

INSTITUTO FEDERAL CATARINENSE - CAMPUS ARAQUARI

**GABRIEL LOURENÇO DA SILVA, JHENNIFFER GABRIELE ROCHA
DOS SANTOS, JULIANA HOFFMANN ALVES, MARIANA CAMILO
MARIA, RAFAELA DE AZEVEDO PITZ.**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA
ADICIONADO DE ÁCIDO CÍTRICO**

ARAQUARI/SC

2019

**GABRIEL LOURENÇO DA SILVA, JHENNIFFER GABRIELE
ROCHA DOS SANTOS, JULIANA HOFFMANN ALVES,
MARIANA CAMILO MARIA, RAFAELA DE AZEVEDO PITZ.**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA
ADICIONADO DE ÁCIDO CÍTRICO**

Trabalho final do Projeto de Iniciação Científica Integrada (PIC-QUIMI) apresentado ao Instituto Federal Catarinense – Campus Araquari como parte complementar à matriz curricular do Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio.
Orientadora: Mônica Oliveira Reis.
Coorientadora: Profª Paula Vergara da Silva.

**ARAQUARI/SC
2019**

RESUMO

A grande empregabilidade dos plásticos sintéticos se deve à sua fácil produção, ao baixo custo, a ampla área de aplicação e a sua durabilidade, sendo esse último o mais preocupante, gerando grandes problemas ambientais, pois o plástico à base de petróleo é um material com caráter hidrofóbico, que não permite a ação microbiana, assim demorando centenas de anos para decompor-se. Por esse motivo, nos últimos anos tem-se procurado tipos de embalagens alternativas, provenientes de recursos renováveis e biodegradáveis que tenham um bom desempenho, sem prejudicar o meio ambiente, sendo o amido uma matéria-prima muito utilizada na produção de filmes biodegradáveis, o qual é totalmente biodegradável e disponível na natureza. Pensando nisso, neste trabalho foram produzidos filmes biodegradáveis a base de amido de mandioca com a incorporação de ácido cítrico (antes e durante o preparo dos filmes), visando avaliar o seu efeito nas propriedades dos filmes. Primeiramente foi realizada a modificação do amido com ácido cítrico e a determinação da umidade do amido nativo e do amido modificado. A técnica utilizada para a produção dos filmes foi o método *casting*, que consiste na preparação de uma solução filmogênica, seguida de sua secagem em estufa. A caracterização dos filmes foi feita através do aspecto visual, espessura, permeabilidade ao vapor de água e perda de massa em água. A permeabilidade ao vapor de água e perda de massa em água diminuíram com a incorporação de ácido cítrico nos filmes. A incorporação de ácido cítrico durante o preparo dos filmes, além de melhorar as propriedades demandou menos tempo e reagentes para a sua realização em relação a incorporação de ácido cítrico antes do preparo dos filmes.

Palavras-chave: biodegradável, embalagens, *casting*, plástico, amido.

ABSTRACT

The big empregability of synthetic plastics is due to a your production facility, to low cost, the wide application área and durability, being this last one the most worrisome, generatingbig environmental problems, because the oil based plastic is a material with hydrophobic character, that doesn't allow the microbial action, taking hundreds of years to decompose. For this reason, in the last years has been looking for alternative packaging types, from renewable resources and biodegradable, which perform well, without harm the environmental, being starch a feedstock very used in the production of biodegradable films, which is totally biodegradable and is available in nature. Thinking about that, in this project were produced biodegradable films based o cassava starch with incorporation of citric acid, aiming evaluate your efect on film properties. First was realized the starch modification with citric acid and the moisture determination of native starch and modified starch. The technique used for the production films was casting method, which consist in the preparation of a filmogenic solution, followed by oven drying. The characterization of films was made through of the visual aspect, thickness, water vapor permeability and mass loss in water. Water vapor permeability and water mass loss decreased with incorporation of citric acid. The direct incorporation of citric acid besides improving the properties of films, take less time, and reagents for its realization, in relation to starch modification.

Keywords: biodegradable, packaging, casting, plastic.

SUMÁRIO

1 TEMA	6
1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA	6
2 OBJETIVO GERAL	7
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	7
3 INTRODUÇÃO	8
4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	10
4.1 EMBALAGENS PLÁSTICAS	10
4.2 BIOFILMES.....	10
4.3 AMIDO.....	11
4.3.1 Amido de mandioca	11
4.3.2 A estrutura do amido.....	11
4.3.3 O amido como biofilme.....	13
4.4 PRODUÇÃO DOS FILMES.....	15
5 METODOLOGIA DA PESQUISA.....	16
5.1 MATERIAIS.....	16
5.1 MODIFICAÇÃO DO AMIDO COM ÁCIDO CÍTRICO.....	16
5.2 PREPARAÇÃO DO FILME	16
5.3 DETERMINAÇÃO DA UMIDADE DO AMIDO.....	16
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	18
5.4.1 Análise Subjetiva.....	17
5.4.2 Espessura.....	18

5.4.3 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA).....	18
5.4.4 Perda de Massa em Água (PMA).....	19
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	20
6.1 UMIDADE DOS AMIDOS	20
6.2 ESPESSURA	20
6.3 ANÁLISE SUBJETIVA.....	21
6.4 PERMEABILIDADE AO VAPOR DA ÁGUA (PVA) E PERDA DE MASSA EM ÁGUA (PMA).....	22
7 CONCLUSÃO.....	24
REFERÊNCIAS	25

1 TEMA

Produção e caracterização de filmes biodegradáveis a base de amido e aditivos.

1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA

Produção de filmes biodegradáveis usando como matéria prima amido de mandioca nativo e amido de mandioca modificado com ácido cítrico e caracterização através do aspecto visual, espessura, permeabilidade ao vapor da água e perda de massa em água.

2 OBJETIVO GERAL

Produzir filmes biodegradáveis de amido de mandioca com a incorporação de ácido cítrico.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar quimicamente o amido de mandioca com ácido cítrico;
- Desenvolver filmes biodegradáveis através da técnica *casting*;
- Avaliar os filmes por meio do aspecto visual, espessura, permeabilidade ao vapor da água e perda de massa em água.

3 INTRODUÇÃO

A palavra plástico vem do grego *plástikos*, que significa algo moldável. Ele foi desenvolvido no início do século XX, e aos poucos foi sendo cada vez mais utilizado na fabricação dos mais variados objetos. Além da grande variabilidade de produtos que se pode produzir a partir do plástico e seu baixo custo, outro fator que faz com que ele seja um material com seu uso cada vez mais difundido, é a sua durabilidade e resistência adquirida pela sua estabilidade estrutural. Devido a sua resistência os plásticos levam séculos para se degradar o que é um enorme problema para o meio ambiente (PIATTI, M. T; RODRIGUES, R. A. F., 2005).

Várias medidas necessitam ser tomadas para que os problemas provenientes do descarte de embalagens plásticas na natureza possam ser amenizados, dentre estas medidas estão a diminuição da produção de lixo e o aumento da reciclagem. Entretanto, existe uma grande necessidade de se criar um produto ecologicamente sustentável para a substituição total ou parcial do plástico convencional.

O interesse em substituir as embalagens plásticas comuns por materiais biodegradáveis têm crescido. Várias pesquisas têm sido realizadas, tanto para descobrir novas matérias-primas para a produção de plásticos, como para aprimorar os aspectos das embalagens (SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E, 2007; BRITO, 2019). Os plásticos biodegradáveis, principalmente os originados de fontes naturais renováveis, são potenciais alternativas para a substituição de plásticos provenientes de fontes petrolíferas (SCHMIDT, 2006).

O amido, após sua transformação em um material termoplástico, é considerado um polímero com alto potencial para estes fins, principalmente no setor de embalagens, por características como: baixo custo, alta disponibilidade, ser renovável e biodegradável (SCHMIDT, 2006). Porém a produção de embalagens compostas unicamente por amido não é viável devido à sua higroscopicidade e a suas propriedades mecânicas limitadas, o que torna os materiais produzidos quebradiços e sensíveis ao contato com a água. A incorporação de plastificantes como o glicerol interferem na interação entre as cadeias de polímeros e na formação do produto final, mudando as propriedades físicas do filme biodegradável (BRITO, 2019).

De acordo com Spier (2010), modificação dos amidos é uma alternativa que vem sendo trabalhada há algum tempo com a premissa de diminuir as deficiências do amido nativo, permitindo que a sua utilização na indústria seja mais requisitada. Modificar o amido com ácido faz com que a substância ácida penetre livremente pelas partes amorfas do grânulo de amido.

Na modificação do amido utilizando ácido cítrico ocorre a interação dos grupos hidroxila do amido com os do ácido produzindo uma reação de esterificação do composto. Como o amido contém muitos grupos hidroxila e o ácido cítrico consegue se ligar em mais de uma molécula de amido por vez são criadas ligações cruzadas, que melhoram alguns aspectos dos filmes como maneabilidade, a permeabilidade ao vapor da água e diminuem a propensão ao rasgamento dos filmes (SHI *et al.*, 2008).

Diante disso, o trabalho consiste em incorporar ácido cítrico em filmes de amido de mandioca produzidos pela técnica *casting* e avaliar o seu efeito nas características dos filmes.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 EMBALAGENS PLÁSTICAS

Historicamente, durante os anos de 1950 e 1960, observou-se um significativo desenvolvimento na produção de embalagens, que é uma das indústrias mais relevantes mundialmente (GARCIA, 2005 *apud* HENRIQUE *et al.*, 2016). A inclusão e crescimento do uso das embalagens plásticas no mercado, substituindo as embalagens de papel, teve início na década de 70. Essa ascensão econômica se deu ao fato de o plástico ter algumas vantagens, como, a sua leveza, o baixo custo, flexibilidade, assepsia e alta resistência. Por essas características, as sacolas descartáveis de plástico convencional, dominaram a função de facilitar o transporte e guardar os produtos (SANTOS *et al.*, 2011).

Porém, podem ser apontados aspectos negativos relacionados ao curto tempo de uso e a difícil degradabilidade das embalagens plásticas, pois ao serem degradadas podem ocasionar substâncias nocivas, de prolongada persistência e de difícil controle ambiental (FORLIN, F. S.; FARIA, J. A. F., 2002).

Segundo Santos *et al.* (2011) o ambiente marinho é intensamente impactado, pois, o lixo plástico pode ser levado por milhares de quilômetros pelas correntes oceânicas, afetando assim a vida marinha, se mostrando um dos maiores problemas ambientais marinhos globais do século XXI.

De acordo com Forlin e Faria (2002) a pesquisa e o planejamento de embalagens com componentes que favoreçam a sua degradação ambiental é um grande desafio. Elas apresentam um requisito importante, ter a resistência necessária para ser útil ao consumidor e precisam ser amigáveis com o meio ambiente.

4.2 BIOFILMES

Os filmes biodegradáveis, diferente dos sintéticos oriundos do petróleo, passam pela biodegradação de maneira relativamente fácil, se incluindo inteiramente à natureza. Por isso, institutos de pesquisas, frequentemente vinculados ao setor industrial, tem foco em uma linha de pesquisa que pretende desenvolvê-los (CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; NETO, S. C.,

2006). Algo só é considerado biodegradável se os microrganismos presentes no meio ambiente puderem transformá-lo em uma substância existente naturalmente em nosso meio (SNYDER, 1995 *apud* . CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; NETO, S. C., 2006).

Resumidamente, a biodegradação de um polímero “é o processo intrínseco pelo qual micro-organismos e suas enzimas consomem este polímero como fonte de nutrientes, em condições normais de umidade, temperatura e pressão” (MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F., 2010).

Os biofilmes são comumente feitos com materiais biológicos, como polissacarídeos, proteínas, lipídios e derivados. A produção dos filmes é fundamentada na solubilização dos biopolímeros em um solvente (água, etanol ou ácidos orgânicos) e adição de aditivos (plastificantes ou agentes de liga) obtendo uma solução filmogênica (HENRIQUE, C. M., CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S., 2008).

4.3 AMIDO

4.3.1 Amido de mandioca

Segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), em seu levantamento referente ao ano de 2016, a produção mundial de raiz de mandioca correspondeu a 277,1 milhões de toneladas. O Brasil foi responsável pela produção de 21,08 milhões de toneladas sendo o 4º maior produtor mundial de mandioca, perdendo apenas para Nigéria, Tailândia e Indonésia. A Região Sul do Brasil é a terceira colocada na produção de mandioca, com 21,1% da safra nacional, sendo a Região Norte a primeira com 36,1% e a Região Nordeste a segunda com 25,1%. Por esses fatores o amido de mandioca é um produto com enorme viabilidade e de fácil acesso, tornando-o a melhor opção para ser utilizado na produção do biofilme (EMBRAPA, 2018; CONAB, 2018).

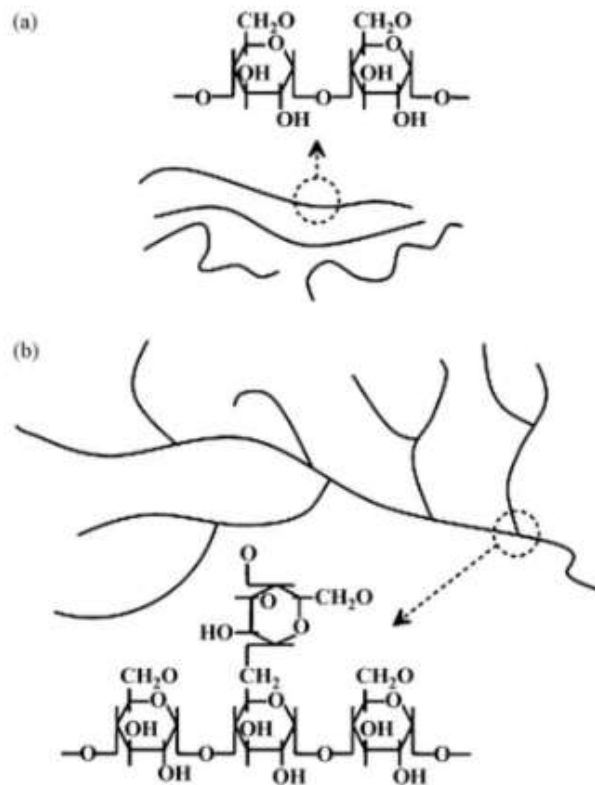
4.3.2 A estrutura do amido

O amido é um polissacarídeo que é produzido basicamente por plantas como meio de armazenar energia no interior das células. Dentro de um grânulo de amido é possível observar

a sua estrutura mesoscópica (intermediária) que é formada para se adaptar as necessidades de uma planta específica e, por isso, é muito mais complexa que a de um polímero sintético (LIU *et al.*, 2009).

Apesar das estruturas específicas dos diferentes amidos ainda estarem sendo esclarecidas, se estabeleceu que o amido é um material heterogêneo constituído por duas estruturas, uma linear (amilose) e a outra ramificada (amilopectina). A Figura 1 mostra a estrutura química em um esquema da amilose e da amilopectina (LIU *et al.*, 2009), é possível observar a presença dos grupos hidroxila o qual acarreta uma natureza altamente hidrofílica ao amido (CORRADINI *et al.*, 2007).

Figura 1 – Estrutura química da amilose (a) e da amilopectina (b)



Fonte: LIU *et al.* (2009).

4.3.3 O amido como biopolímero

O amido é um dos biopolímeros mais utilizados para compor a formulação de filmes biodegradáveis, pelo seu baixo custo e disponibilidade. Os tipos de amido usados para este propósito podem ser os nativos, extraídos de várias fontes vegetais, ou os modificados (HENRIQUE, C. M., CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S., 2008).

Apesar dos vários benefícios de se usar o amido como matéria prima para produzir filmes, quando eles são compostos exclusivamente por amido não é exequível devido à sua higroscopicidade e a suas propriedades mecânicas limitadas, o que os faz materiais quebradiços e sensíveis ao contato com a água. (SILVA, 2011)

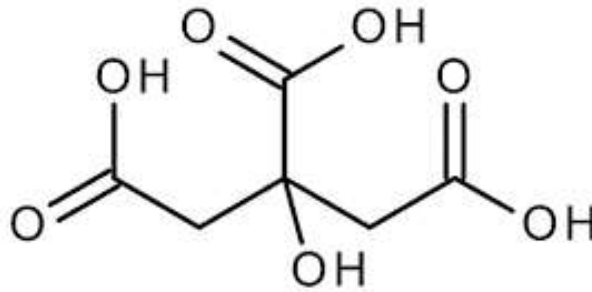
O amido granular não possui característica termoplástica. A insolubilidade do grânulo de amido em água fria é justificada pelas fortes ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias unidas. Porém, sobre a influência de água e aquecimento, a água é incluída na estrutura do grânulo e constituintes mais solúveis como a amilose, se dissociam e passam para fora do grânulo. Este processo é nomeado como gelatinização. Com a gelatinização, há um aumento crescente da viscosidade do meio a qual alcança o seu máximo na temperatura de gelatinização e os grânulos são completamente quebrados e as regiões cristalinas gel somem (CORRADINI *et al.*, 2007).

Quando se incorpora plastificantes ao amido eles alteram a interação entre as cadeias de polímeros e no resultado final, transformam as propriedades físicas do filme biodegradável (BRITO, 2019). Os plastificantes são geralmente, moléculas pequenas, pouco voláteis e são adicionados aos polímeros de alto peso molecular para abaixar seu ponto de fusão durante o processamento, sendo o glicerol e a água os plastificantes mais utilizados para o amido (MATHEW e DUFRESNE, 2002).

Os plastificantes ampliam a flexibilidade dos filmes por meio da interação com as cadeias de amido que aumentam os níveis de mobilidade molecular. O glicerol pela sua afinidade e interação com as cadeias de amido, leva a um crescimento da mobilidade molecular e, portanto da flexibilidade dos filmes de amido. Entretanto, ocasiona o aumento da hidroflicidade e permeabilidade ao vapor de água, causado por seu caráter hidrofílico (SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007).

Uma maneira de melhorar as características dos filmes é através da modificação do amido, como por exemplo, a modificação com ácido cítrico, o qual é um ácido de baixo custo e atóxico e quando utilizado em baixas concentrações, os seus grupamentos carboxílicos, que podem ser observados na Figura 2, são capazes de ligar com as moléculas do amido, criando ligações cruzadas, contribuindo para a melhora de várias características dos filmes, como resistência e estabilidade térmica (SHIT *et al.*, 2007; NING *et al.*, 2007).

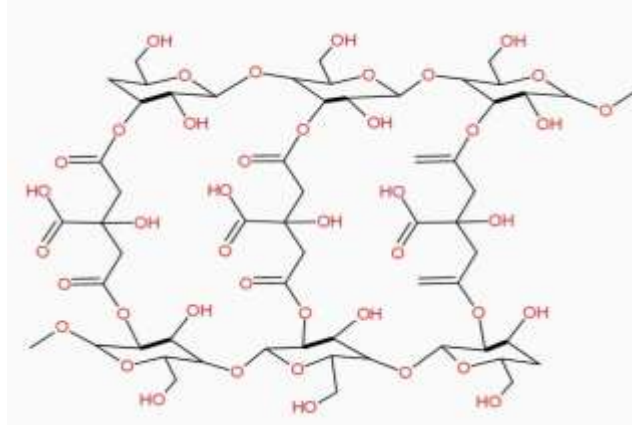
Figura 2 – Molécula de ácido cítrico.



Fonte: Garcia (2010).

NING *et al.* (2007) utilizaram ácido cítrico para modificar o amido durante o processo de fusão. Comparado ao glicerol, o ácido cítrico pode aumentar as propriedades mecânicas das blendas, por iniciar uma reação de esterificação com o amido e assim estabilizar melhor as interações entre as cadeias como mostrado na Figura 3

Figura 3 - Molécula oriunda da reação de esterificação que acontece na modificação do amido com ácido cítrico.



Fonte: Os autores.

4.4 PRODUÇÃO DOS FILMES

O *casting* é uma técnica muito utilizada na fabricação de filmes biodegradáveis. Para a formação do filme é necessário que a macromolécula usada possua a capacidade de formar uma matriz contínua e coesa. O amido é uma das macromoléculas compatíveis com os requisitos para a realização da técnica. Para o amido a técnica acontece da seguinte forma, depois da gelatinização térmica dos grânulos imersos em grande quantidade de água, a amilose e a amilopectina se dispersam na solução e, no processo de secagem, elas se reorganizam, dando origem a uma matriz coesa e continua capaz de dar forma aos filmes. A estrutura cristalina dos filmes de amido, e conseqüentemente, as propriedades mecânicas, são completamente dependentes das condições de secagem destes. A umidade relativa dos filmes no processo de secagem também é um fator importante, filmes sob maiores umidades relativas constituem estruturas com maior grau de cristalinidade e maior teor de umidade residual, característica está que tornam os filmes mais passíveis a alterações durante o seu armazenamento e utilização (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Apesar de muito utilizada, esta técnica de produção de filmes possui algumas desvantagens, como por exemplo, a dificuldade de incorporação de matérias de naturezas diferentes, problemas de retirada do filme do suporte usado para a secagem, dificuldade de aumento de escala de produção e longos períodos de secagem (MORAES, 2013).

5 METODOLOGIA DA PESQUISA

5.1 MATERIAIS

Foram utilizados amido de mandioca nativo, adquirido em um supermercado na cidade de Joinville-SC (MAFIL[®]), glicerol (ISO FAR[®]), ácido cítrico (ISO FAR[®]) e hidróxido de sódio (ISO FAR[®]) provenientes do laboratório de química do IFC – campus Araquari.

5.2 MODIFICAÇÃO DO AMIDO COM ÁCIDO CÍTRICO

A modificação de amido com ácido cítrico foi feita de acordo com a metodologia utilizada por Alves et al. (2015). Foram pesados 100 g de ácido cítrico e, em seguida, este foi dissolvido em 50 mL de água destilada e com uma solução de NaOH 6M sucedeu o ajustamento do pH para 3,5 e o volume foi avolumado para 250 mL pela adição de água destilada. A solução de ácido cítrico (250 mL) foi misturada com 250 g de amido de mandioca nativo em uma bandeja durante 16 h em temperatura ambiente. Após esse período, a mistura foi submetida à temperatura de 50 °C durante 12 h em estufa. A mistura foi moída e seca em estufa com circulação de ar (SOLAB[®]) *overnight* a uma temperatura de 105°C. A mistura seca foi lavada com 3 L de água destilada para remover o ácido que não reagiu. O amido lavado foi seco ao ar à temperatura ambiente por aproximadamente 48 h.

5.3 PREPARAÇÃO DO FILME

Na Tabela 1 estão descritas as formulações que foram utilizadas para a preparação dos seguintes filmes: ANC (amido de mandioca nativo – controle), AMAC (amido de mandioca modificado com ácido cítrico) e ANAC (amido de mandioca nativo acrescido de ácido cítrico durante o preparo do filme). As formulações que foram utilizadas na produção dos filmes foram adaptadas de acordo com as usadas por Cardoso (2017).

Tabela 1 – Formulações dos filmes de amido de mandioca.

MATERIAL	ANC	AMAC	ANAC
H ₂ O (%)	95,2	95,2	94,8
Amido de mandioca nativo (%)	4,0	0	4,0
Amido de mandioca modificado (%)	0	4,0	0
Glicerol (%)	0,8	0,8	0,8
Acido cítrico (%)	0	0	0,4

Para o filme ANC, 10 g de amido nativo foram gelatinizados com 238 mL de água destilada em uma placa de aquecimento com agitação (SOLAB[®]) à 100°C por aproximadamente 20 min. Depois de gelatinizado foi adicionado 2 g de glicerol. No caso do filme AMAC, foi realizado o mesmo procedimento que o anterior, mas com adição de 10 g de amido modificado em vez do nativo. Para a formulação ANAC, a diferença é que o ácido cítrico (1 g) foi adicionado junto ao amido nativo (10 g) e seguiu o mesmo procedimento que as demais formulações. Após o processo, verteu-se cada formulação em placas de Petri de acrílico, sendo que em cada placa adicionou-se 22 mL de solução filmogênica (quantidade definida através de testes preliminares) para secagem em estufa (FANEM[®]) a 40°C durante aproximadamente 24 horas. Os filmes foram removidos das placas com auxílio de uma pinça e com cuidado para não danificar a sua estrutura.

5.4 DETERMINAÇÃO DA UMIDADE DO AMIDO.

A determinação da umidade dos amidos foi realizada em duplicata com o auxílio de uma balança determinadora de umidade (OHAUS[®]) seguindo as instruções de uso do fabricante segundo OHAUS (2018) utilizando 3 g de amido a 105 ° C.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

5.5.1 Análise Subjetiva

Os filmes foram analisados de forma subjetiva, considerando aspectos como homogeneidade, continuidade da matriz polimérica, facilidade de desprendimento do suporte, manuseio e fragilidade (SANTOS *et al.*, 2017).

5.5.2 Espessura

A espessura foi obtida pela média de cinco medidas em diferentes pontos do filme, utilizando-se um paquímetro digital (KING TOOLS®).

5.5.3 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada gravimetricamente de acordo com o método da ASTM E-96-(00) (2000) com algumas modificações. O filme, previamente condicionado por 48 horas em umidade relativa (UR) de 53% (solução saturada de $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)$), foi posicionado na parte superior de um erlenmeyer e preso com o auxílio de um elástico. O interior do erlenmeyer foi parcialmente preenchido com MgCl_2 – 33% de UR, e o sistema foi introduzido no dessecador contendo solução saturada de NaCl a 75,3% de UR, criando um gradiente de UR para a passagem de vapor de água para o interior do erlenmeyer. Foram realizadas treze pesagens sucessivas, em intervalos de tempo variados. O ganho de massa (m) foi graficado em função do tempo (t), e então determinado o coeficiente angular (m/t) e a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) dada pela Equação 1:

$$TPVA = m/t \times l/A \quad [\text{Eq. 1}]$$

Onde **A** é a área de permeação do corpo de prova (m^2).

Para cada formulação desenvolvida, o ensaio foi realizado em duplicata. A permeabilidade ao vapor de água foi obtida pela Equação 2:

$$PVA = (TPVA \times e) / p_s \times (UR_1 - UR_2) \quad [\text{Eq. 2}]$$

Onde **e** é a espessura média do corpo de prova (m), **p_s** pressão de saturação de vapor à temperatura do ensaio (Pa), **UR₁** é a umidade relativa no interior do dessecador e **UR₂** é a umidade relativa no interior do erlenmeyer.

5.5.4 Perda de Massa em Água (PMA)

A perda de massa em água foi determinada de acordo com Olivato *et al.* (2012). As amostras foram previamente dessecadas por três dias em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro (CaCl₂) (0% UR). Após a pesagem, os filmes foram imersos em água destilada, mantendo a proporção de 30:1 (água/amostra), por 48 horas a 25°C. As amostras foram então removidas e secas a 105°C por 4 horas, e a massa da amostra condicionada após o tratamento foi utilizada para determinar a perda de massa em água (%). As determinações foram realizadas em triplicata. A perda de massa em água foi obtida pela Equação 3:

$$\text{Perda de massa} = (ms_i - ms_f) / ms_i \times 100\% \quad [\text{Eq. 3}]$$

Onde **ms_i** é a massa seca inicial e **ms_f**, a massa seca final

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 UMIDADE DOS AMIDOS

A umidade do amido nativo foi de $13,51 \pm 0,04$ % e a do amido modificado foi de $11,34 \pm 0,04$ %, ambos os números são semelhantes com os encontrados por SANTOS (2012) que para o amido de mandioca nativo foi de 12,3% e para o amido modificado por ácido foi de 11,85%. A diminuição da umidade do amido modificado em relação ao nativo já era esperada seguindo da premissa que ao realizar a modificação acontece uma reação de esterificação que libera moléculas de água, que foram evaporadas durante o processo de secagem do amido modificado fazendo com que o mesmo possua uma umidade menor.

6.2 ESPESSURA

O filme com o amido nativo (ANC) apresentou a menor espessura, por sua vez o filme com o amido modificado (AMAC) apresentou a maior espessura, já os filmes de amido nativo adicionado de ácido cítrico (ANAC) apresentou espessura média entre os filmes como observado na Tabela 2. A espessura tem relação direta com as propriedades dos filmes, sendo o controle da espessura difícil, principalmente quando se utiliza o método *casting* para a produção dos filmes, pois deve-se levar em conta alguns fatores, tais como, a quantidade de solução filmogênica que é colocada nas placas, esta quantidade deve ser padronizada, o nível da mesa da estufa que pode ocasionar diferenças caso esteja desnivelada, adição de algum aditivo, etc (SOBRAL, 2000).

Tabela 2 – Espessura dos filmes produzidos.

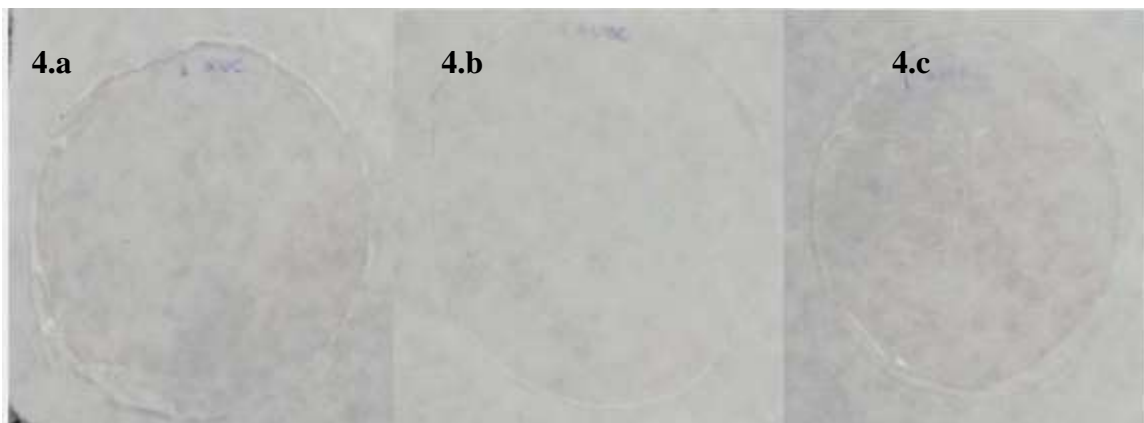
Formulações	Espessura (mm)
ANC	$0,028 \pm 0,010$
ANAC	$0,035 \pm 0,013$
AMAC	$0,055 \pm 0,013$

Resultados expressos em (média \pm desvio padrão).

6.3 ANÁLISE SUBJETIVA

Observando a Tabela 3 podemos concluir que no quesito homogeneidade, o filme AMAC (Figura 4c) obteve o melhor resultado e o filme ANAC (Figura 4b) e o ANC (Figura 4a) tiveram juntos um resultado mediano. Sobre o aspecto manuseabilidade o ANC teve um resultado insatisfatório, o AMAC teve um resultado satisfatório, já o ANAC teve um resultado excelente nesse aspecto. Com relação ao desprendimento do suporte o ANC foi o filme que demonstrou maior dificuldade nesse aspecto, o AMAC teve um bom desprendimento, enquanto o ANAC foi o que exibiu maior facilidade no desprendimento. E por fim o único filme que apresentou propensão ao rasgamento foi o de amido nativo (ANC).

Figura 4 – Filmes ANC (a), ANAC (b), AMAC (c)



Fonte: Os autores

Tabela 3 – Análise subjetiva dos filmes.

Formulações	Homogeneidade	Manuseabilidade	Propensão ao rasgamento	Desprendimento do suporte
ANC	XX	X	SIM	X
AMAC	XXX	XX	NÃO	XX
ANAC	XX	XXX	NÃO	XXX
	X – Deficiente	XX – Boa	XXX – Excelente	

Olivato (2010) observou que filmes de amido/poli (adipato-co-tereftalato de butileno) adicionados de ácido cítrico apresentam-se mais homogêneos e menos frágeis, provavelmente devido à capacidade do ácido cítrico realizar ligações cruzadas.

6.4 PERMEABILIDADE AO VAPOR DA ÁGUA (PVA) e PERDA DE MASSA EM ÁGUA (PMA)

Os resultados de PVA e PMA estão expressos na Tabela 4. É possível observar que tanto a PVA como a PMA diminuíram com a incorporação de ácido cítrico, seja por meio da modificação química do amido antes do preparo do filme ou pela adição de ácido cítrico durante o preparo do filme

Isso se deve, pois o ácido cítrico apresenta uma estrutura multicarboxílica, por isso pode agir como um agente de ligações cruzadas reforçando as ligações de hidrogênio, dificultando a difusão da água na matriz dos filmes e diminuindo assim a permeabilidade ao vapor da água.

Ghanbarzadeh *et al.* (2011) verificaram que a PVA em um filme com 0% de ácido cítrico foi de $4,5 \times 10^{-7} \text{ g. (m.h.Pa)}^{-1}$ e para o mesmo filme com a adição de 5% de ácido cítrico a PVA encontrada foi $4,0 \times 10^{-7} \text{ g. (m.h.Pa)}^{-1}$ confirmando a melhora na PVA dos filmes contendo ácido cítrico. Ma *et al.* (2009), Garcia *et al.* (2011) e Olivato *et al.* (2012a) também observaram que o ácido cítrico reduz a permeabilidade ao vapor de água em filmes de amido.

Tabela 4 – Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) e Perda de Massa em Água (PMA) dos filmes.

Formulações	PVA x $10^{-11} \text{ g. (m.s.Pa)}^{-1}$	PMA (%)
ANC	$4,85 \pm 0,18$	$100 \pm 0,0$
AMAC	$3,77 \pm 0,19$	$38,3 \pm 1,3$
ANAC	$3,51 \pm 0,09$	$23,2 \pm 0,8$

Resultados expressos em (média \pm desvio padrão).

O filme ANC teve índice de perda de massa em água igual a 100% pois solubilizou por completo e ao passar pelo processo de secagem na estufa formou uma espécie de gel com características totalmente diferentes do filme original.

O mesmo fato que justifica a diminuição da PVA, também pode justificar a diminuição exorbitante da PMA dos filmes preparados sem nenhum aditivo para os filmes contidos de ácido cítrico, pois as ligações cruzadas impedem a dissolução em água das cadeias poliméricas formadas.

7 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos com as análises mostraram uma melhora significativa nas formulações com amido modificado antes do preparo dos filmes e ainda mais nas formulações com adição de ácido cítrico durante o preparo dos filmes mostrando a eficácia desse aditivo na formulação. Essa melhora pode ser observada na diminuição da permeabilidade ao vapor de água, da perda de massa em água e uma melhora perceptível nas análises subjetivas.

Conclui-se, portanto, que a formulação com a adição de ácido cítrico durante o preparo dos filmes foi a que teve a melhor performance diante das caracterizações, e também pode-se afirmar que a modificação do amido antes do preparo dos filmes melhorou as propriedades dos filmes quase tanto como a adição do ácido durante o preparo dos filmes. A incorporação de ácido cítrico durante o preparo dos filmes obteve destaque não só pela melhora nas propriedades dos filmes, mas também pela menor demanda de tempo e reagentes em relação à modificação do amido antes do preparo do filme, como pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5 – Relação entre as análises com os benefícios de cada filme

	PVA x 10⁻¹¹ g.(m.s.Pa)⁻¹	PMA (%)	Tempo de preparo	Gasto de reagentes	Análises subjetivas
ANC	4,85 ± 0,18	100 ± 0,0	Baixo	Baixo	Média/ruim
AMAC	3,77 ± 0,19	38,3 ± 1,3	Alto	Alto	Boa
ANAC	3,51 ± 0,09	23,2 ± 0,8	Baixo	Baixo	Ótima

Fonte: os autores

REFERÊNCIAS

- ALVES, *et al.* Produção e caracterização de amidos de mandioca modificados. **Revista AGROTEC** – v. 36, n. 1, p. 58-64, 2015.
- ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test methods for water transmission of material** – E-96-00. In: Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: ASTM, 2000.
- BRITO, J. H. **Produção e caracterização estrutural, morfológica e térmica de filmes biodegradáveis utilizando amido de caroço de abacate (*Persea americana* Mill) e bagaço de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz)**. 98 f., il. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos – Área de concentração – Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa-UEPG. Ponta Grossa, 2019
- CANGEMI, José Marcelo; SANTOS, Antonia Marli dos e NETO, Salvador Claro. Biodegradação: uma alternativa para minimizar os impactos decorrentes dos resíduos plásticos. **Química Nova na Escola**. Nº 22, NOVEMBRO 2005.
- CARDOSO, D. A. T. **Desenvolvimento e Caracterização de Filmes de Amido de Mandioca Contendo Extrato de Água de Cozimento de Pinhão**. 32 f. Trabalho de conclusão de curso – Engenharia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal Do Paraná (UTFPR). Campo Mourão, 2017.
- CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. **Análise mensal- Fevereiro, 2018**.
- CORRADINI, E. *et al.* **Amido Termoplástico**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, V. 27, 2007
- EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária. **Mandioca em números**. 2018. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/congresso-de-mandioca-2018/mandioca-em-numeros>>. Acesso em 11 jul. 2019
- FORLIN, F. S.; FARIA, J. A. F. Considerações Sobre a Reciclagem de Embalagens Plásticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 12, nº 1, p. 1-10, 2002. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/po/v12n1/9876>>. Acesso em: 17 mai. 2019
- GARCIA, P. S. **Ácido cítrico como compatibilizante entre amido e poliéster em filmes tubulares produzidos por extrusão**. 2010. 66p. Dissertação (Mestrado em ciência de alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2010.
- GARCIA, *et al.* Citric acid as multifunctional agent in blowing films of starch/PBAT. **Quim. Nova**, Vol. 34, No. 9, 1507-1510, 2011

GHANBARZADEH, B et. al. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. **Industrial Crops and Products**. v.33 p.229-235. 2011.

HENRIQUE *et al.* - **Diferentes alternativas para embalagens**. Pesquisa & Tecnologia, vol. 13, n. 1, Jan- Jun 2016. Disponível em: < http://www.apta regional.sp.gov.br/acesse-os-artigos-pesquisa-e-tecnologia/agregacao-de-valor-e-eng-de-alimentos/edicao-2016/janeiro-junho-4/1682-diferentes-alternativas-para-embalagens/file.html?force_download=1> Acesso em: 17 mai 2019.

HENRIQUE, C. M., CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. 2008, 28 (Enero-Marzo) : Disponível em: <<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=395940086033>>. Acesso em: 21 mai 2019.

LIU *et al.* Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science** V. 34 p. 1348–1368, 2009.

MA, *et. al.* Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. **Carbohydrate Polymers**. v. 75. p 1-8. 2009

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, jan./mar. 2010.

MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Plasticized Waxy Maize Starch: Effect of Polyols and Relative Humidity on Material Properties. **Biomacromolecules**, Vol. 3, No. 5, 2002

MORAES, J.O. **Produção e caracterização de filmes de amido-glicerol-fibras de celulose elaborados por tape-casting**. P. 176. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC. Florianópolis, 2013.

NING, W. The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends. **Carbohydrate Polymers** V.67 p.446–453, 2007

OHAUS. Moisture Analyzer Instruction manual. p. 3-5. 2018.

OLIVATO, *et al.* Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films. **Carbohydrate Polymers**. V. 90 p.159–164, 2012.

OLIVATO, Juliana. **Compatibilizantes na extrusão reativa de blendas amido/poli (butileno adipato cotereftalato) para a produção de filmes biodegradáveis**. Dissertação-Mestrado em ciência de alimentos – Universidade Estadual de Londrina. Londrina. 2010.

PIATTI, M. T.; RODRIGUES, R. A. F. **Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais**. Série: Conversando sobre Ciências em Alagoas. 2005. Disponível em: <http://www.usinaciencia.ufal.br/multimedia/livros-digitais-cadernos-tematicos/Plasticos_caracteristicas_usos_producao_e_impactos_ambientais.pdf> Acesso em: 17 mai 2019.

SANTOS, A. S. F. *et al.* Sacolas plásticas: destinações sustentáveis e alternativas de substituição. **Polímeros**, 2011. Disponível em: < http://www.scielo.br/pdf/po/2012/nahead/aop_0884.pdf>. Acesso em: 17 mai 2019

SCHMIDT, V. C. R. **Desenvolvimento de embalagens biodegradáveis a partir da fécula de mandioca, calcário e fibra de celulose**. 64f. Dissertação de pós graduação em Engenharia de Alimentos pela Universidade federal de Santa Catarina- UFSC. Florianópolis, 2006.

SHI, *et al.* The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. **Carbohydrate polymers**, v.74, p. 763- 770. 2008.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 28, n. 1, p. 79-88, jan./mar. 2007.

SHIT, R *et al.* Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. **Carbohydrate Polymers**, V.69 p.748–755, 2007.

SILVA, Everton Menezes. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de pinhão**. 37 f. Trabalho de conclusão de curso- Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Porto Alegre, 2011.

SOBRAL, P. J. do A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v.35, n.6, p.1251-1259, jun. 2000.

SPIER, Franciela. **Efeito dos Tratamentos Alcalino, Ácido e Oxidativo nas Propriedades de Amido de Milho**. 72f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2010.