

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
COORDENAÇÃO DE QUÍMICA  
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**GENICE IURCKEVIZ  
RAQUEL LUDWICHK**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA POLIMÉRICAS A BASE DE  
MANIPUEIRA**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO – PR  
2011**

**GENICE IURCKEVICZ  
RAQUEL LUDWICHK**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS POLIMÉRICAS A BASE DE  
MANIPUEIRA**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Dra. Cristiane Regina Budziak Fukamachi

Coorientadora: Dra. Patrícia Teixeira Marques

## FOLHA DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado “**Preparação e Caracterização de blendas poliméricas a base de Manipueira**” foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora Nº **{013L2}** de 2011.

Fizeram parte da banca os professores.

Cristiane Regina Budziak Fukamachi

Edilson Da Silva Ferreira

Mário Antônio Alves da Cunha

Mauro Vestena

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus por ter nos mostrado o caminho a ser seguido, colocando pessoas especiais que nos ajudaram durante esta etapa de nossas vidas.

Aos nossos pais por todo o amor, apoio e dedicação em todos os momentos.

Aos nossos namorados pela compreensão.

A nossa orientadora Dra. Cristiane Regina Budziak Fukamachi e nossa Coorientadora Dra. Patricia Teixeira Marques pela dedicação e orientação.

Aos amigos, em especial Rafaéla Cândido e Rafaela Oliveira pelo companheirismo e amizade.

Aos nossos mestres por todo conhecimento transmitido.

## EPÍGRAFE

Eu não posso fazer tudo, mas posso fazer alguma coisa. Se todos nós fizéssemos alguma coisa, poderíamos conquistar qualquer coisa  
(SHIMMEL, Robert L.)

## RESUMO

IURCKEVICZ, Genice; LUDWICHK, Raquel. Preparação e caracterização de blendas poliméricas a base de manipueira. 2011. 44 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2011.

A manipueira é um resíduo líquido gerado nas indústrias de processamento de mandioca, é armazenada nas lagoas de estabilização e posteriormente descartada nos recursos hídricos. Para diminuir os impactos causados por esse resíduo de grande potencial poluente, estudam-se várias oportunidades de aplicação, como a utilização na alimentação animal, produção de defensivos agrícolas, fertilizantes, etanol, produtos de limpeza, vinagre e tijolos (SILVA, 2009). A alternativa proposta neste estudo é utilizar este resíduo na produção de um biofilme biodegradável, uma opção para a substituição de materiais derivados dos polímeros sintéticos, com intuito de minimizar os impactos ambientais causados pelos mesmos. Os polímeros biodegradáveis podem ser degradados por microorganismos, como bactérias, fungos e algas. O interesse em obter novas misturas poliméricas, mais baratas e inovadoras, é crescente, principalmente quando se considera que esses produtos provoquem menor impacto ambiental. O resíduo foi caracterizado segundo o teor cinzas, sólidos totais e sedimentáveis, nitrogênio total, minerais, para avaliar a sua potencial utilização como matéria prima na produção do biofilme. O presente estudo propõe a utilização da manipueira na produção de blendas poliméricas, através do método de *casting* com a adição de plastificantes e aditivos como o álcool polivinílico (PVA) e glicerol, com a finalidade de melhorar as propriedades dos filmes, conferindo a matriz polimérica características diferentes às existentes sem adição do mesmo. Após a produção das blendas poliméricas foram realizados estudos para se observar o comportamento dos filmes expostos a diferentes umidades, testes de absorção de água, permeabilidade aos vapores de água e intumescimento.

**Palavras-chave:** Blendas Poliméricas. Manipueira. Polímeros Biodegradáveis.

## ABSTRACTS

IURCKEVICZ, Genice; LUDWICHK, Raquel. Preparation and characterization of polymer blends based manipueira. 2011. 44 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2011.

The manipueira, liquid residue generated in industrial process of cassava is stored in stabilization lake and after discarded in water resources. To reduce the impacts caused by the residue of high pollution potential, it's studied various application opportunities, as use in animal feed, production of pesticides, fertilizers, ethanol, cleaning products, vinegar and bricks (SILVA, 2009). The alternative proposed on this study is use the residue in production of biodegradable polymers, option to substitute synthetic polymers, in order to minimize the environmental impacts caused by them. The biodegradable polymers can be degraded by microorganisms as bacteria, fungi and algae. The interest in obtaining new polymer blends, cheaper and more innovative is growing, especially when considers that these products cause less environmental impact. The residue was characterized according the content of ash, total solids and sedimentable, total nitrogen, minerals, to evaluate its potential use as feedstock in the production of biodegradable polymer. This study proposes the use of manipueira in the production of polymer blends, by the method of casting with addition plasticizers / additives: polyvinyl alcohol (PVA) and glycerin, in order to improve the properties of the films, giving the polymer matrix different characteristics existing without the addition of the same. After polymer blends production were made studies to observe the behavior of the films on moisture, with tests of water absorption, permeability to water vapor and tumescence.

**Keywords:** Polymer blends. Manipueira. Biodegradable polymers.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da lotaustralina e linamarina respectivamente.....	14
Figura 2 - Estrutura do Glicerol. ....	23
Figura 3 - Estrutura do álcool polivinílico totalmente hidrolisado e parcialmente hidrolisado.....	24
Figura 4 - Captação da manipueira na fecularia.....	27
Figura 5 - Dessecador com as células utilizadas no teste de.....	30
Figura 6 - Sistema montado em balança analítica para o teste de absorção de água. ....	31
Figura 7 - Teste qualitativo para o amido. ....	32
Figura 8 - Blendas de manipueira, álcool polivinílico e glicerol – ....	35
Figura 9 - Biofilme obtido a partir do resíduo bruto. ....	35
Figura 10 - Ganho de massa de água para o sistema exposto a UR 100%.....	36
Figura 11 - Curvas de $M_t/M_\infty$ em função do tempo.....	37



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química da Manipueira. ....	19
Tabela 2 - Composição da Manipueira (São Paulo).....	19
Tabela 3 - Composição da manipueira.....	33
Tabela 4 – Minerais presentes na manipueira.....	33
Tabela 5 - Efeito da concentração de álcool polivinílico e glicerol nos parâmetros obtidos através das expressões 1 e 2 para a absorção de água nos filmes durante a exposição a UR 100%.....	38

## LISTA DE ACRÔNIMOS

PVA	Álcool Polivinílico
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
ppm	Parte por milhão

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>12</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	12
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>13</b>
3.1 MANDIOCA .....	13
3.1.1 Composição .....	13
3.1.2 Toxidez da mandioca .....	14
3.1.3 Redução da toxicidade .....	14
3.1.4 Derivados .....	16
3.1.5 Produção .....	16
3.1.6 Utilização atual dos resíduos.....	18
3.2 MANIPUEIRA .....	18
3.3 BIOFILMES E BLENDS POLIMÉRICAS .....	20
3.4 PLASTIFICANTES .....	21
3.4.1 GLICEROL .....	22
3.5 ADITIVOS.....	23
3.5.1 Álcool Polivinílico.....	23
3.6 ANÁLISES.....	24
3.6.1 Análise de Nitrogênio por Kjeldahl .....	24
3.6.2 Determinação de cinzas .....	25
3.6.3 Determinação de sólidos .....	25
3.6.4 Minerais.....	26
3.6.5 Amido .....	26
3.6.6 Propriedades de barreira de biofilmes .....	26
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>27</b>
4.1 MATERIAIS .....	27
4.2 DESENVOLVIMENTO.....	27
4.2.1 Caracterização do resíduo .....	27
4.2.2 Elaboração das blends poliméricas .....	29
4.2.3 Testes físicos e químicos .....	29
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>32</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MANIPUEIRA .....	32
5.2 BLENDS POLIMÉRICAS .....	34
5.3 PERMEABILIDADE AOS VAPORES DE ÁGUA .....	36
5.4 ABSORÇÃO AOS VAPORES DE AGUA .....	37
5.5 INTUMESCIMENTO.....	38
<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>39</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>40</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A manipueira, resíduo líquido gerado nas indústrias de processamento de mandioca, é armazenada nas lagoas de estabilização e posteriormente descartada nos recursos hídricos. Ao permanecer na lagoa de estabilização é possível sentir a grandes distâncias um odor característico do resíduo, extremamente desagradável e nauseante. Para diminuir os impactos causados por esse resíduo de grande potencial poluente, estudam-se várias oportunidades de aplicação, como a utilização na alimentação animal, produção de defensivos agrícolas, fertilizantes, etanol, produtos de limpeza, vinagre e tijolos (SILVA, 2009).

Uma alternativa sugerida para a utilização da manipueira seria a produção de um biofilme biodegradável. Os materiais plásticos são cada vez mais utilizados no cotidiano, desde sacolas a automóveis, várias alternativas têm sido estudadas com intuito de minimizar os impactos ambientais causados por esses polímeros sintéticos. Um desses estudos refere-se ao uso de polímeros biodegradáveis, que podem ser degradados por microorganismos, como bactérias, fungos e algas. O interesse em obter novas misturas poliméricas, mais baratas e inovadoras, é crescente, principalmente quando se considera que esses produtos possam ter menor impacto ambiental. Para que esses materiais fiquem com características que permitam sua aplicação industrialmente pode-se desenvolver misturas poliméricas biodegradáveis, que consistem em uma mistura física de dois ou mais tipos de materiais poliméricos ou copolímeros (ROSA, 2001).

O presente estudo propõe a utilização da manipueira na produção de blendas poliméricas, com adição de plastificantes/aditivos como o glicerol e álcool polivinílico (PVA), com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas dos filmes, conferindo a matriz polimérica características diferentes às existentes sem adição dos mesmos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste estudo é preparar blendas poliméricas a partir do resíduo líquido do processamento da mandioca (manipueira) com adição de plastificantes/aditivos como o glicerol e PVA e caracterizar as propriedades físico-químicas e químicas desses materiais.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização Físico-Química da manipueira;
- Verificar a possibilidade de esta manipueira formar filmes através do aquecimento e posterior evaporação do solvente;
- Preparar blendas poliméricas a base de manipueira com adição de álcool polivinílico e glicerol.
- Caracterização das blendas formadas verificando a influência dos aditivos nos parâmetros de absorção, permeabilidade e resistência mecânica.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 MANDIOCA

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), uma planta tuberosa, pertencente à família Euforbiaceae, apresenta além das folhas e do caule, as raízes, responsáveis pelo armazenamento dos carboidratos produzidos na forma de fécula, de suma importância no setor alimentício. Possui resistência em condições climáticas e de solo variadas. É uma planta arbustiva, com galhos que podem atingir uma altura de 3 metros, e raízes espessas, com abundância de látex e de grande valor alimentício quando consumida cozida ou seca em forma de farinha e derivados, sendo uma boa fonte de energia. Chega a produzir de 6 a 8 raízes cada planta, com massa média de 600 gramas e aproximadamente 30 centímetros de comprimento (CARDOSO, 2005).

##### 3.1.1 Composição

A raiz da mandioca é composta de película parda, entrecasca e polpa. Possui cerca de 70 % de umidade, 0,7 % de proteína, 15 % a 30 % de amido, 0,4 % de fibra e 0,5 % de cinza. Possui de 30 a 40 % de matéria seca e é composta também por carboidratos, 121 kcal/100g, é rica em sais minerais, entre eles o cálcio, vitamina C, B, e fósforo, contendo ferro em quantidades muito baixas. É calórica, gerando cerca de 1.500 cal/kg, a partir dos carboidratos (359 g/kg). Outra característica é o teor de umidade da raiz da mandioca, que corresponde a mais de 65% de sua massa em peso (CARDOSO, 2005).

As vantagens da raiz da mandioca superam outras fontes de amido. A principal delas é a abolição da etapa de maceração, muito comum no processo de cereais. Por possuir grande teor de umidade, não necessita reposição de água, e etapas de purificação de componentes protéicos e lipídeos presentes em baixas quantidades (CARDOSO, 2005).

### 3.1.2 Toxidez da mandioca

A mandioca é considerada cianogênica por apresentar compostos que contém cianeto ( $\text{CN}^-$ ), e enzimas em diferentes concentrações pela planta. Nas raízes estão armazenados os carboidratos na forma de fécula. O ácido cianídrico é liberado quando a raiz da planta sofre rupturas em sua estrutura celular, sendo a toxicidade da mandioca causada pela presença desse ácido (PINHO, 2007; CARDOSO, 2005).

O fato de a mandioca apresentar certo grau de toxicidade tem limitado sua utilização tanto na alimentação humana como animal. A quantidade de cianeto presente na mandioca pode causar problemas de toxicidade, e algumas variedades podem causar problemas de intoxicação e em casos mais graves levam a morte. Os responsáveis pela toxidez são os glicosídeos cianogênicos lotaustralina e linamarina (Figura 1), presentes tanto nas partes aéreas quanto nas raízes em diferentes concentrações, dependentes da idade e variedade da planta e das condições ambientais (CARDOSO, 2005).

Por hidrólise, esses glicosídeos cianogênicos, principalmente a linamarina, originam glicose, acetona e ácido cianídrico (HCN) em presença de enzimas e ácidos, em doses que podem ser tóxicas ou mortais, dependendo do corpo afetado (CARDOSO, 2005).

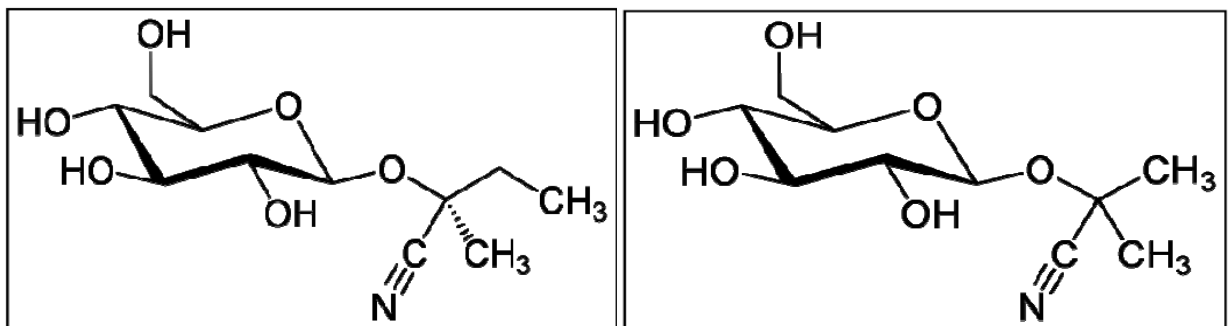


Figura 1 - Estrutura da lotaustralina e linamarina respectivamente.  
Fonte: GOMES, 2010.

### 3.1.3 Redução da toxicidade

A manipueira geralmente é descartada em leitos de rios, lagos, lagoas e no solo inadequadamente, causando sérios problemas ambientais. Esses problemas podem ser minimizados com simples tecnologias como lagos de contenção ou os tanques de decantação, que reduzem a toxicidade desse resíduo líquido antes do descarte. O armazenamento e estabilização natural da manipueira em um tanque por um período de cinco dias é capaz de volatilizar o ácido cianídrico, ocorrendo também a hidrólise do cianeto. A suspensão decanta no fundo do tanque podendo-se então descartar o resíduo, agora com grau poluidor reduzido. Porém esse método é questionado, pois com o armazenamento da manipueira em lagos por muito tempo pode lixiviar para o solo contaminando o lençol freático (MELO, 2010).

Quando a manipueira é descartada em lagos de contenção, o cianeto deteriora-se ou é decomposto por ação bacteriana, diminuindo as concentrações excessivas com o tempo. O tratamento da manipueira também pode ocorrer com produção de biogás em biodigestores por digestão anaeróbia, o que reduz significativamente a demanda química de oxigênio, ou então por biodigestão em biodigestores anaeróbios simples, formados basicamente por um tanque fechado, contendo em seu interior o material inerte, que pode ser brita, fazendo com que o resíduo líquido assuma direção ascendente. A matéria orgânica é degradada por bactérias, com produção de biogás, que permanecem aderidas ao material inerte, por um curto tempo de retenção, possibilitando que o biodigestor seja menor. Uma das vantagens desse método é a produção de biogás, que pode retornar para a indústria na forma de energia renovável e ser utilizada em fornos e demais processos, reduzindo os custos de produção; outro benefício é a utilização do líquido devidamente tratado como biofertilizante na adubação da planta, reduzindo o custo com fertilizantes, além de o método apresentar alta eficiência de remoção de matéria orgânica no resíduo, medida na forma de DQO (MELO, 2010).

Mesmo com diferentes métodos de tratamento para a manipueira, os problemas ambientais causados por esse resíduo continuam, em função da grande quantidade gerada na produção de farinha, o que dificulta que o resíduo permaneça em decantação por cinco dias, tempo necessário para que o ácido cianídrico



volatilize completamente, sendo uma quantidade do resíduo carregada para o solo e recursos hídricos (MELO, 2010).

#### 3.1.4 Derivados

Nas raízes de mandioca estão presentes compostos cianogênicos, que através de processamentos inadequados da raiz podem oferecer riscos a saúde. A mandioca de mesa, aipim ou mandioca mansa possui baixo teor de compostos cianogênicos, concentração menor que 100 ppm, já a “mandioca brava” possui alta concentração de compostos cianogênicos mais do que 100 ppm (Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas da Bahia, 2009, p. 13).

Os produtos derivados da mandioca mansa são os ditos minimamente processados, entre eles está a mandioca pré-cozida ou congelada, como os chips por exemplo. Os produtos derivados da mandioca brava são a farinha d’água, fécula ou polvilho doce e polvilho azedo e a farinha temperada (Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas da Bahia, 2009, p. 13).

#### 3.1.5 Produção

A produção mundial de mandioca é liderada pelo continente africano com 50,7%, em 2008 seguido pela Ásia com 33,8% e a América do Sul com 14,9%. A América do sul produz em média 35 milhões de toneladas da raiz e o Brasil contribui com 70 e 75% da produção. No Brasil o principal produtor de mandioca é a região nordeste com 35 % da produção nacional e essa produção se destina basicamente ao consumo humano. A região sudeste produz menos de 10% da raiz, porém é o maior centro de comercialização do país (na cidade de São Paulo). O estado de Minas Gerais possui muitas fábricas de polvilho azedo para a fabricação de pão de queijo e bolachas. Outra importante produtora da raiz é a região sul, que conta com o maior número de indústrias principalmente de fécula, na maioria de médio e grande porte. O Paraná é o principal produtor da região sul, com 70% em média da

produção, e o maior produtor nacional de fécula de mandioca, com cerca de 71% do total nacional (GROXKO, 2010).

A maior parte das indústrias de fécula encontra-se no Paraná, em torno de 40 unidades, correspondendo a 56% do total nacional. O noroeste do Paraná (região de Paranaíba) possui a maior capacidade de processamento, 6.365 toneladas por dia da raiz, em seguida vem o Extremo-Oeste (Região de Marechal Cândido Rondon) paranaense com 3.800 toneladas por dia e centro oeste paranaense (Região de Araruna), essas três regiões concentram 68% da capacidade total no país (GROXKO, 2010).

A produção de fécula de mandioca brasileira nos últimos seis anos cresceu 46,8%, de 13.400 toneladas por dia para 19.673 toneladas por dia. Os setores que mais usam a fécula de mandioca no Brasil são os frigoríficos, a indústria de papel e papelão, e massas alimentares como biscoitos, panificação e pão-de-queijo (GROXKO, 2010).

O Paraná é o segundo maior produtor nacional de mandioca. Encontram-se no estado cerca de 90 farinheiras e 40 fecularias. Na safra 2009-2010, o Paraná cultivou 189.000 hectares e com algumas exceções o cultivo da mandioca está presente em todos os municípios do Paraná, a maior concentração encontra-se nos núcleos regionais de Umuarama (29%), Paranaíba (27%), Toledo (11%) e Campo Mourão (9%) (GROXKO, 2010).

O plantio da mandioca deve ser realizado no começo da estação chuvosa, devido à umidade e o calor necessários para o enraizamento, brotação e estabelecimento das plantas. Devido às diferenças climáticas e de solo do Brasil, a mandioca é plantada em épocas diferentes (EMBRAPA, 2011).

O ciclo da mandioca, período que vai do plantio até a colheita é classificado em: Tardias (ciclo maior que 18 meses), Semiprecoces (ciclo de 14 a 16 meses), Precoces (ciclo de 10 a 14 meses) (EMBRAPA, 2011).

### 3.1.6 Utilização atual dos resíduos

No Brasil, a utilização industrial da mandioca gera resíduo líquido proveniente de constituição vegetal e de lavagem de aproximadamente 3m<sup>3</sup>, o equivalente a 3.000 litros de manipueira por tonelada de raiz processada (CABRAL, 2006). Considerando o índice equivalente em Demanda Bioquímica de Oxigênio (5 dias) de 54g/habitante/dia, uma fecularia que processa, 1.000 kg de raízes de mandioca por dia, equivale à poluição gerada por 200 habitantes/dia, verificando assim o alto nível poluidor desse resíduo (MELO, 2010).

A manipueira é um resíduo líquido rico em suspensões coloidais, proteínas, glicose, restos de células, matéria nitrogenada, ácido cianídrico e demais substâncias orgânicas, o que possibilita uma série de alternativas para reaproveitamento do resíduo (SOUZA; PAWLOWSKY, 1998).

O líquido residual é rico em microorganismos e nutrientes como Potássio (K), Nitrogênio (N), Magnésio (Mg), Fósforo (P), Cálcio (Ca) e Enxofre (S), possuindo assim ampla utilização, substituindo os agrotóxicos nas lavouras, como fertilizante natural do solo e de folhas, defensivo contra pragas e insetos (doenças que afetam a lavoura, formigas), produção de sabão, tijolos e vinagre para uso doméstico e comercial (SILVA, 2009).

## 3.2 MANIPUEIRA

Manipueira é uma palavra de origem indígena, que em tupi-guarani significa “o que brota da mandioca”. É o resíduo líquido gerado nas indústrias de processamento de mandioca. Na fabricação da farinha, por compressão, a água presente nas raízes da planta é retirada, com intuito de economizar combustível na secagem. Desse processo origina-se a manipueira, constituída pela combinação da água captada pela indústria com o líquido presente nas raízes da mandioca (SANTOS, 2011; PINHO, 2007).

A composição da manipueira varia de acordo com a variedade da mandioca, clima e o local onde é cultivada. Geralmente é composta por micro e macronutrientes e glicosídeos cianogênicos (NASU, 2008).

Possui grande teor de potássio (K), nitrogênio (N), magnésio (Mg), fósforo (P), cálcio (Ca), enxofre (S), além de ferro e outros compostos orgânicos. Na Tabela 1 e 2 é apresentada a composição química da manipueira segundo MELLO, 2010 e segundo CAMILI 2007 respectivamente.

**Tabela 1 – Composição química da Manipueira.**

COMPONENTE	QUANTIDADE (mg.dm <sup>-3</sup> )
N	425,5
P	259,5
K	1863,5
Ca	227,5
Mg	405,0
S	195,0
Fe	15,3
Zn	4,2
Cu	11,5
Mn	3,7
B	5,0
Cianeto	42,5
Cianeto total	604,0

Fonte: MELLO, 2010.

**Tabela 2 - Composição da Manipueira (São Paulo).**

(continua)	
COMPONENTE	
UMIDADE (%)	93,75
<b>MATÉRIA SECA</b>	
Sólidos totais (%)	6,28
Sólidos Voláteis (%)	5,23
Amido (%)	nd
Carboidratos solúveis (%)	0,51
Lipídeos (%)	0,50
Cinzas (%)	1,06

	(conclusão)
Nitrogênio bruto (%)	0,49
Fibra (%)	0,30
Lignina (% de sólido volátil)	5,98
Cianeto livre (ppm)	43,75
Cianeto total (ppm)	444,00
Fósforo (ppm)	160,84
Potássio (ppm)	1.863,50
Magnésio (ppm)	405
Ferro (ppm)	15,35
Cobre (ppm)	1,15
Zinco (ppm)	4,20
Manganês (ppm)	3,70
Enxofre (ppm)	19,50
Boro (ppm)	5,00
DQO (ppm)	6.365,50
Acidez Volátil (ppm)	2.703,70
Alcalinidade (ppm)	1.628,00
Cálcio (ppm)	227,5
Acidez titulável (%)	3,27
pH	4,10
Relação C/N	7,57
Relação C/P	34,43

**Fonte: CAMILI, 2007.**

### 3.3 BIOFILMES E BLENDDAS POLIMÉRICAS

Biofilmes são filmes finos produzidos a partir de materiais biológicos, que atuam como barreiras a elementos externos. Geralmente são produzidos por polissacarídeos, proteínas, lipídios e derivados. As propriedades dos filmes dependem: do biopolímero utilizado na preparação (conformação, peso molecular, distribuição de cargas e polaridade); das condições de fabricação, como pH, tratamento térmico, tipo e teor de aditivos (plastificantes); das condições ambientais, como temperatura e umidade relativa; das propriedades mecânicas, como resistência e flexibilidade; das propriedades ópticas, como cor e opacidade; propriedades de barreira, como permeabilidade ao vapor de água, solubilidade em

água e propriedades sensoriais e, ainda outros parâmetros como custo e disponibilidade do produto utilizado (ALMEIDA, 2010).

O estudo para o emprego de biofilmes na substituição do plástico convencional (de origem petroquímica) destinado a algumas aplicações específicas vem ganhando força e recebendo considerável atenção no cenário dos recursos renováveis. Pode ser empregado como saco de lixo, filmes para proteger alimentos, fraldas infantis, hastes flexíveis com pontas de algodão para uso na higiene pessoal; na agricultura vem sendo empregado como filme na cobertura do solo e recipientes para plantas. Também pode ser usado na preparação de cápsulas, na substituição do poliestireno expandido (isopor) na proteção de equipamentos durante o transporte; na produção de talheres, pratos e copos descartáveis, na fabricação de canetas, lapiseiras, brinquedos e outras aplicações onde o caráter biodegradável seja requerido (DA RÓZ e GIESSE, 2003).

Os biofilmes apresentam fracas propriedades mecânicas, por resultarem em filmes finos e flexíveis. Surgem então às misturas poliméricas biodegradáveis, comumente chamadas de blendas poliméricas, que apresentam custo mais baixo em relação aos biopolímeros, além de melhores propriedades mecânicas (ALMEIDA, 2010).

O objetivo desta mistura de polímeros é obter materiais com propriedades diferentes às dos polímeros puros, demonstrando propriedades superiores quando comparadas a cada componente polimérico em específico, dependendo da compatibilidade entre os componentes utilizados na preparação. Uma das vantagens das blendas poliméricas é a facilidade na preparação e fácil controle das propriedades físicas, apenas com a mudança nas concentrações dos componentes (ALMEIDA, 2010).

### 3.4 PLASTIFICANTES

Diversos materiais podem ser incorporados aos filmes com intuito de modificar benéficamente suas propriedades mecânicas, sensoriais, nutricionais ou de proteção. A influência do aditivo nas propriedades dos filmes depende de alguns fatores como concentração, grau de dispersão e interação com o polímero. O

material plastificante reduz as extensivas forças intermoleculares, suavizando a rigidez estrutural do filme e aumentando a mobilidade entre as cadeias biopoliméricas, o que resulta na melhoria de suas propriedades mecânicas (ALMEIDA, 2010).

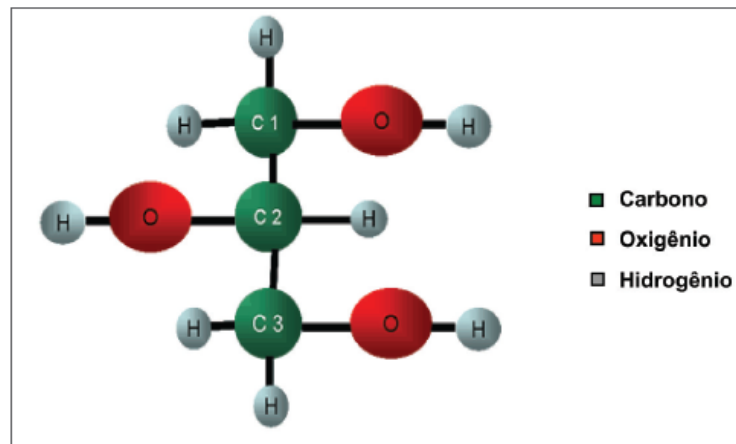
Os plastificantes são moléculas pequenas, de baixa volatilidade e de natureza química parecida a do polímero utilizado na composição do filme. Normalmente são mono-, di - e oligossacarídeos, polióis, lipídeos e derivados (ALMEIDA, 2010).

#### 3.4.1 GLICEROL

O glicerol (Figura 2) é um plastificante, e esses são capazes de garantir boa qualidade ao plástico biodegradável que irá ser produzido. Os plastificantes possuem molécula pequena, baixa volatilidade e são de natureza química semelhante a do polímero utilizado no filme (FREITAS, 2011).

Quando os plastificantes são adicionados a solução que irá formar o filme, modificam a organização molecular da rede amilácea, o que aumenta o volume livre na molécula, essa propriedade do plastificante causará alterações no filme como aumento da extensibilidade, flexibilidade e distensibilidade, também a diminuição na resistência mecânica, temperatura de transição vítrea e barreira a vapor de água e a gases, devido a higroscopicidade do plastificante, a sua influência na quebra da rede amilácea, o que aumenta as interações entre o plastificante e o amido, diminui a densidade das interações a coesão da molécula além do aumento do volume livre (FREITAS, 2011).

Tápia-Blácido (2006, apud PRATES, 2010), estudaram a secagem de filmes de amarantho que foram plastificados com glicerol e sorbitol e observaram o efeito do plastificante na umidade dos filmes. “O glicerol, mais sensível a umidade contribuiu para a formação de filmes com maior umidade final” (PRATES, 2010).



**Figura 2 - Estrutura do Glicerol.**  
**Fonte: ARRUDA, 2007.**

### 3.5 ADITIVOS

#### 3.5.1 Álcool Polivinílico

O polímero sintético álcool polivinílico ou PVA é obtido pela reação de polimerização do acetato de vinila e seguida de hidrólise. A quantidade do poli (acetato de vinila) convertido em poli (álcool vinílico) é o grau de hidrólise do álcool polivinílico que pode ser de 70% a 100%. O grau de hidrólise pode modificar várias propriedades do PVA, como solubilidade, solvatação, viscosidade, flexibilidade, entre outras. O PVA é a resina sintética, solúvel em água, produzida em maior volume no mundo (MARANGON, 2008).

O álcool polivinílico (Figura 3) é um polímero produzido em larga escala, de baixo custo, e inofensivo a biomateriais como enzimas, células e tecidos. Nos Estados Unidos o PVA é utilizado na indústria têxtil como agente de acabamento. É também utilizado na manufatura de produtos de papel, é empregado como espessante em tinta látex, em cola branca e em outros materiais adesivos, é utilizado em cimentos a base de gesso, pode ser utilizado na área médica para a fabricação de paches transdérmicos e géis de secagem rápida sobre a pele, microesferas de PVA são usadas em drogas orais para liberação controlada do princípio ativo (CUNHA, 2006).



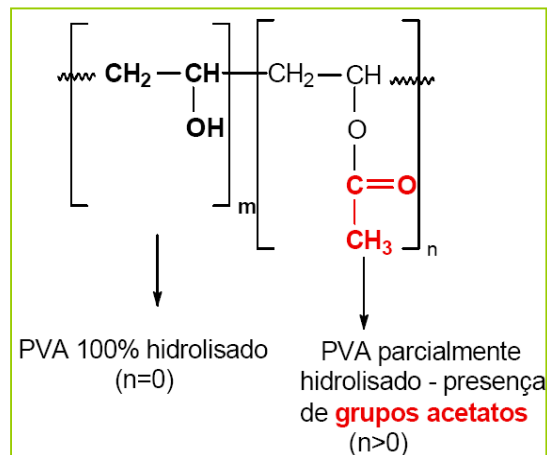


Figura 3 - Estrutura do álcool polivinílico totalmente hidrolisado e parcialmente hidrolisado.  
Fonte: TEIXEIRA, 2010.

### 3.6 ANÁLISES

#### 3.6.1 Análise de Nitrogênio por Kjeldahl

É um procedimento de química analítica, extensamente usado por calcular o conteúdo de nitrogênio de alimentos, fertilizantes, água, efluentes, entre outros, foi criado em 1883 por um químico dinamarquês, Johan G. C. T. Kjeldahl (MACEDO, 2006).

O método de Kjeldahl determina N orgânico total, isto é, N protéico e N não protéico orgânico. Porém, na maioria dos alimentos, o N não protéico representa muito pouco no total e o método Kjeldahl continua como método químico mais útil para a determinação da proteína. Por meio de uma digestão ácida o nitrogênio da amostra é transformado em amônia, o qual é posteriormente separado por destilação e finalmente dosado pela titulação (MÁSCIA, 2003).

A primeira etapa é a digestão, baseia-se no aquecimento da amostra com ácido sulfúrico para digestão até que o carbono e hidrogênio sejam oxidados. O nitrogênio da proteína é reduzido e transformado em sulfato de amônia e os compostos orgânicos são convertidos em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, NO etc. A segunda etapa é a destilação, adiciona-se NaOH concentrado e aquece-se para a liberação da amônia. Etapa em que a amônia é separada e recolhida em uma solução receptora.

A solução receptora tem a finalidade de fixar o  $\text{NH}_3$  para que se proceda a sua titulação (quantificação). A solução mais usada é o ácido bórico que quando em contato com a amônia forma o sal  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{BO}_3$  de alta constante de dissociação, podendo ser titulado facilmente com ácido clorídrico ou sulfúrico de título conhecido.

A terceira etapa é a titulação, usada como nos processos tradicionais de determinação de nitrogênio total, só pode ser usada com a separação da amônia após a digestão e a destilação (MÁSCIA, 2003).

### 3.6.2 Determinação de cinzas

Cinzas ou resíduo por incineração é a designação do resíduo obtido por aquecimento de um produto em temperatura próxima a  $(550-570)^\circ\text{C}$ . Nem sempre este resíduo representa toda a substância inorgânica presente na amostra, pois alguns sais podem sofrer redução ou volatilização nesse aquecimento. Geralmente, as cinzas são obtidas por ignição de quantidade conhecida da amostra. Muitas vezes é vantajoso combinar a determinação direta de umidade e a determinação de cinzas, incinerando o resíduo obtido na determinação de umidade (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

### 3.6.3 Determinação de sólidos

Os termos sólidos, sólidos suspensos e sólidos dissolvidos substituem os antigos termos resíduo não filtrável e resíduo filtrável. O termo sólido se refere à matéria suspensa ou dissolvida na água. A designação de sólidos totais é aplicada para o resíduo material deixado no recipiente após a evaporação de uma amostra de água e a subsequente secagem completa a uma temperatura definida, geralmente  $105^\circ\text{C}$ . Os sólidos totais, que são matérias suspensas ou dissolvidas presentes numa amostra, incluem: sólidos totais suspensos, que é a porção dos sólidos totais retidos por um filtro de porosidade igual a  $2,0\ \mu\text{m}$ , e sólidos totais dissolvidos, que é a porção que passa através do filtro (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

#### 3.6.4 Minerais

A quantificação dos minerais: ferro, cobre, cálcio, magnésio, zinco, manganês, sódio e potássio em alimentos, acontece por espectrometria de absorção atômica com chama dos referidos minerais em uma amostra representativa do alimento, previamente digerida (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

#### 3.6.5 Amido

A prova verifica o desenvolvimento de coloração azulada após aquecimento e adição de solução iodo (solução de Lugol) à amostra, em presença de amido. O aquecimento promove a abertura da cadeia helicoidal da molécula do amido, permitindo a adsorção do iodo com o desenvolvimento da coloração característica após resfriamento (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

#### 3.6.6 Propriedades de barreira de biofilmes

A solubilidade, difusão e permeabilidade são os parâmetros que regem as propriedades de transporte e de massa através de um filme. A solubilidade esta relacionada com o comportamento da molécula permeante com a superfície da matriz polimérica e o meio. A difusão se relaciona com a permeação de uma molécula através da matriz polimérica e depende do seu tamanho e também da estrutura da matriz. O resultado da combinação entre solubilidade e difusão é a permeabilidade, que representa a taxa de transporte da molécula permeante. A elevada taxa de transmissão dos vapores de água nos biofilmes não é vantajosa para aplicação externa, por isso tem-se utilizado a adição de polímeros hidrofóbicos na composição do filme. Com a adição de plastificantes geralmente aumenta-se a taxa de permeabilidade a vapores de água, devido ao caráter hidrofílico dos mesmos (MARQUES,2005).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

A Manipueira utilizada foi obtida através de doação da fecularia Subida, localizada na cidade de Realeza/PR, captada segundo a Figura 4. O álcool polivinílico utilizado é da marca VETEC, e o glicerol da marca



Figura 4 - Captação da manipueira na fecularia.

### 4.2 DESENVOLVIMENTO

#### 4.2.1 Caracterização do resíduo

##### 4.2.1.1 Determinação de amido

O amido foi determinado qualitativamente, segundo a metodologia 441/IV Leites – Identificação de amido do INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008 com algumas modificações.

#### 4.2.1.2 Determinação de cinzas

As cinzas foram determinadas segundo metodologia 018/IV Resíduo por incineração – Cinzas com modificações do INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008 e os resultados foram expressos em porcentagem (p/p).

#### 4.2.1.3 Determinação de sólidos

Os sólidos totais foram determinados segundo a metodologia 202/IV Determinação de sólidos totais secos a (103-105)°C do INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008 e os resultados foram expressos em mg/L e mL/L respectivamente.

#### 4.2.1.4 Determinação de minerais

Os minerais Fe, Cu, Zn, Li, Na, K, P e Mn, foram quantificados por espectrometria de absorção atômica, em um espectrômetro modelo GBC Avanta segundo a metodologia 394/IV Determinação de minerais por espectrometria de absorção atômica com chama do INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008 e os resultados foram expressos em mg/L.

#### 4.2.1.5 Determinação de nitrogênio

O nitrogênio total foi quantificado pelo método de Kjeldahl, segundo metodologia 036/IV Protídios – Método de Kjeldahl clássico do INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008 e os resultados foram expressos em porcentagem (p/p).

#### 4.2.2 Elaboração das blendas poliméricas

Os filmes foram desenvolvidos a partir do resíduo bruto (manipueira). Adicionou-se o álcool polivinílico, nas concentrações de 2,5%, 2%, 1,5% ou 1,0% (m/v) em relação ao volume de manipueira, e o glicerol nas concentrações 0,1% e 1% no filme de manipueira com concentração 1,5% de PVA. Esta solução filmogênica foi aquecida em banho-maria, até a gelatinização do amido (aproximadamente 80°C). Estas soluções (20 mL) foram espalhadas em placas de acrílico com 14 cm de diâmetro (método de *casting*) e levadas à estufa com circulação e renovação de ar, a 35 °C por 24 horas, para evaporação do solvente. Este método para o preparo de filmes é descrito em vários trabalhos como, por exemplo, por JENSEM, 2009, HENRIQUE, 2008 e MARQUES, 2005.

#### 4.2.3 Testes físicos e químicos

##### 4.2.3.1 Permeabilidade aos Vapores de Água

A permeabilidade a vapores de água dos filmes foi determinada gravimetricamente, segundo a metodologia descrita por Martin-Polo (1992 apud MARQUES, 2005, p 86). Os filmes, previamente secos, foram colocados em uma célula, contendo em seu interior sílica também previamente seca ( $UR \cong 0\%$ ). Esta célula foi fechada para garantir que a passagem de vapores de água ocorresse somente através do filme. A área do filme exposta foi de 4 cm<sup>2</sup>.

Posteriormente, esta célula foi colocada em dessecador, com umidade relativa de 100%, ambientado previamente com água destilada, como ilustrado na Figura 5. Em intervalos de tempo determinados, mediu-se a massa da célula em uma balança analítica.

A difusão de uma massa de água em uma determinada espessura (L) em função do tempo pode ser expressa pela equação 1 (MARQUES, 2005).

$$M_t - M_o / M_\infty = 2/L(\sqrt{D/\pi})\sqrt{t}.$$

Equação 1.

Onde o coeficiente de difusão é D, que é obtido pelo coeficiente angular de um gráfico  $M_t - M_o / M_\infty$  versus  $\sqrt{t}/L$  (MARQUES, 2005).



**Figura 5 - Dessecador com as células utilizadas no teste de permeabilidade aos vapores de água.**

#### 4.2.3.2 Absorção de Água

A cinética de absorção de água nos filmes foi acompanhada de acordo com a metodologia descrita por Anglès (2000 apud MARQUES, 2005, p 85). Os filmes foram cortados em retângulos (4 x 2 cm), e secos em estufa com circulação e renovação de ar por aproximadamente 20 horas à  $\pm 39^\circ\text{C}$ . Posteriormente, mediu-se a massa dos filmes ( $M_i$ ), colocados em um sistema vedado, montado em uma balança analítica com umidade relativa 100% (ambientada com frascos de água destilada por  $\pm 20$  horas), como ilustrado na Figura 6. Em intervalos de tempo definidos, a massa de água absorvida pelo filme ( $M_a$ ) foi medida até a obtenção de uma massa constante ( $M_\infty$ ). A equação 3 foi utilizada para determinar a taxa de absorção dos vapores de água através do filme (MARQUES, 2005).

$$M_t / M_\infty = (k)t^n$$

Equação 2.

Na equação 2,  $t$  é o tempo,  $k$  é a constante de absorção do sistema e  $n$  é o expoente que caracteriza o mecanismo cinético de absorção. A partir do valor de  $n$  é possível determinar o mecanismo cinético de absorção que o sistema obedece: Quando  $n$  é igual a 1,0 a cinética do sistema é chamada não-Fickiana, quando  $n$  é igual a 0,5 é um sistema com difusão Fickiana normal. Quando os valores estão entre  $0,5 < n < 1,0$  considera-se que é uma difusão anômala.



**Figura 6 - Sistema montado em balança analítica para o teste de absorção de água.**

#### 4.2.3.3 Teste de Intumescimento

O teste de intumescimento foi realizado segundo a metodologia descrita por Cavalcanti et al. (2004 apud ALMEIDA, 2010, p 85) com algumas modificações. Inicialmente os filmes foram cortados em quadrados com dimensões de 2cm x 2cm. Posteriormente foram secos em estufa a temperatura de 36°C por  $\pm 20$  horas. Quando retirados da estufa, foram imersos em frascos contendo água destilada. Em intervalos de tempo determinados, os filmes foram retirados dos frascos com auxílio de uma pinça, tendo o excesso de água absorvido em papel, e sua massa medida em balança analítica (ALMEIDA 2010).



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MANIPUEIRA

No teste qualitativo para amido, confirmou-se a presença do mesmo no resíduo, como pode ser observado na Figura 7 – Teste qualitativo para o amido.



**Figura 7 - Teste qualitativo para o amido.**

O resíduo foi caracterizado segundo o teor de cinzas, nitrogênio total, sólidos sedimentáveis e sólidos totais, os resultados, com o respectivo desvio padrão, estão descritos na Tabela 3, e a quantidade dos minerais presentes é apresentada na Tabela 4.

**Tabela 3 - Composição da manipueira.**

COMPONENTE	QUANTIDADE	s-1
Cinzas	0,12%	0,009
Nitrogênio total	0,42 g/100g	0,020
Sólidos sedimentáveis	17,5 ml/L	2,50
Sólidos Totais	11,64 mg/L	0,0549

**Tabela 4 – Minerais presentes na manipueira.**

COMPONENTE	QUANTIDADE mg/L
Fe	0,69
Mn	0,18
Cu	0,12
Zn	3,47
K	410
Na	10
Li	1
P	37,86

Observa-se que a composição química da manipueira utilizada nesse estudo difere da composição descrita por MELLO, 2010 e por CAMILI, 2007 apresentada anteriormente. Porém segundo NASU, 2008 a composição da manipueira varia de acordo com a variedade de mandioca, local e clima onde ela é cultivada, portanto a composição da manipueira resultado de processos industriais da mandioca de diferentes lugares não é necessariamente a mesma.

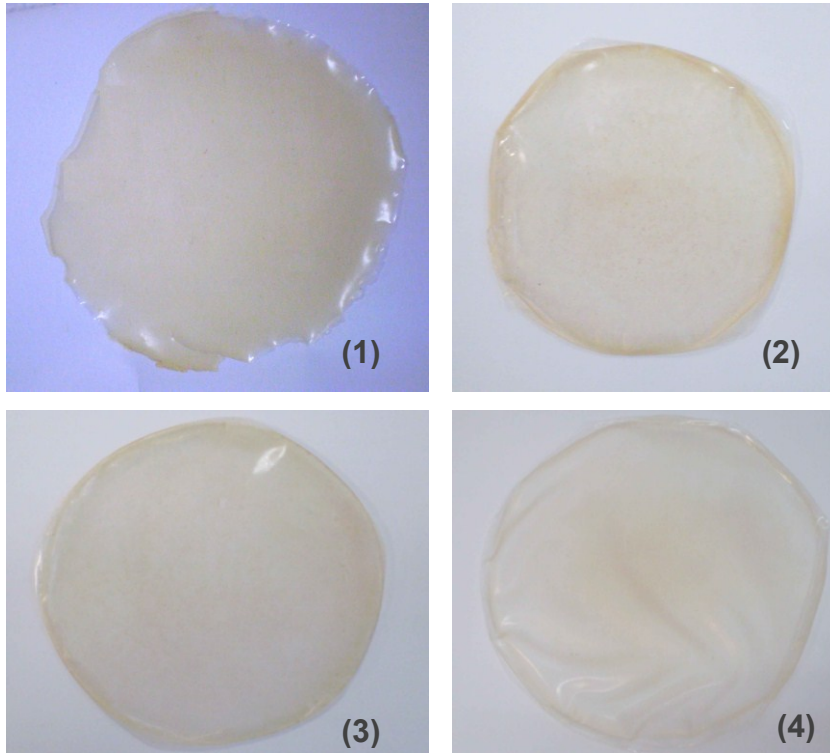
Como observa-se na Tabela 3, a manipueira possui elevado teor de nutrientes potássio, fósforo e sódio. Esses minerais são importantes para a fertilização do solo, pois alguns fertilizantes são compostos basicamente por NPK, uma mistura dos três, o que potencializa o seu emprego como um biofilme biodegradável, que ainda pode fornecer nutrientes para o solo.

## 5.2 BLENDS POLIMÉRICAS

Após avaliadas as blends produzidas, a partir das concentrações de álcool polivinílico (2,5%, 2%, 1,5%, e 1% ), do resíduo bruto, e das concentrações de glicerol (1,0% e 0,1%), as composições que apresentaram melhores características foram: PVA 2%, 1% e 1,5% e glicerol 0,1% + PVA 1,5%, ilustrados na Figura 8. O biofilme produzido a partir do resíduo bruto, sem aditivos, formou um filme quebradiço, como observado na Figura 9. As blends de concentrações de PVA 2,5%, e glicerol 1,0% foram rejeitadas, pois apresentaram características indesejadas. A primeira, por possuir maior concentração de aditivo, encarecendo o processo, e a segunda, por apresentar um filme com aspecto oleoso. Não foi possível a produção de blends a partir da manipueira e glicerol.

As blends utilizadas para os testes possuem quatro formulações diferentes, descritas como MPVA1, MPVA1,5, MPVA2 e MPVA1,5G. Na sequência de itens abaixo, há a descrição das respectivas concentrações de álcool polivinílico e glicerol em cada blend.

- MPVA1- blends de manipueira com 1,0% de álcool polivinílico.
- MPVA1,5 - blends de manipueira com 1,5% de álcool polivinílico.
- MPVA2 - blends de manipueira com 2,0% de álcool polivinílico.
- MPVA1,5G - blends de manipueira com 1,5% de álcool polivinílico e 0,1% de glicerol.



**Figura 8 - Blendas de manipueira, álcool polivinílico e glicerol – (1) MPVA1 – (2) MPVA1,5 – (3) MPVA 2 – (4) MPVA1,5G.**



**Figura 9 - Biofilme obtido a partir do resíduo bruto.**

### 5.3 PERMEABILIDADE AOS VAPORES DE ÁGUA

Nesta parte do trabalho observou-se o comportamento das diferentes blendas poliméricas obtidas (MPVA1, MPVA1,5, MPVA2 e MPVA1,5G) na presença de uma umidade de 100%, ilustrado na Figura 10.

Observa-se que os filmes com espessuras mais próximas (MPVA1 e MPVA1,5), apresentaram o coeficiente de difusão (D) semelhantes,  $1,56$  e  $1,74 \times 10^{-12}$ . Para o filme com 2 % de PVA não foi possível fixar estes valores de espessura, por conta do aumento da viscosidade da solução. Observa-se que para este caso, o valor do D aumentou. Uma possibilidade para este comportamento é que o PVA seja um facilitador do transporte de água através da membrana, devido à natureza da sua estrutura química, onde se encontram presentes grupos hidroxila.

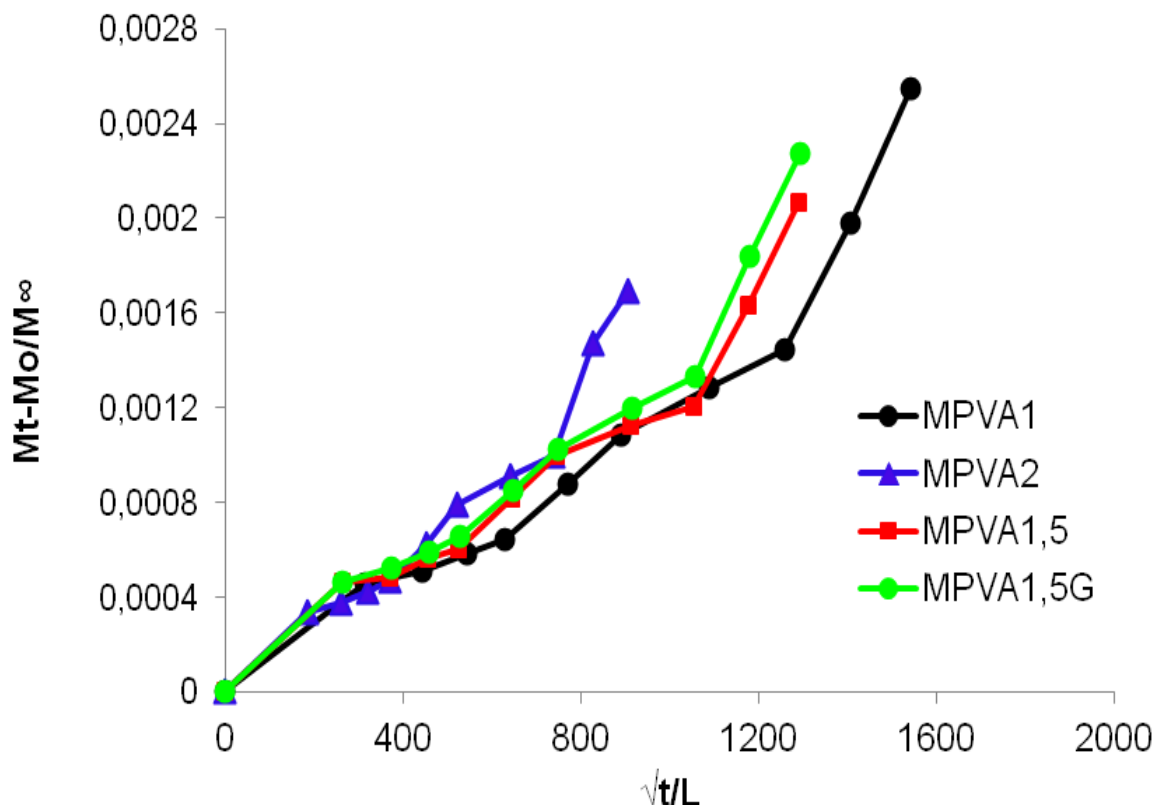


Figura 10 - Ganho de massa de água para o sistema exposto a UR 100%.

## 5.4 ABSORÇÃO AOS VAPORES DE ÁGUA

Na Figura 11 está representada a absorção de água dos filmes em função do tempo.

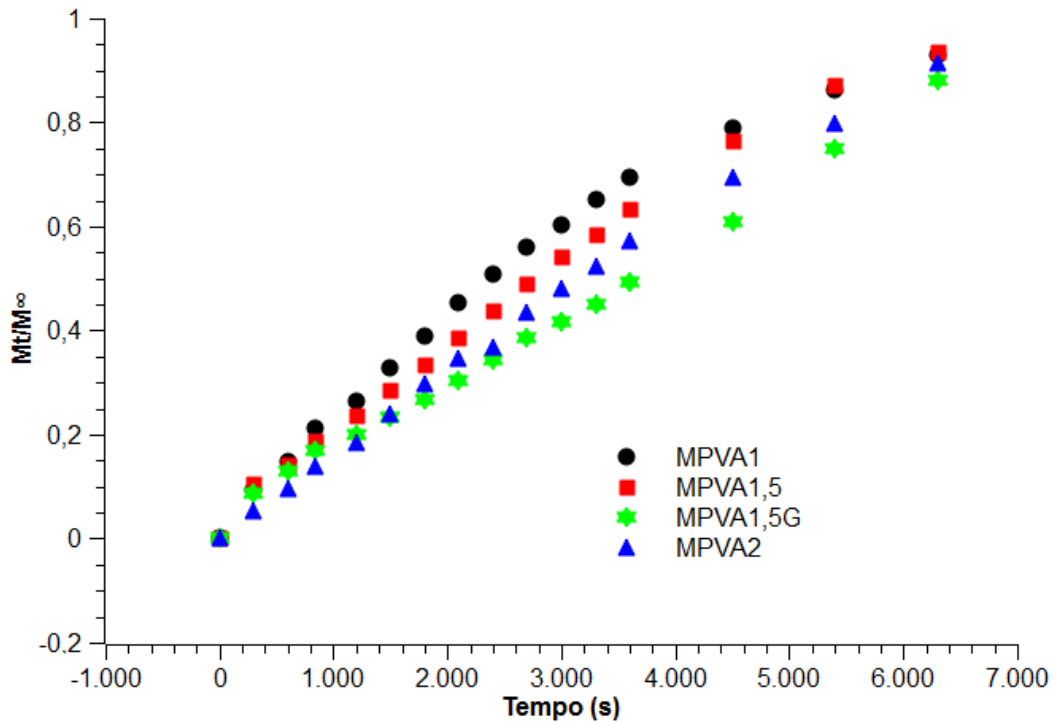


Figura 11 - Curvas de  $Mt/M^\infty$  em função do tempo.

Com a adição de glicerol 0,1% no filme de 1,5% de PVA observou-se que os filmes ficavam com uma superfície oleosa e que possivelmente esteja ocorrendo separação de fase, ou seja, o glicerol pode não estar sendo incorporado ao longo da matriz polimérica, o que pode explicar o comportamento no gráfico da figura 8 onde observa-se que a taxa de absorção dos filmes de 1,5% de PVA com glicerol foi menor do que aquela sem o glicerol.

Para um período de observação de 108 minutos, todos os filmes se equipararam em quantidade de água absorvida de 82% a 87% como pode ser observado no gráfico da figura acima.

Os valores de  $n$ , obtidos de acordo com a equação 2 e os valores de  $D$  obtidos de acordo com a equação 1, estão representados na Tabela 5.

**Tabela 5 - Efeito da concentração de álcool polivinílico e glicerol nos parâmetros obtidos através das expressões 1 e 2 para a absorção de água nos filmes durante a exposição a UR 100%.**

Concentração	$n$	$Kt (s^{-1})$	$D (cm^2s^{-1})$	espessura (cm)
MPVA 1,0%	0,77	1,4E-04	1,74E-12	0,09
MPVA 1,5%	0,99	1,4E-04	1,56E-12	0,013
MPVA 2,0%	0,77	1,3E-04	2,37E-12	0,26
MPVA 1,5% G 0,1%	0,94	1,5E-04	1,96E-12	0,0129

Quando os valores de  $n$  são iguais a 1,0 a cinética do sistema é chamada não-Fickiana, quando  $n$  é igual a 0,5 é um sistema com difusão Fickiana normal. Quando os valores estão entre  $0,5 < n < 1,0$  considera-se que é uma difusão anômala. Observa-se que nos quatro filmes estudados ocorre uma difusão do tipo anômala.

## 5.5 INTUMESCIMENTO

No teste de intumescimento, os filmes imersos em água destilada rasgavam-se a partir da segunda medida de massa (2 minutos), rasgando quando em contato com a pinça e perdendo parte da sua massa para o papel absorvente. Para diminuir a solubilidade dos filmes pode-se adicionar outro aditivo com características hidrofóbicas, ou realizar nos filmes um processo de reticulação.

Os teste de intumescimento mostraram que após o processamento do filme, depois que os mesmos voltam para o solvente não apresentam resistência mecânica em água, o que demonstra a necessidade de utilizar aditivos que melhorem a resistência mecânica em água

## CONCLUSÕES

A partir deste estudo pode-se verificar que a produção de biofilmes a partir da manipueira é possível. As blendas poliméricas podem ser utilizadas na agricultura, como para o armazenamento de mudas, com o plantio direto, sem a retirada da embalagem, pois além de serem biodegradáveis, possuem características de fertilizantes, com teor significativo de nitrogênio, fósforo e potássio.

Ainda precisa-se aprimorar a produção dos biofilmes (blendas poliméricas) para diminuirmos o número de variáveis no estudo, haverá a necessidade de fixar os parâmetros de espessura, para avaliar melhor o comportamento dos filmes diante da umidade.

É preciso também incorporar nos biofilmes outro aditivo que diminua a solubilidade dos mesmos em água. Possivelmente o PVA está sendo um facilitador ao transporte de água, e o glicerol adicionado no sistema talvez não tenha sido incorporado adequadamente, não contribuindo para o transporte de água.

Nos trabalhos futuros, pode ser feita a reticulação dos filmes para melhorar as propriedades mecânicas e fazer a microscopia eletrônica do filme, para saber que tipo de ligações estão ocorrendo.



## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, Denise M. **Biofilme de Blenda de Fécula de batata e Celulose Bacteriana na conservação de fruta minimamente Processada**. 2010. 284 f. Tese (Doutorado em Processos Biotecnológicos Agroindustriais). – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- ARRUDA, Priscila Vaz de, Rodrigues. Rita de Cássia L. B., Felipe Maria das Graças de Almeida. **Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica**. Revista Analytica • Dezembro 2006/Janeiro 2007 • Nº26. Disponível em: <[http://www.revistaanalytica.com.br/ed\\_anteriores/26/art04.pdf](http://www.revistaanalytica.com.br/ed_anteriores/26/art04.pdf)>. Acesso em Nov. 2011.
- CABRAL, Juarez Rogério. **Efeitos da aplicação de águas residuárias de fecularia de mandioca na produção de aveia preta e sobre as propriedades químicas do solo**. 2006. 58 f. Dissertação (Pós – Graduação em Agronomia) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.
- CAMILI, Eloneida Aparecida. **Tratamento da manipueira por processo de flotação sem o uso de agentes químicos**. 2007. 91f. Dissertação (Mestrado em Agronomia - Energia na Agricultura) Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” Faculdade de ciências agrônômicas - Câmpus de Botucatu, Botucatu, São Paulo. 2007
- CARDOSO, Éria. **Uso de manipueira como biofertilizante no cultivo do milho: avaliação do efeito no solo, nas águas subterrâneas e na produtividade do milho**. 2005. 67 f. Dissertação (Pós- Graduação em Ciências Ambientais) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2005.
- CUNHA, Mário Antônio Alves da. **Bioprodução de xilitol a partir de hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar em sistemas com células de *Candida guilliermondii* imobilizadas em hidrogéis de álcool polivinílico**. 2006. 125 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2006.
- DA RÓZ, Alessandra L.; GIESSE, Ralf. O Futuro dos Plásticos: Biodegradáveis e Fotodegradáveis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 4, 2003.
- EMBRAPA **Perguntas e Respostas: Mandioca**. Disponível em: <[http://www.cnpmf.embrapa.br/index.php?p=perguntas\\_e\\_respostasmandioca.php](http://www.cnpmf.embrapa.br/index.php?p=perguntas_e_respostasmandioca.php)>. Acesso em mai. 2011.

FREITAS, C, S, RODRIGUES, M, F, ASCHERI, D, P, R. **Elaboração de biofilme de amido da fruta-de-lobo (*Solanum lycocarpum* St. Hil.)**.Disponível em: <<http://www.prp.ueg.br/06v1/conteudo/pesquisa/inicciem/eventos/sic2008/fronteira/fla-shsic/animacao/VISIC/arquivos/resumos/resumo97.pdf>>.Acesso em out. 2011

GOMES, Pollyanna Teresa Cirilo. **Avaliação de características nutricionais da mandioca e de seus híbridos interespecíficos**. 2010. 85 f. Dissertação (Mestrado em Nutrição Humana) Universidade de Brasília. Brasília 2010.

GROXKO, Methodio . 2010. SECRETARIA DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO DO PARANÁ – SEAB. **Análise da conjuntura agropecuária, safra 2010/11 – mandioca**. Disponível em: <[http://www.seab.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/mandioca\\_2010\\_11.pdf](http://www.seab.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/mandioca_2010_11.pdf)> acesso em mar. 2011.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (São Paulo). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos** /coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea -- São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. p. 1020

LIMA, Aline Margarete Furuyama et al . Influência da adição de plastificante do processo de reticulação na morfologia, absorção de água e propriedades mecânicas de filmes de alginato de sódio. **Revista Química. Nova**, São Paulo, v. 30, n. 4, ago. 2007.

MACÊDO, Jorge Antônio Barros de. **Métodos laboratoriais de análises físico-químicas e microbiológica**. 3º edição. Belo Horizonte: CRQ-MG, 2005.

MÁSCIA, Heloisa Cecchi. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. 2ª edição. Campinas - SP: Editora da Unicamp, 2003.

MARQUES, Patricia Teixeira. **Propriedades térmicas, mecânicas e reológicas de filmes de amido de mandioca: efeito da adição de plastificante e de agentes reticulantes**. 2005. 138 f. Tese (pós-graduação em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

MARANGON, Antônio Augusto dos Santos. **Compósitos de PVA/caulinita e PVA/caulinita funcionalizada**. 2008. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

MELO, Vitor e Silva. **Eficiência da manipueira como quelatizante de zinco e seu efeito na nutrição mineral do feijoeiro (*phaseolus vulgaris* L.).** 2010. 54 f. Dissertação (Mestrado em Agroecossistemas). Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe, 2010.

MIGUEL, Ana Carolina Almeida et al . Pós-colheita de uva 'Itália' revestida com filmes à base de alginato de sódio e armazenada sob refrigeração. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 29, n. 2, Jun. 2009 .

NASU. Érica das Graças Carvalho. **Composição química da manipueira e sua potencialidade no controle de *Meloidogyne incognita* em tomateiro no Oeste do Paraná.** 2008. 74f. Dissertação (Pós – Graduação em Agronomia) – Universidade do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2008.

PINHO, Marise . M. C. de A. **Reaproveitamento de Resíduo do Processamento da Mandioca (Manipueira): Avaliação de Impactos Químicos e Microbiológicos no Solo e Utilização Como Fertilizante.** 2007. 65 f. Dissertação (Pós – Graduação em Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Pernambuco, 2007.

PRATES, M., F., O. **Elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de fruta-de-lobo e sorbitol e aplicação da cobertura em frutos de morango.**2010. 97 f. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Agrícola – Engenharia de Sistemas Agroindustriais,). Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2010.

ROSA, Derval S. et al. **Biodegradabilidade e Propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas.** Ciência e Tecnologia, vol. 11, nº 2, p. 82-88, 2001.

SANTOS, Armínio. **Usos e impactos ambientais causados pela Manipueira na microrregião sudoeste da Bahia-brasil.** Disponível em:<<http://www.ub.edu/medame/PSSantos.pdf>>. Acesso em mai. 2011.

SILVA, Antonio Paixão e. **Aproveitamento sustentável da manipueira.** 2009. Disponível em: <[http://www.cerat.unesp.br/xiiiicbm/artigos/159%20APROVEITAMENTO%20SUSTENT\\_VEL%20DA%20MANIPUEIRA.pdf](http://www.cerat.unesp.br/xiiiicbm/artigos/159%20APROVEITAMENTO%20SUSTENT_VEL%20DA%20MANIPUEIRA.pdf)>. Acesso em mai. 2011.

SERVIÇO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS DA BAHIA – SEBRAE. **Mandiocultura derivados da mandioca.** Disponível em: <[http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/BDS.nsf/FAE92C370E44479B8325766300576F62/\\$File/NT00042B7E.pdf](http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/BDS.nsf/FAE92C370E44479B8325766300576F62/$File/NT00042B7E.pdf)>. Acesso em Mar. 2011.

SOUZA, Ailton B. ; PAWLOWSKY, Urivald . **RECUPERAÇÃO DE SUB-PRODUTOS DA MANIPUEIRA POR COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO COM QUITOSANA.**

1998. Disponível em:

<<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/tratagua/peru/braapa024.pdf>>. Acesso em mai. 2011.

TEIXEIRA, Eliangela de morais. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos.** 2007. 201 f. Tese (Doutorado em Físico-Química). Universidade de São Paulo. São Carlos 2007.