



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Desenvolvimento de filmes de amido incorporados com película de amendoim preparados por *casting* e termocompressão

Autor: Kirstin Milbradt Engel

Orientadores: Prof^ª. Dra. Isabel Cristina Tessaro

Dra. Patrícia Benelli

Coorientador: Me. Caroline Martins Machado

Porto Alegre, julho de 2019

Agradecimentos

Inicialmente, agradeço à minha família pelo amor, incentivo e suporte desde antes de ingressar na universidade até o fim dela, sem os quais não seria possível realizar sonho de me tornar engenheira. Agradeço ao meu namorado, que me acompanha nesta caminhada desde o primeiro semestre da faculdade, se mostrando sempre parceiro em todos os momentos.

Agradeço aos amigos que fiz no curso, com os quais dividi os obstáculos e aprendizados da Engenharia Química, com os quais eu dividi os momentos de angústia e também de alegria tanto no mundo acadêmico como fora dele. Sem eles com certeza o curso não teria metade da graça que teve.

A minha orientadora Isabel Cristina Tessaro, muito obrigada por todo o conhecimento transmitido desde as aulas de Transferência de Quantidade de Movimento até o apoio na realização deste Trabalho de Conclusão de Curso. Em especial, agradeço à minha orientadora Patrícia Benelli e à minha coorientadora Caroline Martins Machado pelo apoio na realização dos experimentos e análises e pela atenção e disponibilidade em sanar as dúvidas geradas ao decorrer da pesquisa.

A todos aqueles que auxiliaram na minha qualificação profissional, iniciação científica e estágio, muito obrigada pelas oportunidades.

Por fim, agradeço especialmente aos professores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul por compartilharem o conhecimento, por se dedicarem e se preocuparem com a formação de profissionais cada vez mais capacitados e competentes.

Resumo

A crescente demanda por embalagens plásticas, aliada ao descarte incorreto vem aumentando consideravelmente a geração de resíduos sólidos. Grande parte dos plásticos utilizados em embalagens são provenientes de fontes fósseis e geram um grande impacto ambiental quando dispostos no meio ambiente. A busca por materiais de origem renovável para a produção de plásticos biodegradáveis vem se destacando como uma alternativa para a minimização desses impactos. Neste contexto, o amido se destaca como matéria-prima alternativa para a obtenção de plásticos biodegradáveis. No entanto, materiais à base de amido são altamente hidrofílicos e frágeis, sendo necessário a adição de outros componentes, como plastificantes, proteínas e fibras, para melhorar as propriedades físicas e mecânicas. Diante disso, uma das alternativas é a utilização da película de amendoim, um resíduo do processamento de amendoim, geralmente descartado e que contém em sua composição lipídios, proteínas e fibras que podem auxiliar na redução da hidrofiliabilidade e da fragilidade de filmes à base de amido. Dessa forma, o presente trabalho objetivou avaliar a adição de película de amendoim como resíduo fibroso em filmes de amido de mandioca desenvolvidos por dois métodos de preparo: *casting* e termocompressão. Filmes de amido com e sem resíduo foram produzidos pelos dois métodos e posteriormente caracterizados quanto à espessura, gramatura, umidade, solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água (PVA), caráter hidrofílico, estrutura química, cristalinidade, propriedades térmicas, propriedades mecânicas e opacidade. A gramatura e a umidade dos filmes não foram afetadas pelo método de preparo e pela incorporação do resíduo aos filmes, ao contrário da espessura, que foi afetada pela adição de película de amendoim. A solubilidade dos filmes em água não ultrapassou 20 %, sendo considerada baixa para filmes de amido. A PVA e o caráter hidrofílico variaram de acordo com o método de preparo e com o conteúdo de resíduo, sendo que o filme de amido produzido por *casting* apresentou menor hidrofiliabilidade e menor PVA. Os filmes produzidos são predominantemente amorfos, de acordo com a análise de DRX. O método de preparo influenciou nas propriedades mecânicas, sendo que os filmes produzidos por termocompressão apresentaram maior rigidez e menor alongação. A incorporação de película de amendoim reduziu a resistência à tração dos filmes. Os filmes preparados por termocompressão e a adição de película de amendoim aumentaram a opacidade dos filmes. A metodologia de preparo de filmes por *casting* se mostrou mais eficiente e reprodutível nas condições de formação de filme avaliadas. A utilização de resíduo na composição dos filmes, apesar de vantajosa economicamente, não promoveu melhoria na resistência mecânica dos filmes e não reduziu a hidrofiliabilidade dos mesmos. Apesar disso, há espaço para mais estudos para promover melhorias no processo de obtenção de filmes e assim viabilizar a utilização desse material como embalagem.

Palavras-chave: amido de mandioca; filmes biodegradáveis; hidrofiliabilidade; resíduo agroindustrial; moldagem por compressão.

Lista de Figuras

Figura 1. Classificação dos polímeros biodegradáveis quanto ao processo de obtenção....	5
Figura 2. Representação esquemática da estrutura molecular da amilose (a) e da amilopectina (b).....	8
Figura 3. Mecanismo do processo de gelatinização do amido: (a) grânulos de amido; (b) redução da organização molecular e cristalinidade; (c) inchamento e difusão da amilose para o grânulo; (d) colapso dos grânulos e formação da estrutura em gel.	10
Figura 4. Estrutura química da molécula de glicerol.....	12
Figura 5. Filmes produzidos por <i>casting</i> : a) filme controle; b) filme com película de amendoim.....	24
Figura 6. Filmes produzidos por termocompressão: a) filme controle; b) filme com película de amendoim.....	25
Figura 7. Valores de ângulo de contato (°) para os filmes a) CC b) PC c) CTC e d) PTC.....	28
Figura 8. Espectros de FTIR - ATR para o amido de mandioca nativo, para a película de amendoim, para os filmes controle (CC) e com película (PC) produzidos por <i>casting</i> e para os filmes controle (CTC) e com película (PTC) produzidos por termocompressão.	29
Figura 9. Padrões de DRX do amido de mandioca, da película de amendoim, dos filmes controle (CC) e com película (PC) produzidos por <i>casting</i> e dos filmes controle (CTC) e com película (PTC) produzidos por termocompressão.	31
Figura 10. Curvas tensão-deformação representativas, para uma amostra de cada formulação.....	33

Lista de Tabelas

Tabela 1. Formulações inicialmente testadas para os dois métodos de preparo de filmes, utilizando como base de cálculo 3 g de massa de sólidos totais.	18
Tabela 2. Formulações e temperaturas utilizadas no preparo dos filmes por termocompressão.	19
Tabela 3. Alterações na formulação inicial testadas e seus respectivos resultados.	23
Tabela 4. Valores de espessura, gramatura, umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água (PVA) para os filmes produzidos neste trabalho.	25
Tabela 5. Propriedades térmicas obtidas através de análise de DSC para os filmes produzidos.	32
Tabela 6. Propriedades mecânicas dos filmes produzidos neste trabalho.	33
Tabela 7. Opacidade dos filmes produzidos.	35

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1	Embalagens.....	2
2.1.1	Embalagens plásticas biodegradáveis.....	4
2.1.2	Propriedades de filmes biodegradáveis para embalagens	6
2.2	Materiais para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis	7
2.2.1	Amido.....	7
2.2.2	Plastificante	11
2.2.3	Película de amendoim	12
2.3	Métodos de preparo dos filmes	14
2.3.1	Casting	14
2.3.2	Termocompressão	15
2.4	Considerações finais	15
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
3.1	Matérias-primas	17
3.2	Testes preliminares para definição da formulação.....	17
3.3	Preparo dos filmes por <i>casting</i>.....	18
3.4	Preparo dos filmes por termocompressão	18
3.5	Caracterização dos filmes.....	19
3.5.1	Espessura, gramatura e umidade	19
3.5.2	Solubilidade em água.....	20
3.5.3	Permeabilidade ao vapor de água	20
3.5.4	Caráter hidrofílico	20
3.5.5	Estrutura química.....	21
3.5.6	Cristalinidade	21
3.5.7	Propriedades térmicas.....	21
3.5.8	Propriedades mecânicas.....	22
3.5.9	Opacidade	22
3.6	Análise Estatística	22
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1	Testes preliminares.....	23
4.1.1	Preparo de filmes por casting	23
4.1.2	Preparo de filmes por termocompressão	24
4.2	Propriedades físicas dos filmes	25
4.3	Estrutura química	29

4.4	Cristalinidade	30
4.5	Propriedades térmicas	31
4.6	Propriedades mecânicas	33
4.7	Opacidade.....	35
5	CONCLUSÕES.....	37
	REFERÊNCIAS.....	39

1 Introdução

Embalagens são ferramentas indispensáveis para a sociedade nos dias atuais, visto que possuem as funções de conter, proteger, estender o prazo de vida, viabilizar o transporte de produtos, informar o consumidor e vender os produtos a partir de visuais atraentes. No Brasil, cerca de 40 % das embalagens utilizadas são feitas de materiais plásticos (ABRE, 2018). A utilização de plásticos convencionais, provenientes de fontes fósseis, possui características como baixo custo, fácil processamento, alta aplicabilidade e durabilidade, sendo esta última característica o fator de maior desvantagem na sua utilização.

Ao mesmo tempo que o uso de embalagens plásticas traz vantagem e conveniência para a vida das pessoas, gera um problema ambiental devido à geração de lixo. O Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil publicado pela Abrelpe (2017) mostra que das 21 mil toneladas diárias de resíduos de embalagens plásticas gerados, apenas 8,2 % são reciclados, sendo que a grande maioria desses resíduos é destinada a aterros sanitários, levando anos para se decompor. Visando minimizar os impactos ao meio ambiente devido à disposição desses materiais, estudos estão sendo realizados para encontrar alternativas para a substituição dos plásticos convencionais por biodegradáveis. Fontes renováveis, como o amido, estão se mostrando boas alternativas para a produção de plásticos biodegradáveis.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento e a caracterização de filmes à base de amido de mandioca. A mandioca foi escolhida como fonte de amido devido a sua ampla disponibilidade no Brasil. O trabalho visa estudar os efeitos da incorporação de película de amendoim aos filmes de amido, resíduo abundante do processamento do amendoim, o qual não se tem registro de aplicação em filmes biodegradáveis. Além disso, serão comparados dois métodos de obtenção dos filmes, *casting* e termocompressão, buscando avaliar a influência do método nas características dos filmes produzidos.

Os filmes produzidos serão caracterizados quando à espessura, gramatura, umidade, solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água, caráter hidrofílico, estrutura química, cristalinidade, propriedades térmicas, propriedades mecânicas e opacidade, que são características que definem a possível aplicação dos filmes como embalagens.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada a revisão bibliográfica do trabalho, composta pelos seguintes tópicos: um panorama geral sobre embalagens, seguida de uma seção mais específica sobre aspectos das embalagens a serem desenvolvidas neste trabalho, matérias-primas utilizadas e descrição dos processos de *casting* e termocompressão empregados no preparo dos filmes.

2.1 Embalagens

Segundo a Associação Brasileira de Embalagem (ABRE), a embalagem é definida como um recipiente que armazena produtos temporariamente, individualmente ou agrupando unidades, tendo como principal função protegê-lo e estender o seu prazo de validade, viabilizando sua distribuição, identificação e consumo. A embalagem é considerada uma ferramenta indispensável para atender à sociedade em suas necessidades de alimentação, saúde, conveniência, disponibilizando produtos com segurança e informação para o bem-estar das pessoas. Além das funções básicas como conter, proteger, viabilizar o transporte dos produtos, informar o consumidor e vender os produtos a partir de visuais atraentes, as embalagens desempenham funções junto às empresas e à sociedade e são um componente importante na atividade econômica dos países industrializados.

De acordo com o estudo sobre o futuro global das embalagens, divulgado pela Smithers Pira, o mercado mundial de embalagens movimentou US\$ 851 bilhões em 2017 e, com base em um crescimento anual de 2,9 %, pode chegar a US\$ 1000 bilhões em 2023. Em 2016, a Ásia representou o maior mercado do setor de embalagens, com 42,1 % do consumo mundial, seguida pela América do Norte (24,3 %) e Europa Ocidental (18,4 %). O leste da Europa, América Central, América do Sul, Oriente Médio e África representam 15,2 % desse consumo (SMITHERS PIRA, 2018).

Quanto ao material, embalagens de papelão/cartão possuem maior representatividade, com 35,7 % do consumo mundial em 2016, seguido de embalagens flexíveis (papel, plásticos e folhas laminadas) com 23,3 %, plástico rígido com 18,2 %, metal com 12,2 % e vidro com 6,6 % (SMITHERS PIRA, 2018).

O mercado mundial de embalagens flexíveis de papel e/ou plástico movimentou US\$ 230 bilhões em 2017. Em termos de volume, isso representa 27,4 milhões de toneladas. As embalagens flexíveis para alimentos constituíam três quartos do mercado em

2016, enquanto o restante é representado pelos setores de medicamentos, cosméticos e higiene. Impulsionado por sua leveza e demanda por embalagens de tamanho menor, o plástico flexível – responsável por dois terços desse mercado – terá um crescimento maior do que o papel flexível. O mercado de filmes de alta barreira estimado em US\$ 9 bilhões e 1,86 milhão de toneladas em 2016 deverá atingir US\$ 11,32 bilhões e 2,23 milhões de toneladas em 2021 (ALL4PACK, 2018).

O estudo macroeconômico da indústria brasileira de embalagem, realizado pelo Instituto Brasileiro de Economia (IBRE)/Fundação Getúlio Vargas (FGV) para a ABRE, demonstra que o valor bruto da produção física de embalagens atingiu o montante de R\$ 71,5 bilhões, representando 1,02 % do PIB brasileiro em 2017 (último estudo divulgado). Os plásticos representam a maior participação no valor da produção, correspondente a 38,85 % do total, seguido pelo setor de embalagens celulósicas com 34,09 %, metálicas com 18,15 %, vidro com 4,44 %, têxteis para embalagens com 2,53 % e madeira com 1,95 %.

A indústria de embalagens é uma grande geradora de empregos formais. No Brasil, em dezembro de 2017 o setor atingiu 218.146 postos de trabalho, sendo que a indústria de plástico é responsável por cerca de 53 % desse total (ABRE, 2018).

Como apresentado, as embalagens plásticas têm uma grande importância para a economia mundial e brasileira, sendo reflexo da sua utilização nos setores de alimentos, bebidas, fumo, farmacêutico, limpeza, cosméticos, higiene pessoal, eletrodomésticos, entre outros. O plástico possui vantagens que justificam sua ampla utilização em embalagens, como grande disponibilidade, custo relativamente baixo, facilidade de processamento, durabilidade, bom desempenho mecânico, boas propriedades de barreira, entre outras (SIRACUSA et al., 2008)

Apesar das vantagens da utilização de embalagens produzidas a partir de plásticos derivados de fontes fósseis, como o petróleo, há evidências crescentes de que o seu uso e descarte incorreto leva à poluição dos ecossistemas terrestres e aquáticos, uma vez que essas embalagens são muito resistentes à degradação biológica, podendo levar até centenas de anos para sua completa degradação (GÓMEZ; MICHEL, 2013; HEIDBREder et al., 2019). Os resíduos de embalagens representam uma parte significativa dos resíduos sólidos urbanos e são de grande preocupação ambiental, o que resulta no fortalecimento de regulamentações visando reduzir a sua geração (RYDZ et al., 2018). Apesar da Política

Nacional de Resíduos Sólidos obrigar a estruturação de sistemas de logística reversa para o setor, na prática apenas 8,2 % das embalagens plásticas recicláveis geradas são recuperadas, sendo assim, a maioria dos resíduos descartados no Brasil seguem para unidades de disposição final. Em grande parte isso é decorrente da falta de conhecimento e engajamento dos cidadãos nesse processo, já que uma participação ativa é fundamental para o sucesso de ações para destinação dos resíduos (ABRELPE, 2017).

O uso de fontes renováveis para a produção de plásticos é uma alternativa que vem se destacando. O plástico verde, ou polietileno verde (PE verde), difere do plástico convencional em termos de sustentabilidade, uma vez que é produzido através do álcool etílico obtido a partir da cana-de-açúcar, cujo cultivo auxilia na captura e sequestro do carbono, reduzindo a contribuição deste nas mudanças climáticas. O PE verde possui as mesmas propriedades do plástico obtido a partir de fontes fósseis e é, da mesma forma, 100 % reciclável e não biodegradável (MORES et al., 2018).

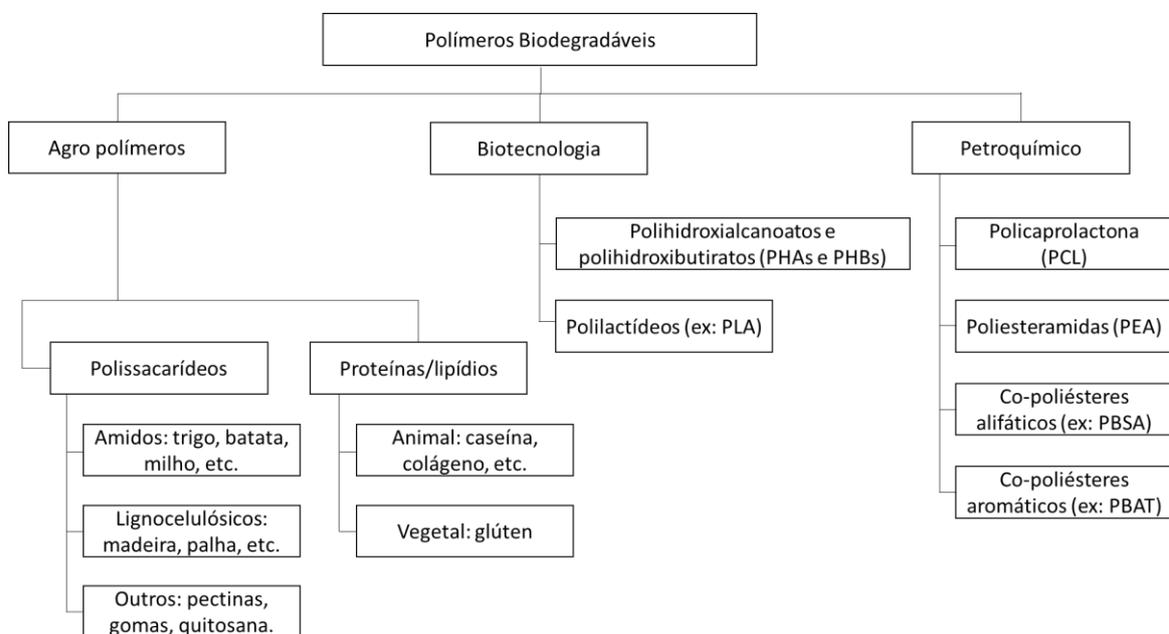
A incorporação de aditivos específicos em resinas plásticas dá origem aos plásticos oxibiodegradáveis, materiais que iniciam a sua degradação a partir da quebra da cadeia molecular do polímero em cadeias menores na presença de oxigênio, luz e calor. A biodegradação desses materiais é completada pela ação de microrganismos. Apesar das vantagens relacionadas ao uso desta tecnologia, como reutilização, compostabilidade e não emissão de metano durante a degradação, há controvérsias em relação ao uso de plásticos oxibiodegradáveis. Há relatos de que esses materiais podem liberar gases geradores de efeito estufa, pigmentos de tintas e compostos, metais pesados e gerar os microplásticos (FOLLMANN et al., 2017; MUSIOŁ et al., 2017).

2.1.1 Embalagens plásticas biodegradáveis

A partir do início do século XXI, tanto fabricantes como usuários de plásticos mostram uma maior conscientização sobre o meio ambiente e a importância de encontrar soluções ambientalmente amigáveis para contornar os problemas ambientais gerados a partir do uso de plásticos convencionais, diminuindo também a dependência de fontes fósseis (TRINETTA, 2016). Algumas alternativas, como a utilização de plásticos biodegradáveis provenientes de fontes renováveis estão sendo estudadas para aplicação em embalagens (MORENO; ATARÉS; CHIRALT, 2015).

Os polímeros biodegradáveis são divididos em três grupos de acordo com o processo de obtenção, conforme apresentado na Figura 1. Agropolímeros geralmente são obtidos a partir de produtos agrícolas. No segundo grupo encontram-se os poliésteres sintetizados por microrganismos a partir de fontes renováveis e os polímeros sintetizados quimicamente a partir de monômeros derivados de processos biotecnológicos, como é o caso do poli (ácido láctico), PLA, que pode ser obtido através da polimerização do ácido láctico proveniente da fermentação do milho por microrganismos. O último grupo é o único desta classificação em que os polímeros biodegradáveis são provenientes de fontes não renováveis (AVÉROUS, 2004; LUCHESE, 2018).

Figura 1. Classificação dos polímeros biodegradáveis quanto ao processo de obtenção.



Fonte: Adaptado de Luchese (2018).

Plásticos biodegradáveis são materiais poliméricos nos quais o processo de degradação ocorre através da atividade metabólica de microrganismos naturais como bactérias, leveduras ou fungos, sob condições apropriadas de umidade, temperatura e disponibilidade de oxigênio. A biodegradação leva à fragmentação das longas cadeias poliméricas em componentes mais simples como dióxido de carbono (CO₂), água e biomassa, sem a formação de resíduos tóxicos ou prejudiciais ao meio ambiente (RYDZ et al., 2018; SORRENTINO; GORRASI; VITTORIA, 2007).

Quando os produtos da biodegradação do plástico biodegradável são compostados, obtêm-se compostos ricos em carbono (húmus), que podem voltar ao solo como

fertilizantes naturais, reiniciando dessa forma o ciclo do carbono e contribuindo com a manutenção da sustentabilidade do sistema agrícola, reduzindo o consumo de fertilizantes químicos (AVÉROUS, 2004; SIRACUSA et al., 2008).

2.1.2 Propriedades de filmes biodegradáveis para embalagens

O conhecimento sobre as propriedades dos materiais para embalagens é essencial, pois pode influenciar diretamente o prazo de validade dos produtos embalados. As propriedades térmicas, mecânicas e de barreira, principalmente, são de importante determinação, pois moléculas de gases, vapores, líquidos e também a luz podem atravessar a parede da embalagem, podendo afetar negativamente a qualidade e a vida útil do produto (MAJID; THAKUR; NANDA, 2018).

O setor de alimentos representa um mercado potencial para embalagens plásticas biodegradáveis produzidas a partir de fontes renováveis (ROCHA; SOUZA; PRENTICE, 2018). Os filmes poliméricos são utilizados a fim de proteger os alimentos, agindo como uma barreira à umidade, a gases e aromas, minimizando danos mecânicos e, até mesmo, desempenhando atividades antimicrobianas (FALGUERA et al., 2011).

Dependendo do produto a ser embalado, diferentes propriedades de barreira ao vapor de água são requeridas. Para pós, o teor de umidade é importante para manter o seu prazo de validade, então a umidade deve ser restrita dentro da embalagem. Para produtos frescos, as embalagens devem permitir a passagem do vapor de água para evitar a desidratação do alimento, enquanto que os produtos de panificação precisam de embalagens que inibam a permeabilidade ao vapor de água; uma vez que a umidade, aliada a outros fatores como a temperatura, influencia no desenvolvimento de fungos nesses produtos. A principal limitação da maioria dos filmes produzidos a partir de fontes renováveis é o seu comportamento hidrofílico, característica que tende a aumentar a permeabilidade do vapor de água através do material. Sendo assim, esses materiais são uma boa escolha para embalar produtos que requerem alta transmissão de vapor de água (MAGAN; ALDRED; ARROYO, 2012; MAJID; THAKUR; NANDA, 2018).

As propriedades de barreira à luz são desejáveis tanto em filmes convencionais como em filmes biodegradáveis. A luz visível acelera as reações de deterioração de produtos fotossensíveis, afetando-os adversamente. A luz também age como catalisador para aumentar a rancidez dos alimentos à base de lipídios. Além disso, a luz pode induzir a

degradação oxidativa nos polímeros, resultando no enfraquecimento e descoloração dos mesmos (MAJID; THAKUR; NANDA, 2018).

As propriedades térmicas e mecânicas são importantes para o processamento e aplicação dos materiais. Comercialmente, vários recipientes são empregados para embalar e armazenar alimentos abaixo da temperatura ambiente, portanto, essas propriedades devem ser conhecidas em tais condições. A temperatura de transição vítrea (T_g) é uma temperatura de referência para avaliação do comportamento do material, sendo que abaixo dessa temperatura o polímero amorfo adquire um comportamento frágil (estado vítreo) e acima dela o material adquire aspecto semelhante à borracha (AMORIM, 2015). Para propriedades mecânicas, uma ampla gama de testes, como resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade devem ser realizados. O módulo de elasticidade em polímeros biodegradáveis pode ser melhorado por reticulação, mistura com outros polímeros ou plastificação. As propriedades mecânicas também podem ser melhoradas através da incorporação de fibras celulósicas na matriz polimérica (CASTILLO et al., 2013; MAJID; THAKUR; NANDA, 2018).

2.2 Materiais para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis

Para o desenvolvimento dos filmes deste trabalho, foram utilizados como matérias-primas amido de mandioca, glicerol como plastificante e película de amendoim. O amido foi selecionado devido à ampla disponibilidade e boa capacidade de formação de filme e a película de amendoim como resíduo agroindustrial, por ser um material composto principalmente de fibras, lipídios e proteínas, podendo promover melhorias nas propriedades mecânicas e reduzir a hidrofobicidade em filmes de amido. As características destes materiais serão apresentadas a seguir.

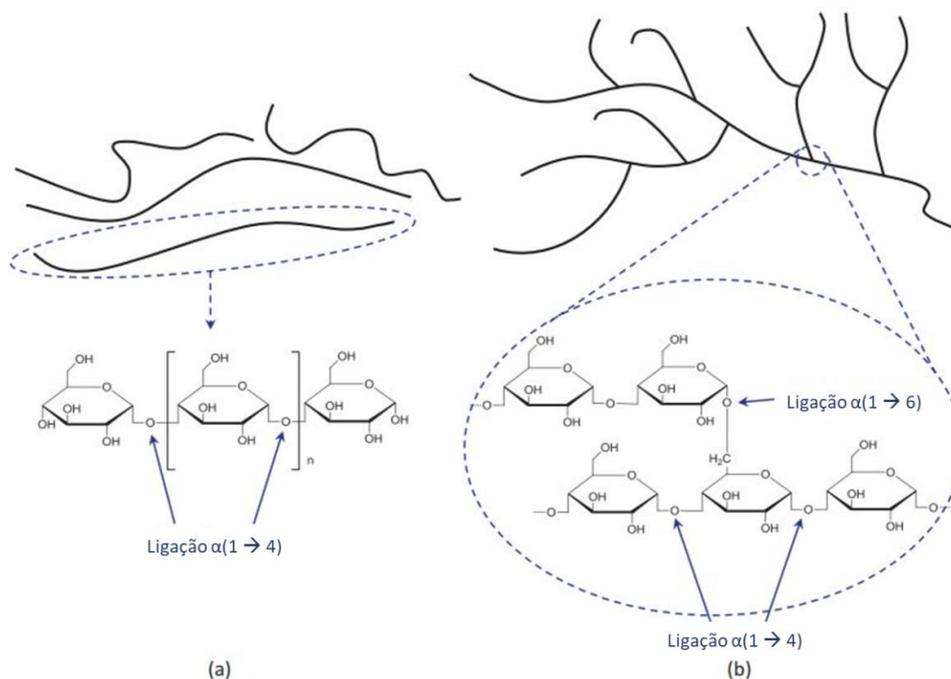
2.2.1 Amido

O amido é um polissacarídeo amplamente encontrado na natureza em uma grande variedade de fontes botânicas, sendo, portanto, um recurso renovável. O amido pode ser obtido a partir da industrialização das matérias-primas, como trigo, arroz, milho, batata e mandioca ou de sobras de colheitas (ROCHA; SOUZA; PRENTICE, 2018). Além de ampla diversidade de fontes, o amido possui outras vantagens como baixo custo, biodegradabilidade e boas propriedades de formação de filme e, é por esses motivos, que

essa é uma fonte muito escolhida para produção de embalagens (DAI; ZHANG; CHENG, 2019).

O amido é constituído por dois tipos de polímeros, a amilose e a amilopectina. A amilose é formada por unidades de glicose organizadas linearmente, cujas unidades são unidas por ligações α -(1 \rightarrow 4) com massa molar variando de $1 \times 10^5 - 1 \times 10^6$ g/gmol, enquanto que a amilopectina apresenta moléculas de glicose unidas por ligações α -(1 \rightarrow 4) com ramificações em α -(1 \rightarrow 6) e possuem massa molar maior ($\approx 1 \times 10^7 - 1 \times 10^9$ g/gmol), conforme apresentado na Figura 2 (HSIEH et al., 2019; IMBERTY et al., 1991).

Figura 2. Representação esquemática da estrutura molecular da amilose (a) e da amilopectina (b)



Fonte: Adaptado de Xie et al. (2013)

A relação amilose:amilopectina depende da fonte de amido, podendo variar entre 15:85 e 35:65. Os grânulos de amido são compostos por estruturas lamelares nas quais regiões cristalinas e amorfas se alternam. A parte linear das moléculas de amilopectina formam duplas hélices que dão origem às regiões cristalinas dos grânulos, estabilizadas por ligações de hidrogênio entre grupamentos hidroxila. As regiões menos ordenadas, ou seja, as regiões amorfas dos grânulos, contêm as ramificações da amilopectina e cadeias de amilose. (HSIEH et al., 2019; ROCHA; SOUZA; PRENTICE, 2018; SOUZA; ANDRADE, 2000; TALJA et al., 2008). Sendo assim, pode-se dizer que quanto maior o teor de amilopectina, maior será a cristalinidade o grânulo de amido. O grau de cristalinidade dos grânulos de amido varia de cerca de 15 % para amidos com alto teor de amilose a cerca de 45 – 50 %

para amidos com baixo teor de amilose, denominados amidos cerosos (COPELAND et al., 2009).

Dentre as diferentes fontes de amido, destaca-se a mandioca. De acordo com dados disponibilizados pela *Food and Agriculture Organization* (FAO, 2017) a mandioca é cultivada em mais de 100 países, com produção de 291 milhões de toneladas em 2017. Dados da FAO (2017) revelam que dentre as fontes produtoras de amido no Brasil, a maior cultura é a da mandioca, com uma produção de aproximadamente 18 milhões de toneladas em 2017, sendo o quarto maior produtor mundial desta raiz, ficando apenas atrás da Nigéria, da Tailândia e da Indonésia. A mandioca é a terceira fonte de alimento mais importante para os habitantes das regiões tropicais, particularmente em regiões subdesenvolvidas do mundo como África, América do Sul, Ásia e Ilhas do Pacífico, onde a mandioca alimenta mais de 800 milhões de pessoas. Devido à sua ampla disponibilidade no Brasil, a mandioca é, além de importante fonte de alimento, uma promissora fonte de amido para a produção de filmes biodegradáveis (TEIXEIRA et al., 2012).

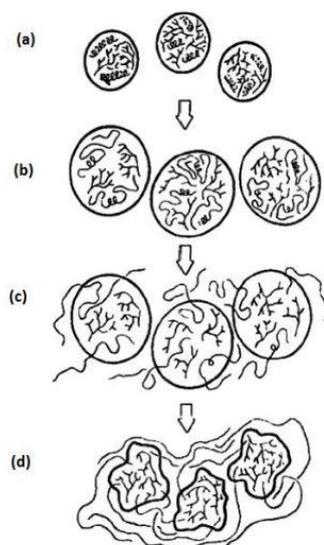
As variedades de mandioca conhecidas como ‘brava’ ou ‘amarga’ possuem elevados índices de ácido cianídrico em suas raízes e, para que possam se tornar comestíveis, devem passar por um complexo processo de desintoxicação (SILVA; MURRIETA, 2014). Na produção da fécula de mandioca é gerado o bagaço da mandioca, resíduo fibroso da raiz que contém parte do amido que não foi possível extrair durante o processamento. O bagaço de mandioca é um resíduo de baixo valor comercial (R\$ 15,00 a tonelada) que vem sendo alvo de pesquisas que visam o desenvolvimento de tecnologias para o seu aproveitamento na obtenção de produtos de alto valor agregado, como para produção de farinha de mandioca com alto teor de carboidratos (constituído, principalmente, por fibra alimentar e amido) (FIORDA et al., 2013).

Processo de gelatinização e retrogradação do amido

Para a produção de materiais para embalagens à base de amido, geralmente este é submetido a processos hidrotérmicos devido à sua natureza não termoplástica. A gelatinização do amido consiste na transformação do amido granular em um líquido viscoso. Este processo causa mudanças irreversíveis na estrutura do grânulo do amido que influenciam significativamente em suas propriedades (DAI; ZHANG; CHENG, 2019; Z Aidul et al., 2008).

O processo de gelatinização do amido ocorre em excesso de água e começa com a água penetrando na região amorfa, iniciando o inchamento e resultando na redução da birrefringência (propriedade que indica a organização molecular). Com o aumento da temperatura, o movimento térmico e o inchamento dos grânulos, devido à absorção de água, levam a um decréscimo na ordem das cadeias e ocorre a ruptura da região cristalina com o desenrolamento das duplas hélices, até que a estrutura granular seja completamente rompida, liberando a amilose e formando um gel (DAI; ZHANG; CHENG, 2019; LAI; KOKINI, 1991; SOUZA; ANDRADE, 2000). Essa temperatura é conhecida como temperatura de gelatinização, e para o amido de mandioca está na faixa de 58 – 70 °C (SOUZA; ANDRADE, 2000; ZAIDUL et al., 2008). Na Figura 3 está representado o mecanismo de gelatinização do amido.

Figura 3. Mecanismo do processo de gelatinização do amido: (a) grânulos de amido; (b) redução da organização molecular e cristalinidade; (c) inchamento e difusão da amilose para o grânulo; (d) colapso dos grânulos e formação da estrutura em gel.



Fonte: Lai e Kokini (1991)

Quando o amido gelatinizado é deixado em repouso, resfriando ao natural até temperatura ambiente, há liberação das moléculas de água anteriormente ligadas à amilose e uma tendência de reaproximação das moléculas de amilose por meio de ligações de hidrogênio. Este processo causa a precipitação da solução e um aumento da birrefringência, o que indica parcial recristalização das moléculas devido à expulsão de água. As moléculas de amilopectina são distribuídas em uma estrutura de rede tridimensional, o que faz com que essas moléculas tenham uma distância limitada entre si, aumentando a dificuldade de formação de ligações de hidrogênio e formação de regiões

organizadas, o que faz com que as mesmas permaneçam em solução (DAI; ZHANG; CHENG, 2019).

A relação amilose-amilopectina, teor de água e velocidade de resfriamento controlam a recristalização do amido durante a retrodegradação (THAKUR et al., 2019). O processo de retrogradação ocorre em dois estágios: o primeiro e mais rápido ocorre devido à retrogradação da amilose, e o segundo ocorre mais lentamente, devido à formação de uma estrutura ordenada de amilopectina, que necessita da adição de um agente que facilite a mobilidade dessas cadeias ramificadas – o plastificante (RINDLAV-WESTLING et al., 1998).

2.2.2 *Plastificante*

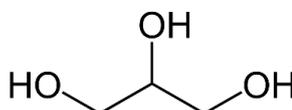
Um plastificante é definido como uma substância de baixa volatilidade e alto ponto de ebulição que, quando adicionado a outro material, altera as propriedades físicas, químicas e mecânicas desse material (MCHUGH; KROCHTA, 1994). Os plastificantes desempenham um papel muito importante na formação de filmes de amido e em suas propriedades, pois alteram a flexibilidade dos filmes devido à habilidade em reduzir o número de ligações de hidrogênio entre as cadeias de amido, aumentando a mobilidade das cadeias e aumentando os espaços moleculares. Os plastificantes mais eficazes geralmente são os que mais se assemelham à estrutura do polímero que eles plastificam, sendo que os mais utilizados em filmes à base de amido são os polióis, tais como sorbitol e glicerol (MALI et al., 2005; ZHANG; HAN, 2006).

Segundo Zhang e Han (2006), durante a gelatinização dos grânulos de amido, as moléculas de amilose e amilopectina são liberadas em solução e interagem principalmente através de ligações de hidrogênio. Segundo Liu e Han (2005), sem plastificantes, a amilose e a amilopectina formariam filmes de estrutura bifásica, possuindo uma fase rica em amilose e outra fase rica em amilopectina. Além disso, as interações entre as duas moléculas podem ser muito fortes nos filmes de amido sem plastificante, tornando-os rígidos e facilmente quebradiços. A adição de plastificante nos filmes poderia interromper a formação das duplas hélices entre a amilose e as ramificações da amilopectina, reduzindo a interação entre essas moléculas, formando assim um filme flexível.

Na Figura 4 está apresentada a estrutura química da molécula de glicerol (1,2,3-propanotriol, $C_3H_8O_3$), um álcool simples obtido como subproduto do processo de produção de biodiesel através da transesterificação de óleos vegetais ou animais.

Geralmente, de 10 a 20 % do volume total de biodiesel gerado é composto por glicerol, um subproduto de baixo valor comercial que, devido à crescente produção de biodiesel como combustível mais ambientalmente aceitável, está levando a produções excedentes de glicerol (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013). Dessa forma, a utilização de glicerol como plastificante alia a necessidade de busca por aplicações ao excedente desse material com suas boas características como plastificante para filmes à base de amido. Apesar de melhorar as propriedades mecânicas, é importante salientar que o uso de glicerol como plastificante afeta as outras propriedades do filme, como as propriedades de barreira ao vapor de água, devido a sua natureza hidrofílica (MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008).

Figura 4. Estrutura química da molécula de glicerol.



2.2.3 Película de amendoim

O amendoim (*Arachis hypogaea* L.) é uma oleaginosa globalmente importante, valorizado como fonte de óleo de alta qualidade. É também apreciado em todo o mundo como um alimento saboroso e nutricionalmente denso, sendo rico em calorias, óleos, proteínas e vitaminas, cujo consumo influencia a economia de diversos países e integra diversas cadeias de produção (DAVIS; DEAN, 2016; REIS et al., 2017; SCARPIN; NETO; MALAGOLLI, 2011). Originado na América do Sul, o amendoim é uma planta herbácea que cresce de 30 a 50 cm de altura e é cultivada em regiões temperadas tropicais, subtropicais e quentes de todo o mundo (TSUJITA; SHINTANI; SATO, 2014). O amendoim é a quarta oleaginosa mais produzida no mundo, sendo cultivada em mais de 30 países, com destaque para o continente africano. Apesar disso, a maior parte da produção está concentrada na China, Índia, Nigéria e Estados Unidos. Na América do Sul, Argentina e Brasil são os principais produtores (REIS et al., 2017).

Segundo a *Food and Agriculture Organization* (FAO, 2017) o cultivo de amendoim tem uma produção mundial estimada em 47 milhões de toneladas em 2017, sendo que o Brasil ocupa a 11ª colocação com uma produção de 547 mil toneladas no mesmo ano. A produção brasileira de amendoim se concentra na região Centro-Sul e se desenvolve principalmente nos estados de São Paulo, Minas Gerais, Paraná e Rio Grande do Sul. Além dessa região, o plantio no estado da Bahia se destaca na região Nordeste (REIS et al., 2017). Segundo a

Sociedade Nacional de Agricultura (SNA, 2017), na safra 2016/17, São Paulo se destacou como maior produtor, com 90 % da produção nacional.

O amendoim é composto por três partes principais, sendo eles o grão ou semente, a película e a casca. Da produção de alimentos à base de amendoim, tais como manteiga de amendoim, produtos de confeitaria, barras nutricionais, paçocas, amendoim torrado, entre outros, são gerados como resíduos a casca e a película do amendoim. Cerca de 1 milhão de toneladas de película de amendoim são produzidas anualmente no mundo todo como subproduto da indústria do processamento do amendoim (CALOMENI, 2015; DAVIS; DEAN, 2016; LORENZO et al., 2018; TSUJITA; SHINTANI; SATO, 2014).

A película de amendoim representa de 2 a 3 % em massa dessa oleaginosa e é composta por proteínas, lipídios, carboidratos, fibras e cinzas em composições que variam de acordo com a maturidade e as condições de cultivo da semente. A película também é uma rica fonte de taninos, classicamente definidos como compostos polifenólicos, que podem ser obtidos a partir do extrato da pele do amendoim (CALOMENI, 2015; DAVIS; DEAN, 2016; LARRAURI et al., 2016). A película do amendoim é um resíduo de baixo valor comercial. O material é enviado para aterros ou mais comumente vendido a baixos preços para a indústria de ração animal. No entanto, a quantidade de película que pode ser adicionada à ração é limitada devido ao seu sabor amargo e adstringente e pelo alto teor de taninos. Os taninos se ligam às proteínas, podendo limitar a absorção de proteínas ou inibir enzimas metabólicas, resultando em perda de peso em animais (DAVIS; DEAN, 2016; PASQUALOTO; MANRICH; MARTINS, 2016).

Dado o seu potencial bioativo bem estabelecido, baixo custo e grande disponibilidade, vários estudos estão sendo realizados para encontrar aplicações que agreguem valor à película de amendoim. Os polifenóis possuem propriedades antimicrobianas e ação antioxidante, constituindo assim um potencial aditivo para alimentos como agente conservante (CALOMENI et al., 2017; DAVIS; DEAN, 2016; LARRAURI et al., 2016). A aplicação do extrato da película de amendoim como antioxidante natural em carnes se mostrou eficiente e apresentou poucas alterações sensoriais e físico-químicas no alimento (LORENZO et al., 2018). Sanders et al. (2014) avaliaram a adição de película de amendoim torrada sem processamento adicional em manteiga de amendoim. Embora tenham sido observados aumento na atividade antioxidante e no teor de fibras, houve problemas de aceitação quanto à textura e sabor quando utilizados níveis mais altos de película. A

extração de corante para tingimento de materiais têxteis como algodão, seda e lã foi avaliada por Pandey et al. (2018) e mostrou boa afinidade dos tecidos com o corante, além de alta proteção aos raios ultravioleta.

Há diferentes estudos que buscam, além de agregar valor, o aproveitamento da película de amendoim. No entanto, não foram encontrados estudos que avaliam o uso da película de amendoim para o desenvolvimento de filmes à base de amido de mandioca. Dessa forma, a película de amendoim foi selecionada para ser estudada neste trabalho devido à possibilidade de melhorar o caráter hidrofílico de filmes de amido, pela presença de lipídios em sua composição. Além disso, o teor de fibras deste material pode ser vantajoso para a melhora das propriedades mecânicas dos filmes de amido.

2.3 Métodos de preparo dos filmes

Dois métodos utilizados para o preparo dos filmes no presente trabalho, *casting* e termocompressão, serão descritos a seguir.

2.3.1 *Casting*

A maioria dos filmes produzidos em escala laboratorial são preparados a partir do método de *casting*, pois implica em economia de espaço e investimento em equipamentos (OCHOA-YEPES et al., 2019). Neste método, o amido é solubilizado em um solvente em temperatura bem definida de forma que ocorra a gelatinização, formando uma solução filmogênica que é espalhada sobre um suporte, usualmente placas de Petri. Posteriormente, essa solução espalhada é submetida ao processo de secagem para evaporação do solvente, em condições ambientes e/ou em secador com convecção forçada de ar, em temperatura constante por um determinado período de tempo (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; ROCHA; SOUZA; PRENTICE, 2018).

Na técnica de *casting*, após a gelatinização térmica dos grânulos de amido em excesso de água, amilose e amilopectina se dispersam na solução aquosa e, durante a secagem, se reorganizam, formando uma matriz contínua que dá origem aos filmes (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Apesar de vantajosa em escala laboratorial, um dos maiores problemas da técnica de *casting* é o alto custo de processamento devido à baixa produtividade e elevado gasto energético durante a etapa de secagem, além de ser de difícil *scale-up*. Em escala industrial, a extrusão é o processo mais utilizado para a obtenção de plásticos, contudo, sopro, injeção e termocompressão são alternativas viáveis devido à

sua eficiência energética e alta produtividade (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; LOPEZ et al., 2014; OCHOA-YEPES et al., 2019).

2.3.2 Termocompressão

A termocompressão é um método bastante eficaz para o processamento de polímeros devido a sua simplicidade e capacidade de produzir filmes sem solubilização dos polímeros. Neste método, os filmes são formados a partir da prensagem a quente de uma mistura do polímero com o plastificante, na ausência ou com quantidade mínima de água (GUERRERO et al., 2010; LOPEZ et al., 2014).

O processo de moldagem por termocompressão é dividido em quatro estágios. Inicialmente, o material a ser moldado é posicionado na metade inferior do molde pré-aquecido. Em seguida, é aplicada uma determinada pressão para compactar o material. A amostra pressurizada também é submetida ao aquecimento e uma reação química (no caso de polímero termofixo) promove a transformação da amostra. No terceiro passo, o material continua a ser transformado à medida que a pressão e temperatura são mantidas. O último estágio do processo consiste na liberação da peça a partir da despressurização do sistema e abertura do molde. Embora o processo de termocompressão seja realizado sempre dessa forma, há variações no processo e uma grande variedade de características de amostras, *design* de moldes e parâmetros de moldagem a serem utilizados (KUTZ, 2017).

Altas temperaturas e pressões são empregadas para formação de filmes por termocompressão. Além disso, o tempo para formação de filmes é bastante inferior ao tempo necessário para produção de filmes por *casting*. Filmes à base de proteína de soja e amido de milho foram produzidos por termocompressão utilizando-se temperaturas próximas a 150 °C, pressões entre 80 e 180 kgf/cm² e tempos de compressão variando de 2 a 6 minutos e mostraram que a técnica foi viável para a produção desses filmes (GUERRERO et al., 2010; LOPEZ et al., 2014; GARRIDO et al., 2016).

2.4 Considerações finais

A revisão bibliográfica apresentada teve o objetivo de contextualizar o presente trabalho, mostrando aspectos importantes sobre o desenvolvimento dos filmes bem como a sua importância no mercado mundial. Este capítulo permite conhecer desde aspectos econômicos até aspectos técnicos das embalagens e seus impactos no meio ambiente. A importância de pesquisas que visem o desenvolvimento de embalagens plásticas

produzidas através de fontes renováveis e que sejam biodegradáveis é destacada e se apresenta bastante ampla, visto a grande variedade de matérias-primas disponíveis para serem exploradas.

Verificou-se a partir deste estudo que o amido de mandioca é um material interessante para formação de filmes, devido à sua ampla disponibilidade e propriedades de formação de filme. O uso de glicerol em filmes à base de amido está aliado à necessidade de indicar possíveis aplicações para este subproduto, especialmente como plastificante. A compreensão das características dos materiais e dos fenômenos que ocorrem durante a sua transformação em filme é de suma importância para permitir o entendimento das características finais dos filmes formados e para que o material desenvolvido possa ter uma boa aplicação.

Embora se tenha observado a busca por aplicações da película de amendoim, ainda há espaço para maior exploração, devido às limitações no seu uso, principalmente quando relacionada à alimentação. Não foram encontrados estudos na literatura sobre a aplicação de película de amendoim em embalagens flexíveis. Sendo assim, o presente trabalho tem como proposta avaliar os efeitos de sua adição sem processamento prévio em filmes à base de amido de mandioca. Além dos materiais, o método de processamento dos filmes influencia tanto nas características dos filmes formados como na viabilidade de transformar o processo de produção em escala de bancada para escala industrial, aspecto extremamente importante no setor de embalagens plásticas.

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo estão apresentados os materiais e as metodologias empregadas no processo de definição das formulações e condições de processo utilizadas na obtenção dos filmes, assim como a descrição das técnicas utilizadas para caracterizar os filmes desenvolvidos. Os filmes foram desenvolvidos no Laboratório de Tecnologia em Embalagens e Desenvolvimento de Membranas – LATEM, do Departamento de Engenharia Química – DEQUI/UFRGS.

3.1 Matérias-primas

Amido de mandioca (Fritz e Frida, Ivoti/RS, Brasil) contendo 27 ± 1 % de amilose, $73,1 \pm 1$ % de amilopectina e $12,9 \pm 0,1$ % de umidade, glicerol de grau PA como agente plastificante (Dinâmica, Diadema/SP, Brasil) e água destilada foram utilizados para o preparo dos filmes controle. Para o preparo dos filmes com resíduo utilizou-se película de amendoim, gentilmente cedida por uma empresa de Canoas/RS, Brasil. A película foi moída em um moinho de facas (MF 10 basic, IKA, Alemanha) em partículas com diâmetro aproximadamente de 2 mm e armazenadas a -18 °C até o uso. A composição da película de amendoim foi determinada em um estudo anterior, realizado pelo grupo de pesquisa do LATEM, e contém $5,53 \pm 0,04$ % de umidade, $2,1 \pm 0,1$ % de cinzas, $26,7 \pm 0,4$ % de lipídios, $18,08 \pm 0,08$ % de proteínas, $15,8 \pm 0,0$ % de celulose, $17,2 \pm 0,3$ % de hemicelulose e $14,2 \pm 0,6$ % de lignina.

3.2 Testes preliminares para definição da formulação

Inicialmente foi desenvolvida uma formulação contendo amido de mandioca, película de amendoim, glicerol e água, baseada em estudos preliminares, contendo 24 % de película de amendoim sob a massa de sólidos (amido + película de amendoim). A concentração de glicerol foi definida como 30 % com base na massa de sólidos. As formulações inicialmente testadas estão apresentadas na Tabela 1.

A única diferença na formulação para as duas técnicas de obtenção de filmes é a quantidade de água utilizada, sendo bem menor no preparo dos filmes por termocompressão. Inicialmente testou-se o preparo de filmes por termocompressão a uma temperatura de 150 °C, pressão de 140 bar durante 2 minutos.

Tabela 1. Formulações inicialmente testadas para os dois métodos de preparo de filmes, utilizando como base de cálculo 3 g de massa de sólidos totais.

	<i>Casting</i>		Termocompressão	
	Filme com resíduo (g/100 mL)	Filme controle (g/100 mL)	Filme com resíduo	Filme controle
Sólidos totais (g)	3	3	3	3
Amido de mandioca (g)	2,28	3	2,28	3
Película de amendoim (g)	0,72	0	0,72	0
Glicerol (g)	0,9	0,9	0,9	0,9
Água (g)	96,1	96,1	0 - 20% sob a massa de sólidos*	

* Quantidade necessária para manter a mistura úmida.

3.3 Preparo dos filmes por *casting*

Foram realizadas alterações na formulação inicialmente desenvolvida para melhorar os filmes preparados por *casting*, com base nos resultados obtidos a partir dos testes preliminares. A obtenção dos filmes pela técnica de *casting* foi realizada de acordo com a metodologia de Edhirej et al. (2017) com algumas modificações. A solução filmogênica foi preparada a partir de uma mistura de 5 g de sólidos totais/100 mL de solução sendo 15 % em película de amendoim e 85 % em amido para filmes com resíduo e 100 % em amido para os filmes controle. A concentração utilizada de glicerol foi de 30 % com base na massa de sólidos totais para ambos filmes. A mistura dos componentes para ambas formulações foi realizada sob agitação mecânica e aquecimento a aproximadamente 65 °C durante 30 minutos. Após, 25 g da solução filmogênica foi espalhada em placas de Petri. As placas foram dispostas em estufa (DeLeo, Brasil) com convecção forçada de ar a 35 °C até a completa secagem dos filmes (aproximadamente 36 h). Após secos, os filmes foram mantidos em uma câmara de vidro com atmosfera saturada de $Mg(NO_3)_2$ a temperatura ambiente e umidade 50 ± 5 %.

3.4 Preparo dos filmes por termocompressão

Foram realizadas alterações nas condições e na formulação inicialmente desenvolvida para melhorar os filmes preparados por termocompressão, com base nos resultados obtidos a partir dos testes preliminares. O preparo de filmes por termocompressão foi realizado seguindo a metodologia proposta por Guerrero et al. (2010). As formulações e condições do processo são apresentadas na Tabela 2, sendo que a única mudança na

formulação em relação ao método *casting* é a quantidade de água. Os componentes foram misturados manualmente em um gral de porcelana até a obtenção de uma mistura homogênea. Posteriormente a mistura passou por um moedor de grãos (Moulinex, MC 300, China) para melhorar a hidratação do amido. A mistura dos componentes foi colocada entre duas placas metálicas recobertas com Teflon® e inseridas em uma prensa hidráulica (Solab SL 11, Brasil) à temperatura específica (Tabela 2) para cada formulação sob pressão de 105 bar por 2 minutos. Cabe ressaltar que as duas placas utilizadas como molde foram pré-aquecidas na temperatura de trabalho. Após retirados do molde, os filmes foram mantidos em uma câmara de vidro com atmosfera saturada de $Mg(NO_3)_2$ à temperatura ambiente e umidade $50 \pm 5 \%$.

Tabela 2. Formulações e temperaturas utilizadas no preparo dos filmes por termocompressão.

	Filme com resíduo	Filme controle
Amido de mandioca (%)	85	100
Película de amendoim (%)	15	0
Glicerol (% sob massa de sólidos*)	30	30
Água (% sob massa de sólidos*)	15	15
Quantidade da mistura no molde (g)	1,4	1,7
Temperatura (°C)	120	140

*Massa de sólidos: película de amendoim + amido

3.5 Caracterização dos filmes

Os filmes desenvolvidos foram caracterizados quanto à espessura, gramatura, umidade, solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água, caráter hidrofílico, estrutura química (FTIR), cristalinidade (DRX), propriedades térmicas (DSC), propriedades mecânicas e opacidade.

3.5.1 Espessura, gramatura e umidade

A espessura dos filmes desenvolvidos foi determinada utilizando um micrômetro digital (Mitutoyo IP 65, Japão) em 3 pontos aleatórios de amostras retangulares de 25 x 75 mm. Pelo menos 10 amostras de cada formulação tiveram sua espessura avaliada. Para determinação da gramatura e do teor de umidade dos filmes, foram pesadas 3 amostras de 4 cm² de cada formulação. A gramatura de cada filme foi calculada dividindo-se a sua massa pela área do filme. Para a determinação do teor de umidade dos filmes, após pesagem inicial, as amostras foram submetidas a secagem por 24 h a 105 °C em estufa (DeLeo, Brasil) e, posteriormente, tiveram suas massas determinadas novamente. O teor

de umidade (U) foi determinado pela diferença de massa entre o filme seco (m_s) e o filme úmido (m_u), conforme Equação 3.1.

$$U = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \quad (3.1)$$

3.5.2 Solubilidade em água

A solubilidade dos filmes produzidos foi determinada por diferença de massa, baseada na metodologia proposta por Hosseini, Razavi e Mousavi (2009). Três amostras de 4 cm² de cada formulação foram submetidas à secagem por 24 h a 105 °C em estufa (DeLeo, Brasil). Após determinar a massa das amostras secas, os filmes foram imersos em 50 mL de água destilada e deixados em repouso por 24 h à temperatura ambiente. Após esse tempo, os filmes foram levados à estufa a 105 °C por 24 h e tiveram suas massas determinadas. A solubilidade em água (S) foi determinada pela diferença de massa entre o filme seco antes (m_{si}) e após (m_{sf}) a imersão em água, conforme Equação 3.2.

$$S = \frac{m_{si} - m_{sf}}{m_{si}} \times 100 \quad (3.2)$$

3.5.3 Permeabilidade ao vapor de água

A análise de permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi realizada de acordo com a norma E96 da ASTM (*American Society for Testing and Materials*) (ASTM E96, 2000). Três amostras de cada formulação dos filmes foram sobrepostas em células de permeação de alumínio preenchidas com sílica gel (UR = 0 %). Para promover a diferença de pressão de vapor de água, as células de permeação foram colocadas em uma câmara climática (Coldlab, CL350, Brasil) com umidade e temperatura controladas (UR = 60 % e T = 25 °C). A PVA dos filmes para cada formulação foi determinada utilizando a Equação 3.3.

$$PVA = \frac{w}{t} \frac{e}{A \Delta p} \quad (3.3)$$

sendo w a massa de água que permeou através do filme (g); e representa a espessura média dos filmes (mm); A é a área de permeação (m²); t é o tempo de permeação (h) e Δp é a diferença de pressão de vapor de água (kPa) entre os dois lados do filme.

3.5.4 Caráter hidrofílico

O caráter hidrofílico dos filmes foi avaliado por meio da medida de ângulo de contato, realizada através do método da gota séssil com utilização de um goniômetro (KRÜSS,

Hamburgo, Alemanha), disponibilizado pelo Laboratório de Fotoquímica e Superfícies do Instituto de Química da UFRGS. Água deionizada (5 μL) foi gotejada sobre a superfície das amostras utilizando uma microsseringa. Os valores de ângulo de contato foram determinados com auxílio do *software Drop Shape Analysis* (DSA 4). Foram realizadas ao menos 14 medidas de ângulo de contato para cada uma das três amostras de cada formulação, instantaneamente após a aplicação da gota.

3.5.5 Estrutura química

A estrutura química dos filmes produzidos foi avaliada por meio de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR-ATR), em um espectrofotômetro (Frontier, Perkin Elmer) disponibilizado pela Central Analítica do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da UFRGS. Os materiais foram colocados diretamente no suporte para amostras e comprimidos. Os ensaios foram realizados utilizando o modo de absorção na faixa de 650 a 4000 cm^{-1} , o número de varreduras utilizado foi de 32 scans e a resolução dos espectros foi de 2 cm^{-1} .

3.5.6 Cristalinidade

As análises de cristalinidade foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS. A cristalinidade dos filmes foi avaliada por meio de difração de raios-X (DRX) com um difratômetro (Philips X'Pert MDP, Holanda), utilizando radiação de cobre $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$), a 40 kV e 30 mA. As análises foram realizadas entre $2\theta = 5^\circ$ e $2\theta = 75^\circ$, com velocidade de 0,05 $^\circ/\text{s}$. A determinação do grau de cristalinidade do amido de mandioca foi realizada utilizando o *software Origin 2019b*, através da relação entre a área dos picos e a linha de base, determinada através do *software X Pert HighScore 2.0a*.

3.5.7 Propriedades térmicas

A análise térmica dos filmes foi realizada utilizando calorimetria exploratória diferencial (DSC 6000, Perkin Elmer), baseada na metodologia apresentada por Souza et al. (2012). Cerca de 5 mg da amostra foram hermeticamente seladas em cápsulas de alumínio (20 μL) e submetidas à atmosfera inerte de nitrogênio (N_2). Também foi utilizado uma cápsula de alumínio vazia como referência. As amostras foram resfriadas de 25 a -60°C e, posteriormente, submetidas ao aquecimento de -60 a 250°C , a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e vazão de N_2 20 mL/min.

3.5.8 Propriedades mecânicas

Os filmes produzidos tiveram as suas propriedades mecânicas avaliadas por meio da realização de ensaios de tração em um texturômetro (TA.XT2i, Stable Micro Systems, Reino Unido), utilizando uma célula de carga de 50 N. Os ensaios mecânicos foram realizados de acordo com o método D882-12 da ASTM (ASTM D882, 2012), no Laboratório de Análise de Propriedades Físicas dos Alimentos (LAPFA) do Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFRGS (ICTA-UFRGS). Os ensaios foram realizados para, pelo menos, 7 amostras de cada formulação, cuja dimensão utilizada foi de 75 mm de comprimento e 25 mm de largura, com separação inicial das garras de 50 mm e velocidade de operação de 2 mm/s.

Os dados fornecidos pelo equipamento correspondem às curvas de tensão *versus* deformação, utilizadas para a medida das propriedades mecânicas, como a resistência máxima à tração ou tensão de ruptura, a elongação máxima, determinada no ponto de ruptura e o módulo de Young ou módulo de elasticidade. Resistência à tração indica a tensão de tração máxima que o filme pode sustentar, a elongação na ruptura representa a alteração máxima no comprimento da amostra antes do seu rompimento e o módulo de elasticidade expressa a relação entre a resistência à tração e a deformação na região elástica do filme, sendo um indicador de rigidez do filme (FERREIRA, 2006).

3.5.9 Opacidade

A opacidade foi obtida tomando como base a metodologia definida por Almeida et al. (2013) e Santos et al. (2016). A opacidade dos filmes foi determinada incidindo luz em um comprimento de onda de 600 nm sobre eles, utilizando um espectrofotômetro (PG Instruments Ltd, T80, Reino Unido). As amostras foram cortadas em retângulos e inseridas em cubetas de quartzo. Uma cubeta vazia foi utilizada como branco. A absorvância foi medida em 600 nm e este valor foi dividido pela espessura dos filmes, sendo a opacidade expressa em Abs/mm.

3.6 Análise Estatística

Os resultados obtidos para espessura, gramatura, umidade, solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água, caráter hidrofílico, propriedades mecânicas e opacidade foram avaliados através de análise de variância (ANOVA) e teste de comparação de médias de Tukey com 5 % de significância através do *software Statistica*® 12.

4 Resultados e Discussão

4.1 Testes preliminares

4.1.1 Preparo de filmes por casting

Através da formulação inicialmente sugerida, houve a formação de filmes controle uniformes, indicando que a formulação utilizada para o preparo destes filmes se mostrou adequada. No entanto, o mesmo não ocorreu para os filmes com película de amendoim. A solução filmogênica obtida apresentou aspecto pouco viscoso e uma grande parte das partículas de resíduo decantou antes da solução ser depositada nas placas de Petri. Dessa forma, os filmes formados a partir da formulação inicial, contendo película de amendoim, foram bastante heterogêneos.

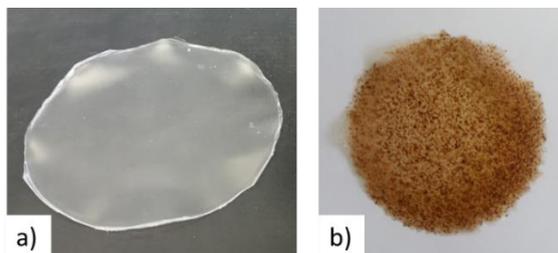
Algumas alterações na formulação inicial foram testadas com a finalidade de formar uma solução filmogênica mais viscosa, onde as partículas permanecessem totalmente suspensas e, conseqüentemente, houvesse a formação de filmes mais homogêneos, diminuindo a variabilidade do processo. Na Tabela 3 são apresentadas resumidamente as alterações testadas e seus respectivos resultados.

Tabela 3. Alterações na formulação inicial testadas e seus respectivos resultados.

Alteração na formulação	Resultado
3 g de sólidos/100 mL de solução	
Redução da granulometria das partículas, através do peneiramento em malha de 32 mesh (0,50 mm)	Decantação das partículas de película de amendoim
Utilização de agitação (ultraturrax)	Formação de bolhas nos filmes controle
Adição de 10 % de goma guar, sob a massa de sólidos (película de amendoim + amido)	Formação de filmes muito heterogêneos após secagem
Redução da concentração de resíduo para 15 %, sob a massa de sólidos	Uma parcela das partículas decantou, formando filmes heterogêneos
5 g de sólidos/100 mL de solução	
Concentração de resíduo de 24 %, sob a massa de sólidos	Uma parcela das partículas decantou, formando filmes heterogêneos
Redução da concentração de resíduo para 15 %, sob a massa de sólidos	Partículas permaneceram totalmente suspensas, formando filmes homogêneos

Através de uma análise dos resultados obtidos nesta etapa, concluiu-se que a concentração de 24 % de resíduo estava acima da saturação da solução, e, por esse motivo, as partículas não ficaram completamente suspensas, resultando na formação de filmes não uniformes. Além disso, a concentração de sólidos de 3 g/100 mL de solução se mostrou inadequada na formação de uma solução viscosa o suficiente para manter as partículas de resíduo totalmente suspensas. Dessa forma a formulação contendo 5 % de sólidos (5 g/100 mL de solução) e concentração de película de amendoim de 15 % sob a massa de sólidos (película de amendoim + amido de mandioca) se mostrou mais eficiente para a formação de filmes por *casting* e foi adotada para a realização do trabalho. Na Figura 5 são apresentadas imagens dos filmes produzidos por *casting*.

Figura 5. Filmes produzidos por *casting*: a) filme controle; b) filme com película de amendoim.



4.1.2 Preparo de filmes por termocompressão

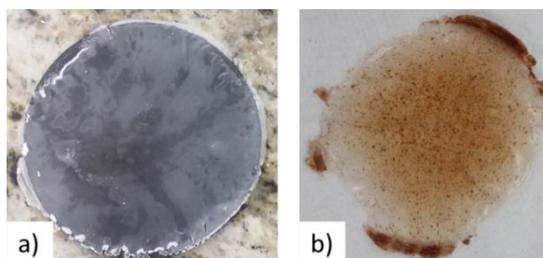
Com a proporção definida entre o amido de mandioca e o resíduo através da metodologia por *casting*, foram testadas as condições de formação dos filmes por termocompressão. A quantidade de água foi testada de 0 a 20 % com base na massa de sólidos totais. Observou-se que a quantidade de água adequada para a formação dos filmes controle e com resíduo foi de 15 %, com base na massa de sólidos, uma vez que menores quantidades de água, resultou na formação de filmes contendo resíduo quebradiços, enquanto que em maiores quantidades de água os filmes controle apresentaram excesso de bolhas.

A temperatura inicialmente sugerida para formação dos filmes foi de 150 °C. Com essa condição, formaram-se filmes com resíduo homogêneos e sem falhas, no entanto, os filmes controle ficaram com muitos defeitos devido ao excesso de bolhas, provavelmente devido à rápida evaporação da água nesta temperatura. Temperaturas entre 120 e 150 °C foram testadas com o objetivo de formar os dois filmes na mesma temperatura, porém isto não foi possível. Em temperaturas abaixo de 140 °C os filmes com película de amendoim ficaram muito quebradiços, enquanto que acima de 120 °C os filmes controle

apresentaram bolhas em sua estrutura. Portanto, optou-se por trabalhar em temperaturas diferentes para os filmes preparados por termocompressão (120 °C para os filmes controle e 140 °C para os filmes com película), visando obter filmes contínuos e com o mínimo de defeitos de ambas formulações.

A pressão foi reduzida de 140 bar para 105 bar com o intuito de trabalhar em condições mais brandas, visto que a pressão não influenciou visualmente na formação dos filmes. O tempo do processo de termocompressão de 2 min se mostrou adequado e não foi alterado. A massa de amostra foi ajustada para cada formulação de forma que o filme formado preenchesse totalmente o molde e que não houvesse excesso de amostra, evitando assim o desperdício. Dessa forma, utilizou-se 1,4 g para a formulação com película de amendoim e 1,7 g para a formulação controle para o desenvolvimento dos filmes. Na Figura 6 são apresentadas imagens dos filmes produzidos por termocompressão.

Figura 6. Filmes produzidos por termocompressão: a) filme controle; b) filme com película de amendoim.



4.2 Propriedades físicas dos filmes

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados das análises de espessura, gramatura, umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água dos filmes produzidos.

Tabela 4. Valores de espessura, gramatura, umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água (PVA) para os filmes produzidos neste trabalho.

Filme	Espessura (mm)	Gramatura (g cm ⁻²)	Umidade (%)	Solubilidade (%)	PVA (g mm h ⁻¹ m ⁻² kPa ⁻¹)
CC	0,24 ± 0,01 ^b	0,030 ± 0,002 ^a	20 ± 2 ^a	19 ± 1 ^a	0,59 ± 0,01 ^c
PC	0,32 ± 0,04 ^a	0,038 ± 0,007 ^a	22 ± 3 ^a	19 ± 1 ^a	0,79 ± 0,03 ^a
CTC	0,24 ± 0,03 ^b	0,034 ± 0,006 ^a	21 ± 4 ^a	18 ± 1 ^{ab}	0,69 ± 0,06 ^b
PTC	0,20 ± 0,02 ^c	0,032 ± 0,005 ^a	26 ± 3 ^a	16 ± 1 ^b	0,69 ± 0,03 ^b

* Letras diferentes nas mesmas colunas indicam que houve diferença estatística significativa ($p < 0,05$) entre as médias, pelo teste de Tukey. CC: filme controle por *casting*; PC: filme com película por *casting*; CTC: filme controle por termocompressão; PTC: filme com película por termocompressão.

Os dados apresentados permitem verificar que não houve diferença nas espessuras dos filmes controle produzidos pelos diferentes métodos. A incorporação de película de amendoim nos filmes produzidos por *casting* promoveu um aumento na espessura dos filmes, possivelmente devido ao tamanho das partículas utilizadas (aproximadamente 2 mm). Nesses filmes, observou-se que algumas partículas não foram totalmente envolvidas pela matriz polimérica, dando um aspecto áspero a esses filmes.

O contrário ocorreu para os filmes produzidos por termocompressão, nos quais se observou a redução na espessura média dos filmes contendo película, possivelmente devido à utilização de menor massa de amostra para formação destes filmes em relação à formulação controle da mesma metodologia. Além disso, observou-se que estes filmes tiveram aspecto mais liso, mostrando melhor incorporação das partículas na matriz polimérica, o que pode ser devido à compactação das partículas pela aplicação de pressão.

Além da espessura, outro fator de controle de qualidade em filmes para embalagens é a gramatura. Maiores gramaturas oferecem maiores resistências mecânicas e influenciam no rendimento das bobinas e em seus respectivos custos (SILVA, 2011). Os resultados de gramatura obtidos mostram que não houve diferença significativa para esta característica para os filmes desenvolvidos. Embora seja um fator de difícil controle, a gramatura manteve-se uniforme nos filmes formados pelas diferentes metodologias.

O teor de umidade dos filmes também não foi afetado significativamente pelo método de preparo e pela incorporação da película. Conteúdos de umidade semelhantes em filmes à base de amido de mandioca contendo extrato de chá verde ou manjeriço (25 e 28 %, respectivamente) produzidos por *casting* foram encontrados por Medina-Jaramillo et al. (2017), sendo um teor de umidade aceitável para filmes à base de amido. Embora a película de amendoim utilizada tenha uma fração de lipídios ($26,7 \pm 0,4$ %) em sua composição, não foi suficiente para alterar a absorção de umidade pelos filmes contendo esse resíduo, após armazenamento em condições de umidade relativa de 50 ± 5 %. Esse fato pode ser devido à baixa concentração de película de amendoim possível de ser adicionada para garantir a formação de filmes, predominando a característica hidrofílica do amido.

Os filmes produzidos por termocompressão apresentaram menor solubilidade em água em relação aos filmes produzidos por *casting*, sendo que foi significativamente menor para o filme contendo resíduo obtido por termocompressão. A redução da solubilidade neste

filme pode ter ocorrido pela menor quantidade de água utilizada na formulação aliada à maior interação entre os grupos hidroxila (OH) presentes na parcela fibrosa (celulose e hemicelulose) da película de amendoim com os grupos hidroxila do amido e do glicerol. Observou-se que, para os filmes obtidos por termocompressão, as partículas de resíduo foram totalmente envolvidas pela matriz polimérica, reduzindo a quantidade de grupos hidroxila livres para interagir com a água (LUCHESE, 2018; OCHOA-YEPES et al., 2019). É importante salientar que todos os filmes mantiveram sua integridade até o final do experimento de solubilidade.

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi afetada pelo método de preparo dos filmes. O filme controle produzido por *casting* mostrou melhor propriedade de barreira ao vapor de água quando comparado aos outros filmes produzidos. Versino e García (2014) obtiveram uma PVA de aproximadamente $0,3 \text{ g mm h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ para filmes de amido de mandioca produzidos por *casting*, cerca de metade da PVA obtida no presente trabalho para o filme de amido produzido por *casting*. Essa diferença provavelmente é devida à maior quantidade de glicerol utilizada no presente trabalho, componente que aumenta a hidrofiliabilidade dos filmes (MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008). Além disso, os autores observaram um aumento na PVA (para cerca de $0,5 \text{ g mm h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$) a partir da adição de 1,5 % de fibra de raiz de mandioca.

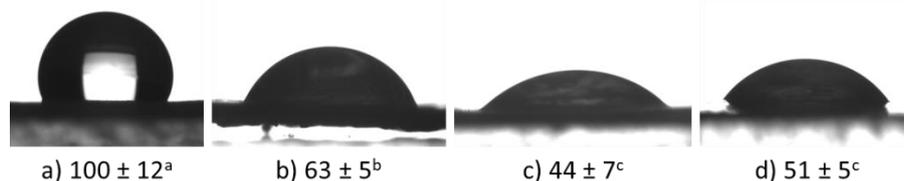
O mesmo efeito foi observado no presente trabalho a partir da adição de película de amendoim nos filmes produzidos por *casting*. Embora a presença das partículas aumente a tortuosidade do material, dificultando o caminho das moléculas de água através do filme, as mesmas podem ter promovido a geração de vazios na interface entre o polímero e a partícula de resíduo, bem como defeitos superficiais que podem facilitar o transporte de vapor de água por essas regiões. Este último efeito foi visualmente percebido nos filmes, pois algumas partículas possuíam tamanho maior do que a espessura do filme polimérico e, dessa forma, não foram totalmente envolvidas pela matriz polimérica. Além disso, a higroscopicidade das fibras lignocelulósicas da película de amendoim pode ter auxiliado no aumento da PVA (TITA; PAIVA; FROLLINI, 2005).

Os filmes produzidos por termocompressão não apresentaram diferença entre si para os valores de PVA e os valores encontrados foram maiores que o resultado encontrado para os filmes controle e menores que os filmes contendo película de amendoim, ambos produzidos por *casting*. O filme controle produzido por termocompressão apresentou

maior PVA do que o filme controle preparado por *casting*. Embora o efeito esperado fosse o contrário, devido a menor quantidade de água utilizada no preparo deste filme e, conseqüentemente, menor quantidade de grupos OH que poderiam permanecer ligados às cadeias do amido após a secagem, levando ao aumento da afinidade com a água (CIANNAMEA; STEFANI; RUSECKAITE, 2014; OCHOA-YEPES et al., 2019), o aumento da permeabilidade pode ser justificado pelo aumento de defeitos na estrutura formada por termocompressão. Observou-se algumas regiões onde não ocorreu a fusão completa do amido e o aparecimento de pequenas bolhas nestes filmes, sendo que pode ter ocorrido a permeação do vapor de água com maior facilidade nessas regiões. A adição de película de amendoim não influenciou no valor da PVA dos filmes produzidos por termocompressão. Possivelmente a adição da película suavizou o efeito da fusão incompleta dos grânulos de amido, uma vez que foi observada maior homogeneidade nestes filmes quando comparados aos filmes sem resíduo produzidos por termocompressão. Além disso, a aplicação de alta temperatura e pressão pode ter liberado uma parcela dos componentes proteicos e lipídicos presentes na película de amendoim para a matriz polimérica. A PVA dos filmes contendo película de amendoim produzidos por termocompressão foi menor do que para os filmes contendo película produzidos por *casting*, possivelmente devido à alta compactação das partículas durante a aplicação de pressão, reduzindo assim os espaços vazios na interface entre o polímero e a partícula e defeitos superficiais.

Na Figura 7 estão apresentadas imagens e os resultados numéricos obtidos para o ângulo de contato para os filmes produzidos.

Figura 7. Valores de ângulo de contato ($^{\circ}$) para os filmes a) CC b) PC c) CTC e d) PTC.



* Letras diferentes após os valores indicam que houve diferença estatística significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey. CC: filme controle por *casting*; PC: filme com película por *casting*; CTC: filme controle por termocompressão; PTC: filme com película por termocompressão.

O método de preparo influenciou no caráter hidrofílico dos filmes, sendo que o filme controle produzido por *casting* foi o menos hidrofílico. A adição de película de amendoim levou a uma redução no ângulo de contato em relação ao filme controle produzido por *casting*, possivelmente devido ao fato das partículas de película de amendoim estarem

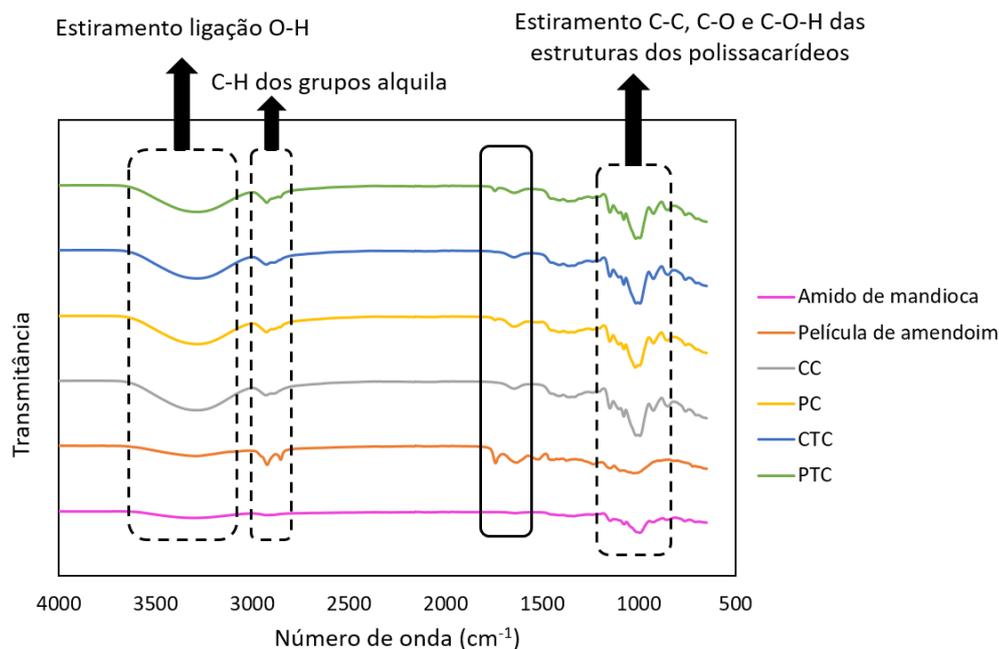
expostas na superfície do filme, fazendo que a parcela fibrosa deste material absorvesse a água devido à sua característica higroscópica. O mesmo comportamento foi encontrado por Luchese (2018) para filmes de amido de mandioca incorporados com resíduo de mirtilo produzidos por *casting*.

Os filmes produzidos por termocompressão apresentaram menores valores de ângulo de contato do que os filmes produzidos por *casting*, sendo assim mais hidrofílicos. Este resultado sugere que o maior tempo de formação dos filmes produzidos por *casting* promoveu um maior rearranjo das cadeias do amido, fazendo com que uma menor quantidade de grupos polares permanecessem na superfície do filme, conforme sugerido por Garrido et al. (2016) e Guerrero et al. (2019). Embora não tenha resultado em alteração significativa no ângulo de contato, a adição de película de amendoim em filmes de amido produzidos por termocompressão, não foi observada a redução de ângulo de contato como aconteceu nos filmes preparados por *casting*, possivelmente devido à presença de grupos não polares na estrutura no resíduo, como proteínas e lipídios, que com a alta temperatura e pressão aplicadas para a sua formação podem ter sido liberados para a matriz polimérica.

4.3 Estrutura química

Na Figura 8 estão apresentados os resultados da análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR - ATR) para o amido de mandioca nativo, para a película de amendoim e para as amostras dos filmes produzidos. É possível verificar que todos os espectros de FTIR - ATR apresentaram bandas características com valores próximos a 3300 m^{-1} (estiramento dos grupos O-H do amido, água e glicerol) de maior intensidade nos filmes do que nas matérias primas, sugerindo que a adição de água e glicerol para o preparo dos filmes aumentou a quantidade de grupos OH no material, além do que sugere a ocorrência de interações entre os componentes das formulações. Em todos os espectros foram observadas bandas entre 2980 e 2900 cm^{-1} associadas às ligações C-H dos grupos alquila e a região espectral entre 1200 e 800 cm^{-1} é denominada como uma “impressão digital” para o amido (vibrações das ligações C-C, C-O e C-O-H), conforme observado nos espectros do amido de mandioca e dos filmes desenvolvidos (LLANOS; TADINI, 2018; OCHOA-YEPES et al., 2019).

Figura 8. Espectros de FTIR - ATR para o amido de mandioca nativo, para a película de amendoim, para os filmes controle (CC) e com película (PC) produzidos por *casting* e para os filmes controle (CTC) e com película (PTC) produzidos por termocompressão.



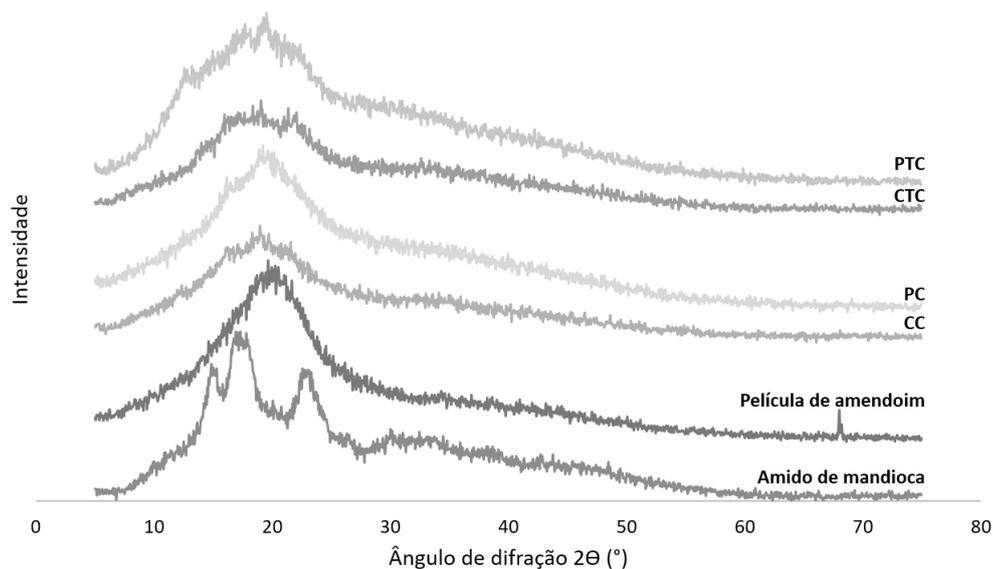
A banda próxima a 1640 cm^{-1} é correspondente aos grupos OH da água absorvidos pelo amido (SHI et al., 2006). No espectro de FTIR - ATR da película de amendoim foi detectado um sinal em 1740 cm^{-1} , atribuído à vibração dos grupos C=O de grupos acetil que compõem a estrutura da celulose, hemicelulose ou lipídios presentes no resíduo (KAEWATIP; THONGMEE, 2012). Essa banda também aparece nos filmes de amido incorporados com película de amendoim, porém, com menor intensidade, o que pode ser devido à baixa concentração desse componente utilizada nas formulações.

4.4 Cristalinidade

Na Figura 9 são apresentados os padrões de DRX do amido de mandioca nativo, da película de amendoim e dos filmes produzidos. A partir do padrão de DRX do amido de mandioca, observou-se uma estrutura semicristalina com picos em $2\theta = 15,4; 17,2; 18,2$ e $23,1^\circ$. Estes picos são semelhantes aos picos de cristalinidade do tipo A ($2\theta = 18,1$ e $23,1^\circ$) e do tipo B ($2\theta = 15,1^\circ$), também encontrados por Machado, Benelli e Tessaro (2017). A combinação de cristalinidade do tipo A e B confere uma característica de cristalinidade do tipo C ao grânulo de amido de mandioca, típica deste material. A estrutura do tipo A é descrita como um envelope monoclinico compacto contendo oito moléculas de água, enquanto a estrutura do tipo B é descrita como uma molécula hexagonal unitária com seis duplas hélices e uma coluna contendo 36 moléculas de água presentes no centro do arranjo hexagonal (IMBERTY; PÉREZ, 1988; VAN SOEST et al., 1996). O grau de cristalinidade encontrado para o amido de mandioca foi de 16,5 %, inferior aos 39,7 % encontrados por

Mutungi et al. (2009). Moorthy (2002) reportou valores de cristalinidade variando entre 8 e 14 % para o amido de mandioca.

Figura 9. Padrões de DRX do amido de mandioca, da película de amendoim, dos filmes controle (CC) e com película (PC) produzidos por *casting* e dos filmes controle (CTC) e com película (PTC) produzidos por termocompressão.



O padrão de DRX da película de amendoim mostra que sua estrutura é predominantemente amorfa, uma vez que picos de intensidade não foram observados. Não foram encontrados dados comparativos na literatura de DRX para a película de amendoim. Todos os filmes produzidos apresentaram padrão de DRX predominantemente amorfo, indicando perda de cristalinidade após a gelatinização e fusão do amido. Esse fato está em concordância com o esperado, uma vez que a gelatinização resulta na desestruturação dos grânulos de amido. Os grânulos de amido foram desestruturados durante o processo de termocompressão, possivelmente devido à utilização de calor e pressão na presença de umidade durante o processo de formação dos filmes (CHUANG et al., 2017).

4.5 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas dos filmes produzidos foram determinadas através de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e os resultados estão apresentados na Tabela 5. Não foi possível determinar a temperatura de transição vítrea dos materiais a partir da análise de DSC. Todos os filmes produzidos exibiram uma única transição endotérmica, correspondente ao processo de fusão dos materiais. Observou-se comportamentos

diferentes nas propriedades térmicas a partir da adição de película de amendoim dependendo do método de preparo dos filmes.

Tabela 5. Propriedades térmicas obtidas através de análise de DSC para os filmes produzidos.

Filme	T <i>onset</i> (°C)	T fusão (°C)	Entalpia de fusão (J/g)
CC	117	136	178
PC	185	187	157
CTC	147	166	157
PTC	143	166	155

CC: filme controle por *casting*; PC: filme com película por *casting*; CTC: filme controle por termocompressão; PTC: filme com película por termocompressão.

A adição de película de amendoim ao filme de amido produzido por *casting* promoveu mudanças nas propriedades térmicas do filme. Houve uma redução na entalpia de fusão com a adição do resíduo, enquanto a temperatura de início da fusão (T *onset*) e a temperatura de pico de fusão aumentaram. Estes resultados indicam que uma menor quantidade de energia térmica é necessária para o filme incorporado com resíduo alcançar o estado fundido quando comparado com o filme controle de amido. Luchese et al. (2018) encontraram tendência semelhante para filmes de amido de mandioca incorporados com resíduo de mirtilo produzidos por *casting*, e atribuiu este comportamento às mudanças promovidas nas interações inter e intramoleculares pela incorporação de compostos ricos em polifenóis em matrizes biopoliméricas.

Garrido et al. (2016) observaram que filmes à base de proteína produzidos por termocompressão apresentaram picos de fusão mais altos do que os filmes produzidos por *casting* e atribuiu este efeito à menor quantidade de água utilizada no processo. Este efeito também foi observado no presente trabalho para os filmes de amido. Observou-se também que a temperatura de fusão dos filmes preparados por termocompressão foram próximas a temperatura de fusão do amido (162 °C, a partir de análise de DSC de trabalhos anteriores), possivelmente devido ao método de processamento das soluções filmogênicas. Na termocompressão os filmes são formados pela fusão dos grânulos de amido, enquanto que no *casting* ocorre a gelatinização do amido em excesso de água, sendo que a quantidade diferente de água utilizada para formação dos filmes pelos diferentes métodos pode ter influenciado nas propriedades térmicas dos filmes. A adição de película de amendoim não influenciou nas propriedades térmicas dos filmes produzidos por termocompressão.

Com base nas propriedades térmicas obtidas para os filmes produzidos, observou-se que os filmes são estáveis na temperatura ambiente e que o processamento dos materiais pode ser feito sob temperaturas razoavelmente altas.

4.6 Propriedades mecânicas

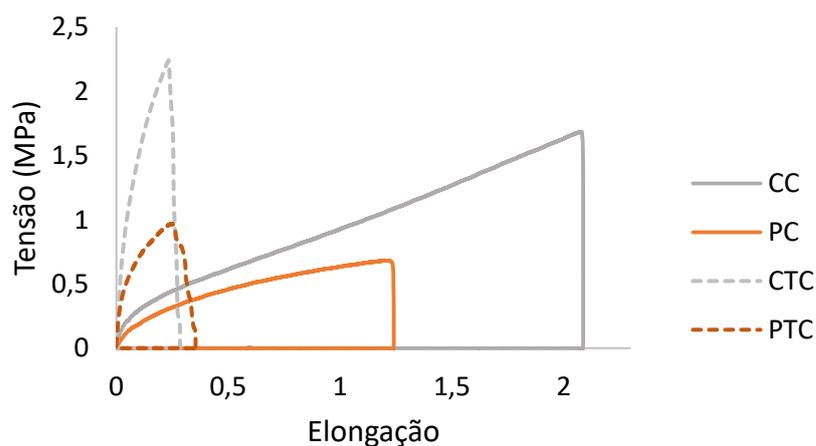
Na Tabela 6 estão apresentados os resultados da análise das propriedades mecânicas (módulo de elasticidade ou módulo de Young, tensão de ruptura e percentual de alongação) para os filmes de amido de mandioca controle e para os filmes de amido de mandioca com incorporação de película de amendoim. As curvas obtidas através dos ensaios mecânicos estão representadas na Figura 10.

Tabela 6. Propriedades mecânicas dos filmes produzidos neste trabalho.

Filme	Módulo de Young (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Elongação (%)
CC	7 ± 2^b	$1,6 \pm 0,4^a$	188 ± 38^a
PC	$3,6 \pm 0,6^b$	$0,7 \pm 0,0^b$	129 ± 11^b
CTC	23 ± 10^a	$2,0 \pm 0,7^a$	29 ± 5^c
PTC	20 ± 2^a	$1,0 \pm 0,2^b$	24 ± 5^c

* Letras diferentes nas mesmas colunas indicam que houve diferença estatística significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey. CC: filme controle por *casting*; PC: filme com película por *casting*; CTC: filme controle por termocompressão; PTC: filme com película por termocompressão.

Figura 10. Curvas tensão-deformação representativas, para uma amostra de cada formulação.



CC: filme controle por *casting*; PC: filme com película por *casting*; CTC: filme controle por termocompressão; PTC: filme com película por termocompressão.

Em baixas deformações, a tensão de ruptura aumenta rapidamente com o aumento da elongação do filme, e a inclinação da reta mostra que os filmes desenvolvidos apresentam

apenas região elástica. Para maiores deformações a tensão aumenta mais lentamente até que ocorra o rompimento do filme (CIANNAMEA; STEFANI; RUSECKAITE, 2014).

Verifica-se pelos resultados obtidos para o módulo de Young que houve diferença significativa apenas devido ao método de preparo dos filmes. Os filmes produzidos por termocompressão apresentaram maior valor de módulo de Young do que os filmes produzidos por *casting*, sendo, portanto, mais rígidos. A temperatura mais alta utilizada para formação dos filmes por termocompressão pode ter promovido uma maior desestruturação dos grânulos de amido e da película de amendoim (que funde em cerca de 95 °C, de acordo com a análise de DSC de trabalhos anteriores), assim facilitando as interações entre esses materiais e o glicerol, aumentando a reticulação física (GARRIDO et al., 2016). Ciannamea, Stefani e Ruseckaite (2016) observaram comportamento semelhante em filmes de proteína de soja incorporados com extrato de uva, porém com valores superiores (cerca de 50 MPa por *casting* e cerca de 60 MPa por termocompressão).

Os resultados para a tensão máxima obtidos mostram que houve diferença significativa apenas devido ao material utilizado, sendo que a incorporação da película de amendoim reduziu esse valor, provavelmente devido à formação de pontos frágeis, suscetíveis a rupturas e/ou descontinuidades causados pela incorporação de partículas de grande diâmetro de película de amendoim. Esse comportamento também foi observado por Luchese (2018) para filmes de amido de mandioca incorporados com resíduo de mirtilo. É importante citar que para algumas amostras de filmes produzidos por termocompressão, de ambas formulações, a tensão máxima não correspondeu a tensão de ruptura dos filmes, devido a maior heterogeneidade dos filmes, que romperam em diferentes pontos da amostra antes de completa ruptura.

A alongação percentual dos filmes apresentou diferença tanto devido à incorporação da película de amendoim, quanto pelo método utilizado. Para os filmes preparados por *casting*, a adição do resíduo resultou em uma redução na alongação do filme, sendo um resultado já esperado, uma vez que a adição de fibras, em geral, promove uma redução no percentual de alongação. Apesar disso, a redução na alongação encontrada no presente trabalho foi menor do que a encontrada por Versino e García (2014), que estudou o reforço de filmes de amido de mandioca com fibras residuais da extração do amido de mandioca, onde a alongação de 250 % para filmes de amido de mandioca foi reduzida para 15 % com a incorporação de 1,5 % de fibras.

O conteúdo proteico e lipídico da película de amendoim pode ter auxiliado na menor redução da alongação dos filmes produzidos por *casting* do presente trabalho em relação aos filmes dos autores citados. Os filmes produzidos por termocompressão apresentaram alongação percentual menor do que os filmes produzidos por *casting*. Assim como o glicerol, a água atua como plastificante, aumentando a flexibilidade dos filmes. Como utilizou-se menores quantidades de água no preparo dos filmes por termocompressão, os mesmos tornaram-se menos flexíveis e conseqüentemente apresentaram menor alongação. A adição de resíduo não alterou a alongação dos filmes, uma vez que a diferença de alongação entre as amostras não foi significativa.

4.7 Opacidade

A Tabela 7 mostra os resultados obtidos para a análise de opacidade nos filmes produzidos. Observou-se que tanto o método de preparo dos filmes como a presença da película de amendoim influenciaram na opacidade dos filmes. Os filmes produzidos por termocompressão foram mais opacos do que os filmes produzidos por *casting*. A maior opacidade destes filmes pode ser devido à fusão incompleta de alguns grânulos de amido, visto que os filmes produzidos por termocompressão apresentavam algumas regiões esbranquiçadas, referentes ao amido não fundido. Além disso, o aumento da opacidade pode ser relacionado aos diferentes métodos utilizados, uma vez que o princípio de gelatinização é realizado por *casting*, em excesso de água, enquanto que por termocompressão o princípio empregado é o de fusão do amido com pequenas quantidades de água. Resultados opostos foram encontrados por Ciannamea, Stefani e Ruseckaite (2016), Garrido et al. (2016) e Luchese (2018), os quais observaram redução da opacidade em filmes preparados por termocompressão.

Tabela 7. Opacidade dos filmes produzidos.

Filme	CC	PC	CTC	PTC
Opacidade (Abs./mm)	0,4 ± 0,1 ^c	2,1 ± 0,4 ^b	1,9 ± 0,2 ^b	4,1 ± 0,6 ^a

* Letras diferentes nas colunas indicam que houve diferença estatística significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey entre as amostras. CC: filme controle por *casting*; PC: filme com película por *casting*; CTC: filme controle por termocompressão; PTC: filme com película por termocompressão.

A adição de película de amendoim causou um aumento na opacidade dos filmes para ambos os métodos de preparo. Este fato é explicado pela presença de partículas que

obstruem a passagem da luz, além das características intrínsecas da película de amendoim. O tamanho das partículas dispersas na matriz polimérica também afeta na passagem de luz, sendo que quanto maior o tamanho da partícula, menor é a transmissão de luz (KAMPEERAPAPPUN et al., 2007).

Embora os valores de opacidade sejam baixos quando comparados com dados da literatura (ALMEIDA et al., 2013; LUCHESE et al., 2018), é possível sugerir que os filmes preparados por termocompressão possuem maior capacidade de proteção à luz UV do que os filmes produzidos por *casting*, por serem mais opacos (SANTOS et al., 2016).

5 Conclusões

Filmes de amido de mandioca e filmes de amido de mandioca incorporados com película de amendoim foram obtidos pelas metodologias de *casting* e termocompressão. As características dos filmes obtidos variaram de acordo com a composição e o método de preparo.

A solubilidade em água à temperatura ambiente não ultrapassou 20 %, sendo considerada baixa para filmes de amido. Os filmes se mantiveram íntegros ao final de 24 horas de imersão em água. O filme de amido sem adição de película de amendoim preparado por *casting* apresentou menor permeabilidade ao vapor de água e comportamento menos hidrofílico, apresentando assim melhores propriedades de barreira à água. Os filmes produzidos mostraram-se predominantemente amorfos, indicando que os processos utilizados no desenvolvimento dos filmes desestruturaram os grânulos de amido.

Os filmes apresentaram boa estabilidade térmica em temperatura ambiente. A rigidez dos filmes foi afetada pelo método de preparo, sendo que os filmes produzidos por termocompressão apresentaram maior rigidez e, conseqüentemente, menor alongação percentual. A adição de película de amendoim não foi adequada como material de reforço, uma vez que a tensão de ruptura teve uma redução em relação aos filmes sem adição da carga, provavelmente devido ao tamanho das partículas utilizadas, que geraram pontos frágeis na estrutura dos filmes. Quanto às propriedades de barreira a luz, tanto a produção de filmes por termocompressão como a adição de película de amendoim, promoveram o aumento da opacidade dos filmes, elevando a capacidade de proteção aos raios UV nestes filmes.

Tendo em vista os resultados obtidos com a realização deste estudo, é possível concluir que o método de preparo dos filmes por *casting* se mostrou mais eficiente e reprodutível, uma vez que uma menor quantidade de experimentos foi necessária para a obtenção de filmes contínuos. A metodologia de termocompressão se mostrou de mais difícil controle e gerou filmes com uma quantidade maior de defeitos.

O filme de amido produzido por *casting* apresentou melhores propriedades de barreira ao vapor de água, apesar de ainda elevadas quando comparadas com filmes convencionais. Esse filme apresentou maior flexibilidade e resistência à tração quando comparado com os

outros filmes produzidos. Essas características fazem desse filme o mais indicado para aplicação em embalagens para alimentos frescos como frutas e legumes, que necessitam de trocas gasosas com o ambiente para melhor acondicionamento.

Os filmes de amido incorporados com película de amendoim produzidos por *casting* diminuíram a barreira ao vapor de água, foram mais hidrofílicos e menos flexíveis e menos resistentes à tração do que os filmes somente de amido produzidos pela mesma metodologia. Apesar da utilização de resíduo agroindustrial como carga em materiais poliméricos ser vantajosa economicamente, estudos mais aprofundados visando melhor entendimento das características dos filmes produzidos, bem como melhorias devem ser realizadas para aplicar este filme como embalagem de alimentos.

Como sugestões para trabalhos futuros, sugere-se trabalhar com partículas de película de amendoim menores do que as utilizadas no desenvolvimento deste estudo, visando a melhoria da resistência mecânica a partir da adição de reforço. A extração da fração lipídica da película de amendoim pode ser realizada a fim de incorporar esse extrato em filmes de amido, visando a redução da hidrofiliabilidade dos mesmos. Compostos fenólicos presentes no extrato da película de amendoim podem conferir propriedades antimicrobianas e antioxidantes aos filmes. Este efeito deve ser estudado devido à possibilidade de desenvolver embalagens ativas. Além disso, a avaliação da migração dos componentes alergênicos da película de amendoim para os produtos a serem embalados é importante, uma vez que muitas pessoas são alérgicas a estes componentes.

Referências

ABRE. **Associação Brasileira de Embalagem**. Disponível em <http://www.abre.org.br/>, acessado em 19.04.2019.

ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2017**. São Paulo, 2017.

ALL4PACK. **Market Key Figures, Challenges & Perspectives of Worldwide Packaging**. Paris, 26-29 nov. 2018. Disponível em <https://www.all4pack.com/Packaging/Packaging-news/Worldwide-Packaging>, acessado em 04.05.2019.

ALMEIDA, D. M. et al. Propriedades Físicas, Químicas e de Barreira em Filme Formados por Blenda de Celulose Bacteriana e Fécula de Batata. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 4, p. 538–546, 2013.

AMORIM, F. C. **Influência da temperatura no comportamento mecânico do polímero DGEBA (diglicidil éter bisfenol A)**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2015.

ASTM D882. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. **ASTM Standards**, p. 12, 2012.

ASTM E96. **American Society for Testing and Materials – Water Vapour Permeability (WVP) – E96**; Annual Book of ASTM Standards, ASTM: Philadelphia.

AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. **Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews**, v. 44, n. 3, p. 231–274, 2004.

CALOMENI, A. V. **Utilização de película de amendoim para produção de pigmento natural em pó: estudos do efeito do processo de atomização na estabilidade, propriedades antioxidante e antimicrobiana do material**. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos. Universidade de São Paulo, Pirassununga, SP, 2015.

CALOMENI, A. V. et al. Characterization of antioxidant and antimicrobial properties of spray-dried extracts from peanut skins. **Food and Bioproducts Processing**, v. 105, p. 215–223, 2017.

CASTILLO, L. et al. Thermoplastic starch films reinforced with talc nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 2, p. 664–674, 2013.

CHUANG, L. et al. Effect of salt on the glass transition of condensed tapioca starch systems. **Food Chemistry**, v. 229, p. 120–126, 2017.

CIANNAMEA, E. M.; STEFANI, P. M.; RUSECKAITE, R. A. Physical and mechanical properties of compression molded and solution casting soybean protein concentrate based films. **Food Hydrocolloids**, v. 38, p. 193–204, 2014.

CIANNAMEA, E. M.; STEFANI, P. M.; RUSECKAITE, R. A. Properties and antioxidant activity of soy protein concentrate films incorporated with red grape extract processed by casting and compression molding. **LWT - Food Science and Technology**, v. 74, p. 353–362, 2016.

COPELAND, L. et al. Form and functionality of starch. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 6, p. 1527–1534, 2009.

DAI, L.; ZHANG, J.; CHENG, F. Effects of starches from different botanical sources and modification methods on physicochemical properties of starch-based edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 897–905, 2019.

DAVIS, J. P.; DEAN, L. L. **Peanut Composition, Flavor and Nutrition**. 1. ed. Raleigh: Elsevier Inc., 2016.

EDHIREJ, A. et al. Cassava/sugar palm fiber reinforced cassava starch hybrid composites: Physical, thermal and structural properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 75–83, 2017.

FALGUERA, V. et al. Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use. **Trends in Food Science and Technology**, v. 22, n. 6, p. 292–303, 2011.

FAO (2017). **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Disponível em <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>, acessado em 18.05.2019.

FERREIRA, A. H. **Efeito da adição de surfactantes e do ajuste de pH sobre filmes a base de gelatina, triacetina, ácidos graxos e ceras de carnaúba e de cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2006.

FIORDA, F. A. et al. Farinha de bagaço de mandioca: aproveitamento de subproduto e comparação com fécula de mandioca. **Pesq. Agropec. Trop.**, Goiânia, v. 43, n. 4, p. 408–416, 2013.

FOLLMANN, A. J. et al. Degradação De Sacolas Plásticas Convencionais E Oxibiodegradáveis. **Ciência e Natura**, v. 39, n. 1, p. 187, 2017.

GARRIDO, T. et al. Tailoring soy protein film properties by selecting casting or compression as processing methods. **European Polymer Journal**, v. 85, p. 499–507, 2016.

GÓMEZ, E. F.; MICHEL, F. C. Biodegradability of conventional and bio-based plastics and natural fiber composites during composting, anaerobic digestion and long-term soil incubation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 12, p. 2583–2591, 2013.

GUERRERO, P. et al. Mechanical and thermal properties of soy protein films processed by casting and compression. **Journal of Food Engineering**, v. 100, n. 1, p. 145–151, 2010.

GUERRERO, P. et al. Crosslinking of chitosan films processed by compression molding. **Carbohydrate Polymers**, v. 206, p. 820–826, 2019.

HEIDBREder, L. M. et al. Tackling the plastic problem: A review on perceptions, behaviors, and interventions. **Science of the Total Environment**, v. 668, p. 1077–1093, 2019.

HOSSEINI, M. H.; RAZAVI, S. H.; MOUSAVI, M. A. Antimicrobial, physical and mechanical properties of chitosan-based films incorporated with thyme, clove and cinnamon essential oils. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 33, n. 6, p. 727–743, 2009.

HSIEH, C. F. et al. Structure, properties, and potential applications of waxy tapioca starches – A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 83, p. 225–234, 2019.

IMBERTY, A. et al. Recent Advances in Knowledge of Starch Structure. **Starch - Stärke**, v. 43,

n. 10, p. 375–384, 1991.

IMBERTY, A.; PÉREZ, S. A revisit to three-dimensional structure of B-type starch. **Biopolymers**, v. 27, p. 1205–1221, 1988.

KAEWATIP, K.; THONGMEE, J. Studies on the structure and properties of thermoplastic starch/luffa fiber composites. **Materials and Design**, v. 40, p. 314–318, 2012.

KAMPEERAPAPPUN, P. et al. Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 2, p. 155–163, 2007.

KUTZ, M. **Applied Plastics Engineering Handbook**. 2. ed. Delmar: Elsevier Inc., 2017.

LAI, L. S.; KOKINI, J. L. Physicochemical Changes and Rheological Properties of Starch during Extrusion (A Review). **Biotechnology Progress**, v. 7, n. 3, p. 251–266, 1991.

LARRAURI, M. et al. Chemical characterization and antioxidant properties of fractions separated from extract of peanut skin derived from different industrial processes. **Industrial Crops and Products**, v. 94, p. 964–971, 2016.

LIU, Z.; HAN, J. H. Film-forming Characteristics of Starches. **Journal of Food Science**, v. 70, n. 1, p. E31–E36, 2005.

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

LOPEZ, O. et al. Thermo-compression of biodegradable thermoplastic corn starch films containing chitin and chitosan. **LWT - Food Science and Technology**, v. 57, n. 1, p. 106–115, 2014.

LORENZO, J. M. et al. Main characteristics of peanut skin and its role for the preservation of meat products. **Trends in Food Science and Technology**, v. 77, n. April, p. 1–10, 2018.

LUCHESE, C. L. **Desenvolvimento de embalagens biodegradáveis a partir de amido contendo subprodutos provenientes do processamento de alimentos**. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2018.

LUCHESE, C. L. et al. Development and characterization of cassava starch films incorporated with blueberry pomace. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 834–839, 2018.

MACHADO, C. M.; BENELLI, P.; TESSARO, I. C. Sesame cake incorporation on cassava starch foams for packaging use. **Industrial Crops and Products**, v. 102, p. 115–121, 2017.

MAGAN, N.; ALDRED, D.; ARROYO, M. Mould prevention in bread. In: **Breadmaking: Improving quality, Second Edition**. 2. ed. Cranfield: Woodhead Publishing Limited, 2012. p. 597–613.

MAJID, I.; THAKUR, M.; NANDA, V. Biodegradable Packaging Materials. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, v. 1993, n. 2000, p. 1–11, 2018.

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

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: Produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137–156, 2010.

MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Sorbitol-vs Glycerol-Plasticized Whey Protein Edible Films: Integrated Oxygen Permeability and Tensile Property Evaluation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 4, p. 0–4, 1994.

MEDINA-JARAMILLO, C. et al. Active and smart biodegradable packaging based on starch and natural extracts. **Carbohydrate Polymers**, v. 176, n. May, p. 187–194, 2017.

MOORTHY, S. N. Physicochemical and Functional Properties of Tropical Tuber Starches: A Review. **Starch/Stärke**, v. 54, p. 559–592, 2002.

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

MORES, G. de V. et al. Sustainability and innovation in the Brazilian supply chain of green plastic. **Journal of Cleaner Production**, v. 177, p. 12–18, 2018.

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

MUSIOŁ, M. et al. Forensic engineering of advanced polymeric materials Part IV: Case study of oxo-biodegradable polyethylene commercial bag – Aging in biotic and abiotic environment. **Waste Management**, v. 64, p. 20–27, 2017.

MUTUNGI, C. et al. Crystallinity, thermal and morphological characteristics of resistant starch type iii produced by hydrothermal treatment of debranched Cassava starch. **Starch/Stärke**, v. 61, n. 11, p. 634–645, 2009.

OCHOA-YEPES, O. et al. Influence of process (extrusion/thermo-compression, casting) and lentil protein content on physicochemical properties of starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 208, n. August 2018, p. 221–231, 2019.

PANDEY, R. et al. Colouration of textiles using roasted peanut skin- an agro processing residue. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 1319–1326, 2018.

PASQUALOTO, C.; MANRICH, A.; MARTINS, M. A. Caracterização da pele de amendoim. **VIII Jornada Científica - Embrapa São Carlos**, 2016.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, 2013.

REIS, T. et al. Panorama da Produção de Amendoim no Brasil. In: **55º Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural**. Santa Maria, RS, 2017.

- RINDLAV-WESTLING, Å. et al. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, n. 2–3, p. 217–224, 1998.
- ROCHA, M.; SOUZA, M. M.; PRENTICE, C. Biodegradable Films: An Alternative Food Packaging. In: **Food Packaging and Preservation**. 1. ed. Porto Alegre: Elsevier Inc., 2018. p. 307–342.
- RYDZ, J. et al. Present and Future of Biodegradable Polymers for Food Packaging Applications. In: **1. ed. Zabrze: Elsevier Inc.**, 2018. p. 431–467.
- SANDERS, C. T. et al. Peanut skins-fortified peanut butters: Effects on consumer acceptability and quality characteristics. **LWT - Food Science and Technology**, v. 59, n. 1, p. 222–228, 2014.
- SANTOS, C. D. M. et al. Propriedades óticas de filmes produzidos a partir do resíduo da extração do óleo de abacate, amido e ácido cítrico. In: **XXV CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS 2016**. Gramado, RS, 2016.
- SCARPIN, L. J.; NETO, M. M.; MALAGOLLI, G. A. O sistema de rotação entre amendoim e cana-de-açúcar em áreas controladas por indústrias. **Revista Interface Tecnológica**, v. 10, n. 1, p. 95–103, 2011.
- SHI, R. et al. In vitro degradation and swelling behaviour of rubbery thermoplastic starch in simulated body and simulated saliva fluid and effects of the degradation products on cells. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 12, p. 3289–3300, 2006.
- SILVA, E. M. Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de pinhão. **Food hydrocolloids**, v. 13, n. 1, p. 12–19, 2011.
- SILVA, H. A.; MURRIETA, R. S. S. Mandioca, a rainha do Brasil? Ascensão e queda da Manihot esculenta no estado de São Paulo. **Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi**. Ciências Humanas, v. 9, n. 1, p. 37-60, 2014.
- SIRACUSA, V. et al. Biodegradable polymers for food packaging: a review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 19, n. 12, p. 634–643, 2008.
- SMITHERS PIRA. **The Future of Global Packaging to 2022**. Disponível em <https://www.smitherspira.com/resources/2018/february/the-future-of-packaging-trends>, acessado em 04.05.2019.
- SNA (2017). **Sociedade Nacional da Agricultura**. Disponível em <http://www.sna.agr.br>, acessado em 26.05.2019.
- SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; VITTORIA, V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. **Trends in Food Science and Technology**, v. 18, n. 2, p. 84–95, 2007.
- 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**, v. 46, n. 1, p. 110–117, 2012.
- 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.

TALJA, R. A. et al. Effect of amylose content on physical and mechanical properties of potato-starch-based edible films. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 2, p. 658–663, 2008.

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

THAKUR, R. et al. Starch-based films: Major factors affecting their properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 1079–1089, 2019.

TITA, S. P. S.; PAIVA, J. M. F. De; FROLLINI, E. Resistência ao Impacto e Outras Propriedades de Compósitos Lignocelulósicos: Matrizes Termofixas Fenólicas Reforçadas com Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar. **Polímeros**, v. 12, n. 4, p. 228–239, 2005.

TRINETTA, V. Biodegradable packaging. In: **Reference Module in Food Science**. Manhattan: Elsevier, 2016. p. 2.

TSUJITA, T.; SHINTANI, T.; SATO, H. Preparation and characterisation of peanut seed skin polyphenols. **Food Chemistry**, v. 151, p. 15–20, 2014.

VAN SOEST, J. J. G. et al. Crystallinity in starch bioplastics. **Industrial Crops and Products**, v. 5, n. 1, p. 11–22, 1996.

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

XIE, F. et al. Starch-based nano-biocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10–11, p. 1590–1628, 2013.

ZAIDUL, I. S. M. et al. DSC study of mixtures of wheat flour and potato, sweet potato, cassava, and yam starches. **Journal of Food Engineering**, v. 86, n. 1, p. 68–73, 2008.

ZHANG, Y.; HAN, J. H. Plasticization of pea starch films with monosaccharides and polyols. **Journal of Food Science**, v. 71, n. 6, p. 253–261, 2006.