PPGEP

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

MESTRADO PROFISSIONAL

EFEITOS DE AÇÚCARES EXTRAÍDOS DE RAÍZES DA MANDIOCABA COMO CO-PLASTIFICANTES GLICEROL/MANDIOCA E GLICEROL/MANDIOCABA

Lilia Eliza Monteiro Chaves

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos – Mestrado Profissional, PPGEP/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestra em Engenharia de Processos.

Orientador: Edinaldo José de Sousa Cunha

Belém

Novembro de 2018

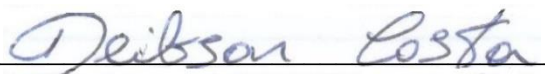
EFEITOS DE AÇÚCARES EXTRAÍDOS DE RAÍZES DA MANDIOCABA COMO CO-PLASTIFICANTES GLICEROL/MANDIOCA E GLICEROL/MANDIOCABA

Lilia Eliza Monteiro Chaves

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA PROCESSOS – MESTRADO PROFISSIONAL (PPGEP/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS.

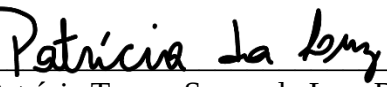
Examinada por:

Prof. Edinaldo José de Sousa Cunha, D. Eng.
(PPGEP/ITEC/UFPA - Orientador)



Prof. Deibson Silva da Costa, D. Eng.
(FEMat/CAMPANAIN/UFPA - Membro)

Prof. Raul Nunes de Carvalho Junior, Dr.
(FEA/ITEC/UFPA - Membro)



Profª. Patrícia Teresa Souza da Luz, Dra.
(PPGEMAT/IFPA - Membro)

BELÉM, PA - BRASIL

NOVEMBRO DE 2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA

Chaves, Lilia Eliza Monteiro, 1969-
Efeitos de açúcares extraídos de raízes da mandiocaba como co-plastificante glicerol/mandioca e glicerol/mandiocaba / Lilia Eliza Monteiro Chaves - 2018.

Orientador: Edinaldo José de Sousa Cunha

Dissertação (Mestrado Profissional) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, 2018.

1.Polímeros 2. Compósitos 3. Mandioca 4. Amido 5. Processos químicos I. Título

CDD 23. ed. – 620.192

Este trabalho é dedicado a minha neta Morgana, minha filha Lygia, meu amor Francisco e a todos aqueles que contribuíram para sua realização.

AGRADECIMENTOS

Aos professores e amigos Nadia Cristina Correa e Luiz França, responsáveis pelo LAOS (laboratório onde foi desenvolvido o produto), pelas orientações, incentivo, disponibilidade, preocupação, colaboração e suporte da matéria-prima.

Ao professor João Nazareno Quaresma, coordenador do PPGEP por acreditar em nossos esforços e trabalho, incentivando e esperando o melhor de cada aluno.

Ao Professor Edinaldo José de Sousa Cunha pela ajuda, orientação e colaboração para o trabalho.

A professora Carmem Gilda da Engenharia Mecânica que se dispôs em nos ajudar nas análises preliminares de DRX.

Ao professor Marcos Enê do Laboratório tecnológico que colaborou na análise de tração mecânica do produto final.

Ao Professor Raul Carvalho Junior pelo acompanhamento durante a elaboração e envio do artigo.

Ao colega e amigo Rômulo Oliveira pela ajuda e parceria nos experimentos, também aos colegas e alunos do Laboratório Operação de Separação pela dedicação e ajuda em alguns processos e experimentos: Lúcia, Adriano, Talita, Sara, Tomás.

À minha estagiária, parceira e amiga, Estela que me acompanhou algumas vezes durante minha trajetória e esteve presente nos momentos mais precisos.

Aos colegas, amigos e Laboratórios de Análises: LAPOA (Laboratório de Tecnologia de Pescados e Carnes), um especial agradecimento às alunas Gleice e Glauce Vasconcelos que ajudaram a enxergar em como melhorar o produto do trabalho, Gleydiane Lobato que contribuiu com seus conhecimentos e experiências abrindo novas visões; LABMEV (Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura) que colaborou nas primeiras análises de MEV se dispondo a ajudar sempre que necessário em especial ao amigo Técnico Inaldo Silva; Laboratório de Difração de Raio-X, em especial à Kelly Oliveira e ao Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões, ambos na Física, em especial à Técnica Graziela Telles pela pronta disposição nos processos das análises.

Finalmente agradeço à Lygia Elyse Chaves que esteve ao meu lado o tempo inteiro durante o longo percurso das discussões das análises, trocando, compartilhando experiências e conhecimento.

A todos o meu muitíssimo obrigado!

Resumo da Dissertação apresentada ao PPGEP/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos (M. Eng.)

EFEITOS DE AÇÚCARES EXTRAÍDOS DE RAÍZES DA MANDIOCABA COMO CO-PLASTIFICANTES GLICEROL/MANDIOCA E GLICEROL/MANDIOCABA

Lilia Eliza Monteiro Chaves

Novembro/2018

Orientador: Edinaldo José de Sousa Cunha

Área de Concentração: Engenharia de Processos

Os efeitos de uma Solução de Baixa Concentração de Açucares (SBCA), extraídos do bagaço da mandiocaba *in natura*, como co-plastificantes em combinação com glicerol foram investigados para produção de amido termoplástico (TPS) pelo método *casting*, a partir do próprio amido de mandiocaba e amido de mandioca comercial. Os resultados foram comparados aos TPSs produzidos com água e glicerol, também investigados.O glicerol foi reduzido a 50% e 25%, substituindo a água por SBCA. Amostras foram analisadas por difração de raios X (DRX) após 15 dias de envelhecimento, microscopia eletrônica de varredura (MEV), resistência à tração (RT), alongamento à ruptura (ER), permeabilidade ao vapor de água (PVA). Os resultados mostraram que os TPSs de mandiocaba com SBCA decresceram a PVA até 90,2%; a RT aumentou em média até 7,72 vezes a mais; a ER decresceu em 13,4% menos; O MEV mostrou vazios provocados pelo choque da redução do glicerol e o uso do SBCA.

Abstract of Dissertation presented to PPGEP/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Process Engineering (M. Eng.)

EFFECTS OF SUGARS EXTRACTED FROM ROOTS OF MANDIOCABA AS CO-PLASTIFIZERS GLYCEROL/CASSAVA AND GLYCEROL/MANDIOCABA

Lilia Eliza Monteiro Chaves

November/2018

Advisor: Edinaldo José de Sousa Cunha

Research Area: Process Engineering

The effects of a Low Concentration Sugar Solution (SBCA), extracted from the mandiocaba bag *in natura*, as co-plasticizers in combination with glycerol were investigated for the production of thermoplastic starch (TPS) by the casting method, from the starch of mandiocaba and commercial cassava starch. The results were compared to the TPSs produced with water and glycerol, also investigated. Glycerol was reduced to 50% and 25%, substituting water for SBCA. Samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD) after 15 days of aging, scanning electron microscopy (SEM), tensile strength (RT), elongation at break (ER), water vapor permeability (PVA). The results showed that mandiocaba TPSs with SBCA decreased PVA to 90.2%; RT increased on average up to 7.72 times more; ER decreased by 13.4%; SEM showed voids caused by the reduction of glycerol and the use of SBCA.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO..... **1**
1.1 - MOTIVAÇÃO..... 3
1.2 - OBJETIVOS..... 4
1.2.1 - Objetivo geral..... **4**
1.2.2 - Objetivos específicos..... **4**
1.3- CONTRIBUIÇÃO DA DISSERTAÇÃO..... **4**
1.4- ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO..... 5
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA..... **6**
2.1 - MANDIOCA 6
2.1.1 - Origem, cultura e alimento..... **6**
2.1.2 - Aspectos físicos e biológicos das raízes..... **7**
2.1.3 - Mandioca açucarada..... **8**
2.1.4 - Potencialidades das raízes de Mandiocaba..... **8**
2.2 - FÉCULA DE MANDIOCA..... 9
2.2.1 - Amilose e amilopectina..... **9**
2.3 - GELATINIZAÇÃO..... 10
2.4 - O PLASTIFICANTE GLICEROL..... 10
2.4.1 - Amidos termoplásticos de mandioca com glicerol..... **11**
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS..... **13**
3.1 - MATÉRIA-PRIMA..... 13
3.2 - REAGENTES..... 13
3.3 - MOLDES..... 13
3.4 - EXTRAÇÃO DA FÉCULA DE MANDIOCABA E DA SBCA 13
3.4.1 - Matéria seca para produção dos TPSs..... **15**
3.5 - PRODUÇÃO DOS AMIDOS TERMOPLÁSTICOS..... 16
3.6 - CARACTERIZAÇÕES DA FÉCULA DE MANDIOCABA (FECMC)..... 16
3.6.1 - Atividade de água (aw)..... **16**
3.6.2 - Açúcar Total (SST)..... **16**
3.6.3 - Açúcar Redutor (SSR)..... **17**
3.6.4 - Difração de Raio X (DRX)..... **17**
3.6.5 - Lipídios..... **17**

3.6.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... 18
3.6.7 - Proteínas..... 18
3.6.8 - Teor de amilose..... 18
3.6.9 - Umidade..... 18
3.7 - CARACTERIZAÇÕES DA FÉCULA DE MANDIOCA (FECMD)..... 19
3.8 - CARACTERIZAÇÕES DA SOLUÇÃO DE BAIXA CONCENTRAÇÃO DE AÇÚCARES (SBCA)..... 19
3.8.1 - Açúcares Redutores (SSR)..... 19
3.8.2 - Açúcares Totais (SST)..... 19
3.8.3 - Cinzas..... 20
3.8.4 - Densidade..... 20
3.8.5 - Potencial Hidrogeniônico (pH)..... 20
3.8.6 - Sólidos solúveis (ºBrix)..... 20
3.8.7 - Identificação dos açúcares da SBCA por HPLC..... 20
3.9 - CARACTERIZAÇÃO DOS TERMOPLÁSTICOS..... 21
3.9.1 - Espessura..... 21
3.9.2 - Difração de Raio X (DRX)..... 21
3.9.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... 21
3.9.4 - Permeabilidade ao Vapor de água (PVA)..... 21
3.9.5 - Tração mecânica..... 22
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 23
4.1- FÉCULAS..... 23
4.1.1 - Caracterização físico-quimica 23
4.2 - PERFIL DA SOLUÇÃO DE BAIXA CONCENTRAÇÃO DE AÇÚCARES..... 25
4.3 - DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)..... 25
4.4 - MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA (MEV)..... **28**
4.4.1 - Tamanho e grânulos das féculas da mandioca (fecmd) e da mandiocaba (fecmc) 28
4.4.2 - Amido Termoplástico (TPS)..... 30
4.5 - PROPRIEDADES MECÂNICAS..... 32
4.6 - PERMEABILIDADES AO VAPOR DE ÁGUA (PVA)..... 35
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES..... 37

5.1 - CONCLUSÕES..... 38
5.2 - SUGESTÕES..... 38
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 40

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Esquema da secção transversal da Mandioca.....	7
Figura 2.2	Grânulos de mandioca - micrografia em MEV a 800 vezes.....	9
Figura 2.3	Estruturas químicas de amilose e amilopectina.....	10
Figura 2.4	Estrutura química do glicerol.....	11
Figura 3.1	Processamento das raízes de mandiocaba até extração do SBCA.....	14
Figura 3.2	Fluxograma do processamento das raízes até extrações da solução e o amido.....	15
Figura 4.1	Efeito da SBCA na formação cristalina dos TPSs produzidos com as féculas de mandiocaba e mandioca.....	26
Figura 4.2	Micrografias dos grânulos das féculas.....	29
Figura 4.3	Efeito do SBCA nas estruturas dos TPS com a redução de glicerol.....	31
Figura 4.4	Efeito Mecânico causado pelo uso do SBCA e redução do glicerol nos TPS.....	35
Figura 4.5	Efeito do SBCA nos TPSs quanto a Permeabilidade de Água.....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Percentual do glicerol utilizado nas soluções filmogênicas.....	16
Tabela 4.1	Propriedades físico-química das féculas.....	23
Tabela 4.2	Efeito da SBCA na cristalinidade dos TPSs após 15 dias.....	26
Tabela 4.3	Média dos diâmetros dos grânulos.....	29
Tabela 4.4	Médias Gerais.....	36

NOMENCLATURA

ANVISA	AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA
ASTM	AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS
DNS	DINITROSALICYLICE ACID
FAO	FOOD AND AGRICULTRE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS
IBGE	INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA
MMA	MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE
TPS	THERMOPLASTIC STARCH

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - MOTIVAÇÃO

Segundo o Ministério do Meio Ambiente, no Brasil um terço do lixo doméstico é composto por embalagens plásticas (80% das embalagens são descartadas depois de usadas apenas uma vez) e nem todas são recicladas gerando um enorme volume superlotando os aterros e lixões, exigindo novas áreas e depósitos de lixo (BRASIL-MMA, 2017). Essa problemática dos plásticos contaminando o meio ambiente vem se arrastando por décadas e se estende mundialmente atingindo principalmente rios e mares (AVIO, 2017; FALCO *et al.*, 2017). Tanto a poluição terrestre quanto marinha (XANTHOS e WALKER,2017) causada por produtos e embalagens plásticas à base de petróleo levou a indústria e pesquisadores do mundo inteiro à procurar recursos alternativos para produção de plásticos biodegradáveis de preferência os de recursos renováveis. Contudo, o desenvolvimento de biopolímeros com desempenho igual a polímeros sintéticos comuns ainda é um desafio aberto. (NAFCHI *et al.*, 2013).

Algumas aplicações e estudos de termoplásticos a partir de biopolímeros como, compósito termoplástico lipídico a partir de óleo vegetal misturado a componentes poliméricos derivados do petróleo, nanofibras cristalinas e celulose extraída de lignina, mostraram ser um material com potencial de alongamento, estabilidade térmica, e com mudanças mínimas na cristalinidade de um produto usado na biomedicina (FLOROS *et al.*, 2012). Entretanto, essa mistura ainda não satisfaz a necessidade de se obter um material mais degradável, ou seja, um polímero à base de recursos renováveis, totalmente biodegradável (AVÉROUS, 2012). Assim, a pesquisa continua e mais materiais são apresentados, como por exemplo, matrizes poliméricas a partir de proteína miofibrilares de peixe, ou gelatina da pele de peixe misturada ao poliol glicerol que mostraram boas propriedades mecânicas e de barreira para aplicação como embalagens alimentícias, a matriz pode ser modificada e melhorada (ARFAT *et al.*, 2014). Os TPSs (amidos termoplásticos) têm impulsionado o interesse à pesquisa por gerar material biodegradável, serem de fácil acesso, baixo custo de produção e renováveis, além disso, os amidos Termoplásticos (TPS) podem ser considerados como uma classe de baixo

custo de polímeros verdes que podem ser devolvidos ao seu estado natural sem qualquer poluição após o uso. Os materiais TPS são muitas vezes com base em uma combinação de amido, glicerol e água (NAFCHI *et al.*, 2013).

A mandioca produz a fécula, um polissacarídeo (polímero de açúcar que contém mais de 20 unidades de monossacarídeo; alguns têm centenas ou milhares de unidades) (NELSON, 2014) completamente biodegradável, é um dos recursos renováveis mais abundantes, usado na alimentação e conhecido pelo homem. Segundo a FAO (FAO, 2017) de 2010 a 2014, o Brasil aparece como quarto maior produtor de raiz de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) do mundo. Existe uma grande variabilidade genética de raízes de mandioca, representada em sua maioria por variedades nativas selecionadas naturalmente ou por agricultores, essas variedades são conhecidas como acessos ou *landraces* (SOUZA *et al*., 2013). As raízes são capazes de suportar condições adversas de cultivo (ZHU, 2015), esse é um dos motivos principais para a estabilidade de produção e cultivo.

O Estado do Pará-Brasil tem a maior diversificação de espécies nativas e entre elas existe uma espécie de mandioca, conhecida como *Mandiocaba* ou mandioca *açucarada*. Trata-se de uma espécie-clone de mandioca mansa nativa da região amazônica (MOURA *et al*., 2016) o seu cultivo é restrito à algumas áreas particulares e familiares. Essa espécie tem como característica principal água nas raízes (90%), pouca matéria seca (2%) e uma grande quantidade de açúcares livres nas raízes, principalmente a glicose (CARVALHO *et al*., 2004).

Neste contexto, verificou-se que não há um estudo de filmes termoplásticos à base de fécula de Mandiocaba, isso se deve principalmente ao fato do abandono dos pesquisadores ao constatarem a presença de pouca matéria seca em suas raízes. As potencialidades da Mandiocaba vêm ganhando pesquisas principalmente no caldo açucarado extraído das raízes, o interesse é a produção de etanol, visto que a mandiocaba apresenta quantidades elevadas de açúcares redutores e totais e a *Saccharomyces cerevisiae* mostrou boa capacidade de consumo do açúcar do extrato da mandiocaba (MOREIRA *et al.*, 2016; AGUIAR *et al.*, 2014).

O glicerol é considerado um dos principais plastificantes de TPSs (ALVES *et al*., 2007; QIAO *et al*., 2011; VERSINO e GARCIA, 2014; LARA e SALCEDO, 2016; PIÑEROS-HERNANDEZ *et al*., 2017). Contudo, grandes quantidades de glicerol aumentam sua natureza hidrofílica (BERGO *et al*., 2013) comprometendo a permeabilidade da superfície dos produtos e o desempenho mecânico dos TPS (MALI

et al., 2005; ASHOK *et al*., 2018). Para resolver estes problemas, alguns pesquisadores vêm experimentando reforços (GHANI *et al*., 2016; MA *et al*., 2017), o uso de outros plastificantes ou a mistura deles, ou ainda misturas do glicerol/plastificantes (QIAO *et al*., 2011; SELIGRA *et al*., 2016; IVANIC *et al*., 2017), processamentos que melhorem ou combatam essa realidade (DA ROZ, 2006; MA *et al*., 2006; JOST e STRAM, 2015) são relatados como alternativas.

Relatórios mostraram que uma pequena quantidade de açúcares naturais da raiz da mandioca (2%), influenciou no desempenho das propriedades mecânicas (TEIXEIRA *et al*., 2005); a adição de maltose como co-plastificante em conjunto com glicerol elevou o aumento da deformação na ruptura antes e no ponto de saturação, também diminuição na tensão após o ponto de saturação (FOLLAIN *et al*., 2006); açucares plastificantes (glicose, frutose e sacarose) em conjunto com o glicerol sobre amido de mandioca com 2% de açúcar natural, provocaram uma redução na temperatura de transição vítrea e no módulo de armazenamento (TEIXEIRA *et al*., 2007); outros relatos de reforços naturais contendo açúcar como as fibras de celulose do bagaço da mandioca (PASQUINI *et al*., 2010) melhoraram as propriedades mecânicas e diminuíram a absorção de água; O trabalho de Santa Cruz (SANTACRUZ *et al*., 2015) comparou o uso de glicose e glicerol para produção de filmes a base de amidos de batata e mandioca misturados à quitosana extraída do camarão, os resultados mostraram que o uso da glicose diminuiu a PVA dos filmes em 9,79% em relação ao glicerol. Estes relatos mostraram processamentos e quantidades relativas de glicerol utilizadas e têm em comum os açúcares naturais na forma concentrada industrialmente. Alguns desses açúcares (glicose, maltose, frutose) estão presentes nas raízes da mandiocaba.

O objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos de baixas concentrações dos açucares *in natura* da mandiocaba extraído diretamente do bagaço, como co-plastificante e substituto da água em combinação com o glicerol reduzido à 50% e 25% na produção de TPSs de amido de mandioca comum sem açúcares e do amido da própria mandiocaba com açucares.

1.2 - OBJETIVOS

1.2.1 - Objetivo geral

Produzir filmes Termoplásticos a partir das féculas de Mandiocaba e da Mandioca a base do plastificante glicerol/água e a base da solução SBCA/glicerol reduzido como co-plastificante.

1.2.2 - Objetivos específicos

- Comparar as características dos grânulos da fécula de mandiocaba com os grânulos da fécula de mandioca comercial, usando a técnica de análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Extrair a Solução de Baixa Concentração de Açúcar (SBCA) do bagaço da raiz de mandiocaba para produzir filmes termoplásticos;
- Identificar os açúcares pela análise de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC);
- Comparar os TPSs à base de amido/água/glicerol e amido/SBCA/glicerol;
- Observar as formações cristalinas pela análise de Difração de Raio X (DRX);
- Verificar a permeabilidade ao Vapor de água (PVA) dos produtos finais;
- Avaliar as propriedades mecânicas dos TPSs.

1.3 - CONTRIBUIÇÕES DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho visa contribuir com a sugestão de produção de amidos termoplásticos, com auxílio de açúcares plastificantes naturais não industrializados, extraídos da raiz da mandiocaba na forma de solução aquosa em conjunto com o glicerol em quantidades reduzidas, substituindo a água. Também traz a investigação do próprio amido da mandiocaba que ainda não havia sido testado para produção de TPSs. Além disso, sugere aproveitamento das águas residuais diluídas do bagaço da mandiocaba que são extremamente doces e poderão ser aproveitadas para esse fim.

1.4 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No presente capítulo buscou-se enfatizar as motivações e objetivos que levaram ao estudo do aproveitamento dos subprodutos da mandioca açucarada, ou seja, tanto da fécula de mandiocaba quanto a solução SBCA numa mesma produção de filmes termoplásticos como contribuição cientifica nos estudos de TPSs, bem como os objetivos pretendidos no presente trabalho.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura acerca da Mandioca: origem, cultura e alimento, aspectos físicos, biológicos e sobre a Mandiocaba e suas potencialidades. Também é apresentada uma rápida abordagem sobre a fécula de mandioca, grânulos, amilose e amilopectina, gelatinização, plastificante glicerol. Enfatiza-se ainda, uma abordagem sobre algumas aplicações do glicerol em TPSs de mandioca.

O Capítulo 3 mostra os materiais utilizados e os métodos realizados para produção do filme termoplástico.

O Capítulo 4 trata dos resultados das metodologias experimentais e análises desses resultados.As análises são discutidas e apresentados as diferenças entre o efeito do SBCA na fécula da Mandiocaba e a Mandioca, bem como o efeito no que diz respeito à influência da redução do glicerol pelo uso da solução de baixa concentração de açúcares.

Finalmente, no Capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões e sugestões para a continuação do trabalho em etapas posteriores.

O capítulo 6 trata das referências bibliográficas.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - MANDIOCA

2.1.1 - Origem, cultura e alimento

A Mandioca, *Manihot esculenta* (*Euphorbiaceae*) tem origem em terras brasileiras (ABRAHAN, 1956) é também conhecida por alguns nomes: tapioca, yuca, manioc. A domesticação da raiz foi durante 4000-2000 a.C pelos povos nativos da América do Sul. No século XVI foi levada pelos portugueses para a Guiné, no século XVIII a cultura se espalhou na costa leste da África, Madagáscar e Zanzibar, depois até a Índia e Ceilão (Sri Lanka). No século XX até as décadas de 1920/1930 ainda era alimento de subsistência (THOTTAPPILLY *et al*., 2003). Atualmente é a mais importante cultura de produção de alimentos do mundo, as raízes e seus subprodutos são consumidos por mais de 800 milhões de pessoas. Em algumas regiões do mundo, assoladas por guerras e fome, 70% das calorias consumidas diariamente pela população vem da mandioca (NASSAR, 2006).

No Brasil, a cultura da mandioca é encontrada em todo o país e o produto se destaca pela importância na alimentação humana e animal (CARRASCO *et al*., 2016), além de ser utilizado como matéria-prima em inúmeros processos industriais. O Brasil produziu no ano de 2017, 20.6 milhões de toneladas de mandioca, sendo a região Norte a que mais produziu (36,08%) o restante ficaram distribuídos entre as regiões e estados da federação. O Pará se destaca com 20,55% responsável por essa produção (IBGE, 2018 – Safra de 2017), o Pará também se destaca pela grande concentração de variações genéticas, os produtores geralmente sabem diferenciar espécies originadas de sementes, por isso é comum encontrar espécies variadas em locais de plantio de lugares diferentes no Estado. Parte dessa variação estão contidas no Banco de Germoplasma de Mandioca da Embrapa Amazônia Oriental, localizada em Belém-Pará, até 2014 havia 470 variedades coletadas principalmente no Estado do Pará, em locais como Igarapé-Açu, Castanhal, Santarém, Rondon do Pará, Paragominas, entre outros (MOURA e FARIAS NETO, 2014).

2.1.2 - Aspectos físicos e biológicos das Raízes

As raízes de mandioca apresentam características típicas quando maduras, têm formas (cônica, cônica-cilíndrica, cilíndrica, fusiforme) e tamanhos (de 3 a 15 cm de diâmetros) diferentes, dependendo da variedade, idade e condições de crescimento. A cor da casca exterior varia de branco para marrom escuro (STARCH, 2009). Um esquema da seção transversal de raízes de mandioca mostra os dois principais componentes: a casca e a medula central (Figura 2.1).

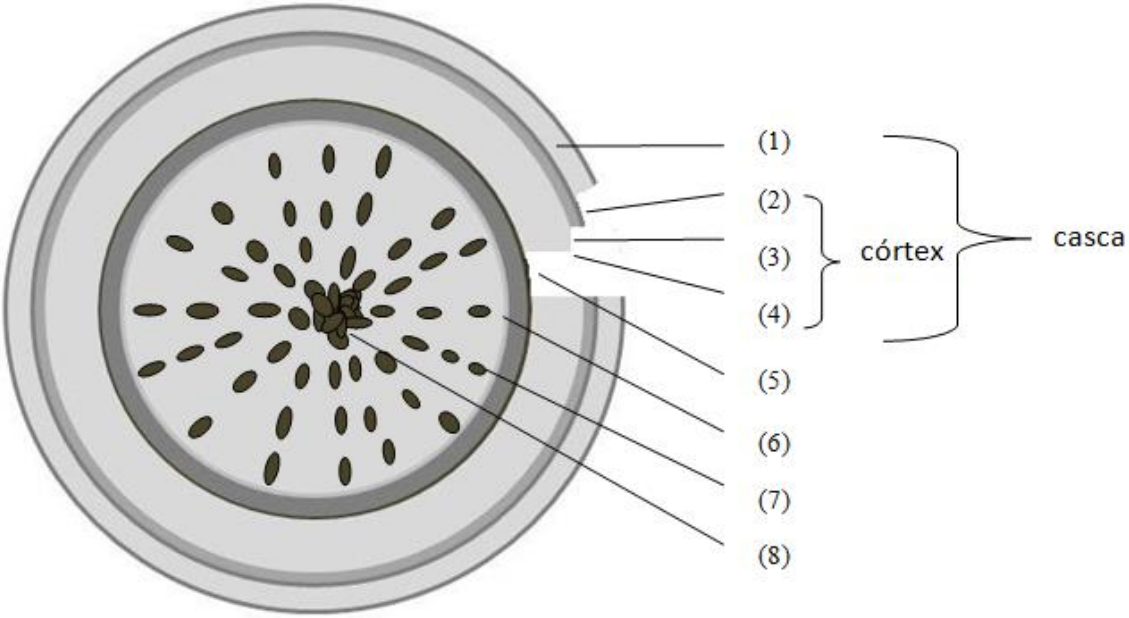


Figura 2.1 - Esquema da secção transversal da Mandioca. (1) periderme ou casca; (2) esclerênquima; (3) parênquima cortical; (4) floema (1-4 cascas); (5) cambium; (6) parênquima (tecido de armazenamento de amido); (7) vasos de xilema; (8) feixes e fibras de xilema.
Fonte: Adaptado de STARCH (2009).

A casca é composta pela camada externa (chamada periderme) e a camada interna (chamada região cortical ou córtex), que contém esclerênquima, parênquima cortical e tecido linoplêmico. A grande medula central das raízes é a carne de reserva de amido, composta de cambium, tecido do parênquima e vasos de xilema (STARCH, 2009).

2.1.3 - Mandioca açucarada

A mandioca açucarada também conhecida como *mandiocaba* é uma espécie de mandioca mansa, usada entre aborígenes na Amazônia desde épocas pré-colombianas para produção de uma bebida chamada de manicueira (ZERON *et al*., 2000). Atualmente, pequenos produtores e moradores rurais fazem uso da mandiocaba na produção de mingau, doces e xaropes (MOURA *et al*., 2014). As raízes açucaradas têm explicação possível na redução de uma das enzimas envolvidas na conversão do açúcar em amido, devido a uma mutação genética (CARVALHO *et al*., 2004).

A região Norte apresenta diversificação de espécies de mandiocas açucaradas no Brasil, principalmente no Pará. De 39 acessos identificados de mandiocabas no Norte do país, 32 foram no Pará, mantidos em Bancos de germoplasma da Amazônia Oriental da Embrapa em Belém-Pará e Embrapa Amazônia Ocidental (MOURA *et al*., 2016).

2.1.4 - Potencialidades do caldo das raízes de Mandiocaba

A mandiocaba apresenta uma boa opção para a produção de etanol. Aguiar (AGUIAR *et al*., 2014) obteve etanol de amostragens obtidas a partir do banco de germoplasma da Embrapa Amazônia Oriental Belém/PA coletada em outubro de 2013 com 12 meses após o plantio. O mostro com aproximadamente 6º Brix foi fermentado com leveduras *Saccharomyces* para obtenção do etanol, nas condições de 32,2 °C e 5,1 pH, o teor máximo de etanol obtido foi de 2,2%;

MOREIRA *et al*. (2016) caracterizou mandiocabas oriundas de dois acessos e municípios diferentes, um do município de Cametá-PA, outra do município de Mocajuba-Pa, com objetivo de realizar ensaios fermentativos para avaliar o potencial de seu extrato para a produção de etanol. Os resultados físico-químicos das amostras revelaram diferenças significativas nos cultivares; baixos teores de amido; concentração de açúcar total até 10,9% no caldo e as *Saccharomyces cerevisiae*, mostraram boa capacidade de consumo do açúcar do extrato da mandiocaba concluindo que a mandiocaba tem potencial para a produção de etanol.

2.2 - FÉCULA DE MANDIOCA

A maioria das células vegetais possui a capacidade de sintetizar amido, é especialmente abundante em tubérculos, como a batata e sementes, são extremamente hidratados, pois têm muitos grupos hidroxila expostos e disponíveis para formarem ligações de hidrogênio com a água (NELSON, 2014)**.**

A fécula ou amido é o produto extraído das raízes da mandioca, um carboidrato que se apresenta na forma de grânulos com formatos e tamanhos conforme sua fonte botânica (LEONEL, 2007; ALVES *et al*., 2015) (Figura 2.2). É um polissacarídeo de armazenamento contido nas raízes da mandioca.

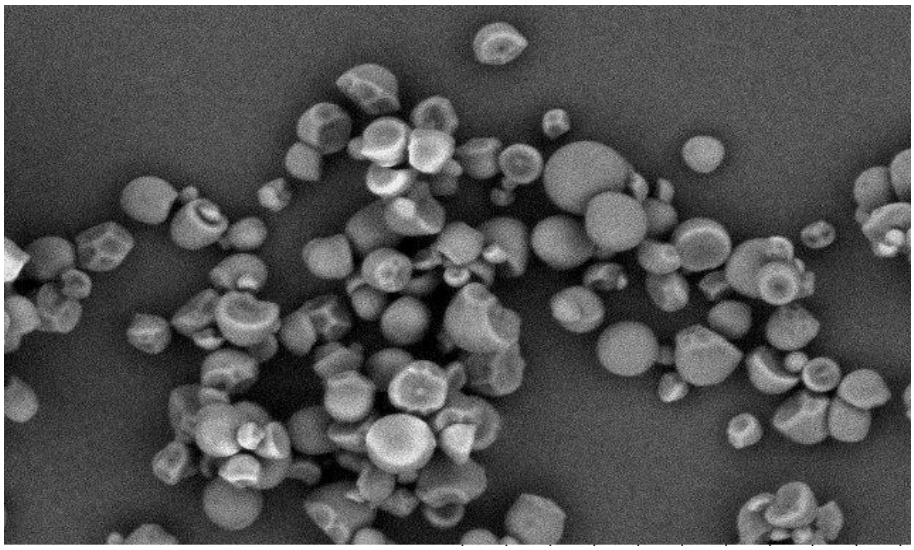


Figura 2.2 - Grânulos de mandioca – Micrografia em MEV a 800 vezes.

Os grânulos da mandioca são estudados mundialmente por pesquisadores para modificação genética e aperfeiçoamento para variadas aplicações na indústria de alimentos, medicina e celulose. Os tamanhos dos grânulos podem influenciar nas propriedades físico-químicas das féculas (CEBALLOS *et al.*, 2008).

2.2.1 - Amilose e amilopectina

Os grânulos são formados por dois tipos de polímero de glicose, amilose e amilopectina, cujas quantidades dependem muito da fonte botânica da raiz. A amilose consiste em cadeias longas lineares de resíduos de D-glicose conectada por ligações ($\alpha 1 \rightarrow 4$). A amilopectina são cadeias altamente ramificadas com ligações glicosídicas

que unem os resíduos de glicose sucessivos nas cadeias (*a*1→4) (Figura 2.3) e nos pontos de ramificação (que ocorrem a cada 24 a 30 resíduos) são ligações (*a*1→6) (JANKOVIC, 2013; NELSON, 2014). A quantidade de amilose e amilopectina dependem da fonte botânica da raiz (GARCIA *et al.*, 2011) e estão organizados em um arranjo intra-granular semicristalino com base em agregados de hélices duplas formadas principalmente de ramos adjacentes de moléculas de amilopectina (ATKIN *et al*., 1998; WARREN, GIDLEY e FLANAGAN, 2016).

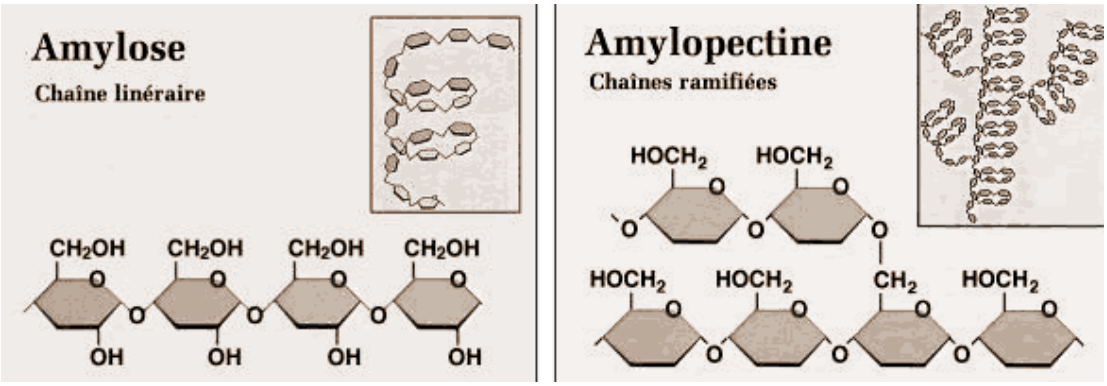


Figura 2.3 - Estruturas químicas de amilose e amilopectina.
Fonte: http://junkfoodunmask.blogspot.com.br/2014/07/amido-resistente-o-que-e.html (2014).

2.3 - GELATINIZAÇÃO

A fécula ou o amido granular dos polissacarídeos é parcialmente cristalino na sua forma nativa (WAIGH *et al*., 2000). Quando aquecidos os grânulos secos, ocorre a degradação térmica antes do ponto de fusão do cristalino granular ser alcançado. Por esse motivo o amido não pode ser processado por fusão na forma nativa (NAFCHI *et al.*, 2013). A gelatinização é o processo onde em meio aquoso (solvente), a fécula ou amido, é aquecido em excesso de água a uma temperatura entre 50 e 70°C, sofrendo uma transição cooperativa em que a água entra nas regiões amorfas dos grânulos, fazendo com que elas inundem e desestabilizem as regiões cristalinas. Isso resulta em inchaço rápido do grânulo, derretimento dos cristalitos e perda completa da estrutura ordenada (BOGRACHEVA *et al.*, 1999; MARQUES *et al*., 2006; CHEN *et al*., 2017).

2.4 - O PLASTIFICANTE GLICEROL

O glicerol é um composto orgânico da família dos alcoóis, um tri-alcool com três carbonos (Figura 2.4) também conhecidos como propanotriol (IUPAC, 1993), derivado de fontes naturais ou petroquímicas, a 25º C é líquido, incolor, adocicado, inodoro, viscoso. Comercialmente recebe o nome de Glicerina.

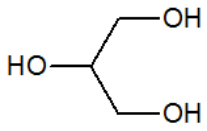


Figura 2.4 - Estrutura química do glicerol.

Por causa dos três grupos hidroxilas na estrutura do glicerol ele pode ser diluído e fazer interações com moléculas de água, daí sua natureza higroscópica, essa propriedade também garante que a molécula forme ligações de hidrogênio tanto intra como intermoleculares (BEATRIZ *et al*., 2011).

2.4.1 - Amidos termoplásticos de mandioca com glicerol

Termoplásticos produzidos com mandioca tendo como plastificante o glicerol são os mais utilizados em muitas pesquisas. Alguns relatos a seguir, exemplificam as aplicações da raiz e do amido de mandioca utilizados em versões de reforço, mistura de plastificantes ou combinações dos mesmos. Glicerol afeta o desenvolvimento de cristalinidade devido seu caráter higroscópico e oferece características estruturais para a matriz de amido termoplástico (YILMAX *et al*., 1999).

ALVES *et al*. (2007) produziram filme à base de mandioca com diferentes teores de amilose e teores de glicerol com objetivo de avaliação de propriedades mecânicas e de barreiras. Os resultados mostraram que tanto os teores de amilose quanto de glicerol influenciaram nessas propriedades, o enriquecimento de amilose nas TPSs originou filmes mais resistentes, quando se empregou um menor teor de glicerol a permeabilidade diminuiu.

VERSINO e GARCIA (2014) produziram um filme à base de amido de mandioca, glicerol como plastificante e o bagaço residual fibroso da raiz da mandioca

como enchimento. Os resultados mostraram que os resíduos se misturaram à matriz do filme, porém os pedaços grandes causaram micro fendas no interior do filme; a barreira UV aumentou com o teor de cargas; a opacidade e a luminosidade também dependeram do teor de cargas, ou seja, quanto maior o teor, menor a luminosidade e maior a opacidade; boa resistência a tração e permeabilidade ao Vapor de água melhoraram com a adição de glicerol.

LARA e SALCEDO (2016) produziram filmes com amido de mandioca/glicerol/montmorilonite (MMT). Os resultados mostraram que a argila interagiu preferencialmente com as moléculas de glicerol em vez das macromoléculas do amido (amilose e amilopectina) como conseqüência a interação MMT à matriz polimérica dependeu fortemente da relação glicerol/água, o módulo de elasticidade aumenta nesse sistema. Aumentos na porcentagem da argila MMT aumentaram os valores de temperatura da gelatinização.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - MATÉRIA-PRIMA

Para a elaboração dos filmes biodegradáveis foram utilizadas como matéria-prima raízes de mandioca açucarada (mandiocaba), adquirida de um produtor orgânico na cidade de Cametá-Pará-Brazil (2º15'S, 49º31'W). O material foi recebido no Laboratório de Operação de Separação – LAOS, na Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Pará (UFPA), as raízes foram lavadas em água corrente e mantidas à temperatura de congelamento em sacolas plásticas até o momento do uso; Fécula de Mandioca, comprada em uma feira livre do Município de Belém (Pa).

3.2 - REAGENTES

Glicerina, P.A. $CH_2OHCHOHCH_2OH$, Cas number $56-81-5$, Isofar-Industria e Comércio de Produtos Quimicos Ltda - Brasil; Álcool Etílico Absoluto (Anidro 99,8%), P.A., CH_3CH_2OH, Cas number $64-17-5$, Isofar – Brasil; água destilada.

3.3 - MOLDES

Recipientes de silicone com diâmetro 22 cm/2,5 cm de espessuras.

3.4 - EXTRAÇÃO DA FÉCULA DE MANDIOCABA E DA SBCA (Solução de Baixa Concentração de Açúcares)

As raízes de mandiocaba foram processadas, a fécula extraída de acordo com metodologia adaptada de Díaz (DÍAZ, DINI, VIÑA e GARCÍA, 2018). Conforme mostram as figuras do processamento 3.1 e o fluxograma da figura 3.2.

Figura 3.1 - Processamento das raízes de mandiocaba até extração do SBCA: a) raízes congeladas; b) descasque e higienização; c) polpa pesada e armazenada em sacola plástica a 0ºC; d)trituração manual; e) filtração em malha fina; f) torta ou bagaço; g) lavagem da torta em um processador para obtenção do SBCA; h) SBCA.

As raízes de mandiocaba foram cortadas, descascadas e higienizadas (Figura 3.1b) dentro de um recipiente contendo água destilada com 2 mL de NaCl para cada 1000 mL de água, triturada manualmente e filtrada através de uma malha fina mesh 0,06 µm ± 0,05 (Figura 3.1d; Figura 3.1e). Depois de separado, o bagaço (Figura 3.1f) foi batido em um processador comum de cozinha com 2000 mL de água destilada para 1000 g do bagaço de mandiocaba por 2 minutos, em seguida filtrada (Figura 3.1g; Figura 3.1e). A solução ficou em decantação durante 24 h, após esse período a fécula foi retirada e a SBCA foi congelada a 0º C até uso (Figura 3.1h). Novas lavagens foram efetuadas no bagaço para obtenção de mais fécula. O amido foi secado no período de 4 a 6 horas a 40º C em estufa de circulação de ar forçada (Marca: QUIMIS: modelo Q-314 M 122).

Depois de separado, o bagaço (Figura 3.1f) foi batido em um processador comum de cozinha com 2000 mL de água destilada para 1000 g do bagaço de mandiocaba por 2 minutos, em seguida filtrada (Figura 3.1g; Figura 3.1e). A solução ficou em decantação durante 24 h, após esse período a fécula foi retirada e a SBCA foi congelada a 0º C até uso (Figura 3.1h). Novas lavagens foram efetuadas no bagaço para obtenção de mais fécula. O amido foi secado no período de 4 a 6 horas a 40º C em estufa de circulação de ar forçada (Marca: QUIMIS: modelo Q-314 M 122).

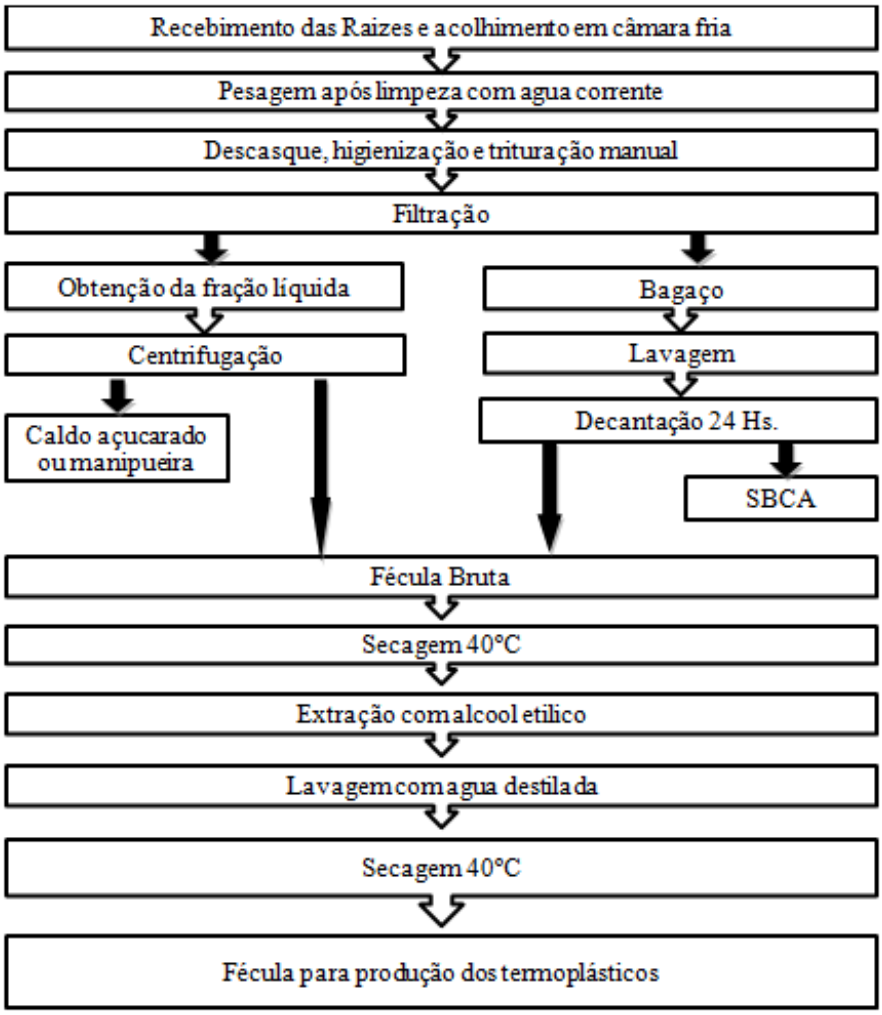


Figura 3.2 - Fluxograma do processamento das raízes até extrações da solução e o amido.

3.4.1 - Matéria seca para produção dos TPSs

Conforme o fluxograma 3.2 cada uma das féculas (mandioca e mandiocaba) secas ficaram em solução no álcool etílico absoluto durante 4 horas (IAL, 2008) para extração de resíduos amarelados da mandiocaba, gorduras e outros resíduos da mandioca. Em seguida foram lavadas três vezes com água destilada e secadas a 40ºC durante 24 horas. Após esse tempo, cada um dos materiais foi peneirado em peneiras da série #Tyler 100.

3.5 - PRODUÇÃO DOS AMIDOS TERMOPLÁSTICOS

Os filmes foram produzidos pelo método *casting*, conforme Edhirej (EDHIREJ *et al*., 2017) com as seguintes modificações: utilizando 2,76% de fécula, 0,83% de glicerol para 145 g de água e/ou 145 ml de SBCA. O glicerol foi reduzido conforme a Tabela 3.1, substituindo a água pelo SBCA. Cada solução filmogênica foi misturada conforme mostradas na tabela, preparadas em uma manta aquecedora magnética com velocidade constante (Biomixer Modelo: BX2-1000) até atingir 85 ºC (Marques *et al*., 2006), em seguida colocadas nos moldes para secagem em estufa de ar forçado a 40 ºC de 10-12 horas.

Tabela 3.1 - Percentual do glicerol utilizado nas soluções filmogênicas

Soluções	**Mandioca**	**Mandiocaba**
Água + 100%glicerol+ fécula	TPS-mda	TPS-mca
SBCA + 50% glicerol+fécula	TPS-md50	TPS-mc50
SBCA + 25% glicerol+fécula	TPS-md25	TPS-mc25

3.6 - CARACTERIZAÇÕES DA FÉCULA DE MANDIOCABA (FECMC)

3.6.1 - Atividade de água (a_w)

Análise em triplicata, leitura direta em termohigrômetro digital Aqualab Decagon, modelo 4TE Duo.

3.6.2 - Açúcar total (SST)

Análise em triplicata, amostras com 5 g de fécula, com 5mml de ácido clorídrico em solução por 3 horas à temperatura de ebulição, neutralizado com hidróxido de sódio a 40%; titulado em bureta de 25 ml com fehling A e B; tendo como indicador o azul de metileno. Método nº 958.06, AOAC 1995.

3.6.3 - Açúcar Redutor (SSR)

Através do Método de Lane-Eynon, com utilização do Reagente de Fehling. Em triplicata foram pesados 5 g da amostra em um bequer de 100 mL, transferido para um balão volumétrico de 100 mL, completado o volume e agitado, filtrado em papel de filtro seco e recebido o filtrado em frasco Erlenmeyer de 250 mL. O filtrado foi para a bureta; Colocado num balão de fundo chato de 250 mL, com auxílio de pipetas de 10 mL, cada uma das soluções de Fehling A e B, adicionado 40 mL de água. Aquecida até ebulição. Adicionado o azul de metileno à solução da bureta sobre a solução do balão em ebulição, agitando-se sempre, até que esta solução passasse de azul a incolor (no fundo do balão ficou um resíduo vermelho de Cu2O). Conforme IAL (2008).

3.6.4 - Difração de raio-x (DRX)

As amostras foram colocadas diretamente em um Difratômetro D8 Advance da Bruker com geometria Bragg-Brentano e detector LynxEye, Tubo de Cu Radiação Cu ($K\alpha_1$=1,540598 Å) Faixa angular (°2θ) = 4-50°Voltagem do tubo = 40 kVCorrente do tubo = 40 mA Fenda divergente = 0,6mm; Fenda Soller = 2,5°Filtro Kβ de Ni A coleta dos difratogramas foi realizada com passo angular de 0,02° e o tempo por passo 0,4s. Tempo total da análise 958.8s.

3.6.5 - Lipídios

O teor de lipídios foi quantificado em triplicata, usando 5 g de amostra contidas em cartuchos de papel de filtro qualitativo, com porosidade de 12,5 μm. Em seguida foram colocados em aparelho extrator Soxhlet, para extração dos lipídeos com éter etílico. Segundo método IAL, 2008.

3.6.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram metalizadas antes da análise por um metalizador de ouro marca: Emitech modelo: **K550X.** A análise morfológica da fécula foi observada em um Microscópio Eletrônico de Varredura LEO-1430, Zeiss, EUA.

3.6.7 - Proteínas

Método de KJELDAHL, com fator de correspondência nitrogênio-proteína de 6,25; de acordo com a AOAC (1997), método nº 920.87.

3.6.8 - Teor de Amilose

Analise em triplicata. Utilizou-se 20 mg de fécula mais 10 ml de solução de KOH (hidróxido de potássio) misturou-se e deixou-se overnight em seguida aferiu-se a solução em um balão de 100 ml; em outro balão de 50 ml aferiu-se 5 ml de solução de estoque de iodo; foi retirado dos balão de 100ml uma amostra de 10 ml e misturados com 5 ml de HCl 0,1 (normal), ½ ml da solução de estoque de iodo aferidos num balão de 50 ml para fazer leitura. A leitura foi feita em um espectrofotômetro Pharmacia Biotech ultrospec 2000 UV/Visible Spectrophotometer, Cambridge, England. Método de KUZINA e HLYNKA, 1970.

3.6.9 - Umidade

Método gravimétrico, em triplicata, em estufa a 105 ºC até peso constante de acordo com AOAC (1997), método nº 925.10.

3.7 - CARACTERIZAÇÃO DA FÉCULA DE MANDIOCA (FECMD)

As mesmas caracterizações efetuadas na fécula de mandiocaba, exceto Atividade de água (a_w).

3.8 - CARACTERIZAÇÕES DA SOLUÇÃO DE BAIXA CONCENTRAÇÃO DE AÇUCARES (SBCA)

3.8.1 - Açúcares Redutores

Utilizou-se o método de MILLER (1959). O método consistiu primeiramente em padronizar o DNS (ácido Dinitrosalicilico) Construindo a curva padrão de glicose, plotando absorbância x concentração e, através de regressão linear, determinou-se a equação da curva e o coeficiente de correlação. Em seguida, separou-se 1 ml da amostra, 1 ml de DNS em tubos de ensaio, levou-se ao banho-maria até uma temperatura de 100ºC por 5 minutos, após o tempo decorrido, interrompeu-se a reação colocando os tubos num banho de água fria; Adicionou-se a cada tubo 8,0 mL de água destilada para elevar o volume a 10 mL; Em seguida, retirou-se 1 ml da solução e completou-se com mais 9 ml de água destilada; Com o auxílio de cubetas leu-se as amostras diluídas no espectrofotômetro Pharmacia Biotech 2000, modelo 08-2106, no comprimento de onda de 540 nm (λ=540 nm) devidamente calibrado com auxilio do branco (dns mais água, menos a amostra); Com a ajuda do Excel achou-se os valores dos açucares redutores utilizando a curva padrão do DNS.

3.8.2 - Açúcares Totais

Determinou-se por titulação com soluções de Fehling, método 920.183b AOAC (1977).

3.8.3 - Cinzas

As amostras de 3 g em triplicata foram pesadas em cadinhos de porcelana (previamente aquecidas a 105 ºC para tirar a umidade, pesadas e taradas); tirado o excesso de água com auxílio de uma chapa aquecedora Quimis, modelo Q261-22; as amostras foram para a estufa com circulação de ar forçada por 1 hora a 105 ºC; colocadas em um dissecador com sílica gel (0% HR) depois de esfriadas, pesadas e posteriormente as amostras foram colocadas na mufla até peso constante a 550 ºC. Conforme IAL (2008).

3.8.4 - Densidade

Por picnômetro de 25 ml, aferido, pesado e tarado, colocado a amostra tampou-se e pesou-se novamente, em seguida fez-se a diferença dos pesos e o resultado foi tratado na fórmula da densidade.

3.8.5 - Potencial Hidrogenionico(pH)

Leitura direta das amostras em triplicata em pHmetro marca pH Meter, modelo W3B, AOAC método 943.02.

3.8.6 - Sólidos solúveis (SS ºBrix)

Determinou-se por leitura direta das amostras em triplicata, temperatura ambiente de 20ºC em refratômetro conforme item **3.6.11**

3.8.7 - Identificação dos açucares da SBCA

Os açucares na solução da mandiocaba (SBCA) foram identificados por HPLC (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência), Cromatógrafo liquido Shimadzu, Japão, com detector de índice de refração. O procedimento cromatográfico foi realizado nas seguintes condições: Coluna: Aminex HPX-87-H, Fase móvel: H_2SO_4 5 milimolar,

Vazão da fase móvel: 0,6 mL/mim, Temperatura da coluna: 60 graus, Volume de injeção de amostra: 20 microlitros.

3.9 - CARACTERIZAÇÕES DOS TERMOPLÁSTICOS

3.9.1 - Espessura

As espessuras dos termoplásticos foram determinadas por meio da média de dez medidas aleatórias em torno de cada filme, obedecendo a um afastamento da borda de 10 mm, utilizando-se um micrômetro digital com resolução de 0,001 mm (Insize, IP54, São Paulo, Brasil) (ARFAT *et al*., 2014).

3.9.2 - Difração de raio X

A cristalinidade foi estimada após 15 dias das amostras serem preparadas e armazenadas em embalagens plásticas finas (0,07 mm) de polietileno à vácuo, em temperatura ambiente externa de ±25 ºC. Os cálculos foram efetuados conforme proposto por Hullerman (HULLERMAN *et al*., 1999), segundo a Eq. (3.1).

$$X_c = \frac{H_c}{H_c + H_a} \tag{3.1}$$

Onde, X_c: Cristalinidade (a.u) H_c: altura da área cristalina; H_a: altura da área amorfa.

3.9.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram metalizadas com ouro antes da análise por um metalizador de ouro marca: Emitech modelo: K550X**.** A análise morfológica dos TPS foram observadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura LEO-1430, Zeiss, EUA.

3.9.4 - Permeabilidade ao Vapor de água (PVA)

As amostras dos filmes foram cortadas conforme boca de um becker de 50ml selando a borda com cola de silicone para altas temperaturas; dentro dos beckers

continham sílica gel seco. Os beckers foram colocados em dessecador contendo água destilada, a 30 °C (99% de UR; 4244,9 Pa de pressão de vapor a 30 °C) e pesados em intervalos de 1 h ao longo de um período de 10 h. Conforme SHIKU *et al* (2004). Os ganhos de massa foram pesados pela Eq. (3.2):

$$PVA = \frac{w \times e}{A \times t \times \Delta_p} \tag{3.2}$$

Onde, *PVA*: Permeabilidade ao Vapor de água ($g.m^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1}$) *w*: acréscimo de massa em grama (g); *e*: espessura do filme; *A*: área do filme; t: tempo (s); Δ_p variação de pressão.

3.9.5 - Tração Mecânica

Para o teste de resistência à tração e elongação na ruptura dos filmes utilizou-se um texturômetro TA XT Plus Texture Analyser, metodologia ASTM D882-91 (ASTM, 1996). As medidas e o corte das amostras foram procedidos em temperatura ambiente. Cinco amostras foram analisadas, cada uma foi cortada de lugares aleatórios de seus respectivos TPSs em tiras de 10 cm de comprimento e 2,5 cm de largura. A distância máxima que se programou o texturômetro foi de 100 mm para os TPS produzidos com glicerol+agua e 170 mm para os TPS produzidos com SBCA, a separação inicial das garras e a velocidade do *probe* foram de 50 mm e 1 $mm.s^{-1}$, respectivamente. Resistência à tração (RT) e a porcentagem de elongação na ruptura (ER) foram calculadas segundo Eq. (3.3) e (3.4):

$$RT = \frac{FM}{A} \tag{3.3}$$

Onde, *RT*: resistência à tração (MPa); *FM*: força máxima no momento da ruptura do filme (N); *A*: área da secção transversal do filme (m^2).

$$ER(\%) = \frac{D_e - D_s}{D_s} \times 100 \tag{3.4}$$

Onde, *ER*: elongação na ruptura (%); D_e: distância no momento da ruptura (mm); D_sDistância inicial (mm).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - FÉCULAS

4.1.1 - Caracterização físico-química

As análises físico-químicas da fécula de mandiocaba foram feitas com objetivo de verificar as diferenças entre alguns valores (como açúcares totais, redutores e teor de amilose) da fécula comercial e da fécula extraída da raiz da mandiocaba para posterior comparação das influências na produção dos termoplásticos. Os valores dos resultados da caracterização físico-química das féculas de mandioca açucarada e da mandioca comercial foram observados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Propriedades físico-química das féculas.

Mandiocaba		**Mandioca**	
Parâmetros	**Média ± Desvio Padrão**		**Média ± Desvio Padrão**
Atividade de água(a_w)*	0,44 ± 0,00		
Açúcar Redutor (g/L)	0,85 ± 0,02		
Açúcar Total (g/L)	2,62 ± 0,15	Açúcar Total (g/L)	0,00 ± 0,00
Umidade¹ (%)	12,87 ± 0,24	Umidade[1](%)	12,83 ± 0,26
Proteínas¹ (%)	ND	Proteínas[1](%)	ND
Lipídeos¹ (%)	0,03 ± 0,00	Lipídeos[1](%)	0,05 ± 0,01
Amilose (%)	19,36 ± 0,01	Amilose (%)	11,88 ± 0,18
Amilopectina (%)	80,64 ± 0,01	Amilopectina(%)	88,12 ± 0,18

*adimensional; ND = nada detectado; ¹valores em base seca.

A atividade de água ($\boldsymbol{a_w}$) da Mandiocaba é considerada estável (0,44<0,6), segundo critérios de Scott (SCOTT, 1957), menor possibilidade de proliferação de microorganismos.

Não foi detectada uma quantidade relevante de proteína na fécula de Mandiocaba deste trabalho e o valor de lipídeos foi de 0,03, o mesmo aconteceu com a fécula de mandioca, nada detectado para proteínas e 0,05 para lipídeos. Talvez a falta de proteína tenha ocorrido devido a desnaturação das féculas durante o processo. Em

um estudo de quatro variedades de féculas de mandioca, Asaoka (ASAOKA *et al*., 1991) observaram valores de proteínas de $0{,}05 - 0{,}28$ e lipídeos de $0{,}04 - 0{,}38$; em estudos mais recentes sobre a Mandiocaba, Souza (SOUZA *et al*., 2013) obteve valores de $0{,}17; 0{,}29; 0{,}20$ para proteínas e $0{,}06; 0{,}17; 0{,}17$ para os lipídios quando caracterizou três raízes de mandiocaba provenientes do Banco Ativo de Germoplasma da Embrapa da Amazônia Oriental. Perceberam-se os baixos valores tanto para proteínas quanto para lipídios nas féculas, esses valores diferenciam-se pelo fato da variabilidade genética do gênero *manihot* as influências da idade das raízes até a colheita, condições climáticas das regiões e os solos dos locais de procedências estudados (FUKUDA *et al*., 1996; CARVALHO *et al*., 2004).

Na amostra da fécula de mandiocaba desse estudo, a quantidade de açucares total e redutores $(2{,}62\ ;\ 0{,}85)$ foram menores dos encontrados em outros trabalhos (CARVALHO *et al*., 2004;SOUZA *et al*., 2013; AGUIAR *et al*., 2014;MOREIRA *et al*., 2016)esse fato se deu talvez por causa dos seguintes fatores: **extrações da fécula**, ou seja, para se conseguir maior rendimento de fécula das raízes de mandiocaba , que apresenta pouca matéria seca, foi investigado técnicas de extração que influenciam os fatores físicos e químicos tanto do caldo (MONTEIRO *et al.*, 2017) quanto da fécula. Assim, para maior rendimento, foram feitas lavagens na torta das raízes três vezes, logo foram se perdendo os sólidos solúveis presentes; **solubilização** do material, ou seja, lavagens na fécula, a fim de retirar todo resquício do caldo amarelado e obter uma boa luminosidade do amido.Na fécula comercial de mandioca não foi detectado nenhum açúcar.

As féculas de mandiocaba e mandioca apresentaram amiloses de 19,36% e 11,88% respectivamente. Esses teores estão de acordo com a literatura: teores de amilose achados nos estudos de Moreira (MOREIRA *et al.*,2013) variaram entre 10,47-22,53% e Amilopectina de 77,47-89,53%; Nos trabalhos de Asaoka (ASAOKA *et al*., 1991) as amiloses encontradas variaram de 16 a 20% e Tan (TAN *et al*., 2017) observou a amilose do SC5 (mandioca mais comercializada na Tailândia) de 20,93% de 7-9 meses chegando até 22,61%. Segundo Tan,quanto mais jovem a planta, o teor de amilose tende a ser menor, aumentando gradativamente com o crescimento, mas depois de algum tempo para.

As umidades 12,87% e 12,83% foram menores que 14% nas duas féculas, ou seja, estavam dentro do estabelecido de acordo com a Resolução da Legislação

(ANVISA - CNNPA nº 12, de Março de 1978; MAPA-Instrução Normativa nº 23, de 15/12/2005).

4.2 - PERFIL DA SOLUÇÃO DE BAIXA CONCENTRAÇÃO DE AÇUCARES

Os açúcares identificados na solução por HPLC foram maltose, glicose e frutose. O perfil da SBCA, antes da produção dos TPSs foi: açúcares Redutores 4,13 g/L; açúcares Totais 14,53 g/L; pH 4; ºBrix 1º; Cinzas 0,07 ± 0,01; Densidade 1,3 g/cm^3.

4.3 - DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)

A Figura 4.1 mostra as análises de DRX efetuadas nos amidos e nas superfícies dos produtos obtidos após o decorrer de 15 dias de armazenamento.

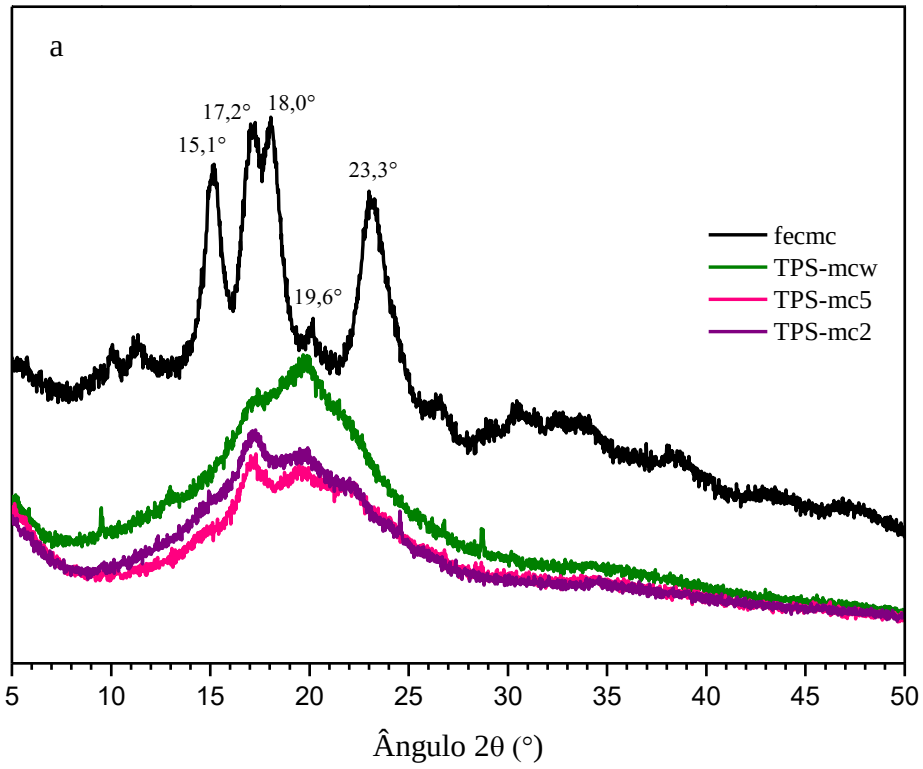


Figura 4.1 – Difratogramas da fécula e TPSs de mandiocaba

Os objetivos foram observar a estrutura cristalina dos amidos antes da produção dos termoplásticos e comparar às estruturas dos TPSs produzidos com água e os produzidos com SBCA para registrar as diferenças e os efeitos na formação dos cristais

durante o período de armazenamento. Foram utilizados nas figuras dos difratogramas, os termos fecmc para se referir à fécula de mandiocaba e fecmd para a fécula de mandioca, amidos e amostras dos produtos foram submetidos à análise direta em temperatura ambiente de 25ºC.

As Figuras 4.1a e 4.1b revelaram que os TPS produzidos com amido de mandiocaba/glicerol/água e mandioca/glicerol/água mostraram regiões amorfas e uma formação pequena do tipo V_H (tipo de formação cristalina da amilose na presença de lisofosfolípidios ou polióis) no ângulo 2θ~19,6º, mais acentuada no TPS-mda do que no TPS-mca.

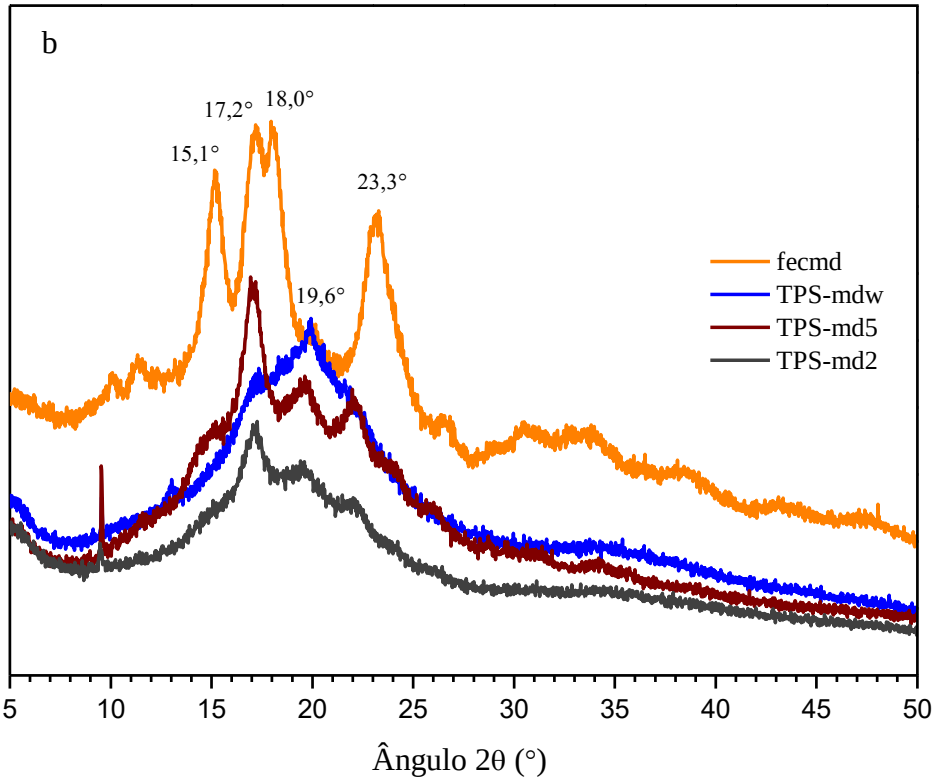


Figura 4.1 - Efeito da SBCA na formação cristalina dos TPSs produzidos com as féculas de mandiocaba e mandioca. Difratogramas: a) fécula e TPSs de mandiocaba; b) fécula e TPSs de mandioca.

Demonstrando que as cadeias cristalinas dos TPS foram totalmente desestruturadas (CHEN *et al*., 2017) notado pela ausência da formação cristalina dos amidos nativo e comercial . Os resultados estão de acordo com as análises do SEM (ver Figura 4.3a e 4.3d), onde se observou a ausência de amidos inteiros. Alguns cristalitos contraidos que apareceram nos difratogramas dos ângulos 2θ~9,5º e 2θ~13,0º nos dois TPSs e no

ângulo 2θ~28,6º no TPS-mca são formações instavéis do tipo V_A. Esse tipo de formação tem uma estrutura com uma única hélice helicoidal de cristal de amilose, ocorre em ambientes com pouca umidade, foi o caso deste trabalho, são estruturas contraídas porque são menos hidratadas do que as estruturas V_H e geralmente migram para a estrutura do tipo V_H ou B (a estrutura B é um tipo de cristalização da amilose que ocorre devido à sua estrutura linear) (VAN SOEST *et al*., 1996; HULLEMAN *et al*., 1999, RICO *et al*., 2016).

Na Tabela 4.2 foram registradas a cristalinidade dos TPSs. As cristalinidades dos amidos de mandiocaba e mandioca (Figura 4.1a e 4.1b) foram 0,66 e 0,62 u.a., respectivamente (VAN SOEST *et al*., 1996). As regiões amorfas representadas na Difração de raio-X são formadas pela amilose e resíduos em torno dos pontos de ramificação da amilopectina que se apresentam em segmentos lineares na forma de hélices duplas cristalizadas em domínios lamelares finos (NAFCHI *et al*, 2013).

Tabela 4.2 - Efeito da SBCA na Cristalinidade dos TPSs após 15 dias.

Tipos de Cristalinidade	Amostras		
	TPS-mc50 15 dias	TPS-mc25 15 dias	TPS-mca 15 dias
$X_{c(type\ B)}$ (2θ~17,2º)	0,3	0,3	n.d
$X_{c(type\ V_H)}$ (2θ~19,6º)	0,4	0,4	0,3
$X_{c(type\ V_H)}$ (2θ~22,0º)	n.c	n.c	n.d
	TPS-md50 15 dias	TPS-md25 15 dias	TPS-mda 15 dias
$X_{c(type\ B)}$ (2θ~17,2º)	0,5	0,4	n.d
$X_{c(type\ V_H)}$ (2θ~19,6º)	0,2	0,3	0,3
$X_{c(type\ V_H)}$ (2θ~22,0º)	0,3	0,2	n.d

n.c. não completado; n.d. nada detectado.

Ao contrário do que aconteceu com os TPS produzidos com água, todos os TPSs produzidos com SBCA apresentaram formações cristalinas definidas dos tipos B e V_H após 15 dias, porém as formações dos TPSs produzidos com a mandioca comercial comum estavam bem mais definidas nos angulos 2θ~17,2; 19,6 e 22,0º (Figura 4.1b) diferente das formações dos TPS-mc50 e TPS-mc25 (Figura 4.1a) que ainda não haviam sido completadas no ângulo (2θ~22,0º) nesse período. Demonstrando que os complexantes glicerol e SBCA agiram de forma mais lenta com o material da mandiocaba, pelo menos nessa área de formação; também observou-se formações do

cristalito V_A nos ângulo 9,5º nos TPS-md50, TPS-md25, no ângulo 24,4º no TPS-mc25. Essas formações demonstraram que o SBCA com glicerol reduzido continuaram fazendo ligações com a amilose mesmo em baixa umidade.

No Trabalho de Teixeira (TEIXEIRA *et al*., 2007) o grupo de pesquisa verificou o efeito da ação da mistura e dos açúcares (glicose, frutose e sacarose) como co-plastificante do glicerol. Houve dois picos resultantes da cristalização dos tipos V_H (2θ~19,6º) e do tipo B (2θ~16,8º) , o grupo utillizou mandioca com ± 18% de amilose e no amido havia 2% de açúcares solúveis, a composição dos açucares plastificantes foi de 2% para 50% de amido, 18% de agua, 0,5% de acido esteriático e 30% de glicerol, a secagem dos filmes foi à 120ºC. A composição filmogênica, bem como os materiais utilizados, todo o processamento até a temperatura de secagem escolhidos foram diferentes deste trabalho. Levando em consideração o TPS30-sugar que compõe os três açucares (0,67% de cada um) na formação V_H(2θ~19,6º) após 20 dias a cristalinidade foi de 0,3 u.a no trabalho dos pesquisadoes, e neste trabalho foi 0,4 u.a (TPS-mc25). O tempo de analise entre outros aspectos talvez tenha influenciado no primeiro valor. Em contrapartida, o valor encontrados pelo grupo foi semelhante ao do TPS da mandioca (TPS-md25).

A analise do DRX demonstrou que os componentes do SBCA agiram não só como tipicos plastificantes mas também como um catalizador o quais aceleraram a recristalização tanto com as amiloses quanto com a amilopectinas dos amidos, evidentemente de formas diferenciadas conforme propriedades e componentes individuais de cada amido influenciando diretamente nas propriedades mecânicas e de barreira dos produtos.

4.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICADE VARREDURA

4.4.1 - Tamanho e grânulos das féculas da mandioca (fecmd) e da mandiocaba (fecmc)

Micrografias dos amidos são mostradas na Figura 4.2. O MEV foi utilizado para comparar a forma e o tamanho dos grânulos de amido da mandiocaba (fecmc) e da mandioca comum (fecmd).

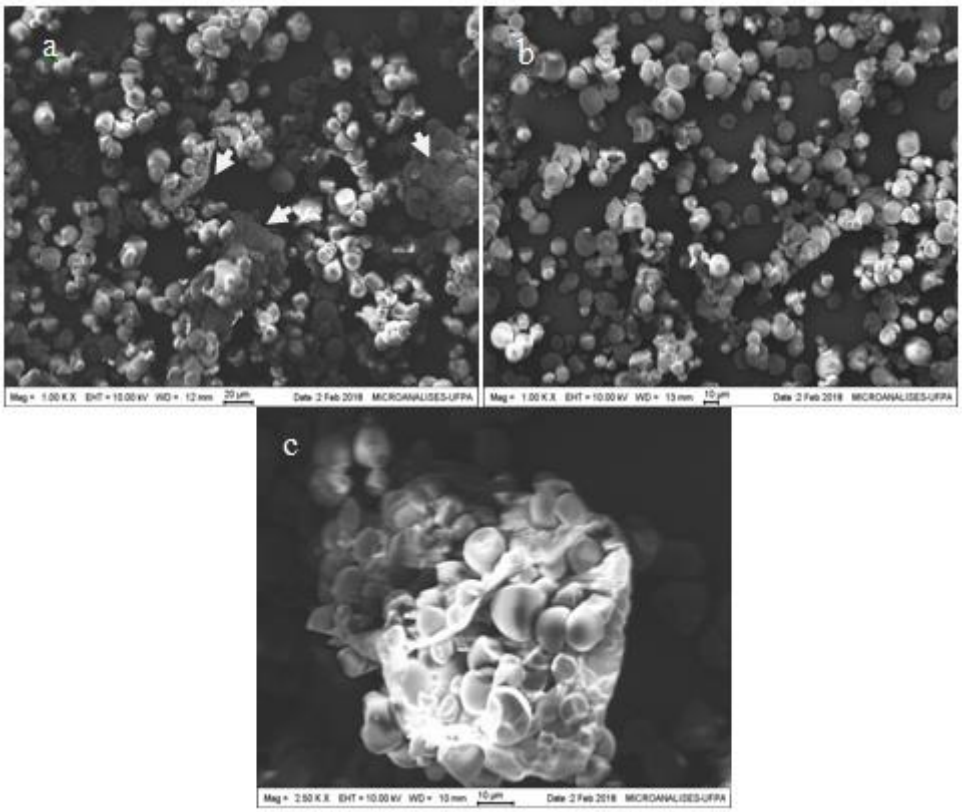


Figura 4.2 - Micrografias dos grânulos das féculas. a) grânulos da fécula de mandiocaba (fecmc); b) grânulos da fécula de mandioca (fecmd); c) presença de parênquimas amilíferos na fécula de mandiocaba.

A mandioca teve as formas e tamanhos semelhantes aos grânulos da Mandiocaba (Figura 4.2a e Figura 4.2b), ou seja, em ambas as amostras foram identificadas formas arredondadas, truncadas e ovais (CEBALLOS *et al*., 2008; ZHU, 2015). Na fécula de mandiocaba houve destaque a observação de parênquimas de reserva amilífero da raiz (Figura 4.2c).

Diâmetros de 25 grânulos aleatórios foram medidos nas amostras e a média dos tamanhos é mostrada na Tabela 4.3, foi possível observar pelas micrografias e tabela grânulos de diâmetros menores nas duas amostras.

Tabela 4.3 - Média dos diâmetros dos grânulos.

Amostras	Grânulos			
Fecmc (µm)	6,2±1,2	9,0±0,5	12,9±1,2	16,3±0,4
Fecmd (µm)	7,3±0,7	12,3±0,8	14,5±0,5	18,7±0,6

Segundo a Tabela 4.3 as médias gerais dos tamanhos de grânulos deste trabalho foram de 11,1 µm ± 4,42 para mandiocaba e 13,2 µm ± 4,75 para a mandioca. Os tamanhos dos grânulos e os valores observados neste estudo estão de acordo com os valores citados por alguns autores (NAFCHI *et al*., 2013; ZHU, 2015; TAN *et al*., 2017).

4.4.2 - Amido Termoplástico (TPS)

O objetivo foi observar o SBCA como substituto da água e co-plastificante com glicerol reduzido na formação das estruturas dos TPS. Superfícies (figuras menores) e secções transversais dos TPS são mostradas na Figura 4.3.

Foi observado que os TPSs produzidos com água TPS-mca (Figura 4.3a) e TPS-mda (Figura 4.3d) exibiram filmes de superfícies lisas com ausência de grânulos de amido inteiros. Indicando cristalinidade totalmente desestruturada do amido original e rompimento total dos grânulos (RICO *et al.*, 2016, CHEN *et al.*, 2017).

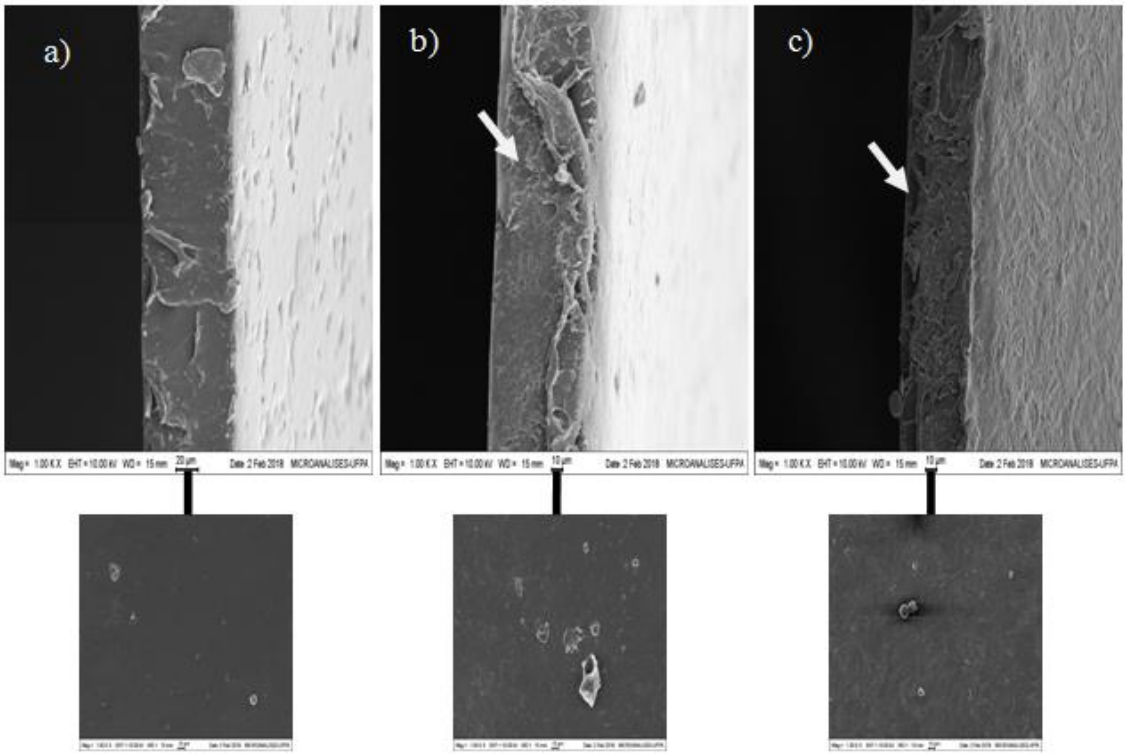


Figura 4.3a, b, e c – Micrografias dos TPSs produzidos com água e SBCA.

Os TPSs produzidos com SBCA exibiram filmes finos, alguns opacos e outros transparentes, flexíveis, emborrachados, algumas superfícies lisas e outras rugosas. A rugosidade é explicável talvez pela rápida cristalização causada pelas ligações do amido com os complexantes (TEIXEIRA *et al*., 2007; EDHIREJ *et al*., 2017).

Nos TPS-mc50 (Figura 4.3b) e TPS-md50 (Figura 4.3e) a diminuição do glicerol em 50% aumentou a competição entre os grupos hidroxilas do amido e interação dos açucares plastificantes *in natura*, causando um "choque" molecular nas iterações que ocorreram em duas escalas diferentes, uma com moléculas de glicerol concentrado e outra com açúcares plastificantes naturais. Essa "competição" por ligações causou pequenos stress de rejeição-interação na estrutura dos TPSs, com menos intensidade no TPS-mc50 e maior no TPS-md50. Essa diferença talvez tenha ocorrido por dois motivos: a quantidade de amilose e a presença dos açucares na fécula da mandiocaba, os quais fizeram com que os complexantes do SBCA não tivessem problemas de interação com a amilose "disponível" no amido, e provavelmente os açúcares ligados à fécula de mandiocaba proporcionaram ligações mais depressa com as hidroxilas fazendo o "choque" molecular serem reduzidos no produto.

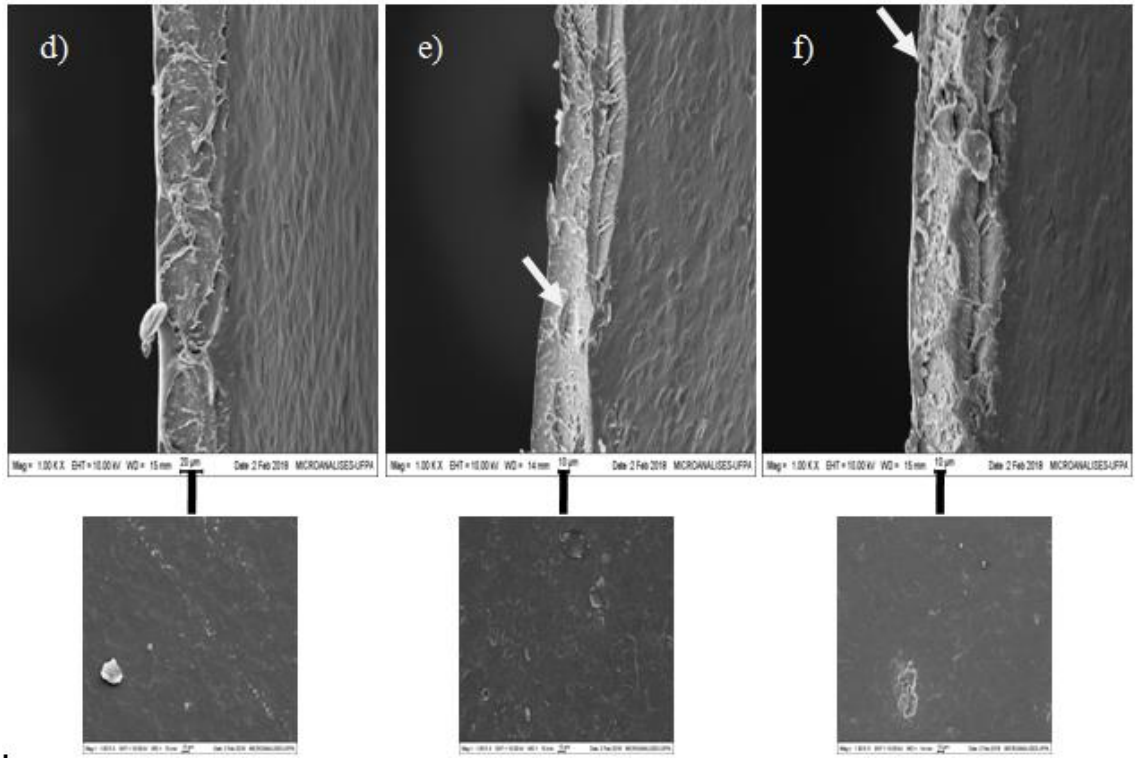


Figura 4.3 - Efeito do SBCA nas estruturas dos TPS com a redução de glicerol. Micrografias das transversais e superfícies (micrografias menores) de TPSs produzidos com fécula de mandiocaba e mandioca; As setas indicam os stress causados nos TPSs; a)TPS-mca; b)TPS-mc50; c)TPS-mc25; d)TPS-mda; e)TPS-md50; f)TPS-md25.

No TPS-md50 o stress de rejeição-interação pode ser observado pelos poucos vazios na transversal do produto, contudo, são também notáveis as formações cristalinas no interior dos vazios e ao longo de todo corte, demonstrando que a pouca quantidade de amilose sobrecarregou as iterações no material e ao mesmo tempo provocou ligações cristalinas mais rápidas do que no TPS-mc50. Essa observação se confirmou na análise de Difração de Raio-X (ver Figura 4.1b) onde se observou formações completas nos ângulos e maiores intensidades de cristalização.

A diminuição do glicerol em 25% aumentou a ação do SBCA entre as macromoléculas do amido e os stress na formação da estrutura do TPS-mc25 (Figura 4.3c) geraram mais vazios internamente e porosidade na superfície. No TPS-md25 (Figura 4.3f) a maior ação do SBCA, provocou uma estrutura tipo de agregados e micros poros internos e externos.

4.5 - PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas dos TPS foram observadas e mostradas na Figura 4.4. Antes das análises as amostras produzidas que estiveram armazenadas em embalagens à vácuo por 15 dias, foram retiradas e manuseadas em temperatura ambiente de 25ºC.

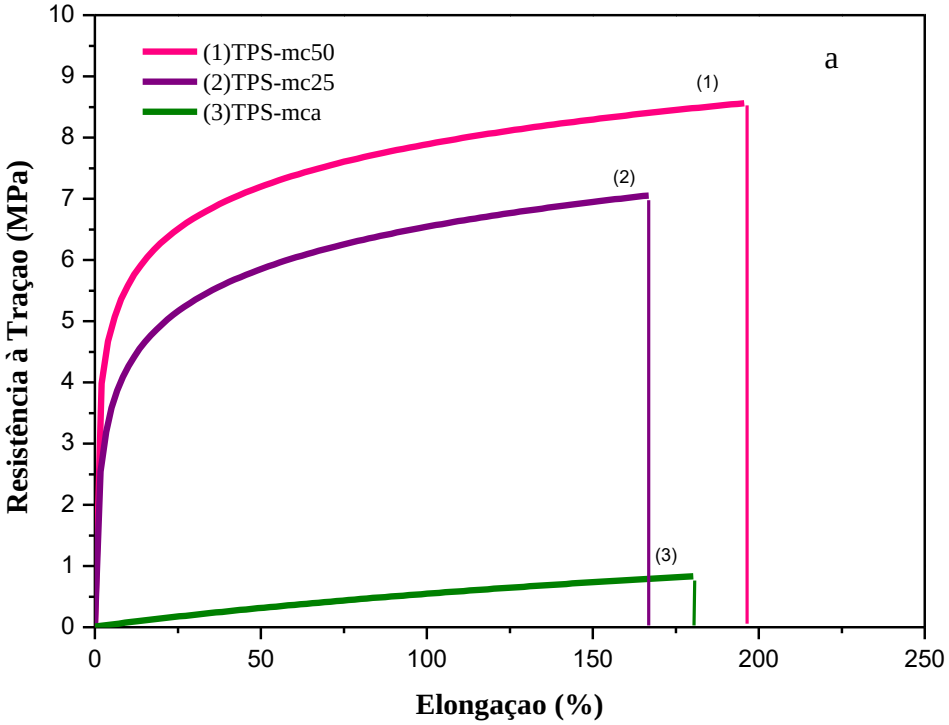


Figura 4.4 – a) gráfico do comportamento mecânico dos TPSs à base de mandiocaba.

Os gráficos mostraram o comportamento mecânico em média de cinco amostras de cada espécime.

A Figura 4.4 a) revela que houve um aumento significativo na resistência com a substituição da água pela Solução de Baixa Concentração de açúcares (SBCA) nos TPS-mc50 e TPS-mc25 em comparação ao produzido com água e glicerol, a diferença nesses aumentos foram em média respectivamente de 7,72 e 6,22 MPa, maiores do que o TPS-mca. Quanto à elongação à ruptura a diferença no aumento do TPS-mc50 foi de e 15,4% maior do que o TPS-mca, já elongação do TPS-mc25 foi 13,4% menor.

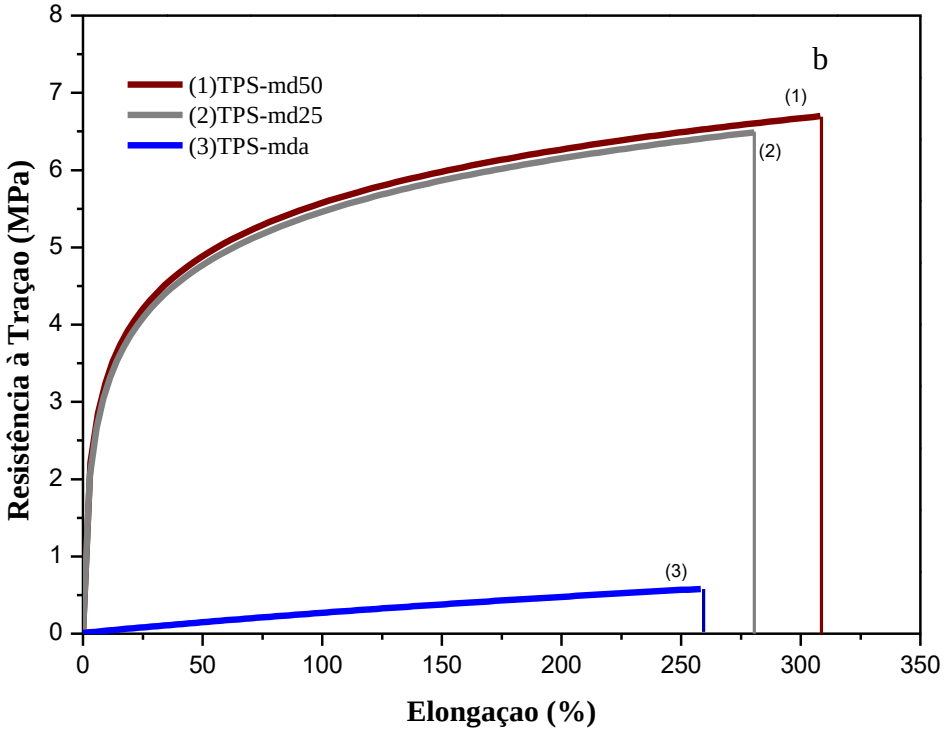


Figura 4.4 – b) gráfico do comportamento mecânico dos TPSs à base de mandioca comum.

Na Figura 4.4 b) Os aumentos na resistência dos TPS-md50 e TPS-md25 foram em média respectivamente de 6,11 e 5,93 MPa, maiores que o TPS-mda. Quanto à elongação os acréscimos dos TPS-md50 e TPS-md25 foram respectivamente de 50% e 22,3%. Esses desempenhos estão ligados diretamente da ação dos plastificantes com as macromoléculas, comparando os dois produtos, os açúcares naturais do amido da mandiocaba não ajudaram a aumentar a elongação do produto TPS-mca, mas foi verificado que a resistência do material se manteve sempre maior do que TPSs produzidos com mandioca (Figura 4.4c). Demonstrando que a influência dessa resistência é devido principalmente a quantidade de amilose no amido da mandiocaba que contribuiu na formação de cristais e cadeias mais resistentes (ALVES *et al*., 2007, KOCH *et al*., 2010, CHEN *et al*., 2017).

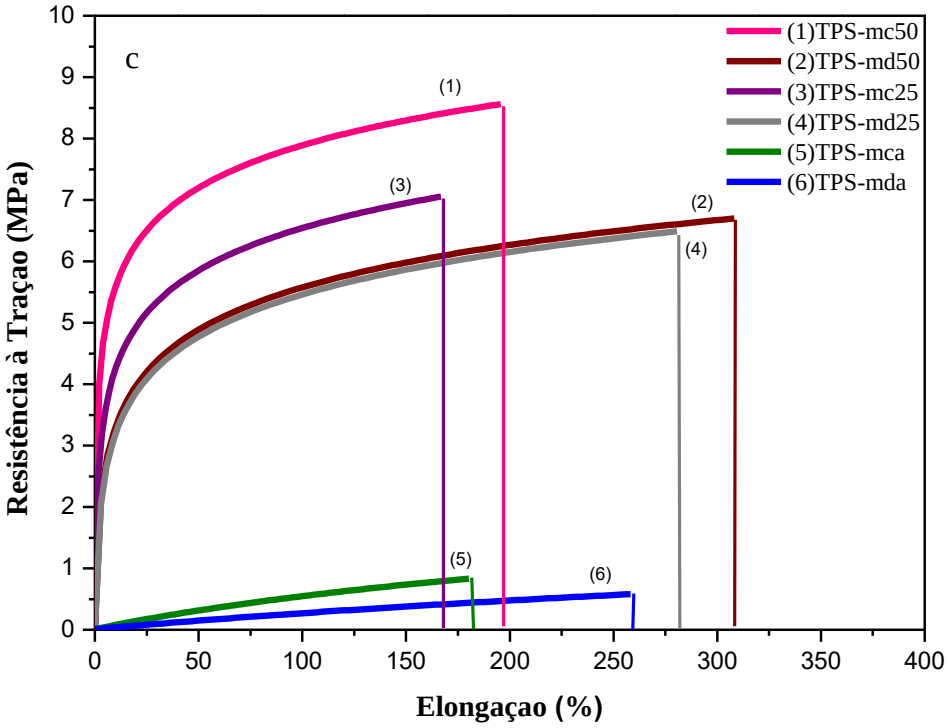


Figura 4.4 - Efeito mecânico causado pelo uso do SBCA e redução do glicerol nos TPS: a) TPSs de mandiocaba; b) TPSs de mandioca; c) TPSs de mandiocaba e mandioca.

Assim, a elongação foi atribuida à maior quantidade de amilopectina no amido de mandioca, essa eficácia da macromoléculaé devida sua alta massa e estrutura altamente ramificada (VAN SOEST, HULLEMAN e VLIEGENTHART, 1996; MA *et al*., 2017), que ligadas ao SBCA, causaram esse efeito.

4.6 - PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA)

As análises ocorreram em temperatura ambiente de 25ºC e três amostras de cada produto foram submetidos. Os gráficos da Figura 4.5 fazem comparação das amostras pela analise de PVA, em relação a quantidade de glicerol e o efeito do SBCA utilizado nas produções dos TPSs através da permeabilidade ao vapor de água dos materiais, a Tabela 4.5 mostra as médias gerais registradas dos produtos.

Os TPSs produzidos com SBCA tiveram diminuições em suas respectivas superfícies à passagem de água, amostras dos TPS-mc50 e TPS-mc25 em relação ao TPS-mca decresceram 43,82% e 90,16% respectivamente.

As amostras dos TPS-md50 e TPS-md25 apresentaram diferenças em média nas reduções, respectivamente de 38,98% e 59,58% comparados ao TPS-mda.

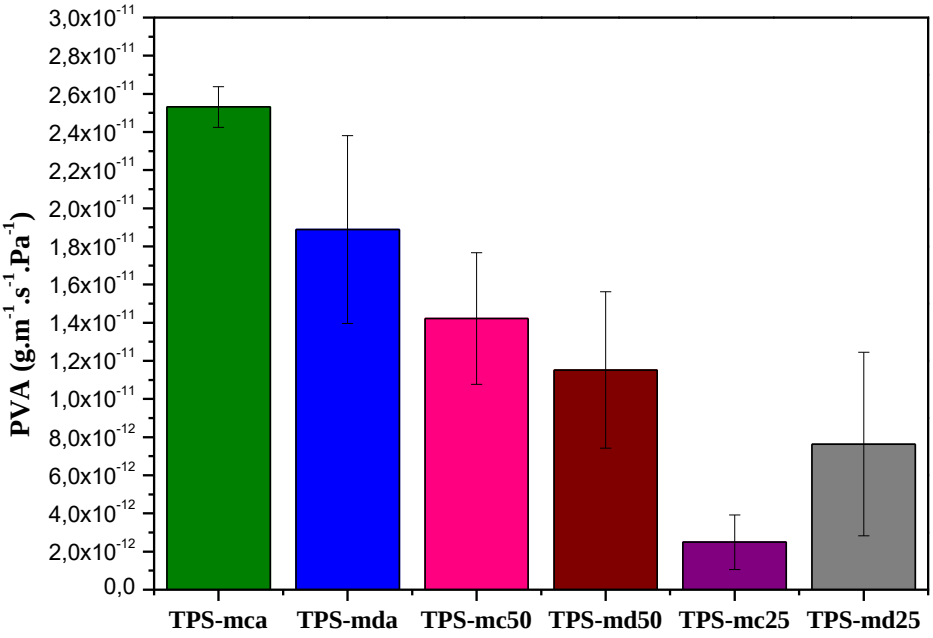


Figura 4.5 - Efeito do SBCA nos TPSs quanto a Permeabilidade de Água.

Tabela 4.4 - Médias Gerais.

TPSs	Espessura (mm)	PVA($g.m^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1}$)	RT (MPa)	ER (%)
mca	0,09±0,01	2,53E-11±1,07E-12	0,83±0,38	180,23±33,39
mc50	0,12±0,01	1,42E-11±3,45E-12	8,55±2,56	195,62±41,92
mc25	0,10±0,02	2,49E-12±1,43E-12	7,05±3,81	166,80±21,17
mda	0,10±0,01	1,89E-11±4,93E-12	0,57±0,18	258,19±41,14
md50	0,09±0,01	1,15E-11±4,81E-12	6,69±1,14	308,15±70,09
md25	0,10±0,01	7,63E-12±4,81E-12	6,50±1,15	280,53±48,34

Espessura, Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA), Resistência à Tração (RT) e Elongação na ruptura (ER).

As amostras do TPS-mda apresentaram maiores decréscimos de permeabilidade ao vapor de água do que as amostras do TPS-mca (Figura 4.5), em média de 34,05% de diferença. Essa ocorrência é provavelmente por causa dos açúcares contidos no amido

da mandiocaba deste trabalho que aumentaram a quantidade de hidroxilas do amido deixando o material altamente hidrofílico, a adição do glicerol na solução filmogênica aumentou essa condição (ALVES *et al*., 2007), provocando vulnerabilidade no produto final.

A redução do glicerol a 25% no amido de mandiocaba diminuiu a vulnerabilidade causada pelo plastificante/amido, citado anteriormente, aumentando a ação de interação do SBCA/amilose/açúcares contidos no amido fazendo rápidas ligações cristalinas (RINDLAV *et al*, 1998), ao passo que a viscosidade do gel diminuiu e talvez reticulado naturalmente os vazios superficiais do produto fazendo com que as estruturas do filme se fortalecessem diminuindo a passagem de água no TPS-mc25.

A Tabela 4.4 mostra o registro das médias observadas na análise dos TPSs. Ao se comparar as médias de permeabilidade ao vapor de água (PVA) nos dois produtos produzidos com mandiocaba e mandioca comum comercial, foi verificado pela Tabela 4.4 que apesar do teor de maior amilose causar efeitos de maior resistência na PVA em TPSs (ALVES *et al*., 2007, SANTACRUZ e Castro, 2015) exceto o TPS-md25 em comparação somente ao TPS-mc25 teve maior permeabilidade do que o TPS produzido com amido de mandiocaba pelos motivos explicados anteriormente.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 - CONCLUSÕES

Foram observados os efeitos de açucares naturais (glicose, frutose e maltose) misturados em baixas concentrações, extraído diretamente *in natura* do bagaço da mandiocaba e utilizado como co-plastificante e substituto da água através de solução (SBCA) no sistema amido/glicerol. Os filmes ou TPSs foram produzidos à base do amido da própria raiz com açúcares e da mandioca comercial comum sem açúcares. O sistema SBCA/amido/glicerol influenciaram: na permeabilidade do produto; na resistência à tração e na elongação melhorando consideralmente o desempenho dos TPSs. As ligações da SBCA sobre a amilopectina facilitaram formações cristalinas do tipo B no mesmo ângulo (2θ~17,2º) dos amidos, de forma mais acentuada nos TPSs da mandioca e picos mais discretos nos TPSs de mandiocaba. Significando que as propriedades de cristalinização desses açúcares agiram como um acelerador nos amidos. Contudo, os produtos ainda se mantiveram flexiveis por um longo período.

O amido de mandiocaba deste trabalho, mostrou que é possivel seu uso e aplicação para produção de TPS. Além disso, dependendo do que se pretende, o TPS-mc25 pode até ser usado como embalagem, pois mostrou pouca permeabilidade de água, menor elongação e baixa cristalinidade nos primeiros 15 dias.

O SBCA como substituto da água deve ser levado em consideração na produção de amidos termoplasticos, seu uso pode abrir um leque de pesquisas de como poderá ser melhor utilizado. O processo de extração do SBCA é fácil e não necessita de técnicas avançadas para sua obtenção, é um produto natural, renovável e subproduto da mandiocaba.

5.2 - SUGESTÕES

Devido à grande abrangência do assunto abordado neste estudo, são apresentadas, a seguir, algumas sugestões para a continuação do presente trabalho:

- Realizar um estudo das reações enzimáticas que ocorrem na Solução de Baixa Concentração de Açucares durante o período de 24 h;

- Realizar análises de Viscosidade na fécula de mandiocaba;
- Produzir termoplásticos misturando o SBCA com óleos que reticulem a porosidade das superfícies sem prejudicar o desempenho mecânico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAM, R. Breending of tuber crops in India. Jour. Genet. & PI. Br. 17:212-217.

AGUIAR, R., CUNHA, R.L., CUNHA, E.F.M., SOUZA, K.M.B. **Obtenção de Etanol utilizando-se Mandiocaba (*Manihotesculenta*CRANTZ).** 18° Seminário de Iniciação Científica e 2° Seminário de Pós-graduação da Embrapa Amazônia Oriental. 12 a 14 de agosto de 2014, Belém-PA.

AGUIAR,R., CUNHA, R.L., CUNHA, E.M., REGO, J.Y.N. **Caracterização FisicaQuimica de Raízes de Mandiocaba.** 18° Seminário de Iniciação Científica e 2° Seminário de Pós-graduação da Embrapa Amazônia Oriental. 12 a 14 de agosto de 2014, Belém-PA.

ALVES, V.D., MALI, S., BELÉIA, A., GROSSMANN, M.V.E. **Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties**. Journal of Food Engineering 78 (2007) 941–946 – Elsevier.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **D882-91: Standard** Test **Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting**. Philadelphia: ASTM, 1996. (Annual Book of ASTM Standards).

ANVISA – CNNPA (Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos), **Resolução nº 12, de Março de 1978**.

ARFAT, Y. A., BENJAKUL, S. PRODPRAN, T., OSAKO, K. **Development and characterisation of blend films based on fish protein isolate and fish skin gelatin**. Food Hydrocolloids. 39 (2014) 58-67.

ASAOKA, M., BLANSHARD, J. M. V., RICKARD, J. E. (1991). **Seasonal effects on the physicochemical properties of starch from 4 cultivars of cassava**. Starch–Stärke, 43,455–459.

ASHOK, A., ABHIITH, R., REJEESH, C.R. **Material characterization of starch derived bio degradable plastics and its mechanical property estimation.** Materials Today: Proceedings 5 (2018) 2163–2170.

ATKIN, N.J., ABEYSEKERA, R.M., CHENG, S.L., ROBARDS, A.W. **An experimentally-based predictive model for the separation of amylopectin subunits during starch gelatinization**. Carbohydrate Polymers 36 (1998) 173-192.

AVEROUS, L. **Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review**. JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCEPart C - Polymer ReviewsVol. C44, No. 3, pp. 231–274, 2004.

AVIO, C.G., GORBI, S., REGOLI, F. **Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat.** Marine Environmental Research (2017) – Elsevier, p.2-11.

BEATRIZ, A., ARAÚJO, Y.J.K, LIMA, D.P. **Glicerol: Um Breve Histórico eAplicações em SíntesesEstereosseletivas.** *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 2, p.306-319, 2011.

BERGO, P., MORAES, I.C.F., SOBRAL, P.J.A. **Effects of plasticizer concentration and type on moisture content in gelatin films**. Food Hydrocolloids 32 (2013) 412-415.

BOGRACHEVA, T.Y., CAIRNS, P., NOEL, T.R., HULLEMAN, S., WANG, T.L., MORRIS V.J., RING, S.G., HEDLEY, C.L. **The effect of mutant genes at the *r, rb, rug3, rug4, rug5* and *lam* loci on the granular structure and physico-chemical properties of pea seed starch**. CarbohydratePolymers 39 (1999) 303–314.

BRASIL, MMA-MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – Disponível em <**http://www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/producao-e-consumo-sustentavel/consumo-consciente-de-embalagem/impacto-das-embalagens-no-meio-ambiente**>. Acesso: 27/11/2017.

CARRASCO, N.F., OLER, J.R.L., MARCHETTI, F.F., CARNIELLO, M.A., AMOROZO, M.C.M., VALLE, T. L., VEASEY, E. A. **Growing Cassava (Manihotesculenta) in MatoGrosso, Brazil: Genetic Diversity Conservation in Small–Scale Agriculture**. Economic Botany, 70(1), 2016, pp. 15–28 2016, by The New York Botanical Garden Press, Bronx, NY 10458-5126 U.S.A.

CARVALHO,L.J.C.B., SOUZA,C.R.B., CASCARDO,C.M., BLOCK JUNIOR, C., CAMPOS,L., **Identification and characterization of novel cassava (*Manihotesculenta*Crantz) clone with high free sugar content and novel starch**. PlantMolecular Biology, Dordrecht, v.56, n.4, p.643-659, 2004.

CEBALLOS, H.; SÁNCHEZ, T.; DENYIER, K. **Induction and Identification of a Small-Granule, High-Amylose Mutant in Cassava (ManihotesculentaCrantz).**Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 56, p. 7215-7222, 2008.

CHEN, X., XIANFENG, D., CHEN, P., GUO, L., XU, Y., ZHOU, X. **Morphologies and gelatinization behaviours of high-amylose maizestarches during heat treatment.** Carbohydrate Polymers 157 (2017) 637–642.

Da RO'Z, A.L., CARVALHO, A.J.F., GANDINI, A., CURVELO, A.A.S. **The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing.** Carbohydrate Polymers 63 (2006) p.417–424.

DÍAZ, A.P., LOURDIN, D., VALLE, G.D., QUINTERO, A.F., CEBALLOS, H., TRAN, T., DUFOUR D. **Thermomechanical characterization of an amylose-free starch extracted from cassava (Manihotesculenta, Crantz).** Carbohydrate Polymers 157 (2017) 1777–1784.

EDHIREJ, A., SAPUAN, S.M., JAWAID, M., ZAHARI, N.I. **Cassava/sugar palm fiber reinforced cassava starch hybridcomposites: Physical, thermal and structural properties.** International Journal of Biological Macromolecules 101 (2017).

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), **FAOSTAT**, Disponívelem: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>. Acessoem: 05.12. 2017.

FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY INTERNATIONAL SERIES, **Starch Chemistry and Technology**, Third Edition, 2009

FOLLAIN, N., JOLY, C., DOLE, P., ROGE B., MATHLOUTHI M. **Quaternary starch based blends: Influence of a fourth component addition to the starch/water/glycerol system**. CarbohydratePolymers 63 (2006) 400–407.

FUKUDA, W.M.G., COSTA, I.R.S., VILARINHOS, A.D.,OLIVEIRA, R.P. 1996. **Banco de germoplasma de Mandioca: Manejo, Conservação e Caracterização**. Documentos CNPMF No. 68, Cruz das Almas, BA, Brasil.

FUKUDA, W.M.G, IGLESIAS, C., SILVA, S.O. **Melhoramento de mandioca**. Cruz das Almas: EMBRAPA, 2003.

FLOROS, M., HOJABRI, L., ABRAHAM, E., JOSE, J., THOMAS, S., POTHAN,L., LEÃO L.A., NARINE S. **Enhancement of thermal stability, strength and extensibility of lipid-based polyurethanes with cellulose-based nanofibers.** Polymer Degradation and Stability 97 (2012) p.1970-1978

FALCO, F., GENTILE, G., DI PACE, E., COCCA, M., GELABERT, L., BROUTA-AGNÉSA, M., ROVIRA, A., ESCUDERO R., VILLALBBA R., MOSSOTTI R., MONTARSOLO, A., GAVIGNANO, S., TONIN, C., AVELLA, M. **Evaluation of microplastic release caused by textile washing processes of synthetic fabrics.**Environmental Pollution, 2017, p. 1-10.

GARCIA, N.L., RIBBA, L., DUFRESNE, A., ARANGUREN M., GOYANES, S.**Effect of glycerol on the morphology of nanocomposites made from thermoplastic starch and starch nanocrystals.** Carbohydrate Polymers 84 (2011) 203–210.

GHANI, S.W.A., BAKAR, A.A., SAMSUDIN, S.A. **Mechanical and physical properties of chitosan-compatibilizedmontmorillonite-filled tapioca starch nanocomposite films.** Journal of Plastic Film e Sheeting 2016, Vol. 32(2) 140–162.

HULLEMAN, S.H.D., KALISVAART, M.G., JANSSEN, F.H.P., FEIL, H., VLIEGENTHART, J.F.G. **Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression moulded potato starches**. Carbohydrate Polymers 39 (1999) 351–360.

YILMAZ, G., JONGBOOM, R.O.J., VAN SOEST, J.J.G., FEIL, H.**Effect of glycerol on the morphology of starch–sunflower oil composites**. CarbohydratePolymers 38 (1999) 33–39.

IAL-INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v. 1: **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, 4. ed. São Paulo: IMESP, .2008.

IBGE, **Servidor de arquivos**. Disponível em: < https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1618>Acesso: 06.03. 2018.

IVANIC, F., JOCHEC-MOSKOVÁ, D., JANIGOVÁ, I., CHODÁK, I. **Physical properties of starch plasticized by a mixture of plasticizers.** European Polymer Journal 93 (2017) 843–849.

JANKOVIC, B., **Thermal characterization and detailed kinetic analysis of Cassava starch thermo-oxidative degradation**. Carbohydrate Polymers 95 (2013) 621– 629

JOST, V., STRAMM, C. **Influence of plasticizers on the mechanical and barrier properties of cast biopolymer films.** Journal of Applied Polymer Science, 2015.

KOCH, K., GILLGREN, T., STADING, M., ANDERSSON, R. **Mechanical and structureproperties of solution-cast high-amylose maize starch films**. International Journal of Biological Macromolecules, 46 (2010), 13–19.

LARA, S.C., SALCEDO, F. **Gelatinization and retrogradation phenomena in starch/montmorillonitenanocomposites plasticized with differentglycerol/water ratios.** CarbohydratePolymers 151 (2016) p.206–212.

LEONEL, MAGALI (2007), **Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas**. Centro de Raízes e Amidos Tropicais, Universidade Estadual Paulista – UNESP,Fazenda Experimental Lageado, São Paulo.

MARQUES, P.T., PÉRÉGO, C., LE MEINS, J.F., BORSALI, R., SOLDI, V.**Study of gelatinization process and viscoelastic properties of cassava starch: Effect of sodium hydroxide and ethylene glycol diacrylate as cross-linking agent.** CarbohydratePolymers 66 (2006) 396–407.

MAPA-MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, **Instrução Normativa nº23 de 15/12/2005**.

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

MILLER, G.L. Use of Dinitrosalicylic Acid reagent for determination of Reducing Sugar. AnalyticalChemistry, Washington US. V.31, n.3, p.426-428. Mar. 1959.

MONTEIRO, S.F., GOMES, L.F.A., FERREIRA, R.S.B., FRANÇA, L.F., CORRÊA, N.C.F. **ViabilidadeTécnicadoProcessamentodaRaiz da Mandiocaba,** 15ºencontro de profissionais da quimica da Amazônia, Quimica: Inovação e Empreendedorismo, 22 a 25 de Agosto de 2017-Belém-Pará.

MOURA, E.F., DE FARIAS NETO,HOMMA, A.K.O., DA SILVA NORONHA, A.C., CARVALHO, A.V., SILVA, A.R., DE SOUZA, B.D.L., TREMACOLDI, C.R.,ABREU, L.F., DA SILVA CRAVO, M., MODESTO JÚNIOR, M.S., MATTIETTO, R.A., ALVES, R.N.B., DO NASCIMENTO, R.P., SMYTH, T.J. **Melhoramento Genético da Mandioca para o Estado do Pará- Cultura da Mandioca Apostila.** Embrapa, 2014 – Belém-Pará.

MOURA, E.F., SOUZA, N.R., MOURA, M.F.,DIAS, M.C., SOUZA, E.D.,DE FARIAS NETO, J.T., SAMPAIO, J.E. **Molecular characterizationofaccessionsof a raregeneticresource: sugary cassava (ManihotesculentaCrantz) fromBrazilianAmazon.**Springer Science+Business Media Dordrecht 2016.

MOREIRA, A.S., DA CRUZ, M.M.V., AIRES, G.C.M., DA SILVA, D.A. **Mandiocaba (*manihotesculenta*): Características que definem suas potencialidades para a produção de Etanol.**CBQ 56º Congresso Brasileiro de Quimica- de07 a 11 de Novembro de 2016, Belém/Pará. Quimica: Tecnologia, Desafios e perspectivas na Amazônia.

MOREIRA, G.L.P.,VIANA**,**A.E.S.,ANDRADE, A.C.B., CARDOSO**,**A.D.,SANTOS**,**V.S., LOPES, S.C. **Teores de Amilose e Amilopectina e Genótipos de Mandioca (*Manihotesculenta*Crantz).** XV CONGRESSO BRASILEIRO DE MANDIOCA – BAHIA 2013.

NAFCHI, A.M., MORADPOUR, M., SAEIDI, M., ALIAS, A.K. **Thermoplasticstarches: Properties, challenges, andprospects**. Starch/Starke 2013, 65, p.61–72.

NASSAR, M.N.A. **Mandioca – Opção Contra a Fome – Estudos e Lições no Brasil e no Mundo.**Ciência Hoje. Volume 39, nº231, 2006.

NELSON, DAVID L., COX, MICHAEL M. **Princípios de bioquímica de Lehninger.** 6ª. ed. Porto Alegre: Artmed, 2014.

PASQUINI, D., TEIXEIRA E.M., CURVELO, A.A.S., BELGACEM, M.N., DUFRESNE, A. **Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber**. Industrial Crops and Products 32 (2010) 486–490.

PIÑEROS-HERNANDEZ, D., MEDINA-JARAMILLO, C., LÓPEZ-CORDOBA, GOYANES, S. **Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging.** Food Hydrocolloids 63 (2017) 488-495.

QIAO, X., TANG, Z., SUN, K. **Plasticization of corn starch by polyol mixtures**. Carbohydrate Polymers 83 (2011) 659–664.

RICO, M., LLAMAZARES, S.R., BARRAL, L., BOUZA, R., MONTERO, B. **Processing and characterization of polyols plasticized-starchreinforced with microcrystalline cellulose**. Carbohydrate Polymers, p.83-93. Elsevier, 2016.

RINDLAV-WESTLING, A., STADING, M., HERMANSSON, A., GATENHOLM, P. **Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films**. Carbohydrate Polymers 36 (1998) 217-224.

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

SELIGRA, P.G., JARAMILLO, C.M., FAMÁ, L., GOYANES, S. **Biodegradable and non-retrogradable eco-films based onstarch–glycerol with citric acid as crosslinking agent**. CarbohydratePolymers 138 (2016) 66–74 – Elsevier.

SOUZA, H.A.L., **Caracterização e Estudo da Viabilidade Tecnológica do Aproveitamento da Mandiocaba.** Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal do Pará, 2010. 83p.

SOUZA, H.A.L., BENTES, A.S., LADEIRA, T.M.S., LOPES, A.S., PENA, R.S. **Physicochemicalpropertiesofthreesugary cassava landraces.** Ciência Rural, Santa Maria, v.43, n.5, p.792-796, mai, 2013.

SCOTT, W. J**. Water relations of food spoilage microorganisms.** Advents Food Research, v.7, p.83-127, 1957.

SRIROTH, K., SANTISOPASRI, V., PETCHALANUWAT, C., KUROTJANAWONG, K., PIYACHOMKWAN, K., OATES, C. G. **Cassava starch granule structure-function properties:Influence of time and conditions at harvest on four cultivars of cassava starch**. Carbohydrate Polymers 38 (1999) 161-170.

SHIKU, Y., HAMAGUCHI, P.Y., BENJAKUL, S., VISESSANGUAN, W., TANAKA, M**. Effect of surimi quality on properties of edible Films based on Alaska pollack**. Food Chemistry. 86, 493–499, 2004.

TAN, X.,GU, B., LI, X., XIE, C., Chen, L., ZHANG, B. **Effect of growth period on the multi-scale structure and physicochemical properties of cassava starch.** International Journal of Biological Macromolecules 101 (2017) 9–15.

TEIXEIRA, E.M., DA ROZ, A.L., CARVALHO, A.J.F., CURVELO, A.A.S. **The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch.** Carbohydrate Polymers, p.619-624, 2007.

TEIXEIRA, E.M., PASQUINI, D., CURVELO, A.A.S., CORRADINI, E., BELGACEM, M.N., DUFRESNE, A. **Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch.** Carbohydrate Polymers, p.422-431.

THOTTAPPILLY, G., THRESH, J.M., CALVENT, L.A., WINTER, S. **Cassava.** Springer Science+Business Media Dordrecht 2003.

VAN SOEST, J.J.G., HULLEMAN, S.H.D., DE WIT, D.,VLIEGENTHART, J.F.G.**Crystallinity in starch Bioplastics**. Industrial Crops and Products 5(1996) 11-22.

VAN SOEST, J.J.G., VLIEGENTHART, J.F.G.**Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties**. Tibtech, June 1997, vol 15, Elsevier Science Ltd.

VERSINO, F., GARCIA, M.A. **Cassava (Manihotesculenta) starch films reinforced with naturalfibrous filler.** Industrial CropsandProducts 58 (2014) 305–314.

VIEIRA, E.A., FIALHO, J.F., FALEIRO**,**F.G., BELLON, G., FONSECA, K.G., CARVALHO, L.J.C.B. **Caracterização Molecular de acessos de Mandiocas açucaradas e não açucaradas.** Ciênc. agrotec.,Lavras, v. 35, n. 3, p. 455-461, 2010.

WARREN, F.J., GIDLEY, M.J., FLANAGAN, B.M.**Infrared spectroscopy as a tool to characterise starch orderedstructure—a joint FTIR–ATR, NMR, XRD and DSC study**.Carbohydrate Polymers 139 (2016) 35–42.

WAIGH, T.A., GIDLEY, M.J., KOMANSHEK, B.U., DONALD, A.M.**The phase transformations in starch during gelatinisation: a liquid crystalline approach**. Carbohydrate Research 328 (2000) 165–176

WILLIAMS, P.C., KUZINA, F.D., HLYNKA, I. **A Rapid Colorimetric Procedure for Estimating the Amylose Content of Starches and Flours.**Board of Grain Commissioners grain Research Laboratory, Winnipeg 2, Manitoba. Canadá, 1970.

XANTHOS, D., WALKER T.R. **International policies to reduce plastic marine pollution from single-use plastics (plastic bags and microbeads): A review**.Marine Pollution Bulletin 118 (2017) 17–26.

ZHANG, B., XIE, F., ZHANG, T., CHEN, L., LI, X., TRUSS, R.W., HALLEY, P.J., SHANSHINA, J.L., MCNALLY, T., ROGERS, R.D. **Different characteristic effects of ageing on starch-based filmsplasticised by 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate**

and by glycerol. CarbohydratePolymers 146 (2016) 67–79.Carbohydrate Polymers 146 (2016) 67–79.

ZERON,C.A., BRUNO,E.S., MARLENE, M.A. **1Equipamentos, Usos e Costumes da Casa Brasileira - Alimentação -Fichario Ernani Silva Bruno**, São Paulo Museu da Casa Brasileira,2000.

ZHU, F. **Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch**. Review - Carbohydrate Polymers 122 (2015) 456–480.