

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ – UFPA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
FACULDADE DE QUIMICA
CURSO DE QUIMICA INDUSTRIAL

KELLY CRISTINE DA SILVA GUIMARÃES

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE BIOFILMES DE FÉCULA DE MANDIOCA.

Belém-PA
2015

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FISICO-QUÍMICA DE BIOFILMES DE FÉCULA DE MANDIOCA

KELLY CRISTINE DA SILVA GUIMARÃES

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para a obtenção de grau do curso de Química Industrial pela Universidade Federal do Pará sob a orientação do Professor Dr. Davi do Socorro Barros Brasil e corientação do Professor Mrs. Jose de Arimateia Rodrigues do Rego.

Belém-PA
2015

KELLY CRISTINE DA SILVA GUIMARÃES

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE BIOFILME DE FÉCULA DE MANDIOCA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para a obtenção de grau do curso de Química Industrial pela Universidade Federal do Pará sob a orientação do Profº Dr. Davi do Socorro Barros Brasil e corientação Professor Mrs. Jose de Arimateia Rodrigues do Rego.

Banca Examinadora:

Orientador Prof° Dr. Davi do Socorro Barros Brasil

_____

Corientador Prof° Mrs. Jose de Arimateia Rodrigues do Rego

_____

Profª Drª Joyce Karen Lima Vale

_____

Prof. Dr. Claudio Nahum Alves

Apresentado em: ___ / ___ / ____

Conceito: _____

Belém-PA

2015

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo utilizar a fécula de mandioca (***Manihot esculenta*** **Crantz**) na elaboração de biofilmes para uso no recobrimento de sementes de pimenta-do-reino (***Piper nigrum L.)***. O biofilme será produzido a partir do amido (fécula) da mandioca produzido em indústrias de extração de fécula localizadas no entorno do município de Castanhal no Estado do Pará. Os biofilmes serão produzidos em razão da estequiometria dos componentes da fécula: amilose e amilopectina e sua interação com glicerol em solução aquosa. A produção e caracterização do biofilme será realizada nos laboratórios das Faculdades de Engenharia Química e Faculdade de Química da Universidade Federal do Pará. Os biofilmes de fécula de mandioca foram produzidos com adição de glicerol, como plastificante, e em concentrações variadas de 4g e 30%; 3,6g e 27,7%; 2,5g e 20%; 1,4g e 12,9% sucessivamente. Avaliando as características físico-químicas dos biofilmes elaborados e da fécula de mandioca com técnicas experimentais de Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV), Análise termogravimétrica (ATG); Difração de Raios-x e Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Os biofilmes mostraram-se transparentes, mas as que possuíam menor concentração de fécula e glicerol apresentaram características quebradiças.

PALAVRAS-CHAVES: BIOFILME, FÉCULA DE MANDIOCA, GLICEROL.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura Química da Amilose(a) e da Amilopectina(b). 8
Figura 2 :Biofilmes na placa de Petry e após a remoção da mesma. 21
Figura 3 – Fécula de mandioca *in natura*, mostrando agregados Esféricos de amido 22
Figura 4– Imagem de grânulos de amido de mandioca obtidos por MEV, aumentados a 800X. 23
Figura 5 – Micrografias da superfície dos biofilmes: A- com 4g de fécula; B- com 3,6g de fécula; C- com 2,5g de fécula e D- com 1,4g de fécula. 24
Figura 6 – Espectros de IVTF normalizados para os biofilmes de concentrações: Biofilme 1- 4g de fécula; Biofilme 2- 3,6g de fécula; Biofilme 3- 2,5g de fécula e Biofilme 4- 1,4g de fécula. 25
Figura 7 – Difratogramas de raios-X da fécula de mandioca e dos biofilmes. 27
Figura 8 – Difratograma de Raios X da fécula e lista de padrões identificados por X'PertHighScorePANalytical. 28
Figura 9 – Difratograma do Biofilme de fécula de mandioca de concentração 4g. 28
Figura 10 – Difratograma do Biofilme de fécula de mandioca de concentração 3,6g 29
Figura 11 – Difratograma do Biofilme de fécula de mandioca de concentração 2,5. 29
Figura 12 – Curva de TG para a fécula de mandioca. 30
Figura 13 – Curva de TG do biofilme. 30
Figura 14 - Curva de DSC da fécula. 31
Figura 15 - Curva de DSC do biofilme. 32
Figura 16 – Espectro de RMN 1H para a Fécula de mandioca. 33
Figura 17 – Espectro de RMN 1H do Biofilme. 33
Figura 18– Espectro de RMN 13C para a amostra de Biofilme. 34

LISTA DE TABELA

TABELA 1: Composição físico-química da fécula de mandioca. 20

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO
2 OBJETIVOS
2.1 GERAL
2.2 ESPECÍFICOS
3 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO
3.1 MANDIOCA (Manihot *Sculenta,* Crantz)
3.2 AMIDO
3.3 BIOFILMES
3.4 PLASTIFICAÇÃO DO AMIDO
3.5 PRINCIPAIS TECNICAS DE ANÁLISES DE BIOPOLIMEROS
3.5.1 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)
3.5.2 Espectroscopia no Infravermelho (IV)
3.5.3 Difração de Raios-X
3.5.4 Análise Térmica: Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)
3.5.4.1 Analise Termogravimétrica (TGA)
3.5.4.2 Analise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)
3.5.5 Ressonância Magnética Nuclear
3.6 USOS E APLICAÇÕES DE BIOPOLIMEROS
4 METODOLOGIA
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA FÉCULA DE MANDIOCA
4.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO FILMOGÊNICA
4.3 ANALISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)
4.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO
4.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X
4.6 ANALISE TÉRMOGRAVIMÉTRICA (TG)
4.7 ANALISE DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)
4.8 RESSONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA FÉCULA DE MANDIOCA
5.2 OBTENÇÃO DO BIOFILME (SECAGEM E REMOÇÃO)
5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
5.3.1 Fécula de mandioca
5.3.2 Biofilmes de Fécula de Mandioca
5.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IV)
5.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X
5.6.1 Analise Termogravimétrica (ATG)
5.6.2 Analise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)
5.8 ANALISE DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR
6 CONCLUSÃO
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 INTRODUÇÃO

A mandioca é uma planta de origem americana, sendo cultivada desde a Antiguidade pelos povos nativos desse continente. Originário de região tropical, porém, encontra condições favoráveis para seu desenvolvimento em todos os climas tropicais e subtropicais (SILVA, 2008).

É uma planta pertencente à ordem Malpighiales, família Euphorbiaceae, gênero Manihot e espécie Manihot *Sculenta*, Crantz, é a única dentre as 98 espécies conhecidas da família Euphorbiaceae, cultivada para fins de alimentação, pois forma raízes armazenadoras de amido (EMBRAPA, 2013).

A planta é considerada perene e heliófila, portanto necessita de muita luz, apresenta-se na forma de arbusto, podendo atingir de dois a três metros de altura, crescendo principalmente por meio de suas raízes absorventes e tuberosas (TALMA, 2012).

Os tubérculos de mandioca apresentam uma composição média de 68,2% de umidade, 30% de amido, 2% de cinzas, 1,3% de proteínas, 0,2% de lipídeos e 0,3 de fibras, são essencialmente energéticas, apresentando elevados teores de carboidratos, principalmente polissacarídeos (FENIMAN,2004). A mandioca apresenta-se como uma das principais fontes de carboidratos para alimentação humana, expressivamente nos países do terceiro mundo (EMBRAPA, 2003).

A produção de mandioca estende-se por todos os continentes, dados da Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (FAO) a maior contribuição do crescimento da produção de mandioca vem do Continente Africano com 57,5% liderando o ranking mundial de produção, onde seus países, principalmente a Nigéria, produzem mais da metade de mandioca do mundo (FAOSTAT, 2013).

A produção mundial de mandioca destacasse também no continente asiático, sendo o segundo maior produtor de mandioca do mundo contribuindo em 2012 com 30,5 %, onde os países que ajudam neste cenário de produção são a Tailândia (8,9%) e a Indonésia (9,4%), a produção asiática se destina basicamente às indústrias, principalmente as de fécula (SEAB/DERAL, 2013).

E em terceiro lugar na produção mundial de mandioca a América do Sul se destaca com 12,0%, que de acordo com Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), apesar de produzir menos, o Brasil ocupa uma posição de evidencia na produção mundial responsável por 8,4%, se destacando no avanço consideravelmente de pesquisas, tanto agrícola como industrial (SEAB/DERAL, 2013).

No Brasil, o cultivo da mandioca está em todas as regiões, por ser um vegetal de fácil adaptação ao clima tropical, tendo como destaque as regiões Norte e Nordeste como as principais regiões produtoras de mandioca do Brasil, respondendo, respectivamente, por 33,5% e 25,4% da produção nacional (IBGE, 2014).

Ambas as regiões do Norte e Nordeste guardam uma forte semelhança quanto ao uso da mandioca, que é destinada basicamente ao consumo humano, através de vários produtos como: farinha, biju, polvilho doce e muitos outros pratos típicos extraídos da principal matéria prima que é a raiz ou as folhas usadas nas mais diversas culinárias (SEAB/DERAL, 2013).

As demais regiões brasileiras também cultivam mandioca, respondendo por: 24,5% na região Sul, 10,8% na região Sudeste e 5,8% no Centro-Oeste (IBGE, 2014). A região Sul também destacasse por ocupar o terceiro lugar no ranking nacional de produção, sendo o principal polo industrial com maior número de fecularias de médio e grande porte (SEAB/DERAL, 2013).

A região Sudeste que representa 10,8% na produção de mandioca tem o estado de São Paulo responsável por grande parte desta produção, com excelente potencial agrícola e modernas industriais de fécula, o Estado de Minas Gerais também se destaca com suas fabricas de polvilho azedo, na Região do triângulo Mineiro, cujo produto se destina ao fabrico de pão de queijo ou bolachas (SEAB/DERAL, 2013; IBGE, 2014).

O Centro-oeste é a região com a menor produtividade, onde o Mato Grosso do Sul é o estado responsável pela produção de fécula, essa baixa produtividade explica-se pela adoção de variedades pouco produtivas e o uso de um baixo nível tecnológico (VILPOUX, 2008).

E sob essa ótica, as pesquisas com mandioca (Manihot *Sculenta*, Crantz) e seus subprodutos, vêm se destacando nos últimos anos, em função

da facilidade de seu cultivo, expressiva produção e seu papel na conjuntura socioeconômica do país, com importância marcante na alimentação humana (RANGEL *et al.*, 2008).

A mandioca é utilizada em inúmeras aplicações, principalmente alimentar, mais generalizado é na produção de farinha, sendo a base da alimentação para alguns estados. Embora a maior parte da produção de mandioca seja destinada à fabricação de farinha, outros produtos são igualmente importantes, destacando-se o amido, base da tapioca e do polvilho, com ampla aplicação na culinária, e em diferentes produtos industriais (PINTO, 2002).

Segundo Coutinho (2007) o amido, um dos produtos extraídos da mandioca, é o produto amiláceo extraído de partes tuberosas do cereal, constituído principalmente por amilose e amilopectina.

A amilose é formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α(1→4), originando uma cadeia linear, já a amilopectina é formada por unidades de glicose unidas em α(1→4) e α (1→6), formando uma estrutura ramificada (WALTER *et al.*, 2005).

Além da importância do amido para a nutrição alimentar, este tem sido utilizado em diversos segmentos industriais como para a fabricação de papéis, explosivos, bebidas alcoólicas, roupas, dentre outros (ALEXANDRINO, 2006), mais recentemente também em estudos para a produção de polímeros termoplásticos, biofilmes (CORRADINI *et al.*, 2007).

O biofilme é um filme fino preparado a partir de materiais biológicos, que age como barreira a elementos externos e, consequentemente, pode proteger o produto embalado de danos físicos e biológicos e aumentar a sua vida útil (HENRIQUE, CEREDA e SARMENTO, 2008).

Estudos de Oliveira *et al.* (2011) mostram que amidos derivados de mangarito (Xanthosoma mafaffa Schott) podem ser utilizados na elaboração de filmes, para o recobrimento de frutos como os de jabuticaba, uma vez que outras coberturas biodegradáveis não se mostraram eficientes no controle das transformações físico-químicas das jabuticabas ao longo do tempo de maturação e degradação destes frutos.

Outros trabalhos também foram feitos utilizando o amido de milho para recobrimento e proteção de mangas ‘Tommy Atkins’, na pós-colheita (SANTOS *et al.*, 2011). Assim como biofilmes de fécula de mandioca foram usados na conservação pós-colheita de frutos de ‘Mexerica-do-Rio’, onde foi observado que os biofilmes ajudaram na conservação dos alimentos usados, não havendo muitas perdas de massa (SILVA *et al.*, 2011).

Neste sentido podemos considerar a importância de estudos que utilizam amidos como matéria prima para a produção de biofilmes, em função da facilidade de obtenção da matéria prima e, esta ter preços razoavelmente baixos, sendo um produto de grande produção em estados das regiões Norte e Nordeste, como é o caso do Estado do Pará.

Para isto, estudos que envolvam a produção de biofilmes que usam o amido de mandioca podem gerar novos mercados no ciclo produtivo da mandioca, inclusive, como cultura de subsistência em regiões carentes. Por isso, este trabalho visa à produção de biofilmes a base de fécula de mandioca, em proporções estequiométricas para uma mistura amido-glicerol-água e sua análise por métodos físico-químicos: infravermelho, ressonância magnética nuclear (RMN), Raios-x, microscópio eletrônico de varredura (MEV), umidade, cinzas, proteínas, lipídeos, analise termogravimétricas (ATG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Produção e caracterização de biofilmes a base da razão estequiométrica dos componentes da fécula de mandioca (Manihot *esculenta,* Crantz) e sua relação com glicerol em solução aquosa.

2.3 ESPECÍFICOS

1) Realizar revisão bibliográfica de produção de biofilmes a base de amidos;
2) Obter amostras de fécula de mandioca produzida e comercializada em Belém do Pará;
3) Caracterizar a fécula de mandioca quanto ao teor de cinzas, umidade, lipídeos e proteínas;
4) Produzir biofilmes a base de fécula de mandioca nas razões(m/v/v), respectivamente, para fécula/glicerol/água: B1 (4/1,2/100); B2 (3,6/099/100); B3 (2,5/0,5/100) e B4(1,4/0,18/100).
5) Obter fotomicrografias da fécula e dos biofilmes em equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
6) Obter espectrogramas de Raios-x, infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear(RMN);
7) Determinar as propriedades térmicas através de analise termogravimétricas(ATG) e Calorimetria Diferencial de Varredura(DSC) da fécula de mandioca e dos biofilmes.

3 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

Este trabalho teve sua revisão bibliográfica sobre a produção e caracterização de biofilmes, na biblioteca do SCIELO (Scientific Electronic Library Online), em livro da biblioteca da Universidade Federal e na Biblioteca Virtual da Fapesp que falam sobre o tema proposto nesse trabalho.

As buscas foram realizadas no período de 18 de agosto de 2014 a 03 de janeiro de 2015. A seleção foi feita de acordo com o tema proposto produção e caracterização de biofilme de fécula de mandioca. Nestes termos a revisão bibliográfica apresenta um estudo sistemático de artigos sobre 3.1) Mandioca (Manihot s*culenta*, Crantz); 3.2) Amido; 3.3) Biofilmes; 3.4 Plastificação do Amido; 3.5) Principais Técnicas de Análises de Biopolímeros; 3.5.1) Espectroscopia no Infravermelho(IV); 3.5.2) Análise Térmica: Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC); 3.5.2.1) Analise Termogravimétrica (TGA); 3.5.2.2) Analise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC); 3.5.3)Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV); 3.5.4) Difração de Raios-X; 3.5.5) Ressonância Magnética Nuclear e 3.6) Usos e Aplicações de Biopolimeros.

3.1 MANDIOCA (Manihot *Sculenta,* Crantz)

A mandioca (Manihot *Sculenta*, Crantz) e uma planta pertencente à ordem Malpighiales, família Euphorbiaceae, gênero Manihot e espécie Manihot S*culenta* Crantz, é a única, dentre as 98 espécies conhecidas da família Euphorbiaceae, cultivada para fins de alimentação, pois forma raízes armazenadoras de amido (EMBRAPA, 2013).

De grande importância socioeconômica, a mandioca é cultivada em todas as regiões brasileiras, devido suas características de adaptabilidade a diferentes solos, concentrando-se principalmente nos Estados: Pará, Bahia e Paraná (ALBUQUERQUE *et al*., 2012).

A utilização de raízes de mandioca na alimentação humana ocupa o 4º lugar na lista dos alimentos mais adquiridos nos países em desenvolvimento

depois do arroz, trigo e milho, pois tem características de grande adaptabilidade aos diferentes ecossistemas, o que possibilita seu cultivo em todo território nacional e em diversos países do mundo (BARBOSA *et al*., 2007).

É uma das principais fontes de calorias para populações de países tropicais, com uma importante matéria-prima para agroindústrias e é grande geradora de emprego e renda, principalmente para pequenos produtores brasileiros (ALBUQUERQUE *et al*., 2012).

Da mandioca se extrai vários produtos, classificados como amiláceos e farináceos, no segmento amiláceo tem-se: amido (fécula), polvilho azedo, sagu e tapioca. No segmento farináceo tem-se: farinha branca fina, farinha branca grossa, farinha torrada (amarela), farinha de biju (flocos), e raspas para ração animal (ZIKELI, 2009).

3.2 AMIDO

De acordo com Mali *et al.* (2010) o amido é um componente natural que se encontra em diversas espécies vegetais sendo considerada entre as cinco principais fontes de amidos comerciais são batata, milho, arroz, trigo e mandioca. Apresenta-se como um pó branco, inodoro, e sem sabor, utilizado como ingrediente gerador de uma série de produtos, em diversas áreas de atividade industrial (ARIENTE *et al*., 2005).

O amido é o polissacarídeo de reserva dos vegetais e está armazenado sob a forma de grânulos, que apresentam um certo grau de organização molecular, o que confere aos mesmos um caráter parcialmente cristalino, ou semicristalino, com graus de cristalinidade que variam de 20 a 45% (MALI *et al.*, 2010).

O amido é formado por dois tipos de polímeros de glicose, a amilose e a amilopectina (figura 1), com estruturas e funcionalidade diferentes, onde a amilose é um polímero linear composto por unidades de D-glicose ligadas por ligações α-(1→4), com grau de polimerização de 200 a 3000, dependendo da fonte do amido; e a amilopectina é um polímero altamente ramificado, com

unidades de D-glicose ligadas através de ligações α-(1→4) e ramificações em α-(1→6) (ALVES, 2013).

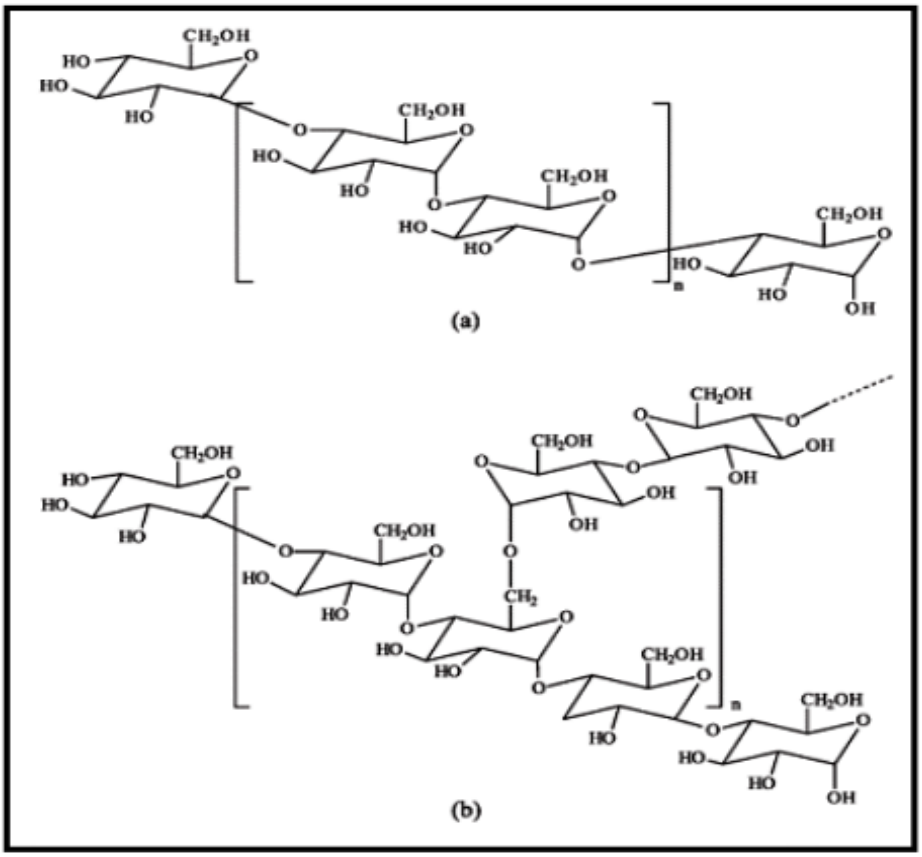


Figura 1: Estrutura Química da Amilose(a) e da Amilopectina(b).

É constituído principalmente de carboidratos, mas estão presentes também em sua composição e em pequenas quantidades, lipídeos, proteínas, cinzas e sais minerais, a quantidade destes constituintes depende da composição da planta e do método de extração, quanto menor o teor dessas substâncias, melhor a qualidade do amido (FENIMAN, 2004; MOURA, 2008).

As indústrias alimentícias são as maiores consumidoras de amido, entretanto, este polímero é usado também em um grande número de processos industriais, tais como siderurgia, metalurgia, indústria têxtil, indústria de papel, além das indústrias farmacêuticas (NUNES *et al.*, 2009).

Atualmente as pesquisas em torno de novas matérias-primas amiláceas têm se intensificado desde a alimentação humana até a utilização do polímero para produção de filmes biodegradáveis. A aplicação do amido na produção de filmes (biofilmes) se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da

amilose para formar géis e na sua capacidade para formar filmes (NUNES *et al.*, 2009; WURZBURG, 1986).

A produção de biofilmes acontece devido a interação entre moléculas de amilose em solução, que devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para que se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes (WURZBURG, 1986).

3.3 BIOFILMES

Biofilme é um filme fino preparado a partir de materiais biológicos, que age como barreira a elementos externos e, consequentemente, pode proteger o produto embalado de danos físicos e biológicos e aumentar a sua vida útil (HENRIQUE, CEREDA E SARMENTO, 2008).

Os biofilmes para atuarem como embalagens de alimentos devem apresentar algumas características importantes: boas qualidades sensoriais, boas propriedades de barreira, propriedades mecânicas eficientes, estabilidade microbiológica, físico-química e bioquímica, ausência de componentes tóxicos ou prejudiciais à saúde, tecnologia simples, baixo custo e não poluentes (SILVA, 2011).

A fim de promover a conservação pós-colheita de frutas e hortaliças, as embalagens biodegradáveis à base de amido, pectinas, celulose e outros polímeros, revelam resultados variáveis a depender dos vegetais tratados (LEMOS *et al.*, 2007).

Os principais biopolimeros que são usados para a elaboração de biofilmes são polissacarídeos e proteínas (PETRIKOSKI, 2013).

O amido de mandioca é considerado um adequado biopolimero para a elaboração de biofilmes comestíveis, por formar películas resistentes e transparentes, eficientes barreiras de perda de água, proporcionando bom aspecto e brilho intenso, tornando frutos e hortaliças comercialmente atrativos (LEMOS, 2006).

Segundo Santos *et al.* (2011) o uso de biofilmes comestíveis de fécula de mandioca para o envolvimento de frutos, vem sendo amplamente utilizada para o decréscimo de perdas pós-colheita, através da redução da atividade metabólica e da perda de água, melhorando seu aspecto comercial, o que reflete no aumento do período de comercialização.

Santos *et al.* (2011), verificou que os usos de biofilmes de fécula de mandioca reduziram a perda de massa, mantiveram a firmeza e melhoraram o aspecto visual, permitindo um armazenamento por mais tempo sem perda da qualidade dos frutos.

Porém não apenas o amido de mandioca é utilizado como matéria prima de elaboração de biofilmes, outros também são bastantes estudadas como amidos nativos de trigo, sorgo, batata, arroz e mangarito (FAKHOURI *et al.,* 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2011) resultando filmes com características relativas de cada matéria-prima.

3.4 PLASTIFICAÇÃO DO AMIDO

Devido ao fato dos filmes elaborados somente com amido serem pouco flexíveis e quebradiços, é necessária a introdução de aditivos às matrizes poliméricas, onde o uso de plastificantes em filmes com base de amido tem mostrado resultados satisfatórios na solução da sua rigidez (ARENAS, 2012).

Plastificantes são utilizados em filmes para reduzirem as forças de ligação entre moléculas em sistemas de baixa umidade, aumentando a flexibilidade do filme. No entanto, seu aumento pode resultar, em redução nas propriedades mecânicas de tração dos filmes e em alguns casos reduz também a barreira ao vapor d’água (MOURA, 2008).

Os plastificantes devem ser compatíveis com o biopolímero e, os mais estudados em combinação com os filmes de amido são os polióis, como o glicerol e o sorbitol, materiais que interagem com as cadeias de amido, aumentando a mobilidade molecular e, consequentemente, a flexibilidade dos seus filmes (SHIMAZU *et al.*, 2007).

3.5 PRINCIPAIS TECNICAS DE ANÁLISES DE BIOPOLIMEROS

Diversos trabalhos apresentam o estudo de biofilmes, estes trabalhos descrevem a análise destes produtos por técnicas espectroscópicas, de imagens e térmicas, o quadro (Quadro 1) a seguir mostra trabalhos concernentes as técnicas e métodos de análises para estes produtos.

Quadro 1– Trabalhos concernentes as técnicas e métodos de analises de Fécula de mandioca e Biofilme.

Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)	DEDAVID *et al.*, 2007; BONA, 2007; PEREIRA *et al.*, 2013; MUCCILLO, 2009
Espectroscopia de Infravermelho (IV)	LOPES *et al.*, 2004; MENDES, 2009; PETRIKOSKI, 2013; SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007;
Difração de Raios-X	ALBERS *et al.*, 2002; FUKAMACHI, 2007; BENINCA, 2008; CORRADINI *et al.*, 2005.
Análise Térmica: Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	SCHEIBE,2012; MOTHÉ e AZEVEDO, 2009; DENARI; CAVALHEIRO,2012; MENDES, 2009
Ressonância Magnética Nuclear.	MENDES, 2009; IULIANELLI et *al.*, 2011.

Abaixo apresentamos uma análise descritiva das técnicas apresentadas pelos autores destacados no Quadro 1.

3.5.1 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida, sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia (DEDAVID *et al.*, 2007).

Sendo um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características micro estruturais de objetos sólidos (DEDAVID *et al.*, 2007). Pois permite a obtenção de informações estruturais das amostras, tais como a homogeneidade ou a presença de rupturas e falhas,

onde a presença de rupturas e falhas pode afetar significativamente as propriedades mecânicas de um material (BONA, 2007).

A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente utilizados (PEREIRA *et al.*, 2013).

Outra característica importante é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. Permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica (PEREIRA *et al.*, 2013).

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente (DEDAVID *et al.*, 2007).

O MEV é uma técnica muita usada para observar a granulometria do amido, que varia de tamanho (2 a 100 μm) e são encontrados em diferentes formas, ambos dependentes da espécie da planta analisada, podendo ser usados para identificar a origem de um amido (MUCCILLO, 2009).

3.5.2 Espectroscopia no Infravermelho(IV)

A espectroscopia na região do infravermelho (IV) é uma técnica de inestimável importância na análise orgânica qualitativa, sendo amplamente utilizada nas áreas de química de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas, mais amplamente utilizados para identificar os componentes químicos e explicar a estrutura dos compostos (LOPES *et al.*, 2004).

A radiação infravermelha (IR) corresponde a parte do espectro situadas entre as regiões do visível e das micro-ondas (MENDES, 2009).

Tem sido utilizada nos estudos de conjuntos de macromoléculas orgânicas complexas, para identificar grupos funcionais, como ácidos carboxílicos, aminas, amidas, infravermelho utiliza a região do infravermelho do

espectro eletromagnético, essa técnica se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas (PETRIKOSKI, 2013).

Nos estudos envolvendo amido e biofilmes, são esperadas pela análise de infravermelho, algumas bandas características do amido que são, principalmente, a banda referente ao estiramento das hidroxilas próxima a 3390 cm^{-1}, além das bandas próximas a 2920, 1658, 1150 e 1000 cm^{-1} características do estiramento do grupo C-H, deformação angular da molécula de água, estiramentos C-O, respectivamente (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007; PETRIKOSKI, 2013).

O comprimento de onda e intensidades desses picos pode variar conforme a interação entre os componentes do filme (PETRIKOSKI, 2013).

3.5.3 Difração de Raios-X

A difração de raios X é uma técnica indicada para determinar as fases cristalinas presentes em diversos materiais, isso acontece porque os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos da onda dos raios-x (ALBERS *et al.*, 2002).

Os raios x são uma radiação eletromagnética com comprimento de onda da ordem de 10^{-10} m. Essa radiação pode ser difratada por um cristal, pois seus respectivos comprimentos de onda são comparáveis às separações entre planos da rede do cristal (FUKAMACHI, 2007).

A difratometria de raios X permite identificação da natureza botânica dos amidos revelando a presença e as características da estrutura cristalina dos grânulos de amido, através do empacotamento de amilose e amilopectina (BENINCA, 2008).

A cristalinidade dos grânulos de amido é atribuída principalmente à amilopectina e não a amilose, que embora seja linear, apresenta uma conformação que dificulta sua associação regular com outras cadeias (CORRADINI *et al.*, 2005).

Para obter-se o amido termoplástico é necessário destruir a estrutura semicristalina original dos grânulos, para isso, o amido deve ser aquecido na presença de um plastificante, como água ou glicerol, sob efeito de forças de cisalhamento, ele funde obtendo-se um material amorfo, o qual é denominado amido termoplástico (TPS) ou amido desestruturado (CORRADINI *et al.*, 2005).

Durante o resfriamento, após o processamento ou quando o amido termoplástico é armazenado, ocorre à formação de estruturas cristalinas devido à recristalização da amilopectina e cristalização da amilose, apesar de essa última não apresentar cristalinidade em seu estado nativo (CORRADINI *et al.*, 2005).

3.5.4 Análise Térmica: Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise térmica pode ser definida como sendo um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida, enquanto a amostra é submetida a uma rampa de temperatura pré-estabelecida (SCHEIBE, 2012).

As áreas de aplicação da análise térmica incluem os estudos de decomposição térmica, determinação de umidade, voláteis, resíduos e teor de cinzas, determinação de calor específico, determinação de transição vítrea, de fusão, entre outros (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009).

Os equipamentos geralmente utilizados para o estudo das propriedades térmicas dos materiais são: o de análise termogravimétrica (TGA) e o de calorimetria diferencial exploratória (DSC).

3.5.4.1 Analise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica termoanalitica que acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra em função do tempo e temperatura (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

É uma técnica muito utilizada na caracterização do perfil de degradação de polímeros, onde as propriedades resultantes do seu tratamento térmico são muito mais complexas do que as que ocorrem em polímeros convencionais, devido às múltiplas reações químicas e físicas que podem ocorrer durante o processamento, como a difusão da água, expansão granular, gelatinização, decomposição, fusão e cristalização (SCHEIBE,2012).

3.5.4.2 Analise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Nas análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), há um acompanhamento quantitativo da variação da energia entre a amostra e a referência enquanto são submetidos a uma programação controlada de temperatura, além de vários eventos térmicos que podem ser observados por meio de transições endotérmicos e exotérmicos (MENDES, 2009).

3.5.5 Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma das espectroscopias que mais cresce em números de usuários no Brasil é uma técnica que se vale da capacidade de certos núcleos absorverem energia na região de radiofrequência, quando submetidos a um campo magnético, onde a absorção é função do próprio núcleo e dos átomos ligados a estes (MENDES, 2009).

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear é conhecida como uma importante ferramenta analítica na caracterização de materiais heterogêneos de fontes naturais, como é o caso de alimentos como a mandioca (IULIANELLI *et al.*, 2011).

A RMN apresenta disponibilidade de técnicas diversas para caracterizar esses materiais e pode ser dividida em espectroscopia de alta resolução (alto campo magnético) e baixa resolução (baixo campo magnético) (IULIANELLI *et al.*, 2011).

3.6 USOS E APLICAÇÕES DE BIOPOLIMEROS

Os chamados biopolímeros são aqueles elaborados a partir de fontes renováveis, sendo de grande importância para as áreas de embalagens, descartáveis e construção civil (MOTTIN *et al.*, 2011).

As áreas de embalagens e descartáveis são responsáveis principalmente pelo consumo de polietileno, polipropileno e, em destaque, do PET, especificamente nos frascos e garrafas, enquanto que a área de construção civil é responsável em grande parte pelo consumo e aplicação do PVC e seus compostos na confecção de tubos, conexões e revestimentos para cabos elétricos (MOTTIN *et al.*, 2011).

Atualmente os biopolímeros a base de amido tem sido bastante estudado, devido ao seu baixo custo e alta disponibilidade, no sentido de ser modificado ou misturado com outras substâncias químicas para melhoramento de sua processabilidade, formando uma família bastante versátil de bioplásticos (BELLOLI, 2010). Estudos tem demonstrado grandes utilizações de amidos de diversas fontes botânicas como embalagens de alimentos.

4 METODOLOGIA

O experimento foi realizado nos Laboratórios de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, foi usada fécula de mandioca comercial, produzida na cidade de Castanhal. A fécula foi previamente lavada com álcool etílico absoluto para remoção de substâncias gordurosas e seca em estufa com circulação de ar a 45°C até massa constante, resfriada em dessecadores (temperatura ambiente), e acondicionada em frascos até sua utilização, de acordo com artigo de Oliveira *et al.* (2011).

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA FÉCULA DE MANDIOCA

A fécula foi caracterizada físico-quimicamente quanto aos teores de lipídio, proteína bruta, resíduo mineral fixo (cinzas) e umidade (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). O teor de carboidratos foi determinado pela diferença entre o total (100%) e a soma dos demais teores. As análises foram realizadas em triplicata no Laboratório de Análises Físico-química da Faculdade de Engenharia de Alimentos, situado na Universidade Federal do Pará.

4.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO FILMOGÊNICA

O preparo da solução filmogênica baseou-se no trabalho de OLIVEIRA *et al.*(2011).

Preparou-se soluções filmogenicas (SF) com 100 g de água destilada, adicionadas de fécula de mandioca e glicerol, em concentrações que variaram: 4g e 30%; 3,6g e 27,7%; 2,5g e 20%; 1,4g e 12,9% sucessivamente. Após preparadas, as soluções foram aquecidas em banho-maria na temperatura de 70°C, sob agitação constante (por 20 a 30 minutos) até ocorrer a total gelatinização do amido.

Após o preparo da SF foram transferida 10 mL da mesma para placas de petri, com diâmetro de 8 cm e colocadas em bandejas para secagem em estufa com circulação de ar forçada a 30°C por 24 h.

Os biofilmes obtidos foram guardados em dessecadores, contendo sílica-gel à temperatura de 25°C por 24 h, aguardando-se 3 dias para a retirada dos filmes das placas Petri.

4.3 ANALISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As análises e obtenção das imagens (eletromicrografias) foram realizadas em microscópio eletrônico de Varredura Leo modelo 1450 VP,

equipado com detector de elétrons secundários e retroespalhados, na Faculdade de Engenharia Química da UFPA.

4.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

As análises foram realizadas de acordo com métodos e técnicas aplicadas no Laboratório P&D Farmacêutico e Cosmético da Faculdade de Farmácia, na Universidade Federal do Pará.

Os espectros por transmitância da fécula de mandioca e dos biofilmes foram registrados em espectrofotômetro, utilizando-se pastilhas de brometo de potássio, KBr, obtidas por prensagem de misturas preparadas com aproximadamente 1,0mg de amostra e 99 mg de KBr de grau espectroscópico.

4.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A cristalinidade da fécula de mandioca e dos biofilmes foi determinada por difração de raios X. Para realizar as análises, as amostras em pó e os filmes foram colocados em porta amostra circular e analisadas em difratometro da marca PHILIPS, modelo PW 3710 BASED, do Centro de Geociências da UFPa, equipado com anodo de cobre ($\lambda CuK\alpha_1$=1,54060Å), com monocromador e gerador de tensão e corrente ajustados para 45kV e 40 mA, respectivamente.

4.6 ANALISE TÉRMOGRAVIMÉTRICA (TG)

A termogravimetria foi realizada em um equipamentoDTG-60 Simultaneous DTA-TG Apparatus de marca Shimadzu avaliando a variação da massa do biofilme e da fécula de mandioca, por meio da diferença de energia (fluxo de calor) fornecida as amostras, ambos em função da temperatura quando submetidos a uma programação controlada de temperatura em uma atmosfera controlada. As curvas foram analisadas em atmosfera de dinâmica

de nitrogênio (50-100 ml.min^{-1}) usando amostras de 5mg e fluxo de calor de 5^{o}C.min^{-1} e 10^{o}C.min^{-1}, de acordo com trabalho de Petrikoski (2013).

4.7 ANALISE DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Foi utilizado um Calorímetro Diferencial de Varredura, modelo DSC-60 marca SHIMADZU avaliando a variação da entalpia do biofilme e da fécula de mandioca, ambos em função da temperatura. As curvas foram analisadas em atmosfera de dinâmica de nitrogênio (50-100 ml.min^{-1}) usando amostras de 5mg e fluxo de calor de 5^{o}C.min^{-1} e 10^{o}C.min^{-1}, de acordo com trabalho de Schllemer (2013).

4.8 RESSONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Foram realizadas análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) em solução utilizando as técnicas de 13C e 1H. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de RMN. No procedimento empregado para a obtenção dos espectros para análise do núcleo de C e H foram preparadas soluções de fécula de mandioca e biofilme utilizando aproximadamente 35 mg de amostra e DMSO deuterado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA FÉCULA DE MANDIOCA

A composição físico-química da fécula de mandioca é caracterizada pelos teores de umidade, lipídeos, proteína bruta, resíduo mineral fixo(cinzas) e carboidratos. A Tabela 1 mostra os resultados obtidos na análise físico-química da fécula de mandioca utilizada na elaboração dos biofilmes.

Tabela 1– Composição físico-química da fécula de mandioca.

ANALISE	TEOR (%)
Umidade	3,18
Lipídeos	0,14
Proteína bruta	0,11
Resíduo mineral fixo(cinzas)	0,07
Carboidrato	96,50

De acordo com o valor máximo (13%) de teor de umidade estipulado pela Legislação Brasileira na Resolução n° 12 de 1978 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (BRASIL, 1978) o teor encontrado, de 3,18%, para a fécula estudada está dentro do padrão exigido pela legislação.

Para teores de lipídeos e proteína bruta não se encontra valores estipulados na legislação, mas, pela composição da raiz da mandioca (68% de umidade; 1,3% de proteínas; 0,2% de lipídeos e 2% de cinzas (FENIMAN, 2004), são esperados teores baixos (Tabela 1).

O valor encontrado para o teor de lipídeos da fécula de mandioca foi de 0,14%, logo, apresenta um valor muito próximo indicado por Feniman (2004). Henrique, Cereda e Sarmento (2008) também encontraram valores próximos a esse, de 0,20%.

Para o teor de proteína bruta da fécula de mandioca obteve-se um valor de 0,11%. Vicentini (2003), Mali *et al.* (2006) e Saeleaw e Schleining(2010) obtiveram teores próximos e iguais, de 0,24%, 0,11% e 0,13% respectivamente, portanto observa-se a grande faixa de variação na composição química de féculas.

De acordo com a Legislação Brasileira, o teor máximo de cinzas permitido para a fécula de mandioca é de 0,25% (BRASIL, 1978), e o obtido para a fécula desse trabalho, 0,07%, não ultrapassou o limite, logo, encontra-se dentro do padrão da legislação. As cinzas ou resíduo mineral fixo, geralmente, encontra-se nos grânulos em quantidades muito pequenas.

Charoenkul*et al.* (2011) em seu trabalho sobre a caracterização físicoquímica de amidos e farinhas de mandioca de diferentes variedades,

obtiveram teores de cinzas que variaram de 0,01% a 0,18% para os amidos estudados.

O teor de carboidratos encontrado nesse trabalho foi determinado pela diferença entre o total (100%) e a soma dos teores dos demais componentes da fécula, o resultado definido foi de 96,50%. Vicentini (2003) encontrou um valor mais baixo de carboidratos, 87,81%.

É observado que a fécula de mandioca utilizada nesse estudo sofre variações em seus teores de umidade, lipídios, proteínas, cinzas e carboidratos, comparando com as dos trabalhos citados. Essa variação é dependente da origem botânica, método de extração, época de colheita ou região em que a mandioca é cultivada.

5.2 OBTENÇÃO DO BIOFILME (SECAGEM E REMOÇÃO)

Pelo aspecto e consistência dos biofilmes pôde-se observar a semelhança com o plástico oriundo do petróleo, a Figura 2 mostra o biofilme na placa de Petry e após a remoção da mesma.



Figura 2– Biofilmes na placa de Petry e após a remoção da mesma.

Durante a retiradas dos biofilmes da placa de petry, das quatro concentrações de fécula, apenas as de 4g e 3,6g foram as que apresentaram melhores biofilmes com maior facilidade de manipulação. As de concentrações de 2,5g e 1,4g de fécula de mandioca apresentavam-se mais quebradiços, impossibilitando algumas vezes a sua retirada da placa sem que se

rompessem, porém, todos os biofilmes apresentaram, em geral, características transparentes.

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

5.3.1 Fécula de mandioca

A fécula de mandioca, também conhecida na Região Norte do Brasil como goma, usada para a produção de alimentos regionais como a tapioca e a base para o tacacá, tem aparência esbranquiçada, com elevado grau de umidade (68%), que após aquecimento em estufa a 105 ºC, por 24 horas, reduz a umidade a 3,18%, enquanto *in natura* os grânulos de amido são praticamente imperceptíveis ao olho humano, mostrando apenas um agregado de minúsculas esferas brancas (Figura 3), quando submetida a análises de MEV, com aumento da imagem a 800 vezes, percebemos a predominância de formas arredondadas ovais, com formatos côncavos a convexos (Figura 4), parecidos com os encontrados em trabalhos de (AMANTE, 1986; FRANCO et al, 2001; GUNARATINNE; HOOVER, 2002).



Figura 3 – Fécula de mandioca *in natura*, mostrando agregados esféricos de amido

A figura 4 mostra a estrutura da fécula de mandioca observada no MEV.

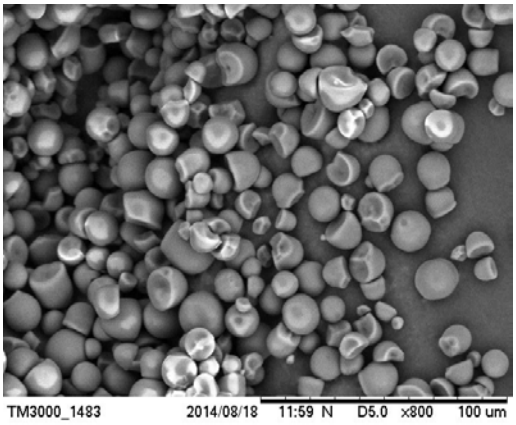


Figura 4– Imagem de grânulos de amido de mandioca obtidos por MEV, aumentados a 800X.

5.3.2 Biofilmes de Fécula de Mandioca

Os biofilmes produzidos a base de fécula de mandioca foram micrografados por MEV, para avaliação da continuidade da camada filmogênica em toda sua extensão, percebeu-se que quanto maior a concentração de fécula no biofilme, maior a apresentação de grânulos ainda não totalmente gelatinizados (figura 5-A), ocorrendo estes grânulos possivelmente em função do aquecimento e resfriamento ainda não ideais, os biofilmes de menores concentrações apresentam cada vez menos grânulos em suas feições, respectivamente, destacados na figuras 5 (A, B, C,D), o que pode indicar que a concentração do soluto principal, interfere diretamente na total gelatinização, ou que a temperatura de produção tem que ser adequada ao processo.

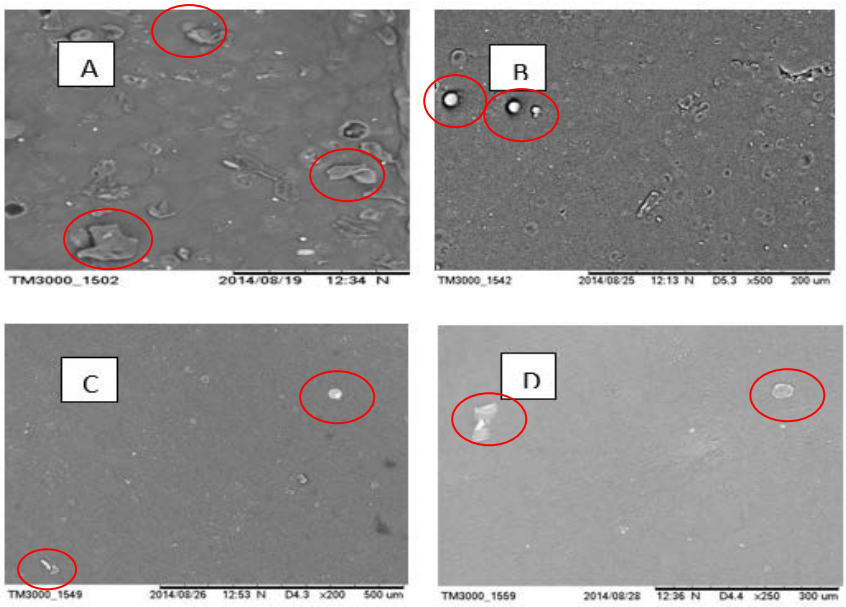


Figura 5 – Micrografias da superfície dos biofilmes: A- com 4g de fécula; B- com 3,6g de fécula; C- com 2,5g de fécula e D- com 1,4g de fécula.

5.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IV)

A fécula de mandioca comercializada pela indústria Regional do Município de Castanhal foi analisada por IVTF, bem como os biofilmes produzidos a base desta matéria-prima usando glicerol como plastificante (possivelmente umectante), no entanto, a fécula e o biofilme apresentaram espectros característicos, apesar de que para os biofilmes estes tenham apresentado ligeiro deslocamento em relação à transmitância (Figura 6).

Também podemos destacar que as amostras analisadas apresentam o mesmo perfil de espectro de IVTF, mesmo com ligeiras modificações, em termos de mudança de posição das bandas e intensidade dos picos de absorção, isto pode estar relacionado com a variação da concentração nos filmes que, apesar disso não causaram mudanças perceptíveis nos grupos funcionais e na natureza das ligações químicas dos mesmos.

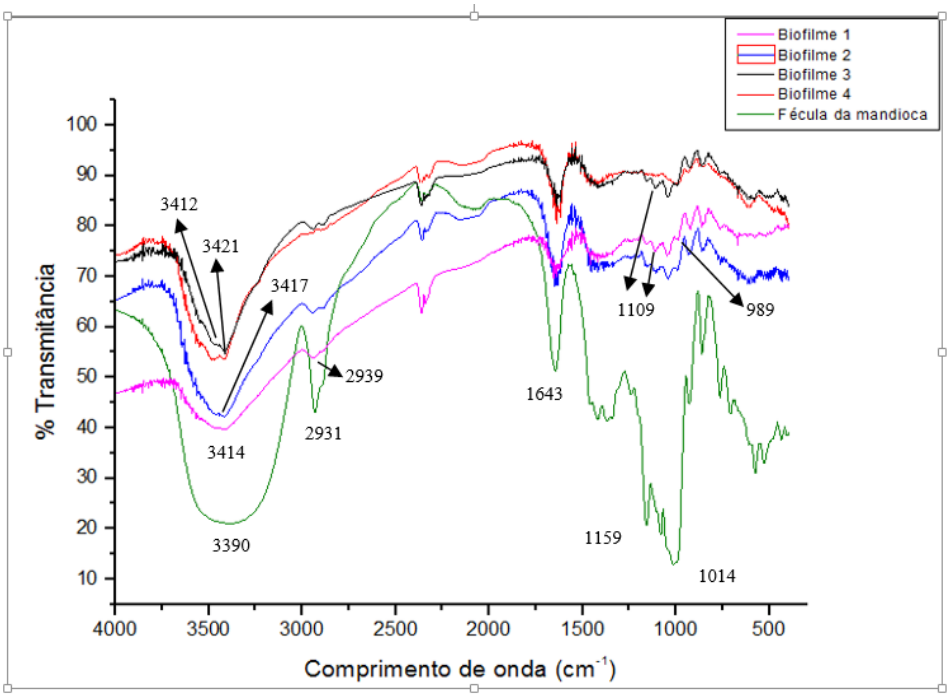


Figura 6 – Espectros de IVTF normalizados para os biofilmes de concentrações: Biofilme 1- 4g de fécula; Biofilme 2- 3,6g de fécula; Biofilme 3- 2,5g de fécula e Biofilme 4- 1,4g de fécula.

A análise dos espectros mostrados na figura 6, acoplados em uma mesma imagem, mostram picos de diferenciação entre a matéria prima (fécula de mandioca) e o produto da gelatinização do biofilme a base de fécula, glicerol e água.

Uma diferença observada nos IVTF é na banda que aparece em 3390 cm^{-1} na amostra de fécula de mandioca, que se deslocam para 3414, 3417, 3412 e 3421 cm^{-1}, respectivamente, nas amostras de biofilmes. Essa mudança no deslocamento para comprimentos de onda mais altos está, provavelmente, associada ao surgimento de interações provenientes da adição de glicerol e água sob aquecimento, no meio, durante o processo de gelatinização, pelo qual o amido passou.

A larga banda de absorção, correspondente ao estiramento das ligações O-H entre 3390 a 3412 cm^{-1}, em conjunto com a banda em 1643 cm-^{1}, é indicativo da presença de ligações de hidrogênio com a água. Essa última banda está associada à deformação angular da hidroxila da água, portanto refere-se à água adsorvida presente na estrutura (VERCELHEZE *et al.*, 2012).

A banda entre 2931 e 2939 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico das ligações C-H presentes no anel. A banda que aparece aproximadamente entre 1159 a 1109 cm^{-1}é proveniente do estiramento C-O do grupo funcional éter e o estiramento da ligação C-O dos grupos álcoois aparece entre 1014 e 989 cm^{-1}(SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007).

Alguns autores como Vercelheze *et al. (*2012), Bodirlau, Teaca e Spiridon (2013) e Vicentini(2003) já haviam relatado espectros das bandas, muito semelhantes aos observados neste estudo para filmes contendo fécula de mandioca, apesar de ser usados aditivos na formulação dos filmes, como plastificantes, nota-se que não há muitas modificações ocorridas na natureza das ligações químicas do amido que se forma nos filmes estudados, apenas observa-se o deslocamento ou intensidades diferentes, que indicam maior ou menor interação entre os componentes adicionais.

5.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A técnica de difração de Raios X é amplamente utilizada para a identificação de estruturas minerais inorgânicas, porém vem sendo utilizada ultimamente em compostos orgânicos por fornecer com precisão atômica a estrutura tridimensional de uma molécula e, tendo esses resultados, podemos obter uma série de informações a respeito do composto em questão, como por exemplo, propriedades físicas e químicas.

Os difratogramas de Raios X da matéria prima e dos biofilmes (Figura 7) mostram variações entre a fécula e os biofilmes produzidos, em função do processo de gelatinização e cristalinização na produção do biofilme.

Com relação apenas aos biofilmes as imagens mostram pequenas variações para os ângulos 2θ, que segundo os dados produzidos pelo sistema de banco de dados do X'PertHighScorePANalytical, sugerem a presença de fases cristalinas e diferenciação entre compostos formados.

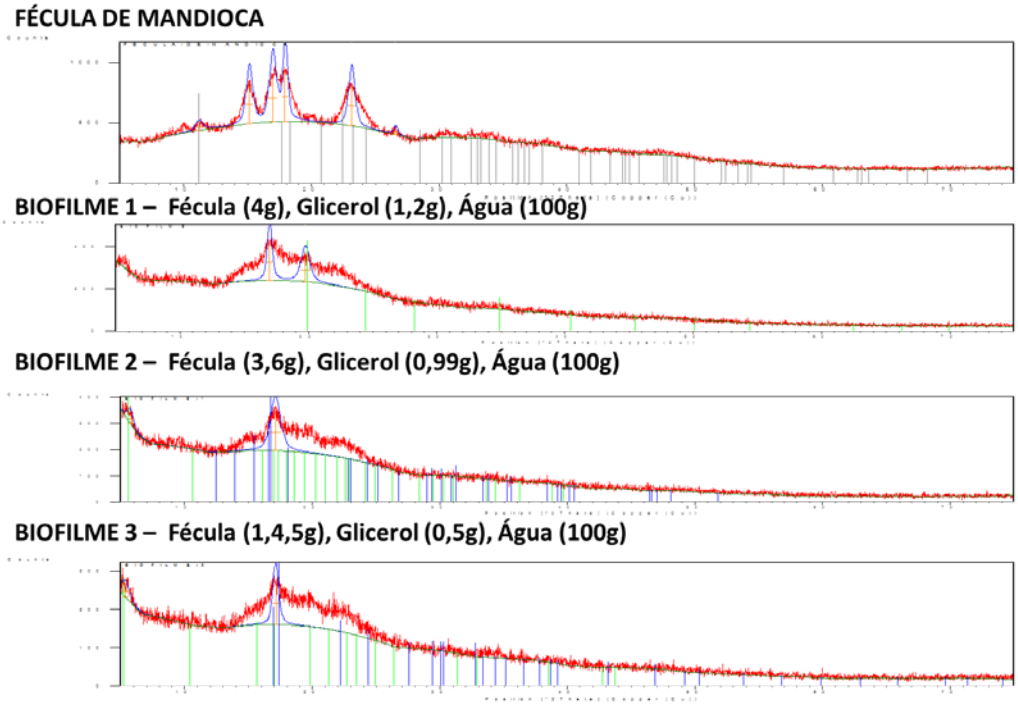
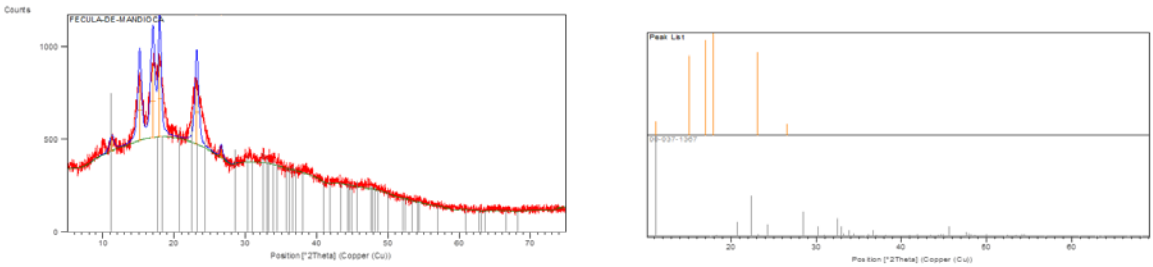


Figura 7 – Difratogramas de raios-X da fécula de mandioca e dos biofilmes.

Sendo que a difração de Raios X constitui uma informação adicional na caracterização de amidos, que está relacionada as quantidades de regiões cristalinas amorfas, mostrando padrões característicos A, B e C, que diferem entre si pela posição do ângulo 2θ (ZOBEL; STEPHEN, 1995).

O difratograma de Raios x, da fécula de mandioca (Figura 8), apresentou um padrão de difração do tipo A, como aquele encontrado nos trabalhos de Charoenkul*et al.* (2011), Gunaratne e Hoover (2002) e Serrano e Franco (2005) onde observou-se para todas as amostras de amido de mandioca, picos em 2θ = 11,15,17, 18 e 23º, semelhantes aos encontrados no presente estudo.



Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
	00-031-1958	32	Trimethoprim	0,000	0,659	C14 H18 N4 O3
	00-026-1863	0	Dimethylglyoxime	0,000	0,283	C4 H8 N2 O2
*	00-037-1367	6	Calcium Chromium Oxide Hydrate	0,000	0,266	Ca Cr O4 I2 H2 O

Figura 8 – Difratograma de Raios X da fécula e lista de padrões identificados por X'PertHighScorePANalytical

Para os biofilmes (Figuras 9, 10 e 11) apresentaram uma perda na ordem estrutural do amido, mostrando um difratograma de material tipicamente amorfo. Os picos característicos do padrão de difração do amido desapareceram, e aparece somente um pico em aproximadamente 2θ = 6º e em 2θ = 17º. O grânulo de amido quando aquecido em excesso de água, sofre inchamento com consequente ruptura e a ordem estrutural desaparece, provocando mudanças ou perda na cristalinidade dos mesmos (SOEST E VLIEGENTHART, 1997).

Nas figuras 9, 10 e 11 são observados os difratogramas de raios x para as amostras de biofilmes.

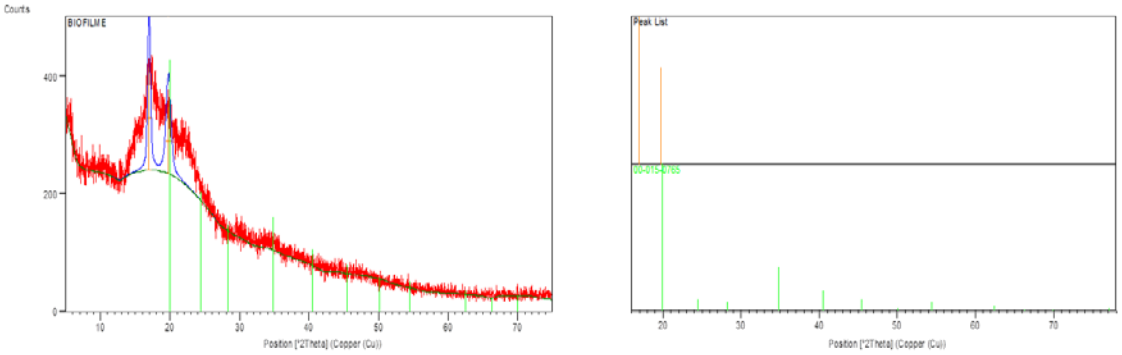


Figura 9 – Difratograma do Biofilme de fécula de mandioca de concentração 4g.

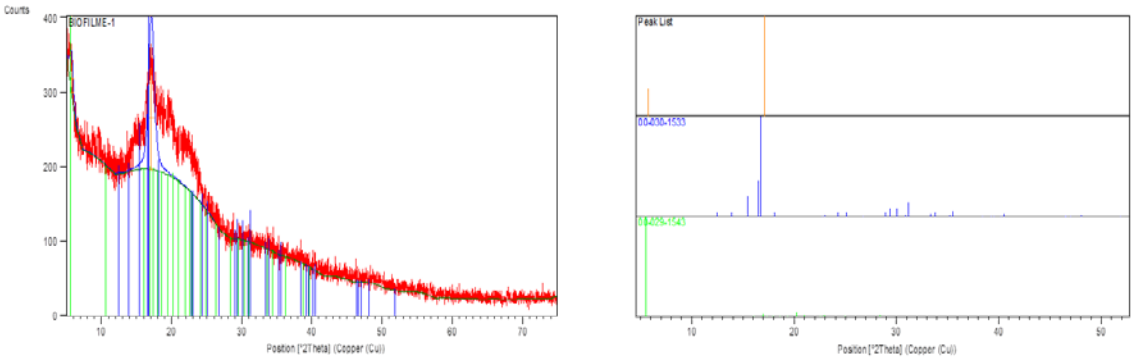


Figura 10 – Difratograma do Biofilme de fécula de mandioca de concentração 3,6g

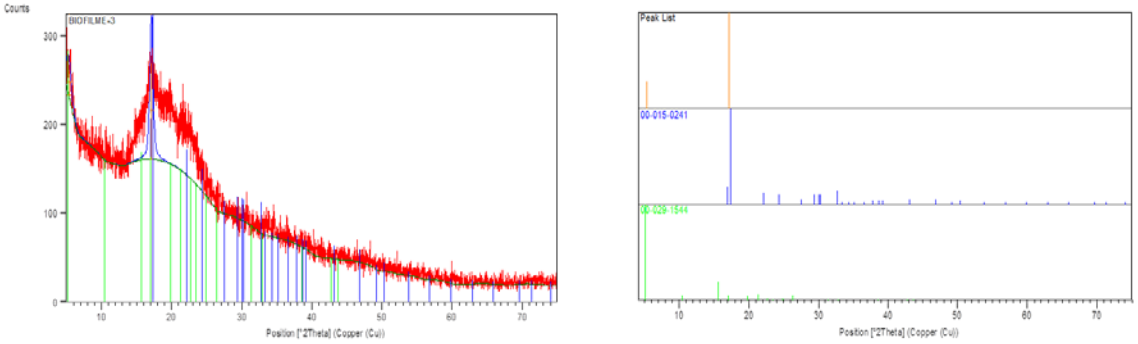


Figura 11 – Difratograma do Biofilme de fécula de mandioca de concentração 2,5.

5.6 ANALISE TÉRMICA

Foram realizadas analises térmica: TG e DSC na fécula de mandioca e no biofilme que apresentava maior concentração.

5.6.1 Analise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica feita para a fécula de mandioca (Figura 12) apresentou uma pequena perda de 11,34% de massa, em 132,33°C, essa perda caracteriza a saída de água absorvida pela fécula de mandioca anteriormente. Em 353,48 °C houve uma degradação do amido com uma perda de 69,64% de massa.

Na curva de TG para o biofilme (Figura 13) foi observado três eventos térmicos. O primeiro evento em 85,32 °C com uma perda de 7,28% de massa, esse evento se deve a perda de água e parte do glicerol presente no amido. O segundo evento térmico na temperatura de 206,9°C houve uma perda de 14,95% de massa, essa perda é referente a decomposição do material. E o terceiro evento térmico está em 344°C e 62,3% de perda de massa, este é referente a degradação de resíduos carbonáceos, ocorrente também na fécula de mandioca.

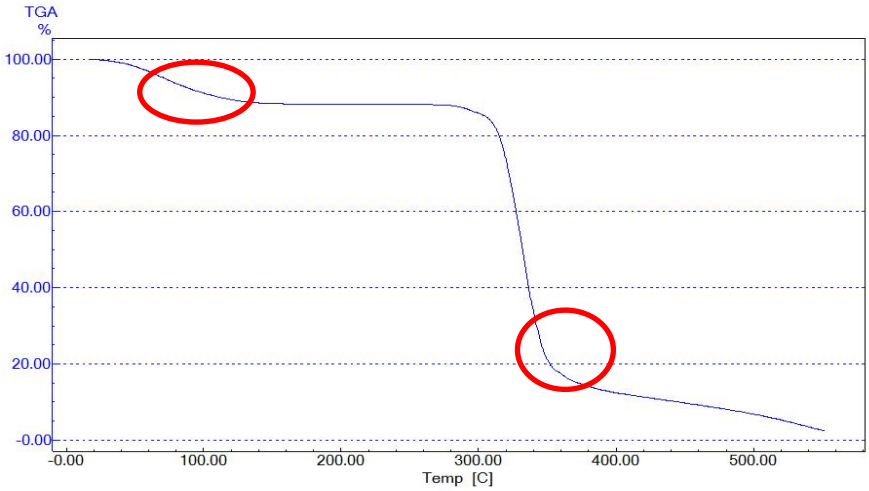


Figura 12 – Curva de TG para a fécula de mandioca.

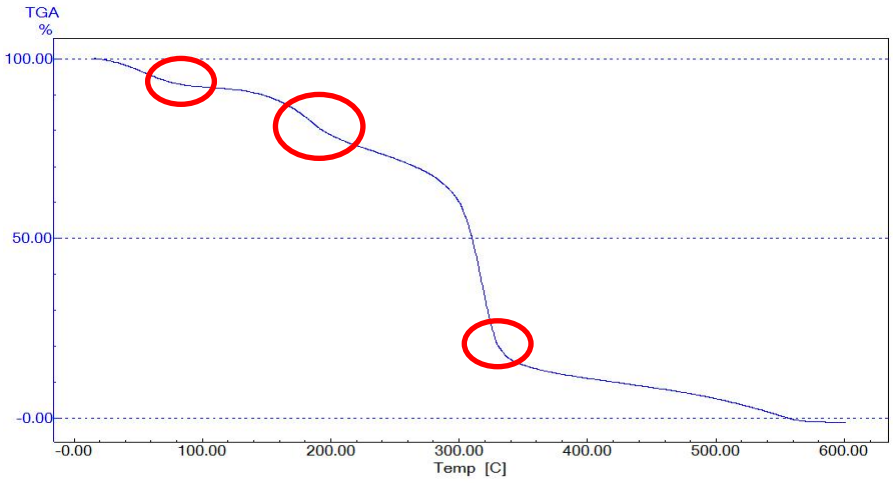


Figura 13 – Curva de TG do biofilme.

5.6.2 Analise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A curva de DSC da fécula (Figura 14) apresentou um pico exotérmico de 20,64°C referente a cristalização do amido e um pequeno pico endotérmico de 70,19°C que é caracterizado pela gelatinização do amido, que para amido de mandioca é no intervalo de 58 – 70°C (LAROTONDA, 2002).

A curva referente a análise do biofilme (Figura 15) apresentou picos endotérmico em torno de 45°C onde representa uma perda de água e glicerol do biofilme, foi também observado um pico exotérmico em 346,32°C que é explicado pela decomposição do material e um pico referente a degradação do biofilme em torno de 580°C.

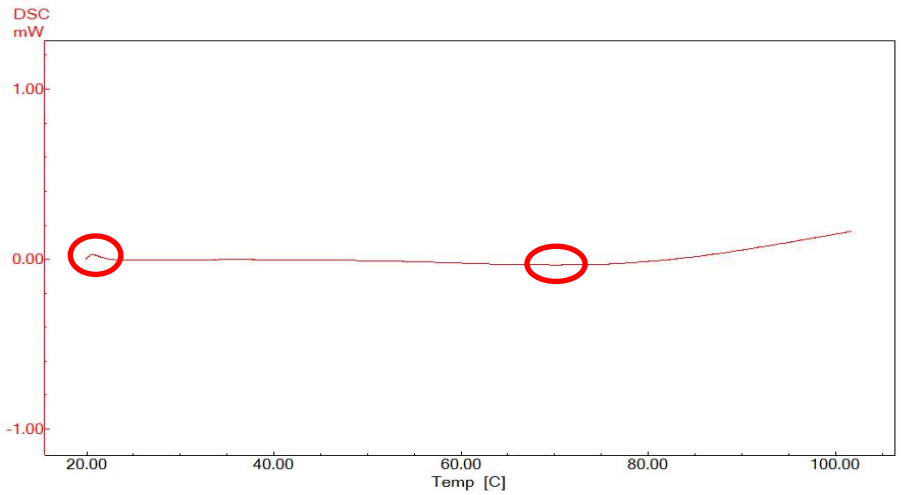


Figura 14 - Curva de DSC da fécula.

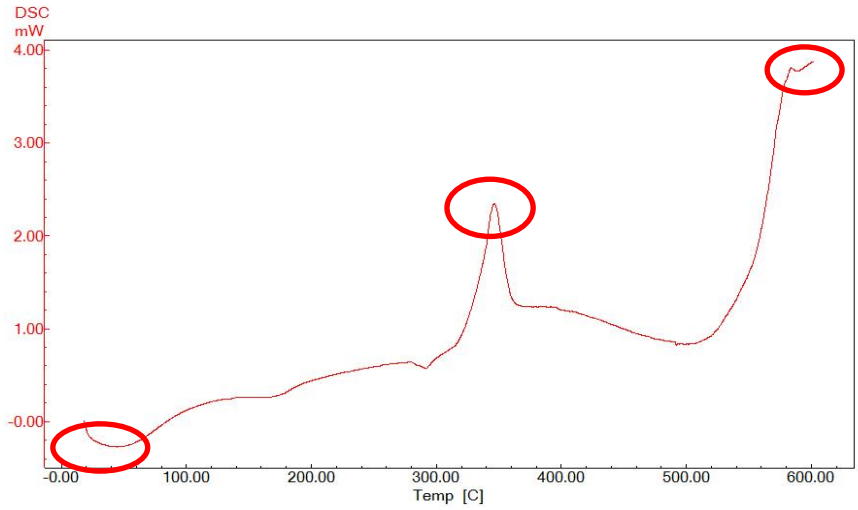


Figura 15 - Curva de DSC do biofilme.

5.8 ANALISE DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Para a análise de ressonância magnética nuclear (RMN) foi observado nos espectros bandas características do amido (Figuras 16, 17 e 18).

No espectro de 1H da fécula de mandioca (Figura 16) é observado deslocamento químicos de valores 5,483; 5,396; 5,094; 5,020 e 4,911 ppm que são referentes a ^{1}H ligados a carbonos anoméricos (LULIANELLI E TAVARES, 2011).

Encontram-se também deslocamentos químicos que são características de ^{1}H ligados a heteroátomos de valores: 4,729; 4,597; 3,982 e 3,614 - 3,330 ppm (LULIANELLI E TAVARES, 2011).

Para o espectro de 1H do Biofilme (Figura 17) nota-se deslocamentos iguais aos encontrados no espectro da fécula de mandioca, porém, alguns deslocamentos (5,0 - 4,2 ppm) com maior intensidade.

O espectro de RMN 13C do Biofilme (Figura 18) tem valores de 72,594 e 63,200 ppm característico de deslocamento de amido. Lulianelli e Tavares (2011) também encontraram valores de deslocamentos semelhantes para 13C de amido. Porem foi observado que houve mudanças na estrutura, pois, o espectro de 13C do biofilme apresentou apenas dois deslocamento, enquanto,

que Lulianelli e Tavares(2011) apresentam vários deslocamentos referentes ao amido.

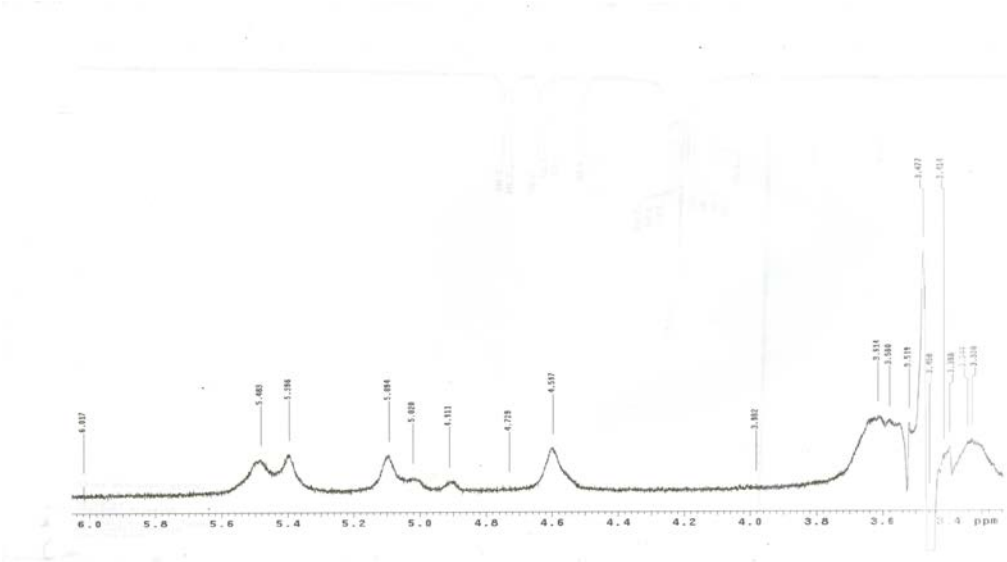


Figura 16 – Espectro de RMN 1H para a Fécula de mandioca.

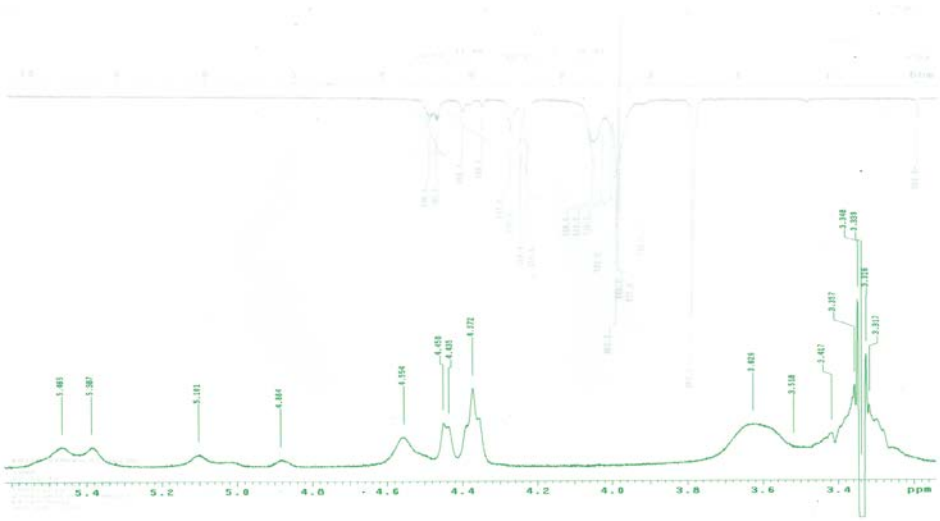


Figura 17 – Espectro de RMN 1H do Biofilme.

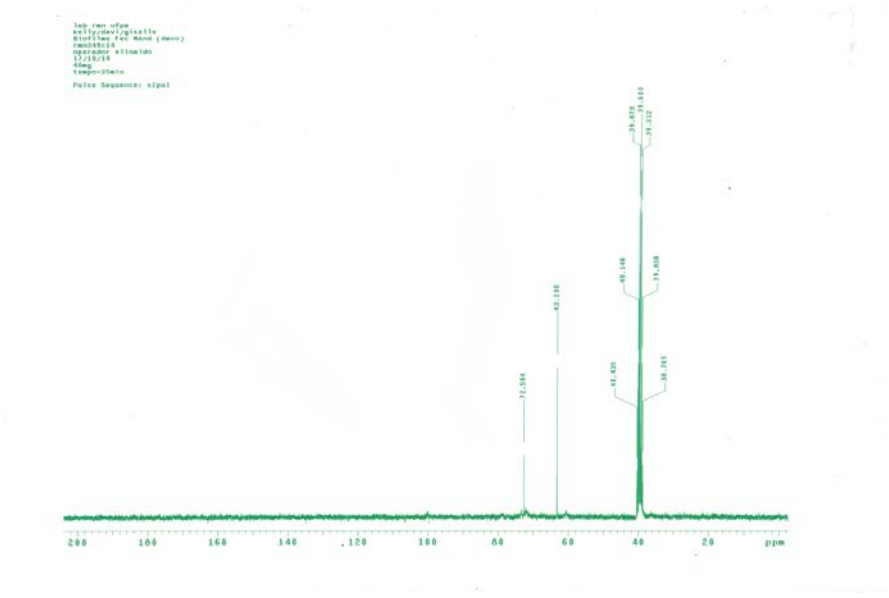


Figura 18– Espectro de RMN 13C para a amostra de Biofilme.

6 CONCLUSÃO

A análise físico-química da fécula de mandioca se mostrou dentro dos padrões estabelecidos e esperados. Com a caracterização físico-química da fécula de mandioca estudada e comparando com de trabalhos de vários autores pode perceber as pequenas diferenças de resultados encontrados, concluindo que a fécula de mandioca vai depender da origem botânica do mesmo, onde cada origem tem suas diferenças quanto a vários aspectos.

Os biofilmes produzidos com a fécula de mandioca se diferiram entre si, pois, os que tinham maior concentração de fécula e glicerol apresentaram melhores características como flexibilidade e transparência. Porém os de concentração menor apresentaram-se muito quebradiços e com difícil retiradas das placas. Mostrando que quando maior a concentração de fécula e plastificante, melhor será os biofilmes.

Na análise de MEV da fécula concluiu que ela apresentou características encontrada na literatura, formas arredondadas ovais, com formatos côncavos a convexos.

No resultados da estrutura dos biofilmes pela MEV conclui-se que a temperatura de aquecimento e resfriamento utilizada não se mostrou muito eficiente para a gelatinização do amido, pois, observou grânulos de amido na estrutura dos biofilmes, onde, quanto mais aumentava a concentração da fécula maior era o indicio de grânulos, indicando também que a concentração da fécula interfere diretamente na gelatinização total da mesma.

As espectroscopias de infravermelho da fécula e dos biofilmes apresentaram características semelhantes nas bandas de absorção, apenas com algumas ligeiras mudanças na posição das bandas e da intensidade dos picos de absorção, porem concluiu-se que não houve grandes mudanças nos grupos funcionais e na natureza das ligações químicas.

Nos espectros de RMN de 1H e 13C do biofilme obteve-se valores de deslocamentos semelhantes ao do amido. Porém, para o espectro de 13C do biofilme não apresentou grandes características, apresentando apenas duas bandas de deslocamento.

Para as análises de Raio-x da fécula, pode-se concluir que apresentou um padrão de difração do tipo A, onde esse tipo se caracteriza pelos picos principais que aparecem em 15, 17, 18 e 23º em 2θ. E o biofilme apresentou características amorfas, concluindo-se que houve a perda da estrutura com a adição do glicerol.

As análises de TG foi possível concluir que o biofilme com glicerol degradou em um número maior de etapas comparada com a fécula, logo observa-se que não produziu um biofilme termicamente estável. E nos testes de DSC da fécula concluiu-se que a curva de gelatinização apresentou um pico com baixa energia em relação ao encontrado em trabalhos. Para o DSC de biofilme conclui-se que a degradação do material ocorre a altas temperaturas e energia.

Então para esse estudo conclui-se que os biofilmes apresentam grande expectativas para o uso na proteção de frutas e hortaliças, pois, é um produto natural, ajudando na conservação.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SILVA, H. A. **Mandioca, a rainha do Brasil? Ascensão e queda da Manihote sculenta em São Paulo.** 2008. 168 f. Dissertação (Mestrado em Historia) - Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

EMBRAPA, **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.** Disponível em: http://www.cnpmf.embrapa.br/mandioca.htm. Acesso em: 25/08/2014.

TALMA, Simone Vilela. **Avaliação da qualidade de raízes de mandioca (ManihotesculentaCrantz) de diferentes variedades de interesse para as regiões norte e noroeste fluminenses**. Campos dos Goytacazes, 2012. 110p. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2012.

FENIMAN, Cristiane Mengue. **Caracterização de raízes de mandioca (ManhiotesculentaCrantz) do cultivar IAC 576-70 quanto à cocção, composição química e propriedades do amido em duas épocas de colheita/ Cristiane Mengue Feniman**. - - Piracicaba, 2004. 83 p.

SEAB – Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento / DERAL – Departamento de Economia Rural. Disponível em http://www.pr.gov.br/seab/deral. Acesso em 2014.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em http://www.ibge.gov.br/. Acesso em 2014.

VILPOUX, O. F. Competitividade da mandioca no Brasil, como matéria-prima para amido**. Informações econômicas,** São Paulo, v.38, n.11, p. 27- 38, nov. 2008.

Rangel, A. H. N. et al. Utilização da Mandioca na Alimentação de Ruminantes. **Revista Verde**, Rio Grande do Norte, v.3, n.2, p.1-12, abr./jun. 2008.

COUTINHO, Ana Paula Cerino. **Produção e caracterização de maltodextrinas a partir de amidos de mandioca e batata-doce**. Botucatu, 2007. 151 p. Tese (Doutorado em Agricultura- Área de concentração e energia na agricultura) - Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, 2007.

WALTER, M. et al. Amido resistente: características físico-químicas, propriedades fisiológicas e metodologias de quantificação. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.35, n.4, p.974-980, jul/ago, 2005.

ALEXANDRINO, C. D. **Utilização dos amidos de milho e de batata na elaboração de tapioca.** - - Fortaleza, 2006. 70 p.

CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E. M.; AGNELLI, J. A. M.; MATTOSO, L. H. C.; Amido Termoplástico. Embraba Instrumentação Agropecuaria, São Carlos, 2007.

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**, Campinas, v. 28, p. 231-240, mar. 2008.

OLIVEIRA, L. F.; ASCHERI, D. P. R.; ASCHERI, J. L. R. Desenvolvimento, caracterização de filmes comestíveis de fécula de mangarito (*xanthosoma mafaffa schott*) e sua aplicação em frutos de jabuticaba. **B.CEPPA**, Curitiba, v. 29, n. 2, p. 265-280, jul./dez. 2011.

SANTOS, A. E. O.; ASSIS, J. S.; BERBERT, P. A.; SANTOS, O. O.; BATISTA, P. F.; GRAVINA, G. A. Influência de biofilmes de fécula de mandioca e amido de milho na qualidade pós-colheita de mangas 'Tommy Atkins'. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, Recife, v.6, n.3, p.508-513, jul.-set. 2011.

SILVA, D. F. P.; SIQUEIRA, D. L.; SANTOS, D.; MACHADO, D. L. M.; SALOMÃO, L. C. C. Recobrimentos Comestíveis na Conservação Pós-Colheita de 'Mexerica-do-Rio'. **Revista Brasileira de Fruticultura.** Jaboticabal-SP, Volume Especial, E. 357-362, Out. 2011.

ALBUQUERQUE, J.A. A.; SEDIYAMA, T.; ALVES, J. M. A.; UCHÔA, S. C. P.; SILVA, A. A. Cultivo de mandioca e feijão em sistemas consorciados realizado em Coimbra, Minas Gerais, Brasil. **Revista Ciência Agronômica**. Coimbra-MG, v. 43, n. 3, p. 532-538, jul-set, 2012

BARBOSA, C. Z. R.; ALVES, J. M. A.; SCHWENGBER, D. R.; SMIDERLE, O. J. Características Morfológicas e Agronômicas de Dez Clones de Mandioca Cultivados no Estado de Roraima. Agro@mbiente On-line, vol.1, no. 1, jun/dez. 2007.

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.

ARIENTE, M. *et al.* Competitividade na indústria de fécula de mandioca: estudo exploratório. **Revista FAE**, Curitiba, v. 8, n. 2, p. 53-60, jul./dez. 2005.

MOURA, W. S. A. **Extração e caracterização do amido do *hedychium coronarium* e elaboração de filmes biodegradáveis**.2008. 96 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) – Universidade Estadual de Goiás, Anapólis, 2008.

NUNES, L.B.; SANTOS, W. J.; CRUZ, R. S. Rendimento de Extração e Caracterização Química e Funcional de Féculas de Mandioca da Região do Semi-Árido Baiano. **Alim. Nutr.**, Araraquara, v.20, n.1, p. 129-134, jan./mar. 2009.

WURZBURG, O. B. Cross – linking starches. In:WURZBURG, O. B. *Modified starches*: properties and uses. Boca Raton: CRC Press, 1986. p. 41-53.

LEMOS, O. L.; *et al.*. Utilização de Biofilme Comestível na Conservação de Pimentão 'Magalir' em duas Condições de Armazenamento. Bragantia, Campinas, v.66, n.4, p.693-699, 2007.

PETRIKOSKI, A. P. Elaboração de biofilmes de fécula de mandioca e avaliação do seu uso na imobilização de caulinita intercalada com ureia. 2013. 131 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Área de conhecimento: Química de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2013.

LEMOS, O. L. **Utilização de Biofilme Comestível na Conservação de Pimentão 'Magalir'**.2006. 115 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual de Sudoeste da Bahia, Vitória da Conquista, 2006.

OLIVEIRA, L. F. et al. Desenvolvimento, caracterização de filmes comestíveis de fécula de mangarito (Xanthosomamafaffa Schott) e sua aplicação em frutos de jabuticaba. **B.Ceppa**, Curitiba, v.29, n.2, p.265-280, jul./dez. 2011.

FAKHOURI, F. M. *et al.* Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 2, p. 369-375, abr./jun. 2007.

ARENAS, A. M. Z. **Filme biodegradável à base de fécula de mandioca como potencial indicador de mudança de pH.** 2012. 131 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

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. 01, p. 79-88, jan./mar. 2007.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Quimica Nova,** Salvador, Vol. 27, No. 4, p. 670-673, 2004.

MENDES, F. M. **Produção e Caracterização de Bioplásticos a Partir de Amido de Batata.** 2009. 198 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SCHEIBE, A. S. **Produção e Caracterização de Embalagem Biodegradável de Amido de Mandioca e Fibras Usando as Tecnicas de Tape-Casting.** 2012. 154 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Artliber, 2009.

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

BRASIL. Resolução nº 12 de 1978 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. **Normas técnicas especiais do Estado de São Paulo, revistas pela CNNPA, relativas a alimentos (e bebidas)**, 1978. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/12_78_amidos.htm] Acesso em: 20 nov. 2014.

SERRANO, P.; FRANCO. Modificação Hidrotérmica (“Annealing”) e Hidrólise Enzimática do Amido de Mandioca. **Brazilian Journal of food Technology**, v.8, n. 3, p. 220-232, jul./set. 2005.

FUKAMACHI, C. R. B. **Fertilizantes de liberação de nitrogênio por nitração de turfa e xisto e por intercalação de ureia em argilominerais do grupo do caulim**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

CORRADINI, E. *et al.* Estudo Comparativo de Amidos Termoplásticos Derivados do Milho com Diferentes Teores de Amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 15, n. 4, p. 268-273, out. 2005.

VICENTINI, N. M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita**. Tese (Doutorado em Horticultura) - Universidade Estadual Paulista - Júlio de Mesquita Filho, Botucatu, 2003.

MALI, S. *et al.* Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n. 04, p. 453-460, ago. 2006.

SAELEAW, M.; SCHLEINING, G. Effect of blending cassava starch, rice, waxy rice and wheat flour on physico-chemical properties of flour mixtures and mechanical and sound emission properties of cassava crackers. **Journal of Food Engineering**, v. 100, n. 01, p. 12-24, set. 2010.

CHAROENKUL, N. *et al.* Physicochemical characteristics of starches and flours from cassava varieties having different cooked root textures. **LWT – Food Science and Technology**, v. 44, n. 08, p. 1774-1781, out. 2011.

VERCELHEZE, A. E. S. *et al.* Properties of baked foams based on cassava starch, sugarcane bagasse fibers and montmorillonite. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 02, p. 1302-1310, jan. 2012.

BODIRLAU, R.; TEACA, C.-A.; SPIRIDON, I. Influence of natural fillers on the properties of starch-based biocomposite films. Composites Part B: Engineering. v. 44, n. 01, p. 575-583, jan. 2013.

SOEST, J. J. G. V.; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. Trends in Biotechnology, v. 15, n. 06, p. 208213, jun. 1997.

GUNARATNE, A.; HOOVER, R. Effect of heat–moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, n. 4, p. 425-437, set. 2002.

FRANCO, C. M. L. *et al.* **Propriedades gerais do amido**. Campinas: Fundação Cargill, v. I, 2001.

BELLOLI, R. Polietileno Verde do Etanol da Cana-de-açucar Brasileira: Biopolimero de Classe Mundial. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2010.

LAROTONDA, F. D. S. **Desenvolvimento de biofilme de fécula de mandioca.** 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

ZOBEL, F. Z., & STEPHEN, A. M. (1995). Starch: strutrure, analysis and application. In A. M. Stephen (Ed.), Food polysaccharides and theirapplication (p. 19-66). New York: Taylor & Francis.

GUNARATINE, A.; HOOVER, R.; Effect of heat-moisture treatment on the struture and physicochemical properties of tuber and root starches . **Carbohydrate Polymers**, Vol. 49, 425 – 437, 2002.

ZIKELI, N. Produção de Amido de Mandioca. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Regional de Blumenau. Blumenau. 2009.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

BONA, J. C. **Preparação e Caracterização de Filmes Biodegradáveis a Partir de Blendas de Amido com Polietileno.** 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

PEREIRA, E. Preparação de Amostras para Analise em Microscopia Eletronica de Varredura em Interfaces de Revestimentos Cerâmicos. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, Vol. 5, N°. 1, abril/ 2013.

MUCCILLO, R. C. S. T. Caracterização e Avaliação de Amido Nativo e Modificado de Pinhão Mediante Provas Funcionais e Termicas. Tese de Doutorado em Engenharia.Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F.G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI A. O. Um Método Simples de Caracterização de Argilominerais por Difração de Raios X. São Paulo, Cerâmica 48 (305) Jan/Fev/Mar 2002.

IULIANELLI, G. C. V.; TAVARES, M. I. B. Caracterização de diferentes amostras de mandioca por espectroscopia de ressonância magnética nuclear. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 21, núm. 2, 2011, pp. 131-136, Associação Brasileira de Polímeros Brasil.