH 3,0) foi possível observar que com o aumento da concentração de nanofibras ocorreu a redução dos valores de diâmetro dos bionanocompósitos.

Tabela 9- Valores médios e desvios padrão da estabilidade em soluções ácidas, neutras e alcalinas do biocompósito e bionanocompósitos obtidos a partir de fécula e nanofibras extraídas da casca e entrecasca de mandioca.

Amostra	pH 3,0	pH 7,0	pH 10
F4-G/F (25/75)	23,5± 0,5	21,2± 0,3	23,2± 1,6
N1-0,5%NF	21,4± 1,1	20,4± 0,6	20,3± 0,5
N2-1,5%NF	21,0± 0,5	20,2± 0,2	20,0± 0,3
N3-2,5%NF	20,7± 0,9	18,7± 0,4	19,9± 0,2

A Tabela 9 mostra que a formulação controle inchou aproximadamente 1,5 vezes, enquanto a amostra com acréscimo de 0,5% de nanofibras apresentou um inchaço de 1,4 vezes

e as amostras incorporadas de 1,5% e 2,5% nanofibras incharam cerca de 1,3 vezes, quando comparadas com o diâmetro inicial (16mm).

Após 12 dias de imersão, as amostras permaneceram íntegras e sem fissuras perceptíveis visualmente. Esses resultados são interessantes considerando a possibilidade de direcionar os bionanocompósitos para aplicação em embalagens de alimentos ácidos, tais como pães, embutidos e alguns frutos. Medina Jaramillo et al. (2016) produziram filmes comestíveis de fécula de mandioca com adição de erva-mate e verificaram valores superiores, cerca de 1,6 vezes. Os autores não aplicaram nanofibras como material de reforço, dessa forma, fica evidente que o acréscimo de 1,5% e 2,5% de nanofibras contribuiu positivamente para os resultados observados no presente estudo. O meio ácido não promoveu o enfraquecimento ou quebra das ligações intermoleculares e intramoleculares formadas entre os constituintes da matriz polimérica dessas formulações no período avaliado.

Em pH neutro (pH 7,0) somente a amostra incorporada de 2,5% de nanofibras foi significativamente diferente ($p < 0,05$) quando comparado com a formulação controle apresentando um incremento de aproximadamente 1,2 vezes no diâmetro quando comparado com o diâmetro inicial (16 mm). As demais formulações estudadas incharam cerca de 1,3 vezes. Esse resultado é coerente com as análises de solubilidade e PVA que acusaram a influência do aumento da concentração de nanofibras e sua relação com a formação de uma rede que dificulta a difusão da água na matriz.

Ao adicionar as amostras em meio alcalino a amostra controle inchou 1,5 vezes e as amostras incorporadas de nanofibras independente da concentração apresentaram um incremento de 1,3 vezes no diâmetro em comparação com diâmetro inicial (16 mm).

Com base nos dados anteriores há evidências que a adição de nanofibras permitiu fortes interações com os demais constituintes da matriz polimérica e com isso o hidróxido de sódio não foi suficiente para quebrar essas ligações e reagir com grupos hidroxilas do amido. Comportamento não observado na formulação sem adição de nanofibras, portanto, é possível que as cadeias de amido tenham apresentado maior exposição à desintegração nesse meio, pois o hidróxido de sódio reagiu mais facilmente com os grupos hidroxilas da molécula de amido quebrando as ligações de hidrogênio que formariam interações inter e intramoleculares (MEDINA JARAMILLO et al., 2016; MEDINA V; PARDO C; ORTIZ, 2012).

É importante considerar que todas as amostras avaliadas apresentaram maior estabilidade nos três meios estudados do que outros filmes de amido encontrados na literatura (HU; CHEN; GAO, 2009; MEDINA JARAMILLO et al., 2016; MEDINA V; PARDO C; ORTIZ, 2012). Além disso, os resultados experimentais sugerem que os bionanocompósitos

podem ser usados como material de embalagem para alimentos em qualquer um dos meios estudados.

3.2.8 Uso do bionanocompósito na vida útil de banana-nanica (*Musa acuminata*.)

A banana é considerada um fruto climatérico. Ao ser colhida continua com o processo respiratório, o que reduz a sua vida de prateleira. O armazenamento em baixas temperaturas é usado para retardar a respiração e metabolismo do vegetal. Contudo, a banana é muito sensível ao frio quando exposta em condições de refrigeração inferiores à 12 °C (TIAN et al., 2022).

Em condições refrigeradas a membrana celular transforma seus fluidos em géis sólidos, impedindo a manutenção das funções fisiológicas normais. Assim, espécies reativas ao oxigênio ocasionam a oxidação lipídica da membrana por ação enzimática (fenilalanina amônia liase). De forma simultânea, compostos fenólicos migram da célula e aceleram a ação da enzima PPO polifenoloxidase, e como consequência tem-se o escurecimento do fruto (AGHDAM; BODBODAK, 2013; CHEN et al., 2022; TIAN et al., 2022).

Uma alternativa para retardar a ocorrência de injúrias pelo frio em bananas, seria a aplicação de embalagens obtidas a partir de biopolímeros. Seja usando para próprio acondicionamento, seja como revestimento associado ao fruto (RIYAJAN, 2022).

O presente estudo analisou qualitativamente o escurecimento de bananas acondicionadas no biocompósito e bionanocompósitos acrescido de 1.5% de nanofibras sob refrigeração. Essa concentração foi escolhida, levando em consideração o seu melhor desempenho em análises anteriores. A Figura 18 ilustra o comportamento observado durante um período de 7 dias.

Figura 18- Acompanhamento do escurecimento de banana nanica sob refrigeração, revestida com o biocompósito e bionanocompósito



Fonte: O autor (2022)

Visualmente, é possível notar a diferença de cor nos frutos refrigerados durante sete dias de armazenamento. A banana sem nenhuma proteção apresentou escurecimento em toda a superfície, enquanto que com o uso do biocompósitos, teve escurecimento nas regiões um pouco mais afastadas do ápice. Por outro lado, a banana revestida com o bionanocompósito proporcionou maior proteção ao fruto. Esse resultado mostra que as nanofibras adicionadas minimizam o efeito da oxidação lipídica da membrana, mantendo sua integridade (TIAN et al., 2022).

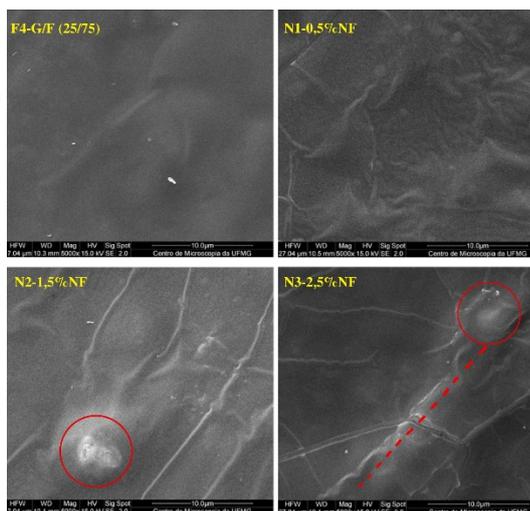
Esse efeito é possível devido às propriedades de barreira melhoradas. Com base em dados anteriores há evidências que a adição de nanofibras promove essas melhorias. Esse achado corrobora com o estudo de Huang et al. (2023), os autores avaliaram o potencial de nanoenzima polimérica à base de nanocelulose, indicando que esses materiais são promissores como barreira, sendo capazes de preservar o alimento contra mudança de coloração e desnaturação.

Portanto, os bionanocompósitos desenvolvidos neste estudo podem ser uma alternativa para ser aplicado em embalagens destinadas à refrigeração. Isso corrobora com os dados de DSC obtidos no capítulo anterior.

3.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura do biocompósito e bionanocompósitos

A morfologia da superfície do biocompósito e bionanocompósitos foi verificada por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura. As imagens obtidas estão apresentadas na Figura 19.

Figura 19- Análise microscópica do biocompósito e bionanocompósitos



Fonte: O autor (2022).

As imagens obtidas são características de polímeros sem rachaduras ou bolhas, confirmando a percepção visual. A formulação sem adição de nanofibras apresentou superfície homogênea. Contudo, ao incorporar 0,5% de nanofibras na formulação a superfície torna-se rugosa. Uma explicação para o efeito observado é que a quantidade de 0,5% de nanofibras não foi suficiente para estabelecer ligações de hidrogênio, ficando entre a cadeia polimérica. Essa observação está de acordo com os dados encontrados na análise termogravimétrica.

Esse comportamento não é mantido ao aumentar a concentração de nanofibras. Foi observado que a matriz proporciona uma melhor cobertura para as nanofibras, reduzindo a rugosidade (TRAVALINI et al., 2019). Possivelmente, as nanofibras foram bem dispersas na matriz, devido ao aumento nas ligações de hidrogênio (HAFIZULHAQ et al., 2018). Segundo os autores, essas ligações são capazes de reduzir os grupos OH acessíveis, proporcionando essa cobertura, inclusive, esse efeito pode melhorar a permeabilidade ao vapor de água. Esse resultado é suportado pelos dados obtidos nas análises de umidade e PVA dos bionanocompósitos.

Por outro lado, na concentração máxima estudada (2,5%) foi observado nanofibras aglomeradas de forma isolada. O uso de uma concentração maior pode tornar o material menos coeso (MARTINS; LATORRES; MARTINS, 2022).

Isso explica o comportamento observado na análise das propriedades mecânicas. Até certa concentração as nanofibras fazem ligações mais fortes com os constituintes da matriz, formando uma rede rígida, porém com o aumento de 2,5% na concentração, as nanofibras começam a se aglomerar, e é exatamente essa aglomeração que reduz a resistência de materiais adicionados de nanofibras (HAFIZULHAQ et al., 2018; LA FUENTE et al., 2021).

Foi observado também a existência de manchas brancas (círculo vermelho), sendo atribuídas à presença de pequenos glóbulos de gel. Contudo, não foram observados grânulos de amido intactos, dessa forma, sugere-se que durante a elaboração da solução filmogênica houve completa gelatinização do amido (MARTINS et al., 2020; TRAVALINI et al., 2019).

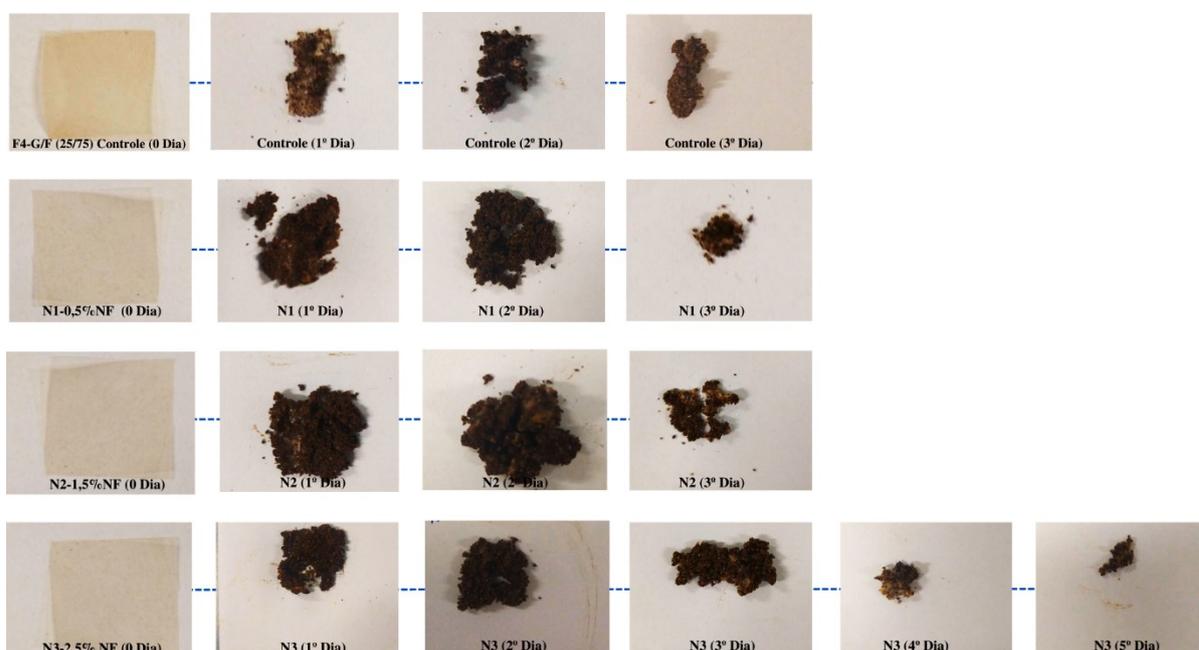
Além disso, é possível observar nanofibras, que possivelmente, apresentam maiores valores para diâmetro e comprimento, de forma mais isolada e não uniforme.

Em suma, o biocompósito e bionanocompósitos produzidos no presente estudo apresentaram microscopias próximas às encontradas na literatura para materiais, principalmente, à base de fécula de mandioca incorporados de material de reforço (BARROS-ALEXANDRINO; TOSI; ASSIS, 2019; DO LAGO et al., 2020, 2021; MARTINS et al., 2020; TRAVALINI et al., 2019).

3.2.10 Análise de biodegradabilidade do biocompósito e bionanocompósitos

A análise de biodegradabilidade foi acompanhada diariamente por meio de uma avaliação qualitativa, observando o tempo necessário para a degradação das amostras enterradas em solo (tratado por um período de três meses), simulando o descarte do material no meio ambiente. Infelizmente, não foi possível verificar a mudança de peso durante a avaliação, tendo em vista que, resíduos do solo permanecem aderidos na superfície das amostras sem possibilidade de uma eficiente remoção, dessa forma, o peso final não seria fidedigno. Assim, para a degradação foi observada a aparência visual com registros das alterações conforme a Figura 20.

Figura 20- Biodegradabilidade do biocompósito e bionanocompósitos.



Fonte: O autor (2022).

É possível observar que tanto a formulação sem adição de nanofibras (Controle) quanto os bionanocompósitos incorporados de 0,5% e 1,5% de nanofibras degradaram completamente no 4º dia de avaliação. A degradação destes materiais depende de vários fatores, entre eles destaca-se o teor de umidade, cristalinidade e peso molecular (GUTIÉRREZ; VALENCIA, 2021).

Jayasekara et al. (2005), aplicaram vários métodos para avaliar a biodegradação de materiais de origem não-renováveis e renováveis e verificaram que a degradação ocorre devido ao ataque microbiano, onde principalmente, bactérias e fungos degradam o amido e polímeros

relacionados para produção de produtos característicos de ação enzimática. Essa degradação tem início em moléculas menores.

Ao aumentar a concentração de nanofibras para 2,5% nota-se que houve uma resistência maior à degradação, não existindo mais o bionanocompósito no 6º dia de aferição. Esse comportamento, possivelmente, é devido à estrutura da celulose e sua maior quantidade nas nanofibras, que formaram uma rede contra as moléculas de água, evitando a propagação de enzimas degradantes de celulose e de outros constituintes próximos (BABAEE et al., 2015).

Esses resultados demonstram que uma maior quantidade de nanofibra pode aumentar em dois dias o período de degradação do bionanocompósito. Porém, todas as formulações estudadas degradaram rapidamente.

Medina Jaramillo et al. (2016) observaram que seus filmes de fécula de mandioca e extrato de erva-mate sofreram alterações na tonalidade e quebras no 6º dia de armazenamento, indicando o início da degradação. Costa et al. (2017) verificaram que filmes de fécula de mandioca reforçados com nanocristais começaram a degradação em duas semanas. Babaee et al. (2015) verificaram que os bionanocompósitos a base de fécula de mandioca e nanofibras de celulose aumentaram a taxa de degradação quando comparado com o filme controle. Riyajan (2022) usou celulose modificada com ácido láctico para melhorar as propriedades de filmes de fécula de mandioca e concluiu que a biodegradação do material ocorreu em uma faixa de 6.5-100% em solo natural cujo comportamento foi atribuído à sua boa absorção de água pelo material.

Em suma, o biocompósito e bionanocompósitos estudados foram considerados biodegradáveis e promissores como alternativas para minimizar impactos ambientais causados pelo descarte de materiais de origem sintética, além de reduzir os gastos públicos necessários para o tratamento desses resíduos gerados, tendo em vista que, o descarte dos materiais estudados levariam no máximo 7 dias para degradação completa em solo.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

As nanofibras foram preparadas a partir da torta residual proveniente da extração da fécula da casca e entrecasca de mandioca. Após o pré-tratamento químico e protocolo enzimático houve redução dos materiais lignocelulósicos mostrando a eficiência na remoção de lignina. Essa eficiência foi confirmada na análise de FTIR onde observamos a predominância de celulose na composição do material analisado. As nanofibras apresentaram boa estabilidade térmica com pico máximo de degradação típico de celulose. Micrografias obtidas por AFM

revelaram que as nanofibras produzidas apresentam característica de material nanofibrilar com diâmetro variando entre 2-30 nanômetros, e diâmetro médio de 5 nanômetros.

As nanofibras obtidas foram utilizadas na formulação de bionanocompósitos. O biocompósito e bionanocompósitos apresentaram diferença na cor em todas as formulações estudadas. Ao analisar os espectros de FTIR para essas amostras, não foi observado grandes diferenças estruturais mostrando a boa interação entre os constituintes presentes, em função da similaridade estrutural dos polissacarídeos. Foi observado também que o aumento da concentração de nanofibras aumentou a estabilidade térmica e reduziu a solubilidade dos bionanocompósitos.

O aumento da concentração de nanofibras proporcionou melhorias na permeabilidade ao vapor de água. Mas, esse mesmo comportamento não foi observado para as propriedades mecânicas. A análise de resistência à tração apresentou bom desempenho até concentração de 1,5% de nanofibras adicionadas, a concentração máxima avaliada nesse estudo provocou aglomeração, influenciando diretamente nesse resultado.

Todas as formulações estudadas apresentaram estabilidade em pH neutro, ácido e alcalino, mostrando que podem ser acondicionadas em alimentos com diferentes valores para pH. O teste visual de biodegradabilidade do biocompósito e bionanocompósitos comprovou que todas as amostras são biodegradáveis. A formulação com 2,5% de nanofibras apresentou biodegradabilidade em 7 dias.

As micrografias evidenciaram a homogeneidade no biocompósito e bionanocompósitos adicionados de 1,5% de nanofibras, identificamos boa gelatinização do amido e a presença de nanofibras quando essas foram adicionadas. De forma global a amostra com adição de 1,5% de nanofibras na formulação foi a que obteve melhor desempenho e pode ser uma alternativa com potencial uso em embalagens de alimentos.

Em suma, a aplicação das nanofibras obtidas a partir da torta residual proveniente da extração de fécula da casca e entrecasca de mandioca apresenta potencial para ser incorporada no desenvolvimento de materiais para embalagens de alimentos, melhorando suas propriedades estruturais. Destacamos e reforçamos o uso de resíduos agroindustriais, essa é uma alternativa de destino correto, contribuindo com o ambiente e agregando valor a um material que não tem bom aproveitamento econômico até o momento. Ademais, a biodegradabilidade observada permite afirmar que estamos disponibilizando um material ecológico, que certamente contribuirá para redução dos impactos ambientais causados pelo descarte de embalagens de origem sintética.

REFERÊNCIAS

- ABITBOL, T. et al. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 39, n. I, p. 76–88, 2016.
- ADAMU, A. D. et al. Effect of glycerol on the properties of tapioca starch film. **Materials Science Forum**, v. 888 MSF, p. 239–243, 2017.
- AGHDAM, M. S.; BODBODAK, S. Physiological and biochemical mechanisms regulating chilling tolerance in fruits and vegetables under postharvest salicylates and jasmonates treatments. **Scientia Horticulturae**, v. 156, p. 73–85, 2013.
- AHUJA, D.; KUMAR, L.; KAUSHIK, A. Thermal stability of starch bionanocomposites films: Exploring the role of esterified cellulose nanofibers isolated from crop residue. **Carbohydrate Polymers**, v. 255, n. August 2020, p. 117466, 2021.
- ALBUQUERQUE, P. B. S. et al. Healing activity evaluation of the galactomannan film obtained from *Cassia grandis* seeds with immobilized *Cratylia mollis* seed lectin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 102, p. 749–757, 2017a.
- ALBUQUERQUE, P. B. S. et al. Immobilization of bioactive compounds in *Cassia grandis* galactomannan-based films: Influence on physicochemical properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 96, p. 727–735, 2017b.
- ALMEIDA, L. B. S. et al. Antimicrobial properties of chitosan and galactomannan composite coatings and physical properties of films made thereof. **Future Foods**, v. 3, n. October 2020, p. 100028, 2021.
- AMALIA, A. V. et al. Bioconversion and valorization of cassava-based industrial wastes to bioethanol gel and its potential application as a clean cooking fuel. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 35, n. July, p. 102093, 2021.
- AMARAL, L. et al. Reinforcement of starch film with *Castanea sativa* shells polysaccharides: Optimized formulation and characterization. **Food Chemistry**, v. 396, n. February, p. 133609, 2022.
- AN, L. et al. Water-soluble lignin quaternary ammonium salt for electrospun morphology-controllable antibacterial polyvinyl alcohol/ lignin quaternary ammonium salt nanofibers. **Journal of Cleaner Production**, v. 368, n. June, p. 133219, 2022.
- ANDRADE-MAHECHA, M. M. et al. Achira as a source of biodegradable materials: Isolation and characterization of nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 123, p. 406–415, 2015a.
- ANDRADE-MAHECHA, M. M. et al. Achira as a source of biodegradable materials: Isolation and characterization of nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 123, p. 406–415, 2015b.
- ANTONIOU, J. et al. Physicochemical and thermomechanical characterization of tara gum edible films: Effect of polyols as plasticizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 359–365, 2014.

AZIZI SAMIR, M. A. S.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field.

Biomacromolecules, v. 6, n. 2, p. 612–626, 2005.

BABAEI, M. et al. Biodegradability and mechanical properties of reinforced starch nanocomposites using cellulose nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 132, p. 1–8, 2015.

BANGAR, S. P. et al. Functionality and applicability of starch-based films: An eco-friendly approach. **Foods**, v. 10, n. 9, p. 1–24, 2021.

BANVILLE, G. et al. Alkaline treatment combined with enzymatic hydrolysis for efficient cellulose nanofibrils production. **Carbohydrate Polymers**, v. 255, n. November 2020, 2021.

BARROS-ALEXANDRINO, T. T.; TOSI, M. M.; ASSIS, O. B. G. Comparison Between Chitosan Nanoparticles and Cellulose Nanofibers as Reinforcement Fillers in Papaya Puree Films: Effects on Mechanical, Water Vapor Barrier, and Thermal Properties. **Polymer Engineering and Science**, v. 59, p. E287–E292, 2019.

BATISTA MENESES, D. et al. Pretreatment methods of lignocellulosic wastes into value-added products: recent advances and possibilities. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, n. 2, p. 547–564, 2022.

BONDANCIA, T. J. et al. Biocatalysts and Bioreactor Design Biotechnology Progress Graduate Program of Chemical Engineering , Federal University of São Carlos , SP , National Nanotechnology Laboratory for Agribusiness (LNNA), Embrapa This article has been accepted for publication. [s.d.].

BONDANCIA, T. J. et al. Cellulose nanostructures obtained using enzymatic cocktails with different compositions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 207, n. February, p. 299–307, 2022.

CHAYAPA WEERAPRASIT, J. P. Properties of Biodegradable Thermoplastic Cassava Starch/Sodium Alginate Composites Prepared From Injection Molding. **Polymer Composites**, v. 37, n. 12, p. 3365–3372, 2016.

CHEN, B. K. et al. Using the response surface methodology to establish the optimal conditions for preserving bananas (*Musa acuminata*) in a pulsed electric field and to decrease browning induced by storage at a low temperature. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 31, n. July 2021, p. 100804, 2022.

CHEN, H. et al. A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals. **Fuel Processing Technology**, v. 160, p. 196–206, 2017.

CHUMCHOCHART, W.; TINOI, J. Asia - Pacific Journal of Science and Technology its effect on lipase activity. p. 1–9, 2021.

COSTA, É. K. DE C. et al. Hydrolysis of part of cassava starch into nanocrystals leads to increased reinforcement of nanocomposite films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 41, p. 1–9, 2017.

CZAIKOSKI, A.; DA CUNHA, R. L.; MENEGALLI, F. C. Rheological behavior of cellulose nanofibers from cassava peel obtained by combination of chemical and physical processes. **Carbohydrate Polymers**, v. 248, n. May, p. 116744, 2020.

DA SILVA, J. B. A.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Cassava Starch-Based Films Plasticized with Sucrose and Inverted Sugar and Reinforced with Cellulose Nanocrystals. **Journal of Food Science**, v. 77, n. 6, p. 14–19, 2012.

DE ALMEIDA, V. S. et al. Thermal, morphological, and mechanical properties of regular and waxy maize starch films reinforced with cellulose nanofibers (CNF). **Materials Research**, v. 23, n. 2, 2020.

DE CARVALHO, G. R. et al. Cassava bagasse as a reinforcement agent in the polymeric blend of biodegradable films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 12, p. 1–7, 2019.

DO LAGO, R. C. et al. Obtaining cellulosic nanofibrils from oat straw for biocomposite reinforcement: Mechanical and barrier properties. **Industrial Crops and Products**, v. 148, n. December 2019, 2020.

DO LAGO, R. C. et al. Addition of wheat straw nanofibrils to improve the mechanical and barrier properties of cassava starch-based bionanocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 170, n. July, 2021.

DOMENE-LÓPEZ, D. et al. Influence of starch composition and molecular weight on physicochemical properties of biodegradable films. **Polymers**, v. 11, n. 7, p. 1–17, 2019.

DUTRA, E. D. et al. Alkaline hydrogen peroxide pretreatment of lignocellulosic biomass: status and perspectives. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 8, n. 1, p. 225–234, 2018.

EFTHYMIU, M. N. et al. Development of biodegradable films using sunflower protein isolates and bacterial nanocellulose as innovative food packaging materials for fresh fruit preservation. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 1–13, 2022.

EL KANTAR, S. et al. High voltage electrical discharges combined with enzymatic hydrolysis for extraction of polyphenols and fermentable sugars from orange peels. **Food Research International**, v. 107, n. November 2017, p. 755–762, 2018.

FARIAS, M. G. et al. Caracterização físico-química de filmes comestíveis de amido adicionado de acerola (*Malpighia emarginata* D.C.). **Química Nova**, v. 35, n. 3, p. 546–552, 2012.

FATHI, M.; BABAEI, A.; ROSTAMI, H. Development and characterization of locust bean gum-Viola anthocyanin-graphene oxide ternary nanocomposite as an efficient pH indicator for food packaging application. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 34, n. August, p. 100934, 2022.

FERREIRA NOGUEIRA, G.; MATTA FAKHOURI, F.; DE OLIVEIRA, R. A. Incorporation of spray dried and freeze dried blackberry particles in edible films: Morphology, stability to

pH, sterilization and biodegradation. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 20, n. January, p. 100313, 2019.

FLORES-MORALES, A.; JIMÉNEZ-ESTRADA, M.; MORA-ESCOBEDO, R. Determination of the structural changes by FT-IR, Raman, and CP/MAS ¹³C NMR spectroscopy on retrograded starch of maize tortillas. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 61–68, 2012.

GHANBARI, A. et al. 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.

GUIMARÃES JUNIOR, M.; TEIXEIRA, F. G.; TONOLI, G. H. D. Effect of the nanofibrillation of bamboo pulp on the thermal, structural, mechanical and physical properties of nanocomposites based on starch/poly(vinyl alcohol) blend. **Cellulose**, v. 25, n. 3, p. 1823–1849, 2018.

GUTIÉRREZ, T. J.; VALENCIA, G. A. Reactive extrusion-processed native and phosphated starch-based food packaging films governed by the hierarchical structure. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 172, p. 439–451, 2021.

HADINUGROHO, W. et al. Esterification of citric acid with locust bean gum. **Heliyon**, v. 5, n. 8, p. e02337, 2019.

HAFIZULHAQ, F. et al. Moisture absorption and opacity of starch-based biocomposites reinforced with cellulose fiber from bengkoang. **Fibers**, v. 6, n. 3, 2018.

HIETALA, M.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 4, p. 950–956, 2013.

HOU, C.; CHEN, Y.; LI, W. Thiocarbamide and microwave-accelerated green methylation of cassava starch with dimethyl carbonate. **Carbohydrate Research**, v. 355, p. 87–91, 2012.

HU, G.; CHEN, J.; GAO, J. Preparation and characteristics of oxidized potato starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 2, p. 291–298, 2009.

HU, J. et al. Enzyme mediated nanofibrillation of cellulose by the synergistic actions of an endoglucanase, lytic polysaccharide monooxygenase (LPMO) and xylanase. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 4–11, 2018.

HUANG, L. et al. Food Hydrocolloids Nanocellulose-based polymeric nanozyme as bioinspired spray coating for fruit preservation. **Food Hydrocolloids**, v. 135, n. May 2022, p. 108138, 2023.

IULIANELLI, G. C. V.; TAVARES, M. I. B. Characterization of different cassava samples by nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Polimeros**, v. 21, n. 2, p. 131–136, 2011.

JANJARASSKUL, T.; KROCHTA, J. M. Edible Packaging Materials. **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 1, n. 1, p. 415–448, 2010.

JAYASEKARA, R. et al. Biodegradability of a selected range of polymers and polymer blends and standard methods for assessment of biodegradation. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 13, n. 3, p. 231–251, 2005.

JIANG, F.; HSIEH, Y. LO. Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assembled structures. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 1, p. 32–40, 2013.

KASSAB, Z. et al. Improved mechanical properties of k-carrageenan-based nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 123, p. 1248–1256, 2019.

KHOSHGOZARAN-ABRAS, S. et al. Mechanical, physicochemical and color properties of chitosan based-films as a function of Aloe vera gel incorporation. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 3, p. 2058–2062, 2012.

KIM, J. Y. et al. Investigation of structural modification and thermal characteristics of lignin after heat treatment. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 66, p. 57–65, 2014.

KIM, S. H.; LEE, C. M.; KAFLE, K. Characterization of crystalline cellulose in biomass: Basic principles, applications, and limitations of XRD, NMR, IR, Raman, and SFG. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 12, p. 2127–2141, 2013.

KININGE, M. M.; GOGATE, P. R. Intensification of alkaline delignification of sugarcane bagasse using ultrasound assisted approach. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 82, p. 105870, 2022.

KROCHTA, J. M.; DE MULDER-JOHNSTON, C. L. C. Biodegradable Polymers from Agricultural Products. **ACS Symposium Series**, v. 647, p. 120–140, 1996.

KURT, A.; TOKER, O. S.; TORNUK, F. Effect of xanthan and locust bean gum synergistic interaction on characteristics of biodegradable edible film. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 102, p. 1035–1044, 2017.

LA FUENTE, C. I. A. et al. A New Ozonated Cassava Film with the Addition of Cellulose Nanofibres: Production and Characterization of Mechanical, Barrier and Functional Properties. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 6, p. 1908–1920, 2021.

LARSSON, P. T. et al. CP/MAS ¹³C-NMR spectroscopy applied to structure and interaction studies on cellulose I. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 15, n. 1, p. 31–40, 1999.

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, 2017a.

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, 2017b.

- LIN, L. et al. Preparation and characterization of cassava starch/sodium carboxymethyl cellulose edible film incorporating apple polyphenols. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 212, n. March, p. 155–164, 2022.
- LIU, H. et al. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 12, p. 1348–1368, 2009.
- LIU, S. et al. Understanding physicochemical properties changes from multi-scale structures of starch/CNT nanocomposite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 1330–1337, 2017.
- LIU, Z. et al. Characterizations of bacterial cellulose nanofibers reinforced edible films based on konjac glucomannan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 145, p. 634–645, 2020.
- LOMELÍ-RAMÍREZ, M. G. et al. Bio-composites of cassava starch-green coconut fiber: Part II - Structure and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, n. 1, p. 576–583, 2014.
- LUCHESE, C. L. et al. Evaluation of blueberry residue incorporated cassava starch film as pH indicator in different simulants and foodstuffs. **Food Hydrocolloids**, v. 82, p. 209–218, 2018.
- MA, S. et al. Valuable aramid/cellulose nanofibers derived from recycled resources for reinforcing carbon fiber/phenolic composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 292, n. March, 2022.
- MACHADO, B. A. S. et al. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. **Quimica Nova**, v. 37, n. 8, p. 1275–1282, 2014.
- MARTELLI-TOSI, M. et al. Soybean straw nanocellulose produced by enzymatic or acid treatment as a reinforcing filler in soy protein isolate films. **Carbohydrate Polymers**, v. 198, n. March, p. 61–68, 2018.
- MARTINS, J. T. et al. Biocomposite Films Based on κ -Carrageenan/Locust Bean Gum Blends and Clays: Physical and Antimicrobial Properties. **Food and Bioprocess Technology**, v. 6, n. 8, p. 2081–2092, 2013.
- MARTINS, M. P. et al. Application of Cellulose Nanofibrils Isolated from an Agroindustrial Residue of Peach Palm in Cassava Starch Films. **Food Biophysics**, v. 15, n. 3, p. 323–334, 2020.
- MARTINS, P. C.; LATORRES, J. M.; MARTINS, V. G. Impact of starch nanocrystals on the physicochemical, thermal and structural characteristics of starch-based films. **Lwt**, v. 156, 2022.
- MATHISON, G. G. 1984. v. 102, p. 93–102, 1984.
- MEDINA JARAMILLO, C. et al. Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 150–159, 2016.

- MEDINA V, O. J.; PARDO C, O. H.; ORTIZ, C. A. Modified arracacha starch films characterization and its potential utilization as food packaging. **Vitae**, v. 19, n. 2, p. 186–196, 2012.
- MIDHUN DOMINIC, C. D. et al. Chlorine-free extraction and structural characterization of cellulose nanofibers from waste husk of millet (*Pennisetum glaucum*). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 206, n. August 2021, p. 92–104, 2022.
- MODENBACH, A. A. Effects of Sodium Hydroxide Pretreatment on Structural Components of Biomass. **Transactions of the ASABE**, p. 1187–1198, 2014.
- MULINARI, D. R. et al. Preparation and properties of HDPE/sugarcane bagasse cellulose composites obtained for thermokinetic mixer. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 2, p. 317–321, 2009.
- NAGARAJAN, K. J.; BALAJI, A. N.; RAMANUJAM, N. R. Extraction of cellulose nanofibers from *cocos nucifera* var *aurantiaca* peduncle by ball milling combined with chemical treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 212, p. 312–322, 2019.
- NASCIMENTO, T. A.; CALADO, V.; CARVALHO, C. W. P. Development and characterization of flexible film based on starch and passion fruit mesocarp flour with nanoparticles. **FRIN**, v. 49, n. 1, p. 588–595, 2012.
- NESSI, V. et al. Cellulose nanocrystals-starch nanocomposites produced by extrusion: Structure and behavior in physiological conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 225, n. June, p. 115123, 2019.
- OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise Enzimática de Biomassa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1549–1558, 2010.
- OLIVEIRA, R. V. et al. Biocompósito biodegradável hidrofóbico a base de amido de banana verde associado à celulose bacteriana. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 27, n. 1, 2022.
- PEGO, M. F. F.; BIANCHI, M. L.; YASUMURA, P. K. Nanocellulose reinforcement in paper produced from fiber blending. **Wood Science and Technology**, v. 54, n. 6, p. 1587–1603, 2020.
- PELLISSARI, F. M. et al. 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.
- POOMIPUK, N.; REUNGSANG, A.; PLANGKLANG, P. Poly- β -hydroxyalkanoates production from cassava starch hydrolysate by *Cupriavidus* sp. KCU38. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 65, p. 51–64, 2014.
- POPESCU, C. M. et al. Spectral characterization of eucalyptus wood. **Applied Spectroscopy**, v. 61, n. 11, p. 1168–1177, 2007.

POPESCU, C. M. et al. Chlorine-free extraction and structural characterization of cellulose nanofibers from waste husk of millet (*Pennisetum glaucum*). **Carbohydrate Polymers**, v. 355, n. August 2021, p. 87–91, 2019.

RABEMANOLONTSOA, H.; SAKA, S. Various pretreatments of lignocellulosics. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 83–91, 2016.

RAVINDRAN, R. et al. Two-step sequential pretreatment for the enhanced enzymatic hydrolysis of coffee spent waste. **Bioresource Technology**, v. 239, p. 276–284, 2017.

RIYAJAN, S. A. A. Fabrication and properties of inspired green modified cellulose/cassava starch blend. **Industrial Crops and Products**, v. 187, n. PB, p. 115339, 2022.

ROSSI, B. R. et al. Cellulose nanofibers production using a set of recombinant enzymes. **Carbohydrate Polymers**, v. 256, n. December 2020, p. 117510, 2021.

SANTANA, J. S. et al. Cassava starch-based nanocomposites reinforced with cellulose nanofibers extracted from sisal. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 12, p. 1–9, 2017.

SANYANG, M. L. et al. 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.

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.

SCHOELER, M. N. et al. Cellulose nanofibers from cassava agro-industrial waste as reinforcement in pva films. **Quimica Nova**, v. 43, n. 6, p. 711–717, 2020.

SERRANO, C. et al. Edible films to improve quality and shelf life of fresh tortillas. **International Journal of Gastronomy and Food Science**, v. 27, n. January, 2022.

SILVA, C. G.; KANO, F. S.; ROSA, D. S. Lignocellulosic Nanofiber from Eucalyptus Waste by a Green Process and Their Influence in Bionanocomposites. **Waste and Biomass Valorization**, v. 11, n. 7, p. 3761–3774, 2020.

SILVEIRA, M. P. et al. Development of active cassava starch cellulose nanofiber-based films incorporated with natural antimicrobial tea tree essential oil. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 21, p. 1–11, 2020.

SILVESTRE, I. S.; BERGAMASCO, R. DE C. Preparação e Caracterização de Nanofibras de Celulose a partir de Bagaço de Mandioca. **Revista Processos Químicos**, v. 11, n. 22, p. 95–100, 2017.

SMITS, A. L. M. et al. Interaction between dry starch and plasticisers glycerol or ethylene glycol, measured by differential scanning calorimetry and solid state NMR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, n. 4, p. 409–416, 2003.

- SOUZA, L. O. et al. Procurement and Characterization of Biodegradable Films made from Blends of Eucalyptus, Pine and Cocoa Bean Shell Nanocelluloses. **Waste and Biomass Valorization**, n. 0123456789, 2022.
- SUKSRI, C.; AHT-ONG, D. Preparation of cellulose nanofibers from cassava pulp residue by mechanical defibrillation. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 2175, n. 1, 2022.
- TEIXEIRA, E. DE M. et al. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 3, p. 422–431, 2009.
- THULASISINGH, A.; KANNAIYAN, S.; PICHANDI, K. Cellulose nanocrystals from orange and lychee biorefinery wastes and its implementation as tetracycline drug transporter. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2021.
- TIAN, J. et al. Attenuation of postharvest peel browning and chilling injury of banana fruit by Astragalus polysaccharides. **Postharvest Biology and Technology**, v. 184, n. November 2021, p. 111783, 2022.
- TIBOLLA, H. et al. Cellulose nanofibers produced from banana peel by enzymatic treatment: Study of process conditions. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 664–674, 2017.
- TIBOLLA, H. et al. Banana starch nanocomposite with cellulose nanofibers isolated from banana peel by enzymatic treatment: In vitro cytotoxicity assessment. **Carbohydrate Polymers**, v. 207, n. May 2018, p. 169–179, 2019.
- TIBOLLA, H. et al. Shelf life of cashew nut kernels packed in banana starch-based nanocomposites. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 56, n. 8, p. 3682–3690, 2021.
- TRAVALINI, A. P. et al. Cassava starch films reinforced with lignocellulose nanofibers from cassava bagasse. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 139, p. 1151–1161, 2019.
- VELÁSQUEZ-CASTILLO, L. E. et al. Quinoa starch nanocrystals production by acid hydrolysis: Kinetics and properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 143, p. 93–101, 2020.
- VENÂNCIO, Tiago et al. The use of variable temperature ¹³C solid-state MAS NMR and GIPAW DFT calculations to explore the dynamics of diethylcarbamazine citrate. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 57, n. 5, p. 200-210, 2019.
- VERSINO, F.; LÓPEZ, O. V.; GARCÍA, M. A. Sustainable use of cassava (*Manihot esculenta*) roots as raw material for biocomposites development. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 79–89, 2015.
- VIEIRA, M. C.; GIL, A. M. A solid state NMR study of locust bean gum galactomannan and Konjac glucomannan gels. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 4, p. 439–448, 2005.
- WANG, L. et al. Preparation and characterization of active films based on chitosan incorporated tea polyphenols. **Food Hydrocolloids**, v. 32, n. 1, p. 35–41, 2013.

WANG, Y. et al. Homogeneous isolation of nanocellulose from eucalyptus pulp by high pressure homogenization. **Industrial Crops and Products**, v. 104, n. April, p. 237–241, 2017.

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

WEI, W. et al. Feasibility of preparing nanofiber reinforcer of gelatin hydrogel from waste peach branches. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 1, p. 3, [s.d.].

WICAKSONO, R. et al. Cellulose Nanofibers from Cassava Bagasse: Characterization and Application on Tapioca-Film. **Chemistry and Materials Research**, v. 313, n. 13, p. 2225–956, 2013.

WIDIARTO, S. et al. Cellulose nanofibers preparation from cassava peels via mechanical disruption. **Fibers**, v. 7, n. 5, p. 2–11, 2019.

YANG, H. et al. Films prepared from electrosterically stabilized nanocrystalline cellulose. **Langmuir**, v. 28, n. 20, p. 7834–7842, 2012.

YANG, X. et al. Effects of preparation methods on the morphology and properties of nanocellulose (NC) extracted from corn husk. **Industrial Crops and Products**, v. 109, n. September, p. 241–247, 2017.

YILDIRIM-YALÇIN, M.; ŞEKER, M.; SADIKOĞLU, H. Development and characterization of edible films based on modified corn starch and grape juice. **Food Chemistry**, v. 292, p. 6–13, 2019.

ZAKI, Z. A. A.; FRANCIS, F.; ZAINI, N. A. M. Bacterial cellulose production from oil palm empty fruit bunch (OPEFB) hydrolysate using *Komagataeibacter xylinus* strain. **Biomass Conversion and Biorefinery**, n. 0123456789, 2022.

ZHANG, H. et al. Investigation of alkaline hydrogen peroxide pretreatment and Tween 80 to enhance enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. **Biotechnology for Biofuels**, v. 12, n. 1, p. 1–9, 2019.

ZHAO, Y.; HUERTA, R. R.; SALDAÑA, M. D. A. Use of subcritical water technology to develop cassava starch/chitosan/gallic acid bioactive films reinforced with cellulose nanofibers from canola straw. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 148, n. February, p. 55–65, 2019.

ZHENG, Y. et al. Properties of lotus seed starch-glycerin monostearin V-complexes after long-term retrogradation. **Food Chemistry**, v. 311, n. November 2019, p. 125887, 2020.

ZHOU, Y. M. et al. Effect of nanocellulose isolation techniques on the formation of reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite films. **Express Polymer Letters**, v. 6, n. 10, p. 794–804, 2012.

ZIAIE-SHIRKOLAEI, Y. Comparative study on hydrogen peroxide bleaching of soda-organosolv and Kraft rice straw pulps. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 16, n. 2, p. 181–187, 2009.

ZULUAGA, R. et al. Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 1, p. 51–59, 2009.

3 CONCLUSÕES GERAIS

Neste estudo foram utilizadas cascas e entrecasas de mandioca para extração de fécula e nanofibras, os materiais resultantes dessa extração juntamente com galactomananas de alfarroba foram utilizados para desenvolvimento de filmes, biocompósitos e bionanocompósitos.

Os dados da composição centesimal sugerem a pureza da fécula extraída, em especial, devido aos baixos valores observados para os teores de cinzas, lipídeos e proteínas. A fécula apresentou 23,2% de amido total em sua composição, com valores próximos aos observados na literatura para esse tipo de matriz. Esse resultado foi considerado positivo, tendo em vista, que esse trabalho utilizou casca e entrecasca da mandioca para extração da fécula.

Observamos que a solubilidade e poder de inchamento dos grânulos apresentaram características ideais para aplicação em produtos que necessitam de espessamento, como produção de materiais para embalagens.

A fécula obtida apresentou boa estabilidade térmica, e foram identificados espectros de FTIR característicos de amido/fécula, e o comportamento pseudoplástico mostra o potencial desse material para aplicação no desenvolvimento de materiais para embalagens biodegradáveis. Destacamos que casca e entrecasca de mandioca ainda não apresentam um aproveitamento com maior valor econômico, além disso, na maioria das vezes esses materiais são descartados de forma inadequada. Portanto, o uso desses resíduos tem potencial para produção de um subproduto com maior valor agregado, além de contribuir com o ambiente.

Filmes e biocompósitos foram desenvolvidos com a fécula obtida e galactomananas de alfarroba e analisados por FTIR, os espectros obtidos mostraram sinergia entre os constituintes da matriz de estudo, não havendo alterações significativas na sua estrutura.

A formulação elaborada com 25% de galactomanana e 75% de fécula apresentou maior estabilidade térmica, contudo, se o objetivo for aplicar esse material no desenvolvimento de embalagens, é possível o armazenamento em temperaturas de refrigeração, conforme dados evidenciados pela análise de DSC. A adição de galactomananas possibilitou melhorar as propriedades de barreira e mecânicas dos biocompósitos. Sendo estes, uma alternativa para reduzir os impactos ambientais ocasionados pelo descarte de embalagens de origem sintética.

Com relação à extração das nanofibras, esse trabalho propõe um novo processo que poderá ser aplicado para isolar nanofibras a partir da torta residual proveniente da extração da fécula da casca e entrecasca de mandioca. O processo de extração apresentado envolve etapa de pré-tratamento, hidrólise enzimática com enzima hemicelulase culminando com tratamento

mecânico. Os processos envolvidos foram eficientes para remoção de materiais lignocelulósicos presentes no farelo obtido. A caracterização das nanofibras mostrou predominância de celulose em sua composição, além de apresentar boa estabilidade térmica. As micrografias obtidas por AFM confirmaram a escala nanométrica. Todas essas características são favoráveis para uma boa dispersão e adesão na matriz polimérica.

Dessa forma, bionanocompósitos foram desenvolvidos e caracterizados nesse estudo. Os resultados dos espectros de FTIR mostraram similaridade estrutural entre os constituintes da matriz. O aumento da concentração de nanofibras levou ao aumento da estabilidade térmica dos bionanocompósitos. Verificamos que esse aumento, também proporcionou melhorias nas propriedades de barreira. As propriedades mecânicas revelaram bom desempenho até a concentração de 1,5% de nanofibras adicionadas.

Todas as formulações estudadas apresentaram estabilidade em pH neutro, ácido e alcalino, mostrando que podem ser acondicionadas em alimentos com diferentes faixas de pH.

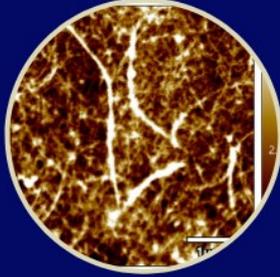
De forma global, a amostra com adição de 1,5% de nanofibras na formulação foi a que obteve melhor desempenho sendo, portanto, utilizada para avaliar a conservação de bananas acondicionadas em temperatura de refrigeração em período de 7 dias. No término desse período constatou-se proteção desse fruto contra o escurecimento causado pelo frio.

No mais as micrografias evidenciaram a homogeneidade para o biocompósito elaborado com 1,5% de adição de nanofibras. Nessa concentração ocorreu biodegradabilidade em solo orgânico em até quatro dias.

Destacamos que embora o protocolo enzimático apresente um custo superior para produção, é possível ter economias em outros pontos, tais como: energia, redução de água, além de ser uma alternativa mais sustentável, contribuindo também com o meio ambiente.

A condução dessa pesquisa evidenciou o potencial dos resíduos de mandioca (casca e entrecasca) como possibilidade de aproveitamento para dar origem a fécula e nanofibras e ao incorporar esses subprodutos no desenvolvimento de biocompósitos e bionanocompósitos com adição de galactomananas de alfarroba foi possível obter um novo material com propriedades melhoradas e que poderá ser utilizado na produção de embalagens de alimentos. Portanto, o uso desses resíduos favorece o apelo ambiental no que tange à redução de embalagens sintéticas e resíduos agroindustriais.

ANEXOS



ANEXO I: VISÃO GLOBAL DOS PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS

Tabela 1- Resumo global das principais análises.

Determinações analíticas	Capítulo 2	Capítulo 3	Capítulo 4	
	Fécula extraída da casca e entrecasca de mandioca	Filmes e biocompósitos	Nanofibras	Biocompósitos e bionanocompósitos
Características gerais	Umidade: 7,61%; proteínas:0,10% lipídeos: 0,15% cinzas 1,29%; carboidratos totais: 90,85%; amido total: 23,2%. Pó fino branco, com gelatinização a partir de 65.	A análise colorimétrica apresentou tendência ao branco para amostras acrescidas de galactomananas e o filme elaborado com 100% de fécula apresentou tendência ao amarelo. A espessura das amostras variou entre 0,03 e 0,06 mm; a incorporação de galactomananas proporcionou maior solubilidade.	O tratamento alcalino foi considerado mais eficiente na extração dos materiais lignocelulósicos, com remoção de aproximadamente 65%. O valor para lignina no farelo foi de 30,1%, esse valor foi reduzido para 2,10% nas nanofibras.	Todas as amostras analisadas apresentaram diferença de cor, e a formulação com maior concentração de nanofibras foi a mais opaca. O aumento na concentração de nanofibras reduziu a gramatura e solubilidade dos bionanocompósitos.
Potencial Zeta da Solução Filmogênica	X	Amostras acrescidas de galactomananas apresentaram maior estabilidade- Potencial Zeta de -17,24 para o filme elaborado com 100% de galactomananas.	X	X
Estabilidade térmica e grupos químicos associados	Degradação total até 390 °C, picos característicos de amido, presença de hemicelulose, lignina e celulose.	Todos os filmes e biocompósitos apresentaram boa estabilidade térmica. Os filmes e biocompósitos apresentaram picos na região entre 1300-900 cm ⁻¹ que corresponde à	A nanofibra apresentou estabilidade térmica de degradação similar à degradação de celulose. Ao comparar os espectros do farelo e da nanofibras	O aumento na concentração de nanofibras promoveu maior estabilidade térmica. A adição de nanofibras, promoveu interações entre os constituintes, mas não houve

		região de polissacarídeos, além dos picos observados no capítulo 2, foram observados picos específicos de galactomananas (867 cm^{-1} e $814,03\text{ cm}^{-1}$).	isoladas, notou-se a eficiência do processo de obtenção com picos característicos de celulose predominantemente, na forma cristalina.	modificação química, tendo em vista a similaridade estrutural entre os constituintes da matriz polimérica.
Análise da Temperatura de Transição Vítrea	X	A amostra contendo 100% de galactomanana apresentou menor Tg. Contudo, a formulação elaborada com 25% de galactomanana e 75% de fécula apresentou característica valor de tg ideal para materiais que necessitem de refrigeração.	X	X
Propriedade reológica	Fluido pseudoplástico	X	X	X
PVA	X	Os filmes e biocompósitos obtidos no presente estudo, podem ser considerados de moderada barreira ao vapor de água.	X	X
Resistência à tração e Elongação na ruptura	X	A presença de galactomananas proporcionou o aumento da resistência à tração e alongação na ruptura.	X	O aumento na concentração de nanofibras reduziu de 10,30 (MPa) para 6,57 (MPa) e aumentou a alongação da ruptura.
Morfologia	Predominância de formatos poligonais, truncados e ovais.	A formulação F4 com acréscimo de 25% de galactomananas e 75% de fécula mostrou-se homogêneo, sem fissuras e bolhas.	A análise de AFM detectou a característica nanométrica das nanofibras, com diâmetro médio variando em 5 nm. A micrografia mostrou	A adição de 0,5% de nanofibras promove rugosidade. Aumentando essa concentração para 1,5% o bionanocompósito apresentou morfologia homogênea, possivelmente, em função das

			morfologia de longas fibras emaranhadas.	ligações de hidrogênio. Na concentração máxima estudada foi possível visualizar aglomerações isoladas.
Estabilidade ao pH	X	A formulação F4 com acréscimo de 25% de galactomananas e 75% de fécula apresentou maior estabilidade em pH neutro.	X	Os bionanocompósitos podem ser usados como material de embalagem para alimentos em qualquer um dos meios estudados (ácido, neutro, alcalino).
Teste de armazenamento de bananas sob refrigeração	X	Houve redução das injúrias causadas pelo frio, contudo em menor proporção.	X	Formulação com adição de 1,5% de nanofibras contribuiu para retardar a injúria pelo frio em banana nanica.
Biodegradabilidade	X	A formulação F4 com acréscimo de 25% de galactomananas e 75% é biodegradável.	X	Todos os bionanocompósitos são biodegradáveis em até 7 dias em solo.
PONTOS GERAIS	FÉCULA EXTRAÍDA COM SUCESSO	FORMULAÇÃO ACRESCIDA DE 25% DE GALACTOMANANAS E 75% DE FÉCULA OBTEVE MELHOR DESEMPENHO	A ESCALA NANOMÉTRICA FOI CONFIRMADA	A FORMULAÇÃO N2-1,5%NF FOI A QUE APRESENTOU MELHOR DESEMPENHO

x*: não determinado

ANEXO II: ARTIGO PUBLICADO NO PERIÓDICO STARCH REFERENTE AO 2º CAPÍTULO DESTE DOCUMENTO

RESEARCH ARTICLE

Starch

www.starch-journal.com

Extraction and Characterization of Starch from Cassava Peels

Pãmella Fronza,* Ana Letícia Rodrigues Costa, Adriana Silva Franca,
and Leandro Soares de Oliveira

Cassava peels are waste generated worldwide in large amounts by the cassava processing industry. Although some studies have highlighted their application for animal feed, a more profitable use for these residues has not yet been implemented. Thus, the aim of this study is to extract starch from the peels of cassava and to characterize its physical, chemical, rheological, structural, thermal, and morphological properties. The content (23.2%) and the properties of the starch extracted from cassava residues are within the ranges of those extracted from the flesh, and of those from other sources such as corn and sorghum. Centesimal composition data show low contents of proteins, ash, and lipids. The extracted starch presents an amylopectin-to-amylose ratio of 5:1, which facilitates gelatinization and contributes to high solubility and swelling power, highly desirable properties for food applications. The high thermal stability of the extracted starch suggests strong intermolecular and intramolecular interactions of the starch molecules, a characteristic that favors its application in processes where elevated temperatures are applied.

30% dry weight, which in turn is comprised of 3.5% protein, 7% ash, 10% crude fiber, 11% lignin, 14% cellulose, and 27% hemicelluloses.^[4] In addition, its bagasse can originate 30–50% of the isolated starch.^[5]

Starch is a semi crystalline polymer of high molecular weight,^[6] And widely applied in industry as thickener and gelling agent,^[7,8] and can also be used in the production of biodegradable films for food applications.^[9–12] Some authors describe that similar processing steps to obtain starch from cassava flesh are necessary to extract starch from its residues.^[13,14] However, studies evaluating the potential of using cassava residues as a source of starch are still scarce.

In general, these studies consider the use of starch obtained from cassava residues to produce bioplastics as an alternative to replace synthetic plastic packaging to prevent environmental pollution.^[13,15] As a result, bioplastics were obtained with high potential applicability as biodegradable packaging. However, the only analysis performed in the base raw material was Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).^[13] The peaks identified in the starch extracted from the cassava peels (2835 and 1242 cm^{-1}) presented values close to those found for natural cassava starch (2960; 1079–1154 cm^{-1}),^[13,16] showing the similarity of composition between these samples.

Further studies of the properties of starch obtained from cassava residues may promote its use as an alternative ingredient for the food industry. Therefore, this study aimed to obtain the starch extracted from the peels of cassava, and evaluate the physical, chemical, rheological, morphological, structural, and thermal stability properties, in order to identify the technological potential of this underutilized and low-cost raw material.

1. Introduction

Cassava (*Manihot esculenta* Crantz) belongs to the euphorbia family, native to South America and widely cultivated in tropical and subtropical countries. It is considered a cheap raw material and a source of carbohydrates, being the diet basis of many families.^[1,2] However, during the processing of this root, considerable amounts of solid residues are generated, such as the peels.^[3] These residues correspond to about 70% water and

P. Fronza, A. S. Franca, L. S. de Oliveira
Department of Food
Faculty of Pharmacy/UFMG
Avenue Presidente Antônio Carlos
6627 – Campus Pampulha – CEP 31270–901, Belo Horizonte, MG
Brazil
E-mail: pamella@ufmg.br

A. L. R. Costa
Department of Materials and Bioprocess Engineering
School of Chemical Engineering
University of Campinas
Av. Albert Einstein, 500, CEP, Campinas, SP 13083-852, Brazil
A. S. Franca, L. S. de Oliveira
Department of Mechanical Engineering/UFMG
Avenue Presidente Antônio Carlos
6627 – Campus Pampulha – CEP 31270–901, Belo Horizonte, MG Brazil

DOI: 10.1002/star.202100245

2. Experimental Section

2.1. Materials

The peels (periderm and cortex) from different varieties of cassava were obtained at the central market in the city of Belo Horizonte (MG), located in the southeast of Brazil. The raw materials went through a preselection for removal of unwanted residues, such as pieces of roots. Subsequently, the peels were washed with water to remove dirt, sanitized with a sodium hypochlorite

solution (30 mg mL⁻¹) for 20 min, and then washed again with distilled water to remove eventual residual chlorine. The final material was weighed, packed, and stored in a freezer at -20 °C.^[13,14]

2.2. Starch Extraction

The peels were ground in an industrial blender with distilled water (Metvisa Bing Brasil) at a ratio of 1:1, for 5 min at 25 °C. The resulted paste was homogenized in a mechanical agitator (Quimis) for 30 min and filtered using a polypropylene mesh to retain the nonsoluble parts. These steps were repeated three times.^[13]

The resulting liquid material called “starch extract” was kept under refrigeration (7 °C) for 12 h for starch decanting. Then, the supernatant was discarded, and the starch was washed with distilled water and dried in an oven with air circulation (NewLab, SP, Brazil) at 50 ± 2 °C for 12 h. The dry extracts were macerated in a 120-mesh steel sieve to obtain a powdered product with standardized granulometry.^[14,17]

It was important to point out that although peels had hydrocyanic acid in their composition, the material used in the present study was a mixture of peels and husks, which favored the reduction of this acid in the samples. In addition, some procedures were adopted to minimize the hydrocyanic acid to acceptable levels, as follows: i) peels and husks were washed several times, ii) subsequently crushed to extract the starch, iii) followed by decanting and drying steps. In the literature, these procedures were pointed as effective methods to reduce the hydrocyanic acid present in the cassava peels. Besides, soaking peels and husks in water for a few hours and frequent rinsing followed by drying reduced the hydrocyanic acid content.^[18,19]

2.3. Characterization of Starch Obtained from Cassava Residues

2.3.1. Physicochemical Parameters

The starch yield was calculated according to the relationship between initial weight and final weight, and the results were expressed in g per 100 g. Moisture, ash, lipids, proteins, acidity, and pH of the extracted starch were determined according to AOAC methods,^[20] while carbohydrate content was determined by a difference method.

2.3.2. Amylose and Amylopectin

Amylose and amylopectin content were determined according to the method described by Jaramillo et al.,^[21] with some modifications. In summary, 100 mg of starch granules were dispersed in a solution of 95% ethyl alcohol (v/v), gelatinized with sodium hydroxide (L mol⁻¹), and subsequently kept at rest for 12 h. After complete gelatinization of the starch, an aliquot of 5 mL was removed and transferred to a 100 mL flask, where 1 mL of acetic acid (L mol⁻¹) and 2 mL of potassium iodine solution were added (1 g of I₂ and 0.1 g of KI for 50 mL of solution). The mixture was kept still for a period of 30 min, and the complex formed (blue coloration) was quantified using a spectrophotometer at 620 nm. To calculate amylose content, a standard curve made

with potato amylose was used (Sigma-Aldrich), in the range of 0.004–0.024 mg mL⁻¹. The amylopectin content was calculated by subtracting the total amylose content of the starch content.

Total starch content was measured by a polarimetric method, which comprises two steps. In the first step, the sample was treated with dilute hydrochloric acid and heated in a water bath, with subsequent clarification and filtration, and the total optical rotation of the solution was measured with a Bellingham Stanley polarimeter model ADP220. Subsequently, the sample was treated with 40% ethanol and acidified with hydrochloric acid, clarified, filtered, and the optical rotation of the solution was measured with a polarimeter. The difference of the two measurements multiplied by a known factor (+184°) provided the total starch content of the sample, according to the method described by MAPA.^[22]

2.3.3. Color Analysis

The color of the starch obtained from cassava peels (periderm + cortex) was determined using a Hunterlab tristimulus colorimeter (Colorflex model 45/0) with CIELab scale (*L**, *a**, and *b**), observation angle of 10°, and standard illuminant D65 (daylight). The values of *L*, *a*, and *b* were recorded. Those parameters were used to calculate Chroma (*c**) that correspond to the color intensity, and Hue or Hue angle (*h**) that corresponded to the color tone expressed in degrees (0° – red, 90° – yellow, 180° – green, and 270° – blue).^[23] The calculations were performed according to:

$$h^* = \tan^{-1}(b^* / a^*) \quad (1)$$

$$c^* = \sqrt{(a^2 + b^2)} \quad (2)$$

2.3.4. Solubility and Swelling Power

The solubility and swelling power of starch obtained from cassava residues were determined using the method described by Yu et al.^[24] 0.5 g of starch (sample weight, *W*) was placed in centrifuge tubes (50 mL) followed by 20 mL of distilled water. The tubes were heated at temperatures of 65, 75, and 85 °C for 30 min, and then cooled to 25 °C. After cooling, they were centrifuged at 3000 rpm for 15 min. Aliquots of the supernatants were transferred to Petri dishes and dried at 105 °C until constant weight (*W_r*). The moist sediment adhered to the tube wall was weighed (*W_t*).

Solubility and swelling power were calculated according to Equations (3) and (4), respectively.

$$\text{Solubility} = \frac{W_r}{W} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{Swelling Power} = \frac{W_t}{W - W_t} \quad (4)$$

2.3.5. Thermogravimetric Analysis (TGA)

Initially, 20–30 mg of sample was placed in an aluminum pan. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed in a Shimadzu TGA-51 (Japan), with the following operating conditions: nitrogen atmosphere with flow rate of 50 mL min⁻¹; heating rate of 15 °C min⁻¹; and a temperature range from 25 to 650 °C.^[25]

2.3.6. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

A Shimadzu IRAffinity-1 Infrared Spectrophotometer (Shimadzu, Japan) was used to analyze the functional groups of starch by absorption spectroscopy in the infrared region. The FTIR spectra were obtained in the range of 4000–800 cm⁻¹, with 20 scans and resolution of 4 cm⁻¹, using the DLATGS detector (Deuterated Triglycine Sulfate Doped with L-Alanine), with an attenuated total reflectance (ATR) accessory with zinc selenide (ZnSe) crystal surface.^[26]

2.3.7. Rheological Properties of the Starch Solution

The rheological properties of cassava starch aqueous dispersion 3% (w/w) were determined by a compact modular rheometer Physica MCR301 (Anton Paar, Austria) at 25 °C, using a cone-plate geometry (diameter: 50 mm, cone truncation: 208 μm, and angle: 2°). The shear rate varied between 0 and 300 s⁻¹ and the yield curves were obtained in three sequential stages: up-down-up cycles. The data from the third flow curve were adjusted to the Power-Law model.^[27]

$$\sigma = k(\dot{\gamma})^n \quad (5)$$

where σ was the shear stress (Pa); k was the consistency index (Pa sⁿ); $\dot{\gamma}$ was the shear rate (s⁻¹), and n correspond to the flow behavior index (dimensionless).

2.3.8. Scanning Electron Microscopy (MEV)

The morphology of the starch obtained from cassava residues was analyzed by a scanning electron microscope (JEOL model JSM-6360LV), with acceleration potential of 10 kV. The sample was spread on a double-sided tape, mounted on aluminum support, and coated with carbon for observation under the microscope.

2.4. Statistical Analysis

All experiments were performed in duplicate, with at least three measurements being taken for each sample. Analysis of variance (ANOVA) was performed using Minitab 19 software, and the significant differences ($p \leq 0.05$) between treatments were evaluated by Tukey test.

3. Results and Discussion

3.1. Physicochemical Properties of Starch

The yield of starch obtained from cassava husks was around 6.5%. Besides, the values of the physicochemical parameters of starch obtained from the peels of cassava are presented in Table 1. The data shows that the total carbohydrate content of the cassava peels was majorly comprised of starch. In general, the contents of moisture, proteins, lipids, and ash presented low values, and they are similar to those of the proximate composition of cassava flesh starch. These results corroborate the fact that cassava root is

Table 1. Physicochemical parameters of starch obtained from cassava peels.

Parameters	Content
Moisture [%]	7.61 ± 0.04
Protein [%]	0.10 ± 0.09
Lipid [%]	0.15 ± 0.001
Ash [%]	1.29 ± 0.08
Total Carbohydrates [%]	90.85
Acidity (Meq NaOH 0.1N 100 g ⁻¹)	2.91 ± 0.002
pH	4.84 ± 0.02
Amylose (g 100 g ⁻¹ of starch)	16.39 ± 0.07
Amylopectin (g 100 g ⁻¹ of starch)	83.61 ± 0.07
Starch [%]	23.2 ± 0.49
Color L*	90.81 ± 0.04
a*	1.02 ± 0.01
b*	5.88 ± 0.08
h*	80.13 ± 0.17
c*	5.97 ± 0.07

the part of the plant that presents the function, among others, of being an energy source, which is mostly stored in carbohydrate molecules.^[28–30]

Recent studies showed divergences regarding the presence of proteins in cassava starch.^[29,28] These differences are expected due to the cassava varieties used for the extraction of starch from its by-products. In this study, the protein content determined for the extracted starch might come from the brown periderm of cassava, since the presence of proteins in this part of the plant has been previously reported.^[31] The presence of proteins in the starch obtained from cassava residues is technologically positive, as it can be important in various applications in the industry, such as emulsion formation and stabilization, solubility increase, foaming, and application in films.^[32–34]

The extracted starch showed high acidity, confirmed by the low pH value. This value is within the reported range for native cassava starch (pH = 6.68) and fermented (pH = 3.78).^[35] The acidity in starch may be related to the presence of carboxyl groups that are functional groups of amino acids present in proteins.^[36]

Similar to the protein content, the contents of amylose and amylopectin in cassava starch may vary depending on the source.^[37] Therefore, the common range for amylose content in cassava starch is generally from 15% to 24%.^[29,38,39] Our results showed that starch obtained from cassava residues contains higher amounts of amylopectin when compared to amylose (5:1). Although the extracted starch comes from cassava residues, the amylose content is still within the parameters considered normal in the literature. Normal amylose contents are determinant for the success of the application of starch as a raw material, since it can lead to some desired characteristics such as higher crystallinity, solubility, swelling power, formation of stronger gels resistant to shear, as well as higher viscosity.^[40] Recent studies indicate the importance of amylose in the processing of rice breads, providing a higher volume and stability of the dough.^[41,42]

Amylose and amylopectin content usually showed some variation, which also occurs for starch content. Our results showed

that cassava peels can provide a starch content similar to the content of starch extracted from the flesh. Maraphum et al.^[43] demonstrated that cassava starch contents present high variability, observing values in the range of 26.68–44.99%. These values are within the range observed in a study performed by Nadjiam et al.,^[44] where starch contents of different cassava cultivars ranged from 28.93% to 31.05%. It can be observed that the 23.2% content determined in our study is interesting, considering that this starch comes from the cassava peels, and that these are residues that are usually discarded.

Table 1 also shows the results of the colorimetric analysis of the starch. Parameters a^* and b^* refer to the colors on the green-red and blue-yellow axis, respectively. Higher the value of a^* , greater is the tendency to red, and higher the b^* value, greater is the intensity to the yellow color. The values of a^* and b^* found for three cassava varieties were low and close to zero ($a^* = 0.14$ – 0.21 and $b^* = 1.21$ – 1.67), indicating the tendency of the samples to white.^[28] In this work, a^* value was also low, and the highest value of b^* reflected the propensity of the sample to yellow, probably influenced by the brown coloration of cassava peels. The value of h^* also indicated the tendency of the sample to yellow, with a value close to 90°. However, the high luminosity values (90.81 ± 0.04) highlighted the tendency of this starch to white, which was confirmed by similar luminosity values found for starch from different cassava varieties (83.97–94.49%).^[45,46]

In general, the combination of the values of the three parameters (L^* , h^* , and c^*) suggest a tendency of the sample to white. This is also a positive characteristic from the technological point of view, considering that the color of the starches is one of the first factors that the consumer evaluates at the time of purchase.^[47] Another relevant aspect is the application of these starches in the elaboration of plastic packaging, since their color can directly influence the color of the final packaging. The visibility of the product provided by its packaging is one of the requirements that has the most influence in consumers acceptance of some packaged foods.^[48]

3.2. Solubility and Swelling Power of Starch

Figure 1 shows the values of solubility and swelling power of starch obtained from cassava residues at the three temperatures analyzed (65, 75, and 85 °C).

The solubility and swelling power of starches is a phenomenon that is part of the gelatinization process.^[49] Therefore, the temperature of the process will depend on the type of starch analyzed.^[50] At gelatinization temperatures, the hydrogen bonds of the starch chains are broken, allowing water molecules to bind to the available hydroxyl groups, leading to the swelling of the granules, in this way, the hydroxyls of the starch chains are exposed to favor the formation of long-chain amylopectin.^[51] In addition, a higher solubility of starch has been associated with temperatures at which most granules are gelatinized, due to the same physicochemical process.^[52]

In this work, the solubility of starch increased with an increase in temperature, and this behavior was more pronounced with the significant increase in temperature from 65 to 85 °C. Disintegration of starch granules can occur more easily at higher temperatures, with consequent weakening of amylose and amylopectin

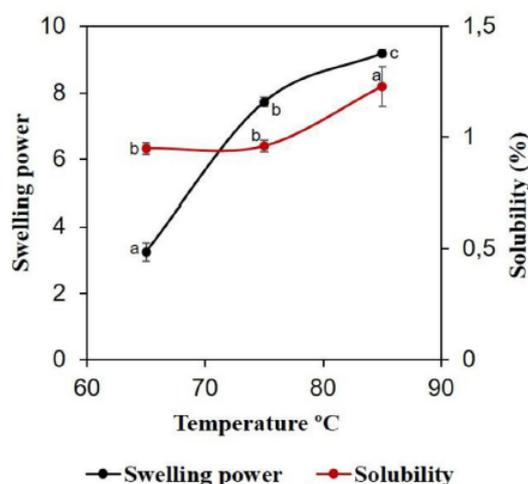


Figure 1. Solubility and swelling power of starch obtained from cassava residues at different temperatures (65, 75, and 85 °C).

bonds. Thus, there is an increase in the interactions of amylose with water molecules in these conditions,^[53] leading to a solubility increase.

A similar tendency of swelling of starch granules with temperature increase was observed. However, the significant increase in starch swelling power occurred in the temperature range from 65 to 75 °C. Moisture and heat may have favored the formation of more hydroxyl groups in starch chains, which contributed to the formation of long-chain amylopectin and to a greater water retention or swelling power.^[29]

The characteristics of increase solubility and swelling power, observed for starch obtained from cassava residues, were similar to the results obtained for cassava flesh starch,^[29] Taro starch (*Colocasia esculenta*),^[54] and sorghum starch.^[55] From a technological point of view, these characteristics are very important in products that require higher water retention, such as meat products, jams, and systems that require thickening.^[50]

3.3. Thermogravimetric Analysis of Starch

The thermogravimetric curves (TG) and derived thermogravimetric curves (DTG) of starch obtained from cassava residues are shown in Figure 2.

The results showed that in the temperature range of 54–390 °C, the stages of dehydration and thermal degradation of starch obtained from cassava residues occurred respectively, with a significant reduction of mass from 100% to approximately 20%. The first loss of starch mass occurred between 54 and 100 °C and is related to evaporation of the water molecules in the sample, called dehydration stage. The beginning of the thermal degradation of the starch occurred at 300 °C, reaching the maximum point at the temperature of 390 °C. The first peak observed in Figure 2 refers to the degradation of amylose, characterized by linear structure, while the second smaller peak refers to the degra-

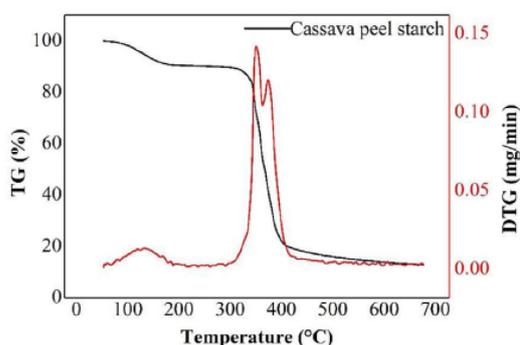


Figure 2. Thermogravimetric curves (TG) and derived theogravimetric curves (DTG) of starch obtained from cassava residues.

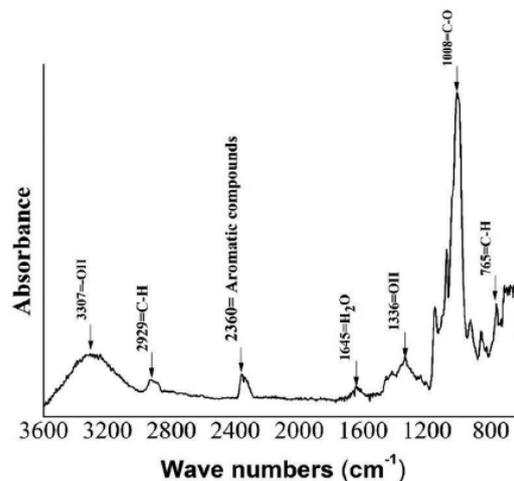


Figure 3. Starch spectrum obtained from cassava residues.

dation of amylopectin. These two degradation events of amylose and amylopectin are characteristic of starch samples, since they were also observed in thermogravimetric curves of corn starch and potato starch.^[56]

In general, starch degradation can occur between 250 and 390 °C, with a reduction in mass from 86% to 20%.^[57] The main mechanism of starch decomposition is the dehydration reaction of the hydroxyls of its chain.^[58] The high thermal stability of starch extracted from the peels cassava, with a degradation at 300 °C, suggests strong intermolecular and intramolecular interactions of the starch molecules, which induces greater cohesion of the matrix. This characteristic favors its application in processes where high temperatures should be applied, since its structure would be potentially slightly affected by heat, such as in the production of plastic packaging.

3.4. Infrared Spectroscopy (FT-IR) Analysis of Starch

The FT-IR spectra of starch obtained from cassava residues are shown in Figure 3

The band between 3000 and 3500 cm^{-1} is attributed to the absorption of free hydroxyl groups that are intermolecular and intramolecular connected, and the peak identified at 1645 cm^{-1} is attributed to the bending vibration of water molecules, confirming the hydrophilic characteristic of the starch.^[58–61]

The region at 2929.8 cm^{-1} refers to the stretch of C–H bond (asymmetric CH_2), which is close to the values found for corn starch (2928 cm^{-1}),^[62] and starch cassava (2929 cm^{-1}).^[58] The peak observed at 1500 cm^{-1} can be attributed to lignin, while the peak at 765 cm^{-1} may be associated with the C–H in cellulose chains,^[26,63] both components present in cassava peels and which could not be removed during the starch extraction process.

Through the analysis, an absorption band was also observed at 2360 cm^{-1} . According to Reis et al.,^[64] the absorption peaks in this region may be associated with the presence of aromatic compounds. Vicentini et al.,^[65] used FTIR spectra to detect adulterants in roasted ground coffee. The authors found corn starch as one of the adulterants detected and observed similar bands for this matrix. Furthermore, a combination of bending mode

of water molecules with intermolecular vibration, due to hydrogen bonds between water molecules and other molecules, may be responsible for absorption in the range of 2400–2000 cm^{-1} . Therefore, the absorption observed in the present study may be characteristic of starches.

Peaks in regions between 1460 and 1260 cm^{-1} are attributed to angular bond deformation of O–H.^[64] In the present study, the peak referring to O–H appeared at 1336 cm^{-1} , corroborating the findings of,^[61] in a study of characterization of modified cassava starch.

The bands between 800 and 1200 cm^{-1} are typical of semicrystalline materials, such as starch. Some authors mention that in regions near to 1000 cm^{-1} , three peaks can be observed: 1042, 1015, and 996 cm^{-1} .^[65] For starch obtained from cassava residues, peaks were identified at 1080, 1008, and 931 cm^{-1} . The smallest peak refers to intramolecular hydrogen bonds,^[11] and the other two are characteristic of amorphous starch and crystalline regions, respectively. Variations in peak intensity may be justified by variations in the amounts of amylose and amylopectin present in the matrix.

3.5. Rheological Properties of Starch Dispersion

The Rheological properties of starch dispersion are presented in Figure 4. The rheological parameters and the flow curve showed a pseudoplastic fluid behavior of the starch dispersion, with a value of n equal to 0.59. This behavior is characteristic of polymer dispersions, which is associated with alignment of chains and rupture of clusters during shear, resulting in a decrease in dispersion viscosity.^[66,67]

As stated earlier, the starch is composed of amylose and amylopectin, presenting a long backbone chain and short chain branches, respectively. Short chains of amylopectin are characterized by crystalline conglomerates.^[68,69] Thus, matrices that present higher amount of amylopectin with short chains re-

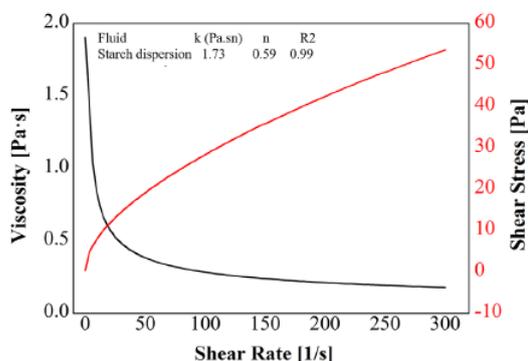


Figure 4. Rheological parameters, yield curve, and viscosity of starch dispersion obtained from the peels of cassava.

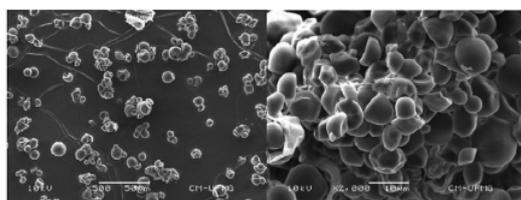


Figure 5. Starch morphology obtained from cassava residues.

sult in a solution with greater resistance to swelling and lower viscosity.^[68]

The knowledge of the rheological properties of ingredients is of fundamental importance in engineering calculations involving equipment selection in various unit operations of the food industry, such as filtration, atomization, and mixing, as well as for sizing pumps and pipes.^[70,71] It is noteworthy to mention that, in the food industry, the reduction of apparent viscosity facilitates the flow and heat exchange during processing. Another important aspect is that the lower the viscosity of the fluid, the lower the loss of load in the flow, resulting in reduced energy expenditure and cost.^[72,73]

3.6. Scanning Electron Microscopy

The microscopy images showed that starch extracted from the peels cassava presented granules in variable formats (Figure 5), with the predominance of polygonal, truncated and oval shapes. Spherical-shaped granules were less frequently visualized. In addition, some clusters of starch granules with hollow cavity were observed. The morphological characteristics of starch granules may vary depending on the origin and botanical source.^[74] For example, saffron starch granules predominantly have flattened triangular shapes,^[75] while starch from different varieties of cassava show a rounded, slightly flattened shape at one end, and a smooth surface,^[28] which is similar to starch granules obtained from cassava residues. This fact may justify the great morpholog-

ical difference observed in the micrographs, since the starch was obtained from cassava peels from different varieties.

4. Conclusion

The starch extracted from cassava peels was obtained and characterized in this study. The proximate composition results indicated the purity of the extracted starch, mostly due to the observed low values of ash, lipids, and protein contents. The starch presented an amylopectin to amylose ratio of 5:1, a value within the limits considered adequate for applications in food matrices. In addition, this composition is important for obtaining products with technological properties of interest to the food industry. The solubility and swelling power values of the starch granules obtained from cassava residues were within the range of those necessary for applications in food products as thickeners and as water retainer. The extracted starch presented thermal stability suitable for use in food products that require heating, such as pasta, or during the preparation of plastic packaging. The extracted starch was characterized as a pseudoplastic fluid with decreased dispersion viscosity, accentuating the possibility of its application in products that need to flow through pipes in food industry, while providing a desired texture to the final product. Thus, we conclude that the starch obtained from cassava peels presented great potential to be applied in food industry, mainly in developing edible films, contributing to the reduction of environmental impacts from its inappropriate disposal.

Acknowledgements

The authors thank the financial support from the Brazilian government agency CAPES (grant # 88882.380970/2019-01) and thanks are extended to the vendor "Tão da Mandioca" (Belo Horizonte, Brazil) for providing the plant material used in this study. Ana Leticia Rodrigues Costa Lelis thanks CNPq (grant # 154160/2018-0) and São Paulo Research Foundation (FAPESP) (grant # 2020/02313-0) for postdoctoral fellowships.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Keywords

amylopectin, amylose, pseudo plastics, starch, waste

Received: October 2, 2021

Revised: March 3, 2022

Published online:

[1] C. Clemente, M. Cristo-Araújo, G. Coppens d'Eeckenbrugge, A. A. Pereira, D. Picanço-Rodrigues, *Diversity* 2010, 2, 72.

- [2] M. Groxko, Mandioca – Análise da Conjuntura Agropecuária. Secretária de Estado da Agricultura e do Abastecimento (SEAB). Departamento de Economia Rural (DERAL). Paraná 2017.
- [3] A. L. M. P. Leite, C. D. Zanon, F. C. Menegalli, *Carbohydr. Polym.* 2017, **157**, 962.
- [4] O. J. Babayemi, O. J. Ifut, U. A. Inyang, L. J. Isaac, *Agric. J.* 2010, **5**, 225.
- [5] S. Silviana, S. Susanti, A. Subagio, *MATEC Web Conf. EDP Sci.* 2018, **156**, 01.
- [6] H. Abdillahi, E. Chabrat, A. Rouilly, L. Rigal, *Ind. Crops Prod.* 2013, **50**, 104.
- [7] A. N. Jyothi, M. S. Sajeev, J. N. Sreekumar, *Starch-Stärke* 2010, **62**, 28.
- [8] F. Zhu, *Carbohydr. Polym.* 2015, **122**, 456.
- [9] A. Amri, L. Ekawati, S. Herman, S. R. Yenti, Y. Aziz, S. P. Utami, *In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 2018, **345**, 012025.
- [10] R. Hoover, W. S. Ratnayake, *Curr. Protocols Food Anal. Chem.* 2001, **E2.3**, E2.
- [11] Y. Liu, L. Fan, X. Mo, F. Yang, J. Pang, *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, **135**, 45687.
- [12] Y. Zhao, R. R. Huerta, M. D. Saldaña, *J. Supercrit. Fluids* 2019, **148**, 55.
- [13] M. Siagian, P. Tarigan, *J. Phys. Conf. Ser.* 2016, **710**, 012012.
- [14] K. S. Tumwesigye, J. C. Oliveira, M. J. Sousa-Gallagher, *Food Packag. Shelf Life* 2016, **7**, 8.
- [15] D. Dasumiati, N. Saridewi, M. M. Assayiddin, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 2019, **602**, <https://doi.org/10.1088/1757-899X/602/1/012053>.
- [16] P. Cuenca, S. Ferrero, O. Albani, *Food Hydrocolloids* 2020, **100**, 105430.
- [17] T. Vasanthan, *Curr. Protoc. Food Anal. Chem.* 2001, **E2.1**, E2.
- [18] A. A. I. Ratnadewi, A. B. Santoso, E. Sulistyaningsih, W. Handayani, *Procedia Chem.* 2016, **18**, 31.
- [19] E. U. Mbah, B. C. Nwankwo, D. N. Njoku, M. A. Gore, *Heliyon* 2019, **5**, E01855.
- [20] AOAC (Association of Official Agricultural Chemists) 17th ed. Washington DC, USA 2005, p. 1410.
- [21] C. M. Jaramillo, T. J. Gutiérrez, S. Goyanes, C. Bernal, L. Famá, *Carbohydr. Polym.* 2016, **151**, 150.
- [22] MAPA/SDA/CGAL, Laboratório Nacional Agropecuário, LANAGRO/RS, Laboratório de Análises para Classificação Vegetal, Método de Ensaio – MET LACV/23/02/01 Brazil, 2021.
- [23] M. L. T. Silva, G. B. Brinques, P. D. Gurak, *Braz. J. Food Technol.* 2020, **23**, 1.
- [24] S. Yu, Y. Ma, L. Menager, D. W. Sun, *Food Bioprocess Technol.* 2012, **5**, 626.
- [25] T. A. D. Colman, I. M. Demiate, E. Schnitzler, *J. Therm. Anal. Calorim* 2014, **115**, 2245.
- [26] F. Versino, O. V. López, M. A. García, *Ind. Crops Prod* 2015, **65**, 79.
- [27] A. L. R. Costa, A. Gomes, R. L. Cunha, *Food Res. Int* 2018, **107**, 717.
- [28] P. A. Silva, W. S. Melo, R. L. Cunha, E. Cunha, A. Lopes, R. Pena, Congresso Brasileiro de Engenharia Química, vol. 19, Búzios 2012. Anais... São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Química, 2012.
- [29] O. E. Dudu, L. Li, A. B. Oyedeji, S. A. Oyeyinka, Y. Ma, *Int. J. Biol. Macromol* 2019, **133**, 1219.
- [30] B. L. Tagliapietra, F. Rüchel, M. N. Silva, A. F. Alves, P. Marcks, A. J. Zanon, N. S. P. Santos Richard, *Revista Brasileira de Iniciação Científica* 2019, **6**, 20.
- [31] J. A. G. Gonçalves, M. A. Zambom, T. Fernandes, E. E. Mesquita, E. Schimidt, C. R. Javorski, D. D. Castagnara, *Biosci. J.* 2014, **30**, 512.
- [32] F. Liu, C. H. Tang, *J. Agric. Food Chem.* 2014, **62**, 2644.
- [33] C. H. Pagno, C. Baldasso, I. C. Tessaro, S. H. Flores, E. D. Jong, *Alimentos e Nutrição Araraquara* 2009, **20**, 231.
- [34] Z. Zhang, E. Li, X. Fan, C. Yang, H. Ma, R. G. Gilbert, *Food Hydrocolloids* 2019, **101**, 105563.
- [35] S. J. Santos, T. C. Pimentel, S. J. Klososki, *Revista Ciências Exatas e Naturais* 2015, **17**, 261.
- [36] R. M. Silva, G. F. Ferreira, M. A. Shirai, Á. Haas, M. L. Scherer, C. M. L. Franco, I. M. Demiate, *Food Sci. Technol.* 2008, **28**, 66.
- [37] A. Rolland-Sabaté, T. Sánchez, A. Buléon, P. Colonna, B. Jaillais, H. Ceballos, D. Dufour, *Food Hydrocolloids* 2012, **27**, 161.
- [38] D. E. Mweta, M. T. Labuschagne, E. Koen, I. R. Benesi, J. D. Saka, *Afr. J. Food Sci* 2008, **2**, 102.
- [39] S. C. Alcázar-Alay, M. A. A. Meireles, *Food Sci. Technol* 2015, **35**, 215.
- [40] F. Zhu, C. Hao, *Food Hydrocolloids* 2019, **90**, 248.
- [41] N. Aoki, T. Kataoka, Y. Nishiba, *J. Cereal Sci* 2020, **92**, 102905.
- [42] L. Guo, J. Li, Y. Gui, Y. Zhu, B. Cui, *Carbohydr. Polym* 2020, **230**, 115712.
- [43] K. Maraphum, K. Saengprachatanarug, S. Wongpichet, A. Phuphaphud, P. Sirisomboon, J. Posom, *Heliyon* 2021, **7**, e07450.
- [44] D. Nadjam, N. C. Ayessou, A. Guissé, *Food Nutr. Sci.* 2020, **11**, 741.
- [45] J. Eke, S. C. Achinewhu, L. Sanni, I. S. Barimalaa, B. Maziya-Dixon, A. Dixon, *Int. J. Food Prop* 2009, **12**, 438.
- [46] M. O. Onitilo, L. O. Sanni, I. Daniel, B. Maziya-Dixon, A. Dixon, *J. Food, Agric. Environ.* 2007, **5**, 108.
- [47] N. B. F. Lima, L. B. Silva, M. V. Borges, R. R. Neves, R. Vera, G. A. Ferreira, *Desafios-Revista Interdisciplinar Da Universidade Federal Do Tocantins* 2019, **6**, 118.
- [48] J. O. Moraes, A. S. Scheibe, A. Sereno, J. B. Laurindo, *J. Food Eng.* 2013, **119**, 800.
- [49] S. Srichuwong, T. C. Sunarti, T. Mishima, N. Isono, M. Hisamatsu, *Carbohydr. Polym.* 2005, **62**, 25.
- [50] M. Hernández-Medina, J. G. Torruco-Uco, L. Chel-Guerrero, D. Betancur-Ancona, *Food Sci. Technol.* 2008, **28**, 718.
- [51] E. R. Zavareze, A. O. Rodrigues, C. R. Storck, L. M. Assis, A. P. S. Wally, A. R. G. Dias, *Braz. J. Food Technol.* 2009, **11** SSA, 31.
- [52] O. E. Dudu, B. Oyedeji, S. A. Oyeyinka, Y. Ma, *Int. J. Biol. Macromol* 2019, **126**, 1056.
- [53] D. Deka, N. Sit, *Int. J. Biol. Macromol* 2016, **92**, 416.
- [54] Q. Sun, Z. Han, L. Wang, L. Xiong, *Food Chem.* 2014, **145**, 756.
- [55] B. N. Lima, T. B. Cabral, R. P. Neto, M. I. B. Tavares, A. P. T. Pierucci, *Polímeros* 2012, **22**, 486.
- [56] J. Zhu, X. Li, C. Huang, L. Chen, L. Li, *Carbohydr. Polym* 2014, **104**, 1.
- [57] J. Hong, X. A. Zeng, R. Buckow, Z. Han, M. S. Wang, *Food Hydrocolloids* 2016, **54**, 139.
- [58] J. Sahari, S. M. Sapuan, Z. N. Ismarrubie, M. Z. Rahman, *Fibres Text. East. Eur.* 2012, **91**, 21.
- [59] A. Edhirej, S. M. Sapuan, M. Jawaid, N. Ismarrubie Zahari, *Polym. Compos.* 2016, **39**, 1704.
- [60] W. Thitisomboon, P. Opaprakasit, N. Jaikaew, S. Boonyarattanakalin, *J. Macromol. Sci.* 2018, **55**, 253.
- [61] M. Yıldırım-Yalçın, M. Şeker, H. Sadıkoğlu, *Food Chem.* 2019, **292**, 6.
- [62] M. G. Thomas, E. Abraham, P. Jyotishkumar, H. J. Maria, L. A. Pother, S. Thomas, *Int. J. Biol. Macromol.* 2015, **81**, 768.
- [63] L. C. D. A. Barbosa, Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa, 2007.
- [64] N. Reis, A. S. Franca, L. S. Oliveira, *LWT- Food Sci. Technol.* 2013, **53**, 395.
- [65] N. M. Vicentini, N. Dupuy, M. Leitzelman, M. P. Cereda, P. J. A. Sobral, *Spectrosc. Lett* 2005, **38**, 749.
- [66] M. Dolz, M. J. Hernandez, J. Delegido, M. C. Alfaro, J. Munoz, *J. Food Eng.* 2007, **81**, 179.
- [67] M. Marcotte, A. R. T. Hoshahili, H. S. Ramaswamy, *Food Res. Int* 2001, **34**, 695.
- [68] C. Zhang, Z. Wang, Y. Li, Y. Yang, X. Ju, R. He, *Food Chem.* 2019, **272**, 694.
- [69] G. Campbell-Platt, *Ciência e tecnologia de alimentos*, São Paulo 2015.

- [70] L. M. R. Silva, G. A. Maia, M. R. A. Afonso, M. L. Costa Gonzaga, J. S. Carmo, *Revista Acadêmica Ciência Animal* **2013**, *11*, 85.
- [71] A. C. A. Gratão, M. I. Berto, V. Silveira Júnior, *Food Sci. Technol.* **2014**, *24*, 652.
- [72] C. V. Bezerra, L. H. M. D. Silva, R. D. S. D. Costa, R. D. A. Mattietto, A. M. D. C. Rodrigues, *Braz. J. Food Technol.* **2013**, *16*, 155.
- [73] C. M. Silva, T. L. S. Junior, I. M. P. Junior, *Caderno de Graduação-Ciências Exatas e Tecnológicas* **2019**, *5*, 285.
- [74] P. W. Gous, F. J. Warren, R. G. Gilbert, G. P. Fox, *Cereal Chem.* **2017**, *94*, 873.
- [75] M. Leonel, *Food Sci. Technol* **2007**, *27*, 579.