

## Filmes biopoliméricos baseados em fécula, quitosana e cera de carnaúba e suas propriedades

Characterization of biopolymeric films based on cassava starch, chitosan and carnauba wax

Tálisson Davi Noberto Xavier<sup>1</sup>, Victor Rafael Leal de Oliveira<sup>1</sup>, Ricardo Henrique de Lima Leite<sup>1</sup>, Edna Maria Mendes Aroucha<sup>1</sup>, Francisco Klebson Gomes dos Santos<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro integrado de inovação tecnológica do semiárido, CITED/PPGCEM/UFERSA. Av. Francisco Mota, 572, bairro Costa e Silva, Mossoró, Rio Grande do Norte, Brasil.  
e-mail: talissondavi91@gmail.com, vrafaeloliveira@uol.com.br, klebson@ufersa.edu.br, aroucha@ufersa.edu.br, ricardo-leite@ufersa.edu.br

### RESUMO

Filmes biopoliméricos podem substituir vantajosamente polímeros de origem petroquímica em diversas áreas, como a de embalagem de frutas e hortaliças. Como esses produtos apresentam respiração e transpiração mesmo após a colheita, as propriedades de barreira e de resistência à água do material são cruciais para o cumprimento de seu propósito. Neste trabalho foram obtidos filmes biopoliméricos baseados em fécula de mandioca (0-3%), quitosana (0-3%), cera de carnaúba (0; 0,2%) e glicerol (0,6%) e suas propriedades de interesse foram determinadas. A incorporação da cera reduziu em média 20% a taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA), em relação aos filmes sem cera. Dentre os filmes contendo cera, 1c (3% de fécula) e 2c (2% de fécula e 1% de quitosana) apresentaram valores mais baixos de TPVA, 12,55 g/m<sup>2</sup>h e 12,42 g/m<sup>2</sup>h respectivamente, sendo então submetidos a outras caracterizações que revelaram que a substituição parcial da fécula pela quitosana não afetou a espessura dos filmes, causou decréscimo de 14% em sua solubilidade e melhorou suas propriedades mecânicas, o que significa aumento em seu potencial para a aplicação pretendida.

**Palavras-chave:** filmes, embalagens, fécula, quitosana, cera de carnaúba

### ABSTRACT

Biopolymer films can advantageously substitute polymers of petrochemical origin in several areas, such as packaging of fruits and vegetables. As these products exhibit breathability and perspiration even after harvesting, barrier properties and water resistance of the packaging material are crucial. In this work, biopolymer films based on cassava starch (0-3%), chitosan (0-3%), carnauba wax (0; 0.2%) and glycerol (0,6%) were obtained and their properties of interest were determined. The wax incorporation reduced on average 20% of the water vapor transmission rate, WVTR, in relation to the films without wax. Among the films containing wax, 1c (3% starch) and 2c (2% starch; 1% chitosan) presented lower values of WVTR, 12.55 g / m<sup>2</sup>h and 12.42 g / m<sup>2</sup>h respectively, were then subjected to other characterizations that revealed that the partial replacement of starch by chitosan did not affect the film thickness, caused a decrease of 14% in its solubility and improved mechanical properties, which means increase in its potential for the intended application.

**Keywords:** Films, packaging, cassava, chitosan, carnauba wax.

### 1. INTRODUÇÃO

Embalagens apresentam relevante importância em vários mercados devido sua capacidade de preservar os produtos e manter sua qualidade. Entretanto, muitas dessas embalagens, assim como seus materiais constituintes, são de origem petroquímica, não sendo biodegradáveis e apresentando baixos índices de reciclagem [1, 2]. Além disso, a consciência ambiental dos consumidores vem crescendo ao longo do tempo e o mercado tem buscado alternativas para satisfazer essa demanda.

A fim de atenuar o impacto ambiental dos polímeros petroquímicos e satisfazer as novas preferências do mercado consumidor em buscar frescor e conveniência quando adquirem esses produtos, o desenvolvimento de materiais plásticos biodegradáveis e de base biológica tem ganhado notoriedade, pois polímeros naturais constituem uma alternativa viável devido seu baixo custo e ecoeficiência [3,4], sendo capazes de formar embalagens que garantam a qualidade e segurança alimentar de produtos e satisfaçam seus clientes [5].

A mandioca é um dos alimentos mais importantes em países tropicais. No Brasil é amplamente consumido na forma de farinha, sendo considerada alimento básico [6]. Da mandioca é extraída a fécula, um dos principais materiais empregados na elaboração de revestimentos comestíveis por ser um polissacarídeo atóxico, biodegradável, obtido de fontes naturais de baixo custo e por apresentar boa estabilidade e capacidade de formar géis [7-10]. Entre os polímeros naturais, o grupo da fécula e do amido, em especial de mandioca e milho têm sido considerados como candidatos promissores em diversos estudos na área, principalmente porque aliam alta disponibilidade na região do semiárido, preço baixo e bom desempenho [18, 52, 53]. A quitosana é um polissacarídeo que pode ser obtido do processamento de resíduos de frutos do mar. É atóxica, biocompatível, biodegradável, antifúngica, antimicrobiana e com excelentes propriedades de formação de filmes [11-13]. Ambos podem ser utilizados na constituição de embalagens e não deixam resíduos ofensivos ao meio ambiente [9, 10, 14].

No geral, revestimentos biopoliméricos tendem a apresentar natureza hidrofílica e fracas propriedades mecânicas, o que reduz sua efetividade em diversas aplicações, sendo necessário adicionar outros compostos que melhorem essas características [15-17]. Diversos trabalhos investigaram o aprimoramento das propriedades de barreira de filmes biopoliméricos, sendo uma alternativa a adição de lipídios à matriz polimérica [18-24].

A cera de carnaúba é um exsudato vegetal obtido pelo processamento do pó extraído das folhas da palmeira de carnaúba, a *Copernicia cerifera*, uma palmeira brasileira. Sua incorporação é capaz de melhorar as propriedades de barreira (ao vapor de água, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>) de revestimentos sem afetar sua toxicidade e biodegradabilidade [19-21, 24]. Para possibilitar a dispersão do lipídio na matriz de material hidrofílico e formação de emulsão foi utilizado óleo de canola saponificado como tensoativo. Além de propiciar homogeneização e dificultar a separação de fases durante a secagem, os tensoativos são capazes de influenciar algumas propriedades dos filmes como as mecânicas, de barreira e solubilidade [14, 25-27], por isso sua adição deve ser controlada.

Diante do exposto e levando em consideração que os filmes serão desenvolvidos visando sua potencial aplicação como embalagem ou revestimento pós-colheita, a TPVA foi utilizada como parâmetro de seleção, já que as propriedades de barreira das embalagens afetam a respiração, perda de massa e, conseqüentemente, o metabolismo de frutos e hortaliças [41-43]. A TPVA é apontada como a característica de filmes e revestimentos com maior capacidade de influenciar o tempo de prateleira dos frutos, servindo como indicativo das propriedades de barreira de filmes e revestimentos [22, 31, 44].

No presente estudo foram obtidos filmes biopoliméricos constituídos por fécula de mandioca, quitosana e cera de carnaúba com o objetivo de conhecer o conjunto de características que mais impactem seu desempenho quando empregados como embalagem. Na primeira etapa foram analisados os efeitos da incorporação da cera de carnaúba e concentração dos biopolímeros sobre a taxa de transmissão de vapor de água de filmes de fécula e quitosana. Na segunda, os filmes com melhores propriedades de barreira passaram por outras caracterizações a fim de determinar outras propriedades de interesse para seu uso em embalagens.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 MATERIAIS

A fécula de mandioca (29% em peso de amilose e 71% em peso de amilopectina) fornecido pela Primícias do Brasil Alimentos LTDA e quitosana (grau de desacetilação - 85%) fornecidos pela Polymar Indústria e Comércio de Importação e Exportação LTDA, foram utilizados como polímeros formadores de filme. A cera de carnaúba tipo I, fornecida pela Organização Tabajara Ltda, foi utilizada como aditivo lipídico. Foi utilizado ainda o surfactante aniônico obtido a partir da saponificação do óleo de canola, produzido no Laboratório de Processos Químicos da Universidade Federal Rural do Semi-Árido e glicerol de grau analítico, fornecido pela Dinâmica Química Contemporânea LTDA, como plastificante.

## 2.2 MÉTODOS

### 2.2.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS

Uma solução de quitosana foi preparada seguindo metodologia adaptada de GENSKOWSKY *et al.* [17] e BONILLA e SOBRAL [29]. A quitosana em pó foi solubilizada em solução de ácido acético a 2% (v/v), durante 24 horas, sob agitação, em temperatura ambiente, 27°C, resultando numa solução homogênea, viscosa e de cor amarelada.

Soluções de fécula foram preparadas seguindo a metodologia adaptada de CHIUMARELLI e HUBINGER [28]. A mistura de água e fécula foi aquecida até 75°C, sob agitação constante, até que fosse possível observar a gelatinização completa da fécula. Cera e tensoativo foram dispersos em meio aquoso e aquecidos, sob agitação constante, até que ocorresse mudança de fase da cera e sua solubilização.

Partindo dos valores apontados como ótimos por CHIUMARELLI e HUBINGER [24, 28] para filmes de fécula de mandioca e cera de carnaúba, a quitosana foi incorporada à solução e aos filmes em substituição à fécula, de modo que a soma das massas dos biopolímeros permanecesse constante.

Por último, foram preparadas as misturas finais (1 à 5 - sem adição de cera de carnaúba e de 1c à 5c - com adição de cera de carnaúba), cujas concentrações dos compostos encontram-se distribuídos na Tabela 1:

**Tabela 1:** Delineamento experimental – Concentração dos compostos utilizados em cada formulação.

Mistura	Componentes da Formulação (%)				
	Fécula	Quitosana	Cera de Carnaúba	Tensoativo	Glicerol
1	3,00	-	-	-	0,60
2	2,00	1,00	-	-	0,60
3	1,50	1,50	-	-	0,60
4	1,00	2,00	-	-	0,60
5	-	3,00	-	-	0,60
1c	3,00	-	0,20	0,01	0,60
2c	2,00	1,00	0,20	0,01	0,60
3c	1,50	1,50	0,20	0,01	0,60
4c	1,00	2,00	0,20	0,01	0,60
5c	-	3,00	0,20	0,01	0,60

Fonte: Autoria própria

As misturas finais apresentadas na Tabela 1 foram aquecidas a 50°C durante 10 minutos em agitador magnético com aquecimento, seguidos de 10 minutos em banho ultrassônico.

### 2.2.2 OBTENÇÃO DOS FILMES POR CASTING

Após o preparo e devida homogeneização de todos os componentes, a técnica adotada segue a metodologia adaptada de OLIVEIRA *et al.* [30]: a partir da deposição de 60 mL de cada solução em placa acrílica de 15 cm de comprimento, 15 cm de largura e 1cm de altura, armazenadas em estufa com circulação de ar a 50°C durante 5 horas, após as quais havia se formado nas placas um filme de matriz homogênea e coesa.

### 2.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIOPOLIMÉRICOS

#### 2.2.3.1 TAXA DE PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (TPVA)

A taxa de permeabilidade ao vapor de água dos filmes foi determinada por gravimetria, segundo metodologia usada por SUN *et al.* [31], baseada no padrão ASTM E96 / E96M-12 [32]. Porções do filme com 2 cm de

comprimento por 2 cm de largura foram separados e colocados sobre a abertura de células de permeação contendo água destilada. Essas células foram colocadas em dessecador com umidade relativa em 50% e a 27°C por 24h.

#### **2.2.3.2 SOLUBILIDADE EM ÁGUA**

Cortes quadrados de 2 cm de lado foram destacados dos filmes de acordo com a metodologia proposta por OLIVEIRA *et al.* [33], e então colocados em estufa a 105°C por uma hora, afim de remover qualquer umidade excessiva. Os filmes foram então pesados e em seguida submetidos à agitação constante em água destilada por 24 horas. Em seguida, foram postos novamente na estufa, nas mesmas condições de temperatura e tempo, e logo depois, pesados, de modo a conhecer o percentual de filme solubilizado durante o período de contato com a água.

#### **2.2.3.3 COR E OPACIDADE**

Cor e opacidade dos filmes foi determinada com auxílio de um colorímetro. Para a opacidade verificou-se o parâmetro 'L', luminosidade, sobre um fundo branco padrão e um fundo preto padrão, e no caso da cor, além do 'L' foram colhidos valores de b\*, coordenada que indica amarelo/azul, ambos em triplicada, segundo a metodologia apresentada por FAKHOURI *et al.* [10].

#### **2.2.3.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS**

As propriedades mecânicas foram determinadas conforme norma ASTM D882-83 [34]. Porções dos filmes medindo 60 mm x 5 mm foram submetidas a ensaios de tração até a ruptura. Os ensaios ocorreram em quintuplicata e a partir da região linear das curvas de tensão x deformação foi possível determinar as propriedades mecânicas das amostras.

#### **2.2.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

A microestrutura dos filmes foi observada em microscópio eletrônico de varredura modelo Vega 3. Primeiro as amostras foram submetidas a metalização por 360 segundos a 20 mA, afim de lhes conferir condutividade elétrica, o que ocorreu num metalizador a vácuo, modelo Q150R. Em seguida, as amostras foram fixadas em suportes de alumínio do microscópio que então foi acionado a uma a uma tensão de 15 kV e magnitude de 1000 vezes. A região analisada corresponde a três posições diferentes do filme obtido, levando em consideração os aspectos morfológicos de diferentes regiões, garantindo a representatividade do filme completo.

#### **2.2.3.6 TERMOGRAVIMETRIA**

O comportamento térmico dos filmes foi determinado num analisador TGA, modelo TGA-50 (Shimadzu). Todos os ensaios foram realizados obedecendo aos seguintes parâmetros: cadinho de alumina; gás de purga de nitrogênio; vazão do gás de purga de 50mL/min; Razão de aquecimento de 10°C/min; Temperatura final de 900°C e Massa de amostra de 4mg

#### **2.2.3.7 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE**

A superfície das amostras foi mapeada tridimensionalmente em um Microscópio de Força Atômica (AFM). Os filmes do presente estudo foram analisados em um Microscópio de Força Atômica da marca Shimadzu, modelo SPM-9700, o qual foi configurado no modo dinâmico (*tapping*), com imagens geradas de 512 x 512 pixels, com velocidade de digitalização de 1 Hz. A região analisada corresponde a cinco posições diferentes do filme obtido, levando em consideração os aspectos de rugosidade da superfície de diferentes regiões, garantindo a representatividade do filme completo.

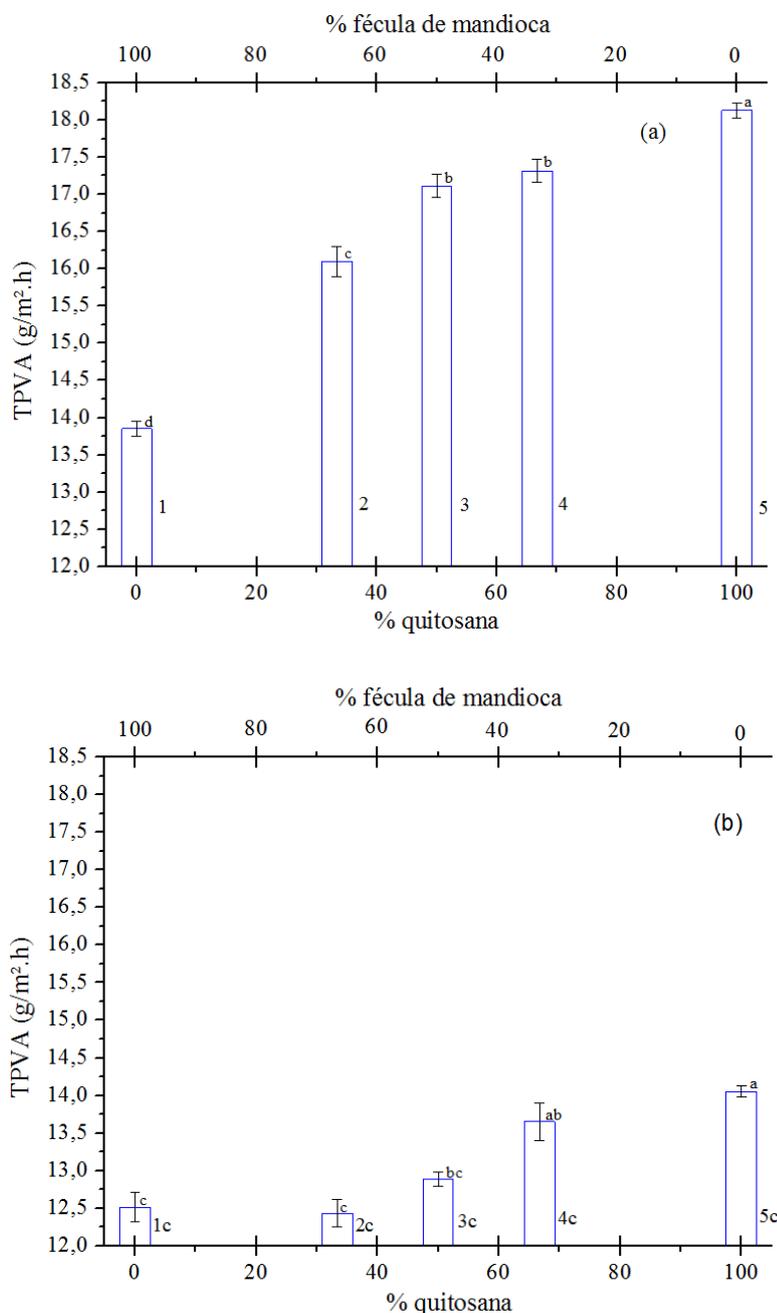
#### **2.2.3.8 TRATAMENTO ESTATÍSTICO**

No tratamento dos dados foi utilizado delineamento inteiramente casualizado. Os 10 biofilmes (tratamentos) foram analisados com 3 repetições cada, com médias comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade [18].

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Devido à grande importância que apresenta para diversas aplicações, a primeira característica avaliada foi a TPVA dos filmes. Na Figura 1 constam os valores de TPVA para os filmes analisados. Figura 1 (a), os filmes

sem cera (da direita para a esquerda: filmes 1, 2, 3, 4 e 5) e Figura 1 (b), filmes com cera (da direita para a esquerda: filmes 1c, 2c, 3c, 4c e 5c).



**Figura 1:** Dados de TPVA para os Filmes sem cera (a) e com cera(b). Letras distintas indicam diferença estatística ( $p < 0,05$ ) nos tratamentos, a comparação é realizada pelo teste de Tukey 5%. Fonte: Autoria própria.

Os filmes contendo cera, Figura 1 (b), apresentaram, em média, TPVA 20,56% inferior em relação a seus correspondentes sem cera, Figura 1 (a). Como esperado e de acordo com a literatura [9, 19-24, 35], a incorporação da cera de carnaúba resultou em melhora das propriedades de barreira dos filmes, uma vez que a matriz biopolimérica é hidrofílica e o componente lipídico, hidrófobo, atenua esta característica por dificultar o fluxo das moléculas de água. Além disso, a incorporação de tensoativo, para tornar possível a homogeneização da cera na matriz, afetou a própria coesão desta, atenuando regiões de polaridade e, conseqüentemente, limitando o transporte de vapor de água. É possível observar ainda a influência da concentração da fécula e da quitosana, na TPVA, durante todo o intervalo de obtenção dos filmes, com e sem cera, de modo que o aumento da concentração de quitosana ocasionou redução da TPVA dos filmes. Esse resultado foi associado à maior afinidade e capacidade de ligação entre as moléculas de água e da quitosana. É possível ain-

da que a matriz com a quitosana incorporada seja menos coesa do que aquela constituída apenas por fécula, o que favoreceria a transferência do vapor de água através dos filmes, por isso a TPVA aumenta como consequência do aumento da quantidade de quitosana nos filmes [36-40].

Os filmes 1c e 2c apresentaram os menores valores de TPVA, 12,55 g/m<sup>2</sup>h e 12,42 g/m<sup>2</sup>h respectivamente e, consequentemente, maior potencial para aplicação pretendida, por isso, passaram por outras caracterizações físicas, a fim de que fossem determinadas outras propriedades de interesse para a aplicação como embalagens. Os dados sobre outras propriedades investigadas encontram-se na Tabela 2.

**Tabela 2:** Dados de propriedades físicas dos filmes 1c e 2c.

Filme	Propriedades físico-químicas				
	Espessura (mm)	Solubilidade em água	Resistência à Tração (Mpa)	Alongamento à ruptura (%)	Módulo de Young (Mpa)
1c	0,092±0,005 <sup>a</sup>	33,25±0,72 <sup>a</sup>	0,004±0,001 <sup>b</sup>	10,31±5,44 <sup>a</sup>	0,0016±0,0007 <sup>a</sup>
2c	0,098±0,007 <sup>a</sup>	28,53±0,37 <sup>b</sup>	0,010±0,001 <sup>a</sup>	14,67±4,22 <sup>a</sup>	0,0015±0,0004 <sup>a</sup>

Letras diferentes nas colunas indicam diferença estatística (p<0,05).

A espessura dos filmes não apresentou diferença significativa para os filmes analisados, conforme Tabela 2, uma vez que foi mantida fixa a massa seca total nos filmes 1c e 2c. A substituição parcial da fécula não alterou significativamente a espessura dos filmes obtidos. A massa seca total é apontada como sendo um dos principais fatores a influenciar a espessura dos filmes e, em filmes compostos por blendas, alterações nas proporções dos constituintes (mantendo a massa seca total fixa) geralmente não resultam em diferença significativa na espessura dos filmes [45-47].

Quanto à solubilidade em água, conforme Tabela 2, o Filme 2c apresentou valor inferior ao do Filme 1c, sendo mais adequado para a aplicação pretendida, uma vez que os frutos liberam vapor de água. Quando a concentração de quitosana é aumentada em filmes de amido/fécula é observada redução na solubilidade em água, fenômeno atribuído às interações de hidrogênio que ocorrem entre as moléculas de quitosana e fécula, de modo a aumentar a coesão da matriz, o que lhe confere maior estabilidade. Além disso, mesmo sendo hidrofílica, a quitosana é solúvel apenas em meio ácido, e, mesmo estando em menor proporção no filme, influenciou em sua solubilidade [14, 48, 49].

Quanto às propriedades mecânicas, as composições dos filmes 1c e 2c resultaram em valores diferentes para a resistência à tração, mas próximos para o alongamento na ruptura e módulo de Young, de acordo com a Tabela 2 (significância de 5%). As ligações de hidrogênio formadas entre os grupos NH<sub>3</sub><sup>+</sup> da quitosana protonada e os grupos OH<sup>-</sup> do amido/fécula conferem mais estabilidade à matriz polimérica, em relação à matriz composta apenas pela fécula [14, 36, 37]. Quanto aos valores de alongamento na ruptura e módulo de Young, nos quais não foi observada diferença estatística, é provável que no intervalo analisado a influência de outros fatores, como quantidade de plastificante, massa seca total de polímeros e condições de obtenção, tenham preponderado, não permitindo a identificação do efeito da substituição de parte da fécula por quitosana nessas propriedades.

Foram ainda avaliadas as propriedades óticas cujos valores encontram-se na Tabela 3, sendo avaliada a Opacidade e os parâmetros “L”, luminosidade ou brilho e b\*, coordenada que indica cores no espectro de do amarelo ao azul num diagrama de cromaticidade do espaço de cor (tonalidade e saturação).

**Tabela 3:** Dados de propriedades de interesse dos filmes 1c e 2c.

Filme	Propriedades óticas		
	Opacidade	L	b*
1c	45,78±0,17 <sup>b</sup>	85,47±0,42 <sup>a</sup>	8,07±0,15 <sup>b</sup>

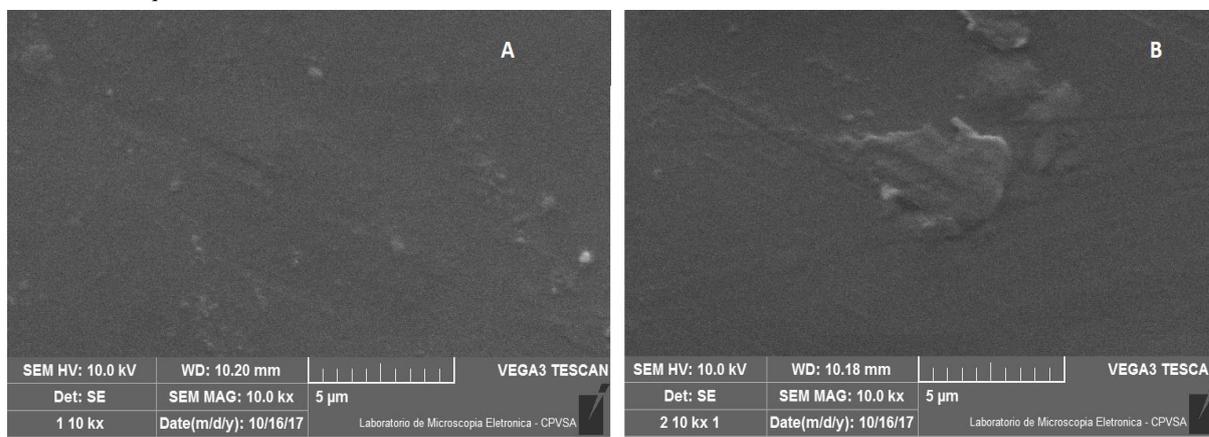
2c	47,08±0,10 <sup>a</sup>	80,93±0,06 <sup>b</sup>	21,17±0,15 <sup>a</sup>
----	-------------------------	-------------------------	-------------------------

Letras diferentes nas colunas indicam diferença estatística (p<0,05).

Conforme a Tabela 3, o filme 1c possui menor opacidade que o filme 2c. A fécula apresenta-se como pó branco, assim como a solução que forma. Quando da gelatinização, a solução torna-se transparente e forma um filme de mesma característica. Por sua vez a quitosana é amarelada, assim como as soluções e filmes que forma. A substituição parcial da fécula pela quitosana no filme 2c explica a redução de opacidade dos filmes. Outros estudos mostraram o mesmo comportamento da diminuição da luminosidade quando da substituição de parte da fécula por quitosana na composição de filmes biopoliméricos. O parâmetro b\* também mostrou diferença para os dois filmes, sendo bem maior no filme de quitosana, indicando amarelamento do filme devido a incorporação da quitosana [37, 38].

Foi ainda avaliada a morfologia da superfície dos filmes por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), conforme mostrado na Figura 2.

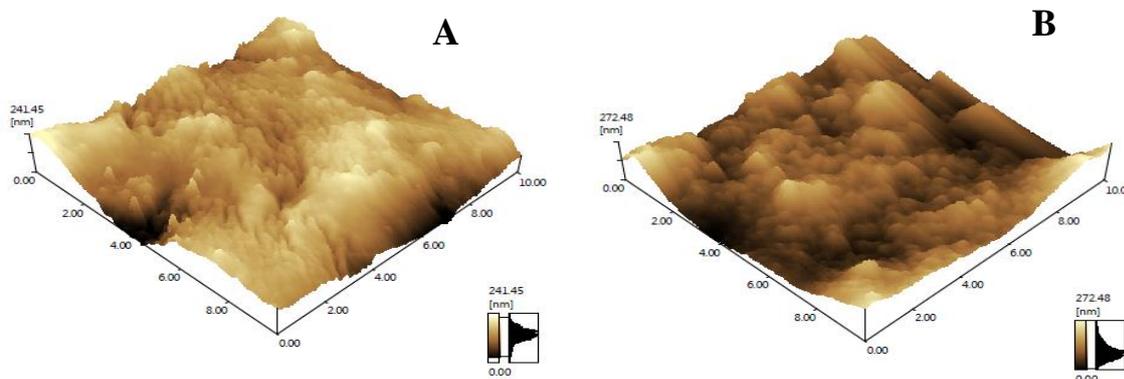
**Figura 2:** Microscopia Eletrônica de Varredura dos filmes 1c - 3% de fécula; 0,2% cera de carnaúba - (A) e 2c - 2% de fécula; 1% de quitosana e 0,2% cera de carnaúba - (B), x10K.



Fonte: Autoria própria.

Apesar da semelhança, é possível observar que o filme 1c, Figura 2 (A), composto apenas por fécula, apresenta uma matriz mais contínua, enquanto o filme 2c Figura 2 (B), apresenta formação de grânulos, aparentando ser ligeiramente mais áspero, resultado similar ao observado por Dang e Yoksan [48], que afirmam ainda que o fenômeno torna-se mais evidente quando as concentrações de quitosana são mais elevadas.

Para verificar o efeito da incorporação da quitosana sob a topografia superficial dos filmes foi realizada a Microscopia de força atômica. Na Figura 3 é possível observar a topografia dos filmes.

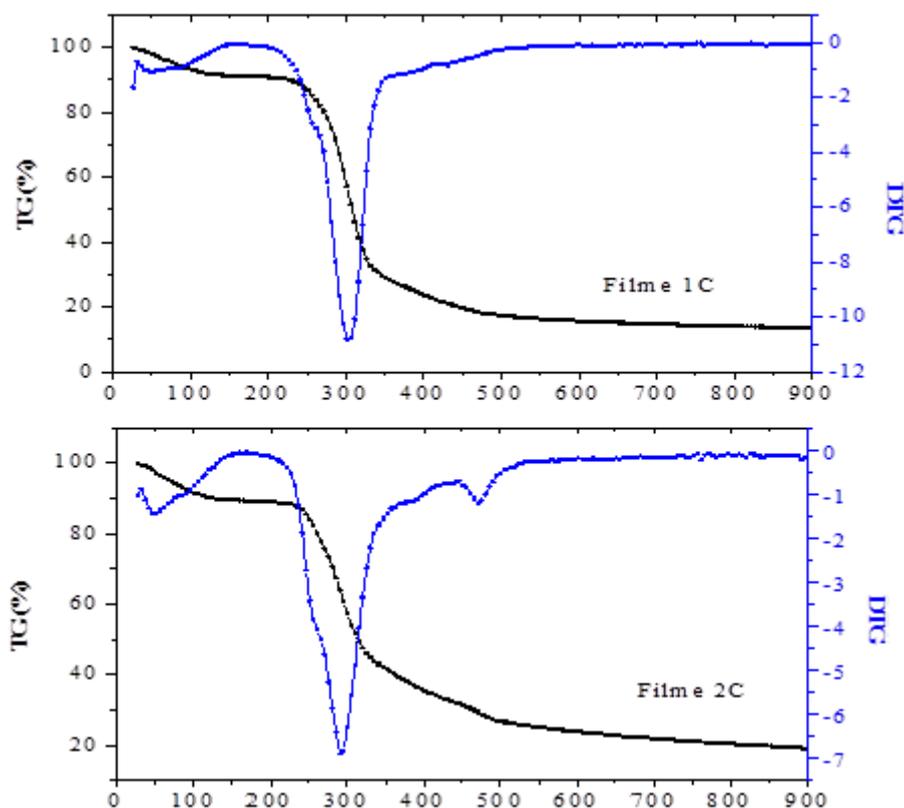


Fonte: Autoria própria.

**Figura 3:** Microscopia de Força Atômica dos filmes 1c (A) e 2c (B).

A microscopia de força atômica revelou significativa diferença na topografia dos filmes analisados. O filme 1c, Figura 3 (A), apresentou rugosidade média de 29,966 nm; enquanto o filme 2c, Figura 3 (B), apresentou para o mesmo parâmetro o valor de 33,351 nm; aumento de rugosidade ocasionado pela substituição parcial da fécula por quitosana. Apesar disso, o filme ainda mantém sua integridade e continuidade devido a compatibilidade entre os polímeros e o plastificante [37].

O comportamento térmico dos filmes foi analisado por termogravimetria, com o objetivo de determinar a sua estabilidade térmica, além do efeito da substituição parcial da fécula de mandioca pela quitosana. A Figura 4 mostra os comportamentos dos filmes estudados.



Fonte: Autoria própria.

**Figura 4:** Curvas de TG e DTG dos filmes 1c e 2c.

É possível observar na Figura 4 (Filme 1c), uma evaporação da água livre, seguido pela evaporação da água, o que ocorre até os 250°C, e, por último, degradação da fécula e formação de resíduos, a partir dos 250°C. No filme 2c é possível observar um comportamento similar, atribuído também à desidratação da amostra, todavia, divergem nas faixas de temperatura entre 160-500°C pelo fato do filme 2c apresentar valores mais baixos de degradação em relação ao filme 1c, o que é atribuído à presença da quitosana que devido sua maior hidrofília em relação à fécula, apresenta maior resistência à desidratação.

A observação desse fenômeno torna-se mais clara ao analisar os picos da DTG: Ambos apresentam um grande pico na faixa dos 300°C, característico dos filmes baseados em amido/fécula, mas apenas o filme 2c, linha azul da Figura 4 (B), apresenta um pico entre 450-500°C, característico de filmes que contêm quitosana [49-51]. Além de confirmar a presença da quitosana, essa análise mostra que a adição desse biopolímero aumentou a estabilidade térmica dos filmes de fécula de mandioca e glicerol, já que o filme 2C apresentou menor degradação para as mesmas faixas de temperatura.

#### 4. CONCLUSÕES

A partir da síntese, caracterização e análise dos filmes biopoliméricos à base de fécula de mandioca, quitosana, cera de carnaúba e glicerol, foi possível constatar que estes apresentaram redução na TPVA com a incorporação da cera de carnaúba. Além disso, a substituição parcial da fécula por quitosana na proporção de 2:1 melhorou propriedades mecânicas, a solubilidade dos filmes e, ainda, foi observada uma maior coesão à matriz. Todavia a alteração não influenciou significativamente na espessura e no Módulo de Young dos filmes. De modo geral, os resultados sugerem que a incorporação de cera e quitosana melhoraram as propriedades dos filmes para a aplicação pretendida.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFERSA; coordenadores, corpo docente e técnico dos laboratórios de Tecnologia pós-colheita (UFERSA, de Processos químicos (UFERSA) e Central de análises térmicas (UFRN).

#### 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] EDHIREJ, A., SAPUAN, S. M., JAWAID, M., *et al.*, “Cassava/sugar palm fiber reinforced cassava starch hybrid composites: Physical, thermal and structural properties”, *International Journal Of Biological Macromolecules*, v. 101, p.75-83, 2017.
- [2] MACHADO, C. M., BENELLI, P., TESSARO, I. C. “Sesame cake incorporation on cassava starch foams for packaging use”, *Industrial Crops And Products*, v. 102, p.115-121, 2017.
- [3] MONTEIRO, M. K. S., OLIVEIRA, V. R. L., SANTOS, F. K. G., *et al.*, “Hydrophilicity, Solubility and Optical Properties in Composite Films of Gelatin and Bentonite Clay in its Natural Form or Modified”, *Materials science forum*, v. 912, pp. 136-140, 2018.
- [4] WANG, L., RHIM, J., HONG, S. “Preparation of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application”, *Lwt - Food Science And Technology*, v. 68, pp.454-461, 2016.
- [5] RIQUET, A. M., BREYSSE, C., DAHBI, L., *et al.*, “The consequences of physical post-treatments (microwave and electron-beam) on food/packaging interactions: A physicochemical and toxicological approach”, *Food Chemistry*, v. 199, pp.59-69, 2016.
- [6] SILVA, I. R. C., CARDOSO, R. C. V., GÓES, J. A. W., *et al.*, “Food safety in cassava “flour houses” of Copioba Valley, Bahia, Brazil: Diagnosis and contribution to geographical indication”, *Food Control*, v. 72, p.97-104, 2017.
- [7] COLIVET, J., CARVALHO, R. A. “Hydrophilicity and physicochemical properties of chemically modified cassava starch films”, *Industrial Crops And Products*, v. 95, pp.599-607, 2017.
- [8] MONTEIRO, M. K. S., OLIVEIRA, V. R. L., SANTOS, G. K. G., *et al.*, “Analysis of Water Barrier, Mechanical and Thermal Properties of Nanocomposites Based on Cassava Starch and Natural Clay or Modified by Anionic Exchange”, *Materials Research-Ibero-american Journal of Materials*, v. 20, 2017.
- [9] GALUS, S., KADZIŃSKA, J., “Food applications of emulsion-based edible films and coatings”, *Trends In Food Science & Technology*, v. 45, pp.273-283, 2015.
- [10] FAKHOURI, F. M., MARTELLI, S. M., CAON, T., *et al.*, “Edible films and coatings based on starch/gelatin: Film properties and effect of coatings on quality of refrigerated Red Crimson grapes”, *Post-harvest Biology And Technology*, v. 109, pp.57-64, 2015.
- [11] BALTI, R., MANSOUR, M. B., SAYARI, N., *et al.*, “Development and characterization of bioactive edible films from spider crab ( *Maja crispata* ) chitosan incorporated with Spirulina extract”, *International Journal Of Biological Macromolecules*, 2017.
- [12] HE, X., LI, K., LIU, S., *et al.*, “The production of fully deacetylated chitosan by compression method”, *The Egyptian Journal Of Aquatic Research*, pp.666-667, 2015.
- [13] LECETA, I., ETXABIDE, A., CABEZUDO, S., *et al.*, “Bio-based films prepared with by-products and wastes: environmental assessment”, *Journal Of Cleaner Production*, v. 64, pp.218-227, 2014.
- [14] 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*, v. 49, pp.89-94, 2015.
- [15] MONTEIRO, M.K.S., OLIVEIRA, V.R.L., SANTOS, F.K.G., *et al.*, “Incorporation of bentonite clay in

- cassava starch films for the reduction of water vapor permeability”, *Food Research International*, v. 105, pp. 637-644, 2017.
- [16] JIANG, S., LIU, C., WANG, X., *et al.*, “Physicochemical properties of starch nanocomposite films enhanced by self-assembled potato starch nanoparticles”, *Lwt - Food Science And Technology*, v. 69, p.251-257, 2016.
- [17] GENSKOWSKY, E., PUENTE, L. A., PÉREZ-ÁLVAREZ, J. A., *et al.*, “Assessment of antibacterial and antioxidant properties of chitosan edible films incorporated with maqui berry (*Aristotelia chilensis*)”, *Lwt - Food Science And Technology*, v. 64, pp.1057-1062, 2015.
- [18] OLIVEIRA, V.R.L., SANTOS, F. K. G., LEITE, R. H. L., *et al.*, “Use of biopolymeric coating hydrophobized with beeswax in post-harvest conservation of guavas”, *Food chemistry*, v. 259, pp. 55-64, 2018.
- [19] MATTOS, D. G., PAIVA, P. D. O., NERY, F. C., *et al.*, “Water relations in post-harvested torch ginger affected by harvest point and carnauba wax”, *Postharvest Biology And Technology*, v. 127, pp.35-43, 2017.
- [20] SINGH, S., KHEMARIYA, P., RAI, A., “Carnauba wax-based edible coating enhances shelf-life and retain quality of eggplant ( *Solanum melongena* ) fruits”, *Lwt - Food Science And Technology*, v. 74, p.420-426, dez. 2016.
- [21] RODRIGUES, D. C., CACERES, C. A., RIBEIRO, H. L., *et al.*, “Influence of cassava starch and carnauba wax on physical properties of cashew tree gum-based films”, *Food Hydrocolloids*, v. 38, p.147-151, 2014.
- [22] ZHANG, W., XIAO, H., QIAN, L., “Beeswax–chitosan emulsion coated paper with enhanced water vapor barrier efficiency”, *Applied Surface Science*, v. 300, pp.80-85, 2014.
- [23] MEHYAR, G. F., AL-ISMAIL, K., HAN, J. H., *et al.*, “Characterization of Edible Coatings Consisting of Pea Starch, Whey Protein Isolate, and Carnauba Wax and their Effects on Oil Rancidity and Sensory Properties of Walnuts and Pine Nuts”, *Journal of Food Science*, v. 77, pp.52-59, 2012.
- [24] CHIUMARELLI, M., HUBINGER, M. D. “Stability, solubility, mechanical and barrier properties of cassava starch – Carnauba wax edible coatings to preserve fresh-cut apples”, *Food Hydrocolloids*, v. 28, n. 1, pp.59-67, 2012.
- [25] MONTEIRO, M. K. S., OLIVEIRA, V. R. L., SANTOS, F. K. G., *et al.*, “Synergistic effect of the sequential intercalation of three types of surfactants in the exfoliation degree of bentonite clay in films of cassava”, *Journal of molecular liquids*, v. 266, pp. 770-780, 2018.
- [26] MARTELLI, S. M., MOTTA, C., CAON, T., *et al.*, “Edible carboxymethyl cellulose films containing natural antioxidant and surfactants:  $\alpha$ -tocopherol stability, in vitro release and film properties”, *Lwt - Food Science And Technology*, v. 77, pp.21-29, 2017.
- [27] ANDREUCETTI, C., CARVALHO, R. A., GALICIA-GARCIA, T., *et al.*, “Effect of surfactants on the functional properties of gelatin-based edible films”, *Journal Of Food Engineering*, v. 103, n. 2, pp.129-136, 2011.
- [28] CHIUMARELLI, M., HUBINGER, M. D. “Evaluation of edible films and coatings formulated with cassava starch, glycerol, carnauba wax and stearic acid”, *Food Hydrocolloids*, v. 38, pp.20-27, 2014
- [29] BONILLA, J., SOBRAL, P. J. A. “Investigation of the physicochemical, antimicrobial and antioxidant properties of gelatin-chitosan edible film mixed with plant ethanolic extracts”, *Food Bioscience*, v. 16, pp.17-25, 2016.
- [30] OLIVEIRA, V. R. L., MONTEIRO, M.K.S., SANTOS, F.K.G., *et al.*, “Effect of Drying Temperature in Biopolymeric Films of Cassava Starch and its Effect on Wettability, Water Vapor Barrier and Mechanical Properties”, *Materials science forum (online)*, v. 930, pp. 270-275, 2018.
- [31] SUN, Q., SUN, C., XIONG, L. “Mechanical, barrier and morphological properties of pea starch and peanut protein isolate blend films”, *Carbohydrate Polymers*, v. 98, n. 1, pp.630-637, 2013.
- [32] American Society for Testing and Material – ASTM. (2012) ASTM E96 / E96M-12: standard test methods for water vapor transmission of materials. West Conshohocken, PA.
- [33] OLIVEIRA, V. R. L., XAVIER, T. D. N., ARAUJO, N. O., *et al.*, “Evaluation of biopolimeric films of cassava starch with incorporation of clay modified by ionic exchange and its application as a coating in a fruit”, *Materials Research-Ibero-american Journal of Materials*, v. 20, pp. 758-766, 2018.
- [34] American Society for Testing and Material – ASTM. (2010). ASTM D882-83: standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. West Conshohocken, PA.
- [35] SANTOS, F. K. G., SILVA, K. N. O., XAVIER, T. D. N., *et al.*, “Effect of the Addition of Carnauba

Wax on Physicochemical Properties of Chitosan Films”, *Materials Research-Ibero-american Journal of Materials*, v. 20, p. 479-484, 2017.

[36] TALÓN, E., TRIFKOVIC, K. T., NEDOVIC, V. A., *et al.*, “Antioxidant edible films based on chitosan and starch containing polyphenols from thyme extracts”, *Carbohydrate Polymers*, [s.l.], v. 157, pp.1153-1161, 2017.

[37] REN, L., YAN, X., ZHOU, X., *et al.*, “Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/chitosan films”, *International Journal Of Biological Macromolecules*, [s.l.], v. 105, pp. 1636-1643, dez. 2017.

[38] BOF, M. J., BORDAGARAY, V. C., LOCASO, D. E., *et al.*, “Chitosan molecular weight effect on starch-composite film properties”, *Food Hydrocolloids*, [s.l.], v. 51, pp.281-294, 2015.

[39] KOWALCZYK, D., KORDOWSKA-WIATER, M., NOWAK, J., *et al.*, “Characterization of films based on chitosan lactate and its blends with oxidized starch and gelatin”, *International Journal Of Biological Macromolecules*, v. 77, pp.350-359, 2015.

[40] BONILLA, J., ATARÉS, L., VARGAS, M., *et al.*, “Properties of wheat starch film-forming dispersions and films as affected by chitosan addition”, *Journal Of Food Engineering*, v. 114, n. 3, pp.303-312, 2013.

[41] HUANG, H., JING, G., WANG, H., *et al.*, “The combined effects of phenylurea and gibberellins on quality maintenance and shelf life extension of banana fruit during storage”, *Scientia Horticulturae*, v. 167, p.36-42, 2014.

[42] SORADECH, S., NUNTHANID, J., LIMMATVAPIRAT, S., “Utilization of shellac and gelatin composite film for coating to extend the shelf life of banana”, *Food Control*, v. 73, pp.1310-1317, 2017.

[43] DENG, Z., JUNG, J., SIMONSEN, J., *et al.*, “Cellulose nanomaterials emulsion coatings for controlling physiological activity, modifying surface morphology, and enhancing storability of postharvest bananas (*Musa acuminata*)”, *Food Chemistry*, v. 232, pp.359-368, 2017.

[44] VELICKOVA, E., WINKELHAUSEN, E., KUZMANOVA, S., *et al.*, “Impact of chitosan-beeswax edible coatings on the quality of fresh strawberries (*Fragaria ananassa* cv Camarosa) under commercial storage conditions”, *Lwt - Food Science And Technology*, v. 52, n. 2, pp.80-92, 2013.

[45] MENDES, F. R. S., BASTOS, M. S. R., MENDES, L. G., *et al.*, “Preparation and evaluation of hemicellulose films and their blends”, *Food Hydrocolloids*, v. 70, pp.181-190, 2017.

[46] WANG, K., WU, K., XIAO, M., *et al.*, “Structural characterization and properties of konjac glucomannan and zein blend films”, *International Journal Of Biological Macromolecules*, jul. 2017.

[47] MOSTAFAVI, F. S., KADKHODAEI, R., EMADZADEH, B., *et al.*, “Preparation and characterization of tragacanth–locust bean gum edible blend films”, *Carbohydrate Polymers*, v. 139, pp.20-27, 2016.

[48] DANG, K. M., YOKSAN, R. “Morphological characteristics and barrier properties of thermoplastic starch/chitosan blown film”, *Carbohydrate Polymers*, v. 150, pp.40-47, 2016.

[49] MENDES, J. F., PASCHOALIN, R. T., CARMONA, V. B., *et al.*, “Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion”, *Carbohydrate Polymers*, v. 137, pp.452-458, 2016.

[50] PELISSARI, F. M., GROSSMANN, M. V. E., YAMASHITA, F., *et al.*, “Antimicrobial, Mechanical, and Barrier Properties of Cassava Starch–Chitosan Films Incorporated with Oregano Essential Oil”, *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, v. 57, n. 16, pp.7499-7504, 2009

[51] CYRAS, V. P., MANFREDI, L. B., TON-THAT, M., *et al.*, “Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films”, *Carbohydrate Polymers*, v. 73, n. 1, pp.55-63, 2008.

[52] GUTIÉRREZ, T. J., MORALES, N. J., TAPIA, M. S., *et al.*, “Corn Starch 80:20 “Waxy”:Regular, “Native” and Phosphated, as Bio-Matrixes for Edible Films”, *Procedia Materials Science*, v. 8, pp. 304-310, 2015.

[53] DÍAZ, A. P., LOURDIN, D., VALLE, G. D., *et al.*, “Thermomechanical characterization of an amylose-free starch extracted from cassava (*Manihot esculenta*, Crantz)”, *Carbohydrate Polymers*, v.157, pp. 1777–1784, 2017.

#### ORCID

Tálisson Davi Noberto Xavier  
Victor Rafael Leal de Oliveira

<https://orcid.org/0000-0003-3481-2579>  
<https://orcid.org/0000-0002-0343-8062>



Francisco Klebson Gomes dos Santos <https://orcid.org/0000-0003-4542-6382>  
Edna Maria Mendes Aroucha <https://orcid.org/0000-0003-1530-4114>  
Ricardo Henrique de Lima Leite <https://orcid.org/0000-0003-0802-6742>