PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS
MESTRADO PROFISSIONAL

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DE GRÃOS DE AMIDO DE ARROZ, MANDIOCA E MILHO NAS PROPRIEDADES FISÍCAS, MECÂNICAS E DE FOTODEGRADAÇÃO DE AMIDO TERMOPLÁSTICO

Isabela Cristina Rodrigues da Cruz

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

Orientador: Edinaldo José de Sousa Cunha

Belém

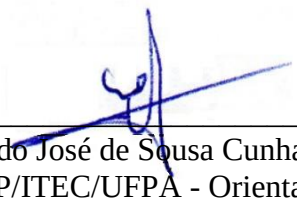
Agosto de 2018

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DE GRÃOS DE AMIDO DE ARROZ, MANDIOCA E MILHO NAS PROPRIEDADES FISÍCAS, MECÂNICAS E DE FOTODEGRADAÇÃO DE AMIDO TERMOPLÁSTICO

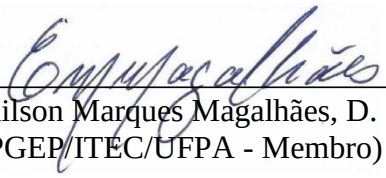
Isabela Cristina Rodrigues da Cruz

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

Examinada por:

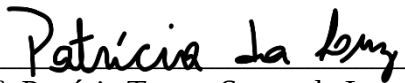


Prof. Edinaldo José de Sousa Cunha, D. Eng.
(PPGEP/ITEC/UFPA - Orientador)



Prof. Edilson Marques Magalhães, D. Eng.
(PPGEP/ITEC/UFPA - Membro)

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



Profª. Patrícia Teresa Souza da Luz, Dra.
(EST/UEA – Membro)

BELÉM, PA-BRASIL

AGOSTO DE 2018

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

Cruz, Isabela Cristina Rodrigues da, 1989-

Influência da variação de grãos de amido de arroz, mandioca e milho nas propriedades físicas, mecânicas e fotodegradação de amido termoplástico / Isabela Cristina Rodrigues da Cruz. – 2018.

Orientador: Edinaldo José de Sousa Cunha

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

1.Amido-Processamento 2. Biofilme 3. Alimentos-Biotecnologia I. Título.

CDD 23. ed. – 664.22

Dedico este trabalho a todos aqueles que contribuíram de forma direta e indireta para sua conclusão.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo gostaria dizer que esta etapa não seria concluída sem a ajuda de vocês. Minha família, amigos, orientadores, patrocinadores e colaboradores...Deus colocou as pessoas certas no meu caminho. Minha família é a maior inspiração! A minha mãe guerreira que é meu espelho de força, coragem e sacrifício. Te amo eternamente Nazaré Rodrigues. Meu pai que todos vocês conhecem de tanto que falo dele, Wanderley Siqueira. Que sempre está disposto a ajudar em tudo. Meus irmãos que viviam falando que não fazia nada além de estudar e que isso era mais que minha obrigação. (Isadora e Igor.). Sempre amarei vocês. E aos melhores amigos que Deus pode dá a alguém... Vocês não tem ideia do quanto são valiosos. Durante essa caminhada de 7 anos vocês foram os parceiros mais corajosos q já vi. Aprender a matéria 1 dia antes da prova é heroísmo (rs).. Vou ter que citar nomes porque marcaram minha vida (Valéria Soares, Maria Albuquerque, Daniel Alencar, Cindie Reis, Joice Dielly, Érica Lima, Adauto Corrêa, William Ribeiro, Lêda Racanelli...) Também tem aquele que não posso deixar de citar, Dilson Cardoso, o que seria de mim sem seu cérebro..(rs) .. Te devo 25% desse diploma. Dizer obrigada é muito pouco por toda ajuda! Seu papel de orientador, psicólogo e amigo foram tão importantes!! E não esquecendo, é claro, dos patrocinadores Célia Rodrigues, vovô, vovó. Sempre me socorrendo quando estava em apuros (Haha). Também têm aqueles parceiros que ganharam seu espaço no meu S2 (Kelly Cristina, Ângela Monteiro, Tiago Pantoja, Felipe Bezerra, Marcus Coelho, Tércio Moreira, Djanir Brandão, Roberta Lima, Celis Pinheiro, Orlando Sobrinho, Emerson Fontoura). Ao meu orientador, pelo acompanhamento durante as pesquisas e pela assistência na elaboração desta dissertação. Aos professores e técnicos da UFPA pelo auxílio. Aos Laboratórios da Faculdade de Engenharia Química pela disponibilidade. E também quero muito agradecer a minha Família UNIVERSAL, que sempre estava me apoiando e torcendo por mim. Meu Deus e Senhor separou pessoas tão especiais para estar em minha vida!!! Que toda ajuda, força e amparo voltem em dobro para a vida de vocês! Saibam que 50% foi meu esforço. Mas os outros 50% foram a ajuda de vocês! Gratidão é pouco que sinto. Estarão sempre guardados na caixinha de melhores lembranças no meu coração! Amo vocês demais! À Deus seja dado toda Honra e toda Glória!

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

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DE GRÃOS DE AMIDO DE ARROZ, MANDIOCA E MILHO NAS PROPRIEDADES FISÍCAS, MECÂNICAS E DE FOTODEGRADAÇÃO DE AMIDO TERMOPLÁSTICO

Isabela Cristina Rodrigues da Cruz

Agosto /2018

Orientador: Edinaldo José de Sousa Cunha

Área de Concentração: Engenharia de Processos

O amido cresceu em interesse para produção de plástico biodegradável. Os vários tipos de grãos de amido formam termoplásticos com características físico-mecânicas diferentes. O presente trabalho propõe analisar as influências causadas pela variação de diferentes tipos de grãos de amido utilizados para produção de biofilmes. Para a preparação dos filmes utilizou-se o amido de arroz, mandioca e milho, que foram submetidos ao processo de plastificação a partir do glicerol em meio aquoso a temperatura de 100 ºC por 30 minutos. Os amidos foram caracterizados através de análises físico-química, MEV e DRX. Os filmes foram caracterizados através da Microscopia ótica, Análise Térmica (TG/DTG) e Análise Mecânica. Com as análises físico-químicas observa-se que os amidos encontraram-se de acordo com os padrões estabelecidos para produtos amiláceos. O amido com menor teor de amilopectina (arroz), apresentou menor viscosidade durante o processamento. Nas análises das fotomicrografias observou-se grãos não totalmente gelatinizados. As variações obtidas nas propriedades mecânicas após às irradiações, demostraram que os filmes de amido mandioca foram os mais fragilizados com a exposição, seguidos pelos filmes de arroz e milho, sendo este último o que apresentou maior estabilidade. Com o estudo observou-se que a geometria dos grãos e a proporção amilose/amilopectina influência nos resultados das análises. Pois,

comportam-se de maneira diferente desde sua solubilidade, tempo de gelatinização, formação do filme, e resposta a cada análise realizada.

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

INFLUENCE OF VARIATION OF RICE STARCH GRAINS, MANIOC AND CORN ON PHYSICAL, MECHANICAL AND PHOTODEGRADING PROPERTIES OF THERMOPLASTIC STARCH

Isabela Cristina Rodrigues da Cruz

August/2018

Advisor: Edinaldo José de Sousa Cunha

Research Area: Process Engineering

Starch has grown in interest as a biodegradable plastic, mainly because it is an abundant raw material in nature, renewable and low cost. The various types of starch grains are primary sources for the formation of thermoplastics with different physico-mechanical characteristics. The present work proposes to analyze the influences caused by the variation of different types of starch grains used for the production of biofilms. As well, evaluate the mechanical and photodegradation properties of the same. For the preparation of the films the rice starch, manioc and corn were used, which were submitted to the plastification process from the glycerol in aqueous medium. The starches were characterized by physical-chemical analysis, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Diffraction technique. The films were characterized with direct measurement through micrometer (thickness), Optical Microscopy, Thermal Analysis (TG / DTG) and Mechanical Analysis. With the physical-chemical analysis it can be observed that the starches met the standards established for starch products. The starch with lower content of amylopectin (rice) showed lower viscosity during processing. In the photomicrograph analyzes, grains that were not totally gelatinized were observed. The variations obtained in the mechanical properties after the irradiations, showed that cassava starch films were the most fragile with the exposure, followed by the rice and corn films, the latter of which presented greater stability.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO..... 1
1.1 - MOTIVAÇÃO..... 1
1.2 - OBJETIVOS..... 3
1.2.1 - Objetivo geral..... 3
1.2.2 - Objetivos específicos..... 3
1.3 - CONTRIBUIÇÃO DA DISSERTAÇÃO..... **3**
1.4 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO..... 4
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA..... 5
2.1 - POLÍMERO..... 5
2.2 - FILMES BIODEGRADÁVEIS..... 5
2.3 - PREVISÃO DA VIDA ÚTIL DE POLIMERO BIODEGRADÁVEL..... 6
2.4 - FORMAÇÃO DE BIOFILMES..... 8
2.5 - AMIDO..... 9
2.5.1 - Características microscópicas..... 12
2.5.2 - Cristalinidade..... 13
2.6 - MANDIOCA..... 15
2.7 - ARROZ..... 16
2.8 - MILHO..... 16
2.9 - APLICAÇÃO TECNOLÓGICA DO AMIDO..... 17
2.10 - GELATINIZAÇÃO DO GRÃO E FORMAÇÃO DA PASTA..... 18
2.11 - PLASTIFICANTE..... 19
2.12 - GLICEROL..... 20
2.13 - MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DOS FILMES..... 21
13.1 - Difração de raios-x..... 22
2.13.2 - Espessura..... 22
2.13.3 - Microcopia ótica..... 23
2.13.4 - Propriedades Mecânicas..... 23
2.13.5 - Propriedades Térmicas..... 24
2.13.6 - Degradação de polímeros..... 24
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS..... 26
3.1 - MATÉRIAIS..... 26

3.2 - MÉTODOS..... 27
3.2.1 - Caracterização do amido..... 27
3.2.2.1 - Determinação de umidade, teor de amido e teor de cinzas..... 27
3.3 - PREPARAÇÃO DOS FILMES..... 27
3.4 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X..... 29
3.5 - ESPESSURA..... 30
3.6 - MICROSCOPIA..... 30
3.7 - PROPRIEDADES MECÂNICAS..... 30
3.8 - TERMOGRAVIMETRIA (TG/DTG) 31
3.9 - FOTODEGRADAÇÃO..... 31
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 34
4.1 - ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA..... 34
4.2 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS AMIDOS..... 35
4.3 - ANÁLISE DE DRX..... 37
4.4 - REOLOGIA DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS..... 40
4.5 - ESPESSURA..... 41
4.6 - MICROCOPIA ÓTICA..... 43
4.7 - ENSAIOS MECÂNICOS..... 44
4.8 - TERMOGRAVIMETRIA (TG/DTG)..... 47
4.9 - FOTODEGRADAÇÃO..... 50
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES..... 54
5.1 - CONCLUSÕES..... 54
5.2 - SUGESTÕES..... 55
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 56

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Molécula polimérica.....	5
Figura 2.2	Polímero biodegradável.....	6
Figura 2.3	Fontes de amido.....	10
Figura 2.4	Estrutura da amilose.....	22
Figura 2.5	Estrutura da amilopectina.....	11
Figura 2.6	Grânulo de amido.....	14
Figura 2.7	Aplicação do amido.....	17
Figura 2.8	Inchamento e gelatinização do amido.....	18
Figura 2.9	Glicerol.....	21
Figura 2.10	Molécula de glicerol.....	21
Figura 2.11	Gráfico de difração de raio-x.....	22
Figura 3.1	Etapas do processo.....	26
Figura 3.2	Preparação dos filmes.....	28
Figura 3.3	Materiais utilizados na preparação das soluções.....	28
Figura 3.4	Solução filmogênica para secagem.....	29
Figura 3.5	Secador de alimentos.....	29
Figura 3.6	Ensaio de tração.....	31
Figura 3.7	Placas adaptadas.....	31
Figura 3.8	Biofilmes expostos à irradiação.....	32
Figura 3.9	Biofilmes expostos à irradiação solar.....	32
Figura 3.10	Equipamento de fotodegradação.....	33
Figura 4.1	MEV dos grãos 1500x.....	36
Figura 4.2	Difratograma de raio-x de amido de mandioca.....	37
Figura 4.3	Difratograma de raio-x de amido de arroz.....	38
Figura 4.4	Difratograma de raio-x de amido de milho.....	38
Figura 4.5	Curvas de viscosidade das soluções filmogênicas.....	41
Figura 4.6	Soluções filmogênicas.....	42
Figura 4.7	Biofillmes.....	43
Figura 4.8	Fomicrografias das superfícies.....	43
Figura 4.9	Tensão vs deformação.....	46
Figura 4.10	TG’s dos biofilmes.....	47

Figura 4.11 DTG do biofilme de milho..... 48
Figura 4.12 DTG do biofilme de mandioca..... 48
Figura 4.13 DTG do biofilme de arroz..... 49
Figura 4.14 Tensão vs deformação dos filmes sob irradiações..... 51

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Características de alguns amidos comerciais.....	9
Tabela 2.2	Características de forma e tamanho de amidos.....	13
Tabela 2.3	Intervalos de gelatinização.....	19
Tabela 4.1	Resultados das análises físico-química dos amidos.....	34
Tabela 4.2	Espessura dos biofilmes.....	42
Tabela 4.3	Propriedades de tração dos filmes.....	45

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - MOTIVAÇÃO

A demanda na procura de materiais poliméricos sintéticos ou plásticos na sociedade nas últimas décadas tornou-se cada vez mais crescente, pois estes materiais possuem propriedades funcionais, versatilidade e um custo baixo que favorecem no seu processamento e na sua utilização em várias aplicações. Apesar dessas boas características, estes materiais apresentam fatores desfavoráveis ambientalmente (LEITE, 1999).

Primeiro, trata-se da sua origem, advinda do petróleo, uma fonte não renovável, materiais hidrofóbicos que não permitem a ação de microorganismos em sua cadeia molecular, levando centenas de anos para se decompor. O grande problema então, é que estes materiais têm uma descartabilidade muito rápida causando um grande acúmulo em aterros sanitários e lixões. Dessa forma, o desenvolvimento de materiais seguros ecologicamente, como os polímeros biodegradáveis, é um importante objeto de estudo (LEITE, 1999).

ROSA (2001), reconhece a necessidade de reduzir a utilização de materiais plásticos e ressalta que a reciclagem está se tornando quase que uma obrigação para os fabricantes e consumidores. Esse processo depende, em grande parte, da coleta seletiva do produto e esta não atinge a totalidade dos recicláveis descartados na natureza.

Globalmente, esforços estão sendo feitos para o desenvolvimento de bioplástico a partir de polímeros renováveis para uso em filmes. Para obter sucesso em tais esforços, conhecimentos fundamentais pertinentes às propriedades do material e sua caracterização são essenciais (IMAM *et al.*, 2005).

O bioplástico dia a dia está se tornando uma solução para o problema ecológico, e uma das matéria-prima utilizada para sua produção é o amido, pois tem características propícias na formação de polímeros biodegradáveis. Além das qualidades como ser abundante na natureza e de custo baixo, é possível ter a produção de material plástico a partir do mesmo numa ampla escala industrial (MOTA, 2010).

Conforme citado por ROSA (2001), ele é utilizado para alterar ou controlar diversas características, como textura, aparência, umidade, consistência e estabilidade no

armazenamento. Pode também ser usado para ligar ou desintegrar; expandir ou adensar; clarear ou tornar opaco; reter a umidade ou inibi-la; produzir textura lisa ou porosa e coberturas leves ou crocantes. Também serve tanto para estabilizar emulsões quanto para formar filmes resistentes ao óleo.

Em resumo, a preocupação em gerar novos materiais que substituam os atuais plásticos com propriedades físicas semelhantes e sejam biodegradáveis é de grande interesse não só nacional como mundial. Para SHIMAZU (2007), o desenvolvimento destes materiais pode gerar uma nova perspectiva de produção no setor de plásticos e seus derivados em usos de sacolas plásticas e materiais descartáveis. Incentivando uma nova atenção das Universidades, Institutos e Centros de Pesquisas em investigar novos caminhos para a produção de plásticos biodegradáveis.

Desta forma, para utilização dos filmes biodegradáveis é necessário o conhecimento de suas propriedades, para que a partir disso, possa ser utilizado para os devidos fins a que se deseja. Também, a determinação da vida útil segura de materiais poliméricos é importante para seu uso bem-sucedido em aplicações de engenharia, medicina e bens de consumo. Uma compreensão das alterações físicas e químicas na estrutura de polímeros amplamente utilizados, tais como os biofilmes, quando expostos a ambientes agressivos, fornece uma estrutura para controlar o seu tempo de serviço final estabilizando o polímero ou acelerando quimicamente as reações de degradação TARANATHAN (2003).

Logo, propõem-se neste trabalho a produção e caracterização de biofilmes a partir de amidos de arroz, mandioca e milho, produzidos em escala laboratorial pelo método de *casting*. Também, foram analisados os efeitos da degradação por irradiações UV, infravermelho e luz solar sobre os mesmos. A propriedade mecânica dos filmes avaliada com a fotodegradação, foi analisada antes e depois dos mesmos serem expostos a tal processo, para assim, identificar qual das matérias-primas, entre as utilizadas, produziu o filme com melhor propriedade, e como essa propriedade foi influenciada quando exposta as radiações. O desenvolvimento desses biofilmes tem como intuito o aproveitamento dos recursos naturais de fontes renováveis que estão disponíveis no mercado regional de Belém.

1.2 - OBJETIVOS

1.2.1 - Objetivo geral

Verificar a influência das variações de forma e tamanho dos grãos nas propriedades físicas, mecânicas e de fotodegradação de biofilmes produzidos com amido de arroz, mandioca e milho.

1.2.2 - Objetivos específicos

- Caracterizar os amidos através de análise físico-química para identificar se estão dentro do padrão estabelecido pela Norma Brasileira para produtos amiláceos;
- Avaliar a cristalinidade de cada amido através da técnica de DRX com objetivo de identificar o perfil cristalino de cada espécie;
- Desenvolver filmes a partir de polímeros naturais (amidos) para serem analisados;
- Caracterizar os filmes empregando as técnicas: Microscopia Ótica, Termogravimetria, e Ensaio Mecânico, para identificar quais as influências em decorrência da variação de matéria-prima;
- Verificar a influência das radiações Ultravioleta, Infravermelho e Luz Solar no processo de fotodegração dos filmes.

1.3 - CONTRIBUIÇÕES DA DISSERTAÇÃO

O setor de embalagem terá cada vez mais importância para as indústrias de bens de consumo. Como o mercado brasileiro está em transformação e contínuo crescimento, as embalagens se destacarão como componente inovador de produtos alimentícios, farmacêuticos, cosméticos, higiene e limpeza.

Então, como as matérias primas utilizadas nesse trabalho são de fontes naturais e de fácil obtenção, além de ser produtos de baixo custo, o estudo para aplicação comercial se faz amplamente viável. Produzir e conhecer novas tecnologias biodegradáveis são um excelente exemplo para o desenvolvimento sustentável com o uso de fontes renováveis disponíveis, dando atenção a aspectos ambientais e naturais. O presente trabalho propôs a produção de biofilmes com matérias-primas de fonte renováveis como o amido, obtido

com facilidade no comércio de Belém. Como também, visa as gestões ambientais, pois, os biofilmes aos serem descartados no meio ambiente seu tempo de vida é limitado, sendo degradado com facilidade sob a ação de intempéries.

1.4 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Esta dissertação será dividida em 5 capítulos, sendo que o capítulo 1 inicia-se com a introdução e motivação deste trabalho, como também cita os objetivos geral e específicos; as contribuições da dissertação; e a forma como está a organização do trabalho.

O capítulo 2 apresenta a revisão da literatura, abortando tópicos como: Polímeros, filmes biodegradáveis, propriedades físicas e formação de biofilmes. Também, descreve sobre cada matéria-prima utiliza na pesquisa, amidos de Arroz, Milho e Mandioca. O capítulo também aborda uma revisão da literatura sobre os plastificantes de forma geral, como também sobre o plastificante escolhido, que no caso, o glicerol. Além disso, também aborda os aspectos gerais relacionados ao processo de obtenção dos filmes a partir da técnica de *casting*, bem como se faz uma revisão bibliográfica sobre cada técnica de avaliação e degradação em que o amido e o filme serão analisados.

No capítulo 3 estão descritos os métodos de produção e as análises realizadas nos biofilmes.

O capitulo 4 expõe e discuti todas as caracterizações realizadas nas matérias-primas e nos filmes.

No capítulo 5 mostra-se as principais conclusões deste trabalho.

E no capitulo 6 estão as referências utilizadas para a elaboração e conclusão deste projeto de pesquisa.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - POLÍMERO

Polímero é qualquer material orgânico ou inorgânico, sintético ou natural, que tenha um alto peso molecular e com variedades estruturais repetitivas, sendo que normalmente esta unidade que se repete é de baixo peso molecular como mostra a Figura 2.1. A palavra POLÍMERO vem do grego poli, cujo significado é “muito”, e de mero que quer dizer “parte” ou “unidade”, são ligadas entre si através de ligações primárias, estáveis (MANRICH, 2005).

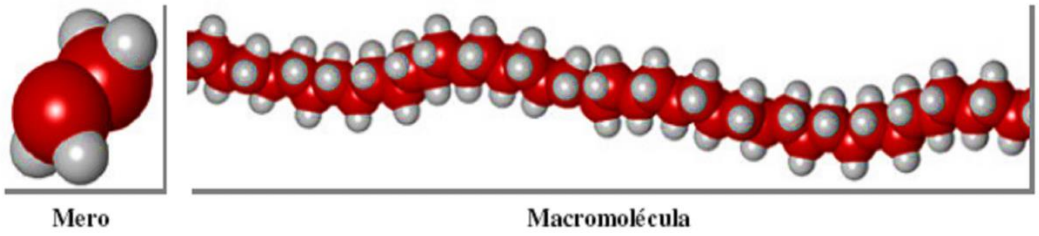


Figura 2.1- Molécula Polimérica.

2.2 - FILMES BIODEGRADÁVEIS

Filmes biodegradáveis são materiais que se degradam completamente ao ataque de microrganismos do meio ambiente como apresenta a Figura 2.2. Os microrganismos, quando em contato com os plásticos biodegradáveis, secretam enzimas que quebram o material em segmentos cada vez menores, facilitando a sua degradação (SOTERO, 2000). Eles são geralmente produzidos com materiais biológicos como polissacarídeos, proteínas, lipídeos e derivados (HORN, 2012).

HENRIQUE *et al*. (2008), descreve o filme biodegradável como sendo um filme de fina espessura, preparado a partir de materiais biológicos, que age como barreira a elementos externos e, consequentemente pode proteger o produto embalado de danos físicos e biológicos e aumentar a sua vida útil. Eles também são chamados de biofilmes comestíveis, degradáveis biologicamente ou filmes finos.

Os plásticos biodegradáveis tem sido um foco de interesse para o desenvolvimento de novas tecnologias que visam, entre outros aspectos, a preservação ambiental e a busca de alternativas de substituição de plásticos convencionais oriundos de fontes petrolíferas. Nesse contexto, o amido, após sua conversão em um material termoplástico (material que quando sujeito à ação de calor, facilmente se deforma podendo ser remodelado e novamente solidificado mantendo a sua estrutura química), tem sido considerado um polímero com alto potencial para estes fins, principalmente no setor de embalagens. Seu perfil atrativo envolve características tais como: baixo custo, alta disponibilidade, renovabilidade e biodegradabilidade (TEIXEIRA, 2007). A elaboração de filme envolve basicamente três componentes: um agente formador de filme, um solvente e um plastificante.

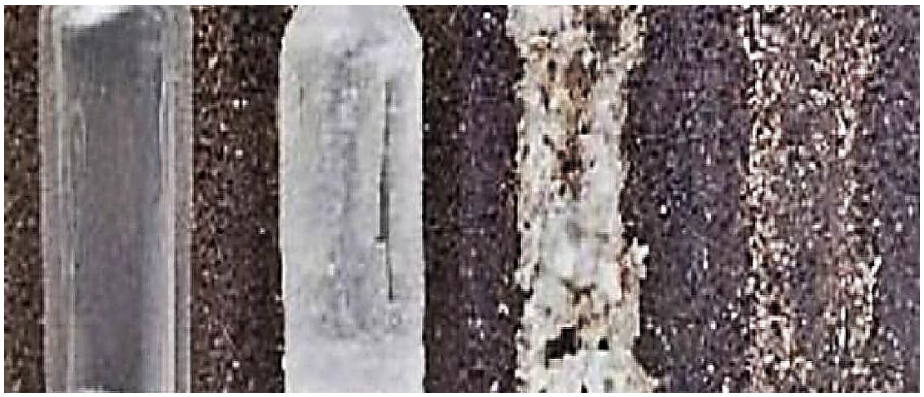


Figura 2.2 - Polímero biodegradável.

Segundo FEIL (1995), dentre os materiais pesquisados para a produção de biofilmes, os biopolímeros naturais, como os polissacarídeos e as proteínas, são os mais promissores, devido ao fato de serem abundantes, renováveis, e capazes de formar uma matriz contínua. Filmes obtidos a partir dessas matérias-primas são econômicos, devido ao baixo custo das mesmas e ao fato de serem biodegradáveis. Além disso, PRANOTTO *et al*. (2005), acrescenta que eles apresentam outras vantagens como o de poderem ser consumidos em conjunto com o produto, reterem compostos aromáticos, carrear aditivos alimentícios ou componentes com atividades antimicrobiana e/ou antioxidante.

2.3 - PREVISÃO DA VIDA ÚTIL DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

A determinação da vida útil e segura de materiais poliméricos é importante para seu uso bem-sucedido em engenharia, medicina e aplicações de bens de consumo. Uma

compreensão da parte física e química, e das alterações nas estruturas de polímeros quando são expostos a ambientes controlados, fornece uma estrutura para controlar seu tempo de vida útil final, seja estabilizando o polímero ou acelerando quimicamente as reações de degradação (SINGH, 2008).

O foco recente em polímeros biodegradáveis como substitutos para materiais mais bio-inertes, em áreas tão diversas quanto a embalagem, engenharia de tecidos, etc, destacou a necessidade de uma revisão das abordagens para ser capaz de prever o tempo de vida desses materiais (POSPISIL, 1998). Em muitos estudos, o foco não tem sido a fragilização e fratura do material, mas sim, os produtos da degradação, sua toxicidade e destino final quando no ambiente, que pode ser até mesmo no corpo humano. Essas diferenças são principalmente devido à escala de tempo.

O uso de plásticos biodegradáveis tem sido limitado pelo seu maior custo, sensibilidade à umidade, formas de processamento limitadas, baixas temperaturas de degradação térmica, baixa barreira e propriedades de condutividade. Além disso, avaliações completas do ciclo de vida precisam ser realizadas para avaliar o impacto ambiental de cada tipo de polímero (TARANATHAN, 2003).

Enquanto soluções tecnológicas estão sendo desenvolvidas para muitas das limitações dos plásticos biodegradáveis, POSPISIL (1998), diz que o principal desafio que permanece é entender os fatores que acabarão por controlar o tempo em que os polímeros biodegradáveis irão manter integridade e propriedades do material quando expostas a diferentes ambientes. Geralmente, as causas dessas degradações acontecem em associações como: deterioração do desempenho ao ar livre, temperaturas elevadas e radiação solar, bem como tensões mecânica e precipitação/umidade (POSPISIL, 1998). No entanto, outros fatores também influenciam, como as condições químicas e, em particular, para o aterramento do solo que são as atividades que incluem enzimas e outras microbianas e processos biológicas.

A degradação de polímeros pode ser definida como “uma mudança na estrutura química, propriedades físicas ou aparência do polímero, que pode resultar da clivagem química de macromoléculas, independente do mecanismo de clivagem da cadeia. Essa degradação produz mudanças em: características mecânicas, ópticas ou elétricas, através de fissuras, rachaduras, erosão e descoloração (POSPISIL, 1998). A degradação de polímeros pode ser classificada como foto-oxidativa, termo-oxidativo, mecanoquímico, hidrolítica, catalítica e/ou biodegradável, dependendo do mecanismo de degradação

(SINGH, 2008). Entretanto, para uso prático, um parâmetro crítico que precisa ser determinado é a vida útil do polímero em meio ambiente.

Uma estimativa do tempo de vida do polímero é feita, na maioria dos casos, através do uso de envelhecimento acelerado usando o aumento da temperatura e/ou maior intensidade de radiação. Esta abordagem mede a taxa de degradação sob condições controladas, de tal forma que o tempo levado para alcançar um grau de degradação correspondente, sob certas condições, pode ser determinado (VIEIRA *et al.*, 2011).

O primeiro estágio mensurável da degradação do polímero é a perda física, particularmente tenacidade, de tal forma que o polímero se torna mecanicamente fragilizado. São as alterações no peso molecular do polímero, as forças intermoleculares e cristalinidade que sustentam a perda de propriedades física para polímeros oxidegradáveis e biodegradáveis. Estas mudanças são frequentemente não uniformes, devido em grande parte a sensibilidade superficial da degradação ambiental. Estes três fatores também são interdependentes e, portanto, uma mudança em um produz mudança para os outros (VIEIRA *et al*., 2011).

2.4 - FORMAÇÃO DE BIOFILMES

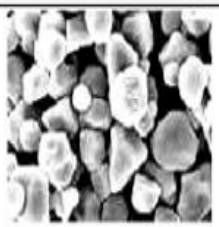
Existem dois tipos de forças importantes na obtenção de biofilmes como descreve GONTARD *et al.* (1991), que são as forças de Adesão (interação entre as moléculas do polímero e o suporte) e as forças de Coesão (interação entre as moléculas do polímero). A força de Adesão está relacionada com a resistência à separação do filme ou cobertura no ponto de contato. No que diz respeito à força de Coesão, a mesma está relacionada com a capacidade de formação de superfícies contínuas fortemente ligadas, características de certos materiais com alto peso molecular, sendo esta força de fundamental importância no caso de filmes.

Várias técnicas têm sido desenvolvidas para a formação de filmes. Geralmente é preparada uma solução e a formação do filme se dá pela remoção do solvente, podendo a solução ser aplicada diretamente sobre o material a ser recoberto ou ser utilizado um suporte, para posterior utilização do filme. GENNADIOS e WELLER (1994), afirmam não haver diferença clara entre filmes e coberturas e que estes dois termos são geralmente intercambiáveis. No entanto, usualmente as coberturas são aplicadas e formadas diretamente na superfície do produto, enquanto os filmes são formados separadamente e então aplicados aos produtos.

2.5 - AMIDO

O amido constitui, juntamente com a celulose, uma das mais abundantes fontes de carboidrato. Ele é armazenado nas plantas na forma de grânulos e as variações de tamanho, forma, associações e composição são dependentes de sua origem botânica, conforme está exemplificado na Tabela 2.1. Os grânulos são compostos principalmente (98 a 99 % em base seca) por dois tipos de polissacarídeos: a amilose e a amilopectina, cuja proporção é também variável em função da origem vegetal do amido (CORRADINI *et al*., 2007).

Tabela 2.1 - Características de alguns amidos comerciais.

Fonte	Fórmula do grânulo	Diâmetro (μm)	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho		5-26	28	72
Arroz		3-8	30	70
Mandioca		5-30	14-18	86-82

Fonte: CORRADINI *et al*. (2007).

Para CEREDA *et al.* (1994), fécula e amido são sinônimos, entretanto, costuma-se chamar de amido a fração amilácea encontrada nos órgãos aéreos, tais como grãos e frutos, e de fécula, à encontrada nas raízes e tubérculos. A diferença de denominação indica uma diferença não de composição química, mas sim a origem do produto amiláceo e uma diferenciação funcional e tecnológica.

As características químicas e físicas e os aspectos nutricionais do amido o destacam dos demais carboidratos. Ele é a reserva alimentar predominante das plantas,

fornecendo 70-80% das calorias de consumo humano no mundo. Além disso, o amido é o principal responsável pelas propriedades tecnológicas que caracterizam grande parte dos produtos processados, uma vez que contribui para diversas propriedades de textura em alimentos, possuindo aplicações industriais como espessante, estabilizador de colóides, agente gelificante e de volume, adesivo, na retenção de água, dentre outros (YOUNG, 1984).

DA RÓZ *et al.* (2001), diz que o interesse pelo amido como matéria prima para a produção de materiais biodegradáveis deve-se ao fato do mesmo ser encontrado abundantemente na natureza, possuir caráter renovável, custo relativo baixo, e ser uma grande fonte de exploração econômica, podendo ser convertido química, física e biologicamente em compostos uteis à indústria. O amido é uma matéria prima abundante que permite o desenvolvimento de produtos recicláveis. Quando biodegradado ou incinerado este material libera CO_2 para a atmosfera.

O amido pode ser obtido de diversas origens vegetais, como cereais, raízes e tubérculos, e também de frutas e legumes, no entanto, a extração em nível comercial de amido se restringe aos cereais, raízes e tubérculos. O amido é o polissacarídeo de reserva dos vegetais e está armazenado sob a forma de grânulos, que apresentam certo grau de organização molecular, o que confere aos mesmos um caráter parcialmente cristalino, ou semicristalino (YOUNG, 1984).

A Figura 2.3 apresenta algumas fontes de amido normalmente utilizadas para produção de filmes degradáveis.

Figura 2.3 - Fontes de amido.

O amido é formado por dois tipos de polímeros de glicose, a amilose e a amilopectina, com estruturas e funcionalidade diferentes. A amilose é um polímero linear composto por unidades de D-glicose ligadas por ligações α-(1→4), como mostra a Figura 2.4, com grau de polimerização de 200 a 3000, dependendo da fonte do amido. A amilopectina (Figura 2.5), é um polímero altamente ramificado, com unidades de D-glicose ligadas através de ligações α-(1→4) e ramificações em α-(1→6) (ELLIS *et al*., 1998). Variações nas proporções entre estes componentes e em suas estruturas e propriedades podem resultar em grânulos de amido com propriedades físico-químicas e funcionais muito diferentes, que podem afetar as suas aplicações industriais.

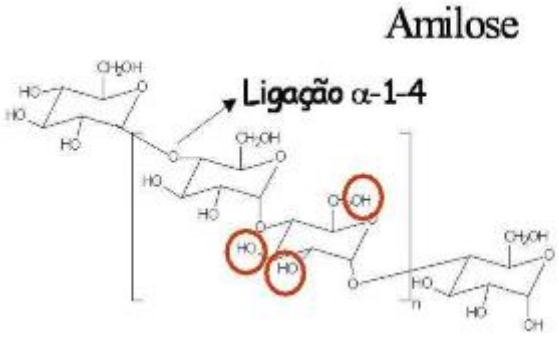


Figura 2.4 - Estrutura da Amilose.
Fonte: CHANDRA e RUSTGI (1998).

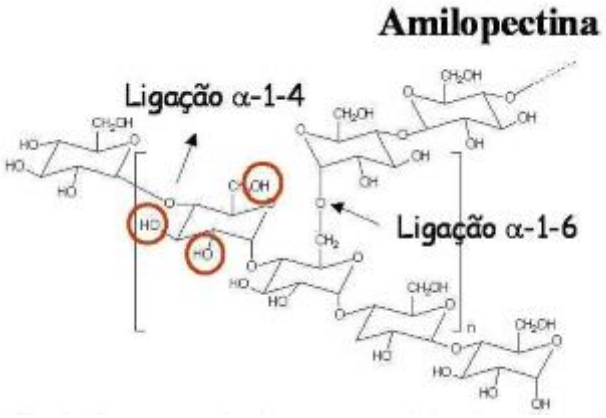


Figura 2.5 - Estrutura da Amilopectina.
Fonte: CHANDRA e RUSTGI (1998).

Um dos principais fatores que determinam a propriedade do grânulo de amido é o arranjo das moléculas lineares e ramificadas distribuídas dentro do grânulo. De acordo com BILIADERIS (1992), as áreas cristalinas do amido são as responsáveis por manter a estrutura do grânulo, controlam seu comportamento na presença de água e controlam à

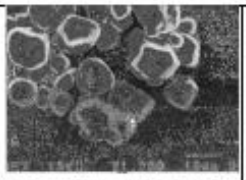
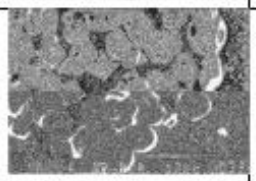
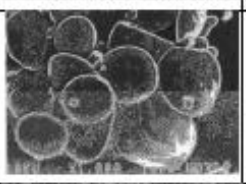
resistência aos ataques enzimáticos ou químicos. A fase gel ou amorfa dos grânulos é a região menos densa e mais suscetível ao ataque enzimático, que absorve mais água em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização. Segundo o mesmo autor, não existe uma demarcação especifica entre as regiões cristalinas e amorfas.

Na região amorfa, as moléculas são menos fechadas, o que permite a entrada de água para a formação de ligações de hidrogênio com grupos hidroxilas livres das moléculas de amido. Segundo MEDINA e SALAS (2007), a distribuição de amilose e amilopectina ao longo da distribuição radial dentro do grânulo de amido não é uniforme. A amilose é encontrada de forma mais concentrada na periferia e a amilopectina de cadeia longa no centro do grânulo.

2.5.1 - Características microscópicas

Segundo SOUZA (2012), o tamanho, a forma e a estrutura dos grânulos de amido variam de acordo com a fonte botânica, com o estágio de desenvolvimento da planta e com a forma de tuberização. O tamanho e a forma dos grânulos variam com a espécie e podem ser avaliados através da técnica de microscopia eletrônica (MEV), conforme mostrado na Tabela 2.2. Além da composição, a origem botânica reflete as características microscópicas do grânulo como variações no tamanho (1-100μm de diâmetro), forma (esférica, lenticular, poligonal), distribuição da forma (uni-bimodal) e tipo de associação (individual ou composta).

Tabela 2.2 - Características de forma e tamanho de amidos de diversas fontes amilácea.

Fonte	Forma do grânulo		Tamanho (µm)
Milho		Poliédrico e arredondado	5 - 26
Arroz		Poliédrico	3 - 8
Trigo		Lenticular	13-19
Batata		Oval	10 - 15

Fonte: TEIXEIRA (2007).

2.5.2 - Cristalinidade

Fisicamente, muitos amidos são semicristalinos, a amilose e seus pontos de ligação com a amilopectina são regiões amorfas. As regiões cristalinas estão presentes na forma de duplas hélices, com comprimento de aproximadamente 5nm. Os segmentos da amilopectina que formam regiões cristalinas são paralelos ao eixo da hélice grande (CHANDRA, 1998).

A cristalinidade deve-se principalmente às partes lineares das cadeias de amilopectina. Por causa das forças intermoleculares as partes lineares da cadeia de amilopectina (que possuem estrutura de dupla hélice) se alinham de modo a formar micelas cristalinas. Essas micelas podem se organizar em lamelas isoladas ou na forma radial formando uma estrutura de anéis (SOUZA, 2012).

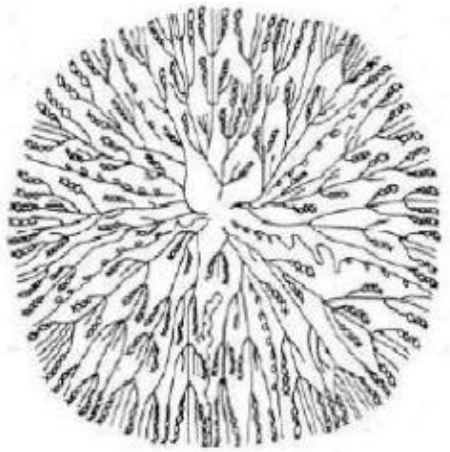


Figura 2.6 - Grânulo de amido.
Fonte: FRANCO *et al.* (2002).

Todos os amidos são biossintetizados em forma de grânulos semicristalinos. Segundo CALLEJA *et al*. (1999), a interpretação do difratograma de raios-X do amido nativo é relativamente difícil devido a sua baixa cristalinidade, pequeno tamanho do grânulo, defeitos e orientação dos cristalitos de amilose. A análise de amidos termoplásticos também é considerada difícil, pois estes materiais são complexos e heterogêneos, podendo apresentar presença de grânulos remanescentes e domínios de amilose e amilopectina (VAN SOEST, 1997).

Os grânulos de amido, por serem parcialmente cristalinos, apresentam padrões específicos de difração de raios-X, que variam de acordo com a fonte vegetal. O padrão A é característico dos cereais, o padrão B de tubérculos, frutas, milho com alto teor de amilose e dos amidos retrogradados. O padrão C é considerado uma mistura dos padrões A e B e é característico de amidos de leguminosas (BULEON *et al*., 1998; BELLO-PEREZ *et al*., 1996).

Os amidos com cristalinidade do tipo A apresentam picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ em aproximadamente 15,3°; 17,1°; 18,2° e 23,5°; tipo B em aproximadamente 5,6°, 14,4°; 17,2°; 22,2° e 24°; tipo C em aproximadamente 5,6°, 15,3°; 17,3° e 23,5° (SAJILATA *et al*., 2006). Há ainda, um quarto tipo de cristalinidade, o tipo V, formado pela cristalização da amilose com lipídios, que apresenta picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ em aproximadamente 12,6°, 13,2° 19,4° e 20,6°.

NABESHIMA (2004), classifica as cristalinidades do tipo A e B como similar devido a forma como se organizam, com arranjo de duplas hélices designadas de células unitárias. A diferença entre os tipos de cristalinidade A e B encontra-se no empacotamento das células unitárias. O amido com cristalinidade do tipo A possui em

torno de 3 a 6 unidades de D-glicose na célula unitária e adota um empacotamento mais fechado, enquanto que a estrutura do tipo B contém duas unidades de D-glicose e adota uma organização mais aberta entre as macromoléculas com uma coluna de água presente entre o arranjo das duplas hélices.

2.6 - MANDIOCA

Originaria da América do Sul, a mandioca se constitui em um dos principais alimentos energéticos do mundo, sobretudo nos países em desenvolvimento, onde é cultivada em pequenas áreas com baixo nível tecnológico. De fácil adaptação, é cultivada em todos os estados brasileiros, além da destacada importância na alimentação humana e animal, as raízes de mandioca são também utilizadas como matéria prima em inúmeros produtos industriais (HISANO *et al*., 2013).

A mandioca apresenta potencialidades para participar de outros mercados alternativos. Por ser rica em amido, este é o principal produto obtido a partir dela, pois dele obtém-se o maior número de aplicações e sub-produtos. O amido acumula-se nas raízes e funciona como um depósito de reservas para os períodos de crescimento e dormência das plantas. Ele é usado nas indústrias químicas, alimentícias, metalúrgica, papelaria, têxtil, farmacêutica, plástica, em perfuração de poços de petróleo, lavanderias, etc. Pode ser modificado através de processos físico-químicos e apresenta certa estabilidade em água fria (ALMEIDA, 2005).

No estado do Pará, a utilização da planta é preferencialmente para produção de farinha, onde segundo EMBRAPA (s.d.), é encontrada de duas formas: farinha não temperada, que se destina à alimentação básica e é consumida principalmente pelas classes de renda mais baixa da população; farinha temperada (farofa), de mercado restrito, mas de valor agregado elevado, que se destina às classes de renda média e alta da população. Traduz-se ainda que a cadeia produtiva da mandioca já se encontra vinculada as indústrias através da produção da fécula, embutidos, embalagens, colas, mineração e têxtil.

CEREDA et al. (1994) cita algumas vantagens da utilização da fécula como plástico biodegradável:

- A fécula permite trabalhar a uma temperatura inferior àquela do amido de milho;
- A fécula é mais facilmente degradada por enzimas e por microrganismos;
- Os filmes da fécula são mais transparentes.

2.7 - ARROZ

O arroz é um dos mais importantes grãos em termos de valor econômico. É considerado o cultivo alimentar de maior importância em muitos países em desenvolvimento, principalmente na Ásia e Oceania (GARCIA, 2013).

O arroz é cultivado e consumido em todos os continentes, destaca-se pela produção e área de cultivo, desempenhando papel estratégico tanto no aspecto econômico quanto social (LUDWIG, 2004).

A produção de arroz está espalhada pelo território nacional em dois tipos de produção, o cultivo irrigado e o cultivo em terras altas. Uma pequena parte da produção mundial de arroz é usada em produtos processados e como ração animal, mas a maior parte é consumida em grãos inteiros, descascados e cozidos (ZHOU *et al*., 2002).

O grânulo de amido de arroz é o menor quando comparado com os demais cereais. Em média, seu tamanho varia de 3 e 8µm e possui forma poligonal irregular (ZHOU *et al*., 2002). A presença de corpos protéicos dispersos na matriz amilácea dificulta o isolamento do amido. Além disso, LUMDUBWONG e SEIB (2000), dizem que a separação dos minúsculos grânulos de amido de arroz também é dificultada pela lenta sedimentação em água.

2.8 - MILHO

O milho é uma planta de grande utilização industrial, é largamente utilizada para muitos tipos de modificações, gerando produtos para inumeráveis aplicações. LACERDA (2006), classificou o conteúdo do grão com cerca de 60 a 68 % de amido.

O amido de milho é usado amplamente para o consumo humano, mas também, diversas processadoras o utilizam para ração animal. Ele é frequentemente modificado e convertido em uma grande diversidade de produtos como: xaropes, maltose, frutose e outros (LACERDA, 2006).

De acordo com FLINT (1994), o amido de milho possui as seguintes características: forma poliédricas e arredondadas e tamanho de 10 µm a 15µm. Quimicamente o amido sempre é igual, independente da sua origem botânica, porém, a forma estrutural é diferente e como também, suas proporções de amilose/amilopectina.

2.9 - APLICAÇÃO TECNOLÓGICA DO AMIDO

A aplicação do amido na produção de filmes se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e na sua capacidade para formar filmes. As moléculas de amilose em solução, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para que se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes (WURZBURG, 1986). O Figura 2.7 mostra as possíveis vantagens da utilização do amido no setor industrial.

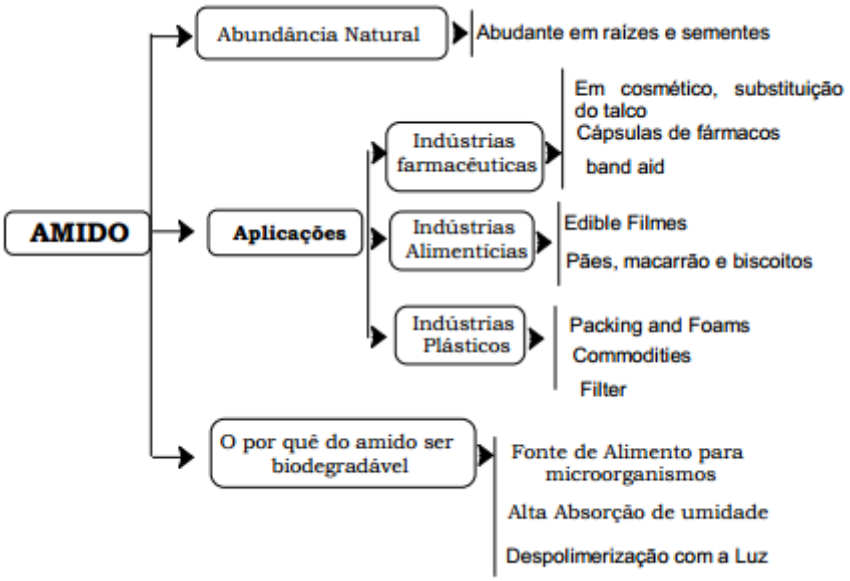


Figura 2.7 - Aplicação do amido.

Para a obtenção de um material termoplástico a base de amido, sua estrutura granular semicristalina precisa ser destruída para dar origem a uma matriz polimérica homogênea e essencialmente amorfa (LIU, 2005). Os fenômenos que possibilitam a destruição da organização dos grânulos de amido são a gelatinização e a fusão. A gelatinização é a transformação irreversível do amido granular em uma pasta viscoelástica, fenômeno que acontece na presença de excesso de água e leva à destruição da cristalinidade e da ordem molecular do grânulo através do rompimento das ligações de hidrogênio que, inicialmente, mantinham a integridade deste. Por outro lado, quando o amido é aquecido na presença de pequenas quantidades de água, o fenômeno que indica

o rompimento dos seus grânulos é conhecido como fusão, e exige temperaturas bem maiores para acontecer a gelatinização (DA RÓZ, 2001).

Após a gelatinização, as moléculas de amido podem começar a se reassociar através de ligações de hidrogênio, favorecendo a formação de uma estrutura mais ordenada, que, sob condições favoráveis, pode formar uma estrutura novamente cristalina; a este conjunto de alterações dá-se o nome de retrogradação ou recristalização (VAN SOEST *et al*., 1996). A recristalização é o mais importante fenômeno que leva ao envelhecimento dos filmes de amido, tornando-os mais rígidos e quebradiços. As condições de armazenamento de uma forma geral afetam a velocidade de recristalização, mas pode-se ressaltar o fenômeno da transição vítrea, como um importante parâmetro na determinação da velocidade de recristalização do amido (DA RÓZ, 2001).

2.10 - GELATINIZAÇÃO DO GRÂNULO E FORMAÇÃO DE PASTA

O aquecimento contínuo dos grânulos de amido, em excesso de água, resulta em inchaço dos grânulos, lixiviação de compostos solúveis (principalmente amilose) e, ruptura total dos grânulos, principalmente com a aplicação de forças de cisalhamento, a Figura 2.8 faz representação desse processo. FENNEMA *et al*. (2010), diz que esses fenômenos resultam na formação de uma pasta de amido, constituída de uma fase contínua de amilose solubilizada e/ou moléculas de amilopectina, e uma fase descontínua de grânulos remanescentes.

Figura 2.8 - Inchamento e gelatinização do amido.

A gelatinização ocorre numa ampla faixa de temperatura característica para cada fonte de amido (SINGH *et al*., 2003). Segundo o mesmo autor, existem muitos fatores que afetam essa temperatura de gelatinização, sendo o principal deles a presença de água. Isso ocorre porque a água atua como agente plastificante nos cristais de amido, além de exercer efeito na condução de energia. Segundo DA RÓZ (2001) a presença de água diminuirá a temperatura de transição vítrea, diminuindo consequentemente, a temperatura de fusão (desorganização) dos cristais.

Quando a temperatura é reduzida à ambiente, ocorre um rearranjo das moléculas por ligações de hidrogênio, fenômeno denominado de retrogradação, havendo liberação de moléculas de água anteriormente ligadas as cadeias de amilose (BOBBIO e BOBBIO, 2003). Para FENNEMA *et al*. (2010), a taxa de retrogradação depende de muitas variáveis, inclusive da razão molecular entre a amilose e a amilopectina, da estrutura das moléculas de amilose e amilopectina, a qual é determinada pela origem botânica do amido, da temperatura, da concentração de amido, e da presença e concentração de outros ingredientes. A Tabela 2.3 mostra as temperaturas de gelatinização de algumas espécies de amido.

Tabela 2.3 - Intervalos de temperatura de gelatinização de amidos.

AMIDO	Intervalo de Temperatura de Gelatinização (ºC)
Batata	56-66
Mandioca	58-70
Milho	62-72
Sorgo	68-75
Trigo	52-63
Arroz	61-77

Fonte: BOBBIO e BOBBIO (2003).

2.11 - PLASTIFICANTE

A União Internacional de Química Aplicada (IUPAC) define plastificante como uma substância incorporada em um material com o intuito de melhorar a sua flexibilidade e funcionalidade. Reduz a tensão de deformação, dureza, viscosidade, ao mesmo tempo

em que aumentam a flexibilidade da cadeia do polímero e sua resistência à fratura (HORN, 2012). Eles são definidos como substancias com alto ponto de fusão e baixa volatilidade que, quando adicionados a outro material, provocam mudanças nas suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Os plastificantes alteram a flexibilidade dos filmes devido à habilidade de reduzir as pontes de hidrogênio entre as cadeias dos polímeros e interferir no espaço molecular (MALI *et al.*, 2005).

A adição de plastificante diminui as forças intermoleculares ao longo da cadeia polimérica, aumentando a flexibilidade e tornando o filme mais fácil de destacar-se de seu suporte após o espalhamento da solução formadora do filme (SHIMAZU *et al*., 2007)

De acordo GUILBERT e MORIN (1986), a escolha do plastificante a ser adicionado aos filmes deve ser realizada de acordo com a compatibilidade deste com o polímero e o solvente utilizados, isto é, deve ser miscível ao solvente e polímero, de forma a evitar a separação prematura no decorrer do processo de secagem, causando uma diminuição na flexibilidade do filme.

Durante a gelatinização dos grânulos de amido, as moléculas de amilose e amilopectina liberadas interagem principalmente mediante pontes de hidrogênio. De acordo com LIU (2005), sem plastificantes, a amilose e a amilopectina formariam um filme com uma estrutura bifásica, que teria uma fase rica em amilose e outra fase rica em amilopectina. As interações entre as moléculas de amilose e as da amilopectina podem ser tão fortes, que os filmes de amido, tornam-se quebradiços e rígidos.

2.12 - GLICEROL

O glicerol é um liquido viscoso, inodoro e incolor, de sabor levemente adocicado (Figura 2.9). É um triálcool com um grupo hidroxila em cada um dos três átomos de carbono adjacente e sua fórmula é CH_2OH-$CHOH$-CH_2OH. Tem uma densidade de 1,261 mg mL^{-1}, ponto de fusão de 18,2 ºC e ponto de ebulição de 290 ºC (MALI *et al.*, 2005).

Figura 2.9 - Glicerol.

Para CHILLO *et al*. (2008), o glicerol é um dos agentes plastificantes mais utilizados na composição de soluções filmogênicas, devido a sua estabilidade e compatibilidade com as cadeias biopoliméricas dos biofilmes.

Por serem normalmente moléculas pequenas, são facilmente acopladas entre as cadeias poliméricas devido a sua habilidade em reduzir a formação de ligações de hidrogênio entre essas, causando um aumento no volume livre ou na mobilidade molecular do polímero (JUNIOR, 2009). Na Figura 2.10, está uma representação da molécula de glicerol.

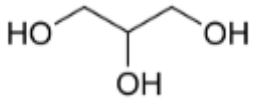


Figura 2.10 - Molécula de Glicerol.
Fonte: CHEN (1995).

2.13 - MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS

Os métodos utilizados para avaliação dos filmes são derivados dos métodos clássicos, aplicados aos materiais sintéticos, os quais sofreram adaptações em função das características dos biofilmes (RIGO, 2006).

Os biofilmes são, geralmente, caracterizados quanto à sua espessura, absorção de água, solubilidade, propriedades mecânicas e térmicas, e permeabilidade ao vapor d'água e gases (MOTA, 2010).

2.13.1 - Difração de raios-x

Raio-X, assim como a luz e a radiação ultravioleta, são ondas eletromagnéticas cujo comprimento de onda varia de 0,1 a 100 Å e são normalmente caracterizados como uma forma de radiação possuidora de grande poder de penetração.

A técnica de DRX, consiste em expor uma amostra a um raio X monocromático. O difratômero determina os ângulos nas quais ocorre a difração, enquanto o contador mede a intensidade (LIU, 2005). Podemos relacionar os picos de intensidade a estruturas cristalinas específicas, e assim compreender seus compostos cristalinos (SARANTÓPOULOS, 2002). Com a técnica é possível também se determinar o grau de cristalinidade de um material semicristalino pela equação de Hulleman *et al.* (1999). A Figura 2.11 mostra a técnica utilizada para cálculo da cristalinidade do amido semicristalino.

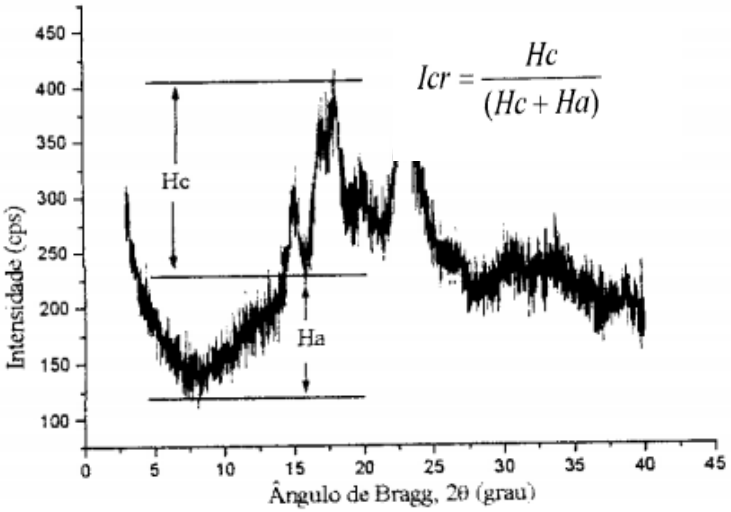


Figura 2.11 - Gráfico de difração de raios X.

2.13.2 - Espessura

A espessura é definida como a distância entre as duas superfícies principais do material, sendo considerado um parâmetro importante para filmes mono ou multi-camadas. Conhecendo-se a espessura, é possível obter informações sobre a resistência mecânica e as propriedades de barreira a gases e ao vapor de água do material. Variações na espessura de um material acarretam problemas no seu desempenho mecânico e nas propriedades de barreiras (LIU, 2005).

Segundo SOBRAL (1999), nos processos de produção do tipo *casting*, onde ocorre a secagem por evaporação do solvente, o controle da espessura dos filmes se torna mais difícil quando se trabalha com solução filmogênica viscosa, devido à dificuldade de espalhar esse material.

2.13.3 - Microscopia ótica

A Microscopia Ótica possibilita a visualização de possíveis imperfeições, porosidades, separação dos componentes dos filmes em camadas, estrutura da superfície e visão da estrutura da seção transversal. Segundo VICENTINI (2003), a análise morfológica é uma ferramenta importante para entender as propriedades dos filmes. Por exemplo, a presença de falhas pode afetar várias propriedades dos filmes, inclusive as propriedades mecânicas.

2.13.4 - Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes dependem da natureza do material filmogênico, do plastificante utilizado e, principalmente, da estrutura de coesão do filme, a qual está relacionada com a aptidão do polímero em formar fortes e/ou numerosas ligações a nível molecular entre duas cadeias poliméricas, dificultando, assim, sua separação quando submetida a forças mecânicas. Em suma, a nível macroscópico, as propriedades mecânicas dependem da formulação (macromolécula, solvente, plastificante), do processo de obtenção e do modo de aplicação (pulverização, suspensão, etc.) dos filmes (GONTARD, 1991).

O processo de fabricação do filme, por sua vez, determina as propriedades associadas à orientação das moléculas, ao grau de cristalinidade, à homogeneidade da distribuição de espessura do filme, bem como a ocorrência ou não de defeitos superficiais. Esses fatores, todavia, influenciam na resistência a tração, rigidez do filme, propagação do rasgo, resistência ao impacto e à perfuração.

GONTARD (1991), classifica os ensaios mecânicos em tração, compressão ou flexão, sendo que para filmes flexíveis as propriedades de tração são as mais úteis para identificação e caracterização.

O ensaio de determinação das propriedades de tração de um filme flexível envolve a separação, a uma velocidade constante, de duas garras que prendem as extremidades de

um corpo-de-prova, registrando-se ao longo do ensaio a força ou a resistência que o material oferece à deformação (elongação) (SARANTÓPOULOS *et al*., 2002).

2.13.5 - Propriedades térmicas

Análise térmica representa um conjunto de técnicas que permiti medir as mudanças de uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação em função da temperatura e do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (DA RÓZ, 2001).

Com base nesta definição três critérios devem ser considerados para que a técnica seja considerada termoanalítica. Primeiro que uma propriedade física deve ser medida, segundo, que a medida deve ser expressa em função da temperatura e, por último, que a medida deve ser realizada com um programa controlado de temperatura (HORN, 2012).

As técnicas térmicas mais difundidas e utilizadas são: Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

A análise termogravimétrica é muito útil para obtenção de informações sobre transições de fases, e determinação das propriedades térmicas de materiais poliméricos. É possível se analisar estabilidade térmica e temperatura de degradação para diferentes materiais (LACERDA, 2006).

Desta forma, o conhecimento da temperatura de transformações térmicas dos filmes biodegradáveis ajuda na escolha das melhores condições de armazenamento. Conhecendo-se esses valores pode-se prever o comportamento dos mesmos com as alterações de temperatura, para aplicações especificas (LUCAS, 2001).

2.13.6 - Degradação de polímeros

A degradação de um polímero é um processo ocasionado por vários fatores e pode ser definida como qualquer mudança indesejável em suas propriedades. Nesse processo, em geral, ocorre cisão de cadeia polimérica e também a quebra da estrutura no retículo cristalino (POSPISIL, 1998). Os fatores que podem provocar a degradação de um polímero podem ser decorrentes do processamento e dos efeitos ambientais, tais como, oxigênio, calor, radiação e microorganismos. Esses fatores levam a formação de produtos oxidáveis, que juntamente com cisões moleculares, causam mudanças em suas

propriedades, levando ao amarelado, fissuramento, fragilização, migração de aditivos, etc (NIKOLIC, 2017).

Dentre os principais mecanismos de degradação de um polímero segundo RABEK (1996), podemos citar: fotodegradação, degradação térmica, degradação química, degradação microbiológica, degradação radioativa.

Vários são os métodos utilizados para se avaliar a fotodegradação de polímeros, quer seja por exposição direta do material à luz solar (exposição natural), ou por simulação da radiação solar, utilizando fontes geradoras de radiação (exposição artificial).

Para cada procedimento de exposição, aplica-se um método especifico, de acordo com o que se deseja investigar. ALLEN *et al*. (1996), utilizou o envelhecimento artificial, pois consegue-se, de certa forma, simular as condições ambientais quando o experimento é conduzido em câmaras programadas. Mesmo sem utilizar câmaras programadas, as fontes geradoras de radiação podem ser utilizadas num processo denominado de "fotodegradação simples", onde há apenas a irradiação das amostras sem simulação ambiental (dia e noite, chuva, gases, etc.). A fonte geradora de radiação neste caso é um fator determinante para este procedimento. Estas podem ser de arco de carbono, arco de xenônio, lâmpadas fluorescentes e lâmpadas de vapor de mercúrio, tendo cada uma delas suas vantagens e desvantagens.

WHITE (1994), optou por utilizar o envelhecimento natural, já que este método expõe amostras em situação real. Apesar desta vantagem, precisa-se tomar alguns cuidados durante a exposição, incluindo a escolha correta do local da exposição, pois este deve ser representativo do ambiente de interesse e deve-se evitar sombras a qualquer hora do dia sobre as amostras.

Ambos os procedimentos de exposição, artificial e natural, possuem vantagens e desvantagens, sendo a escolha de cada um deles relativa ao interesse do estudo, tempo disponível e infra-estrutura. No caso do envelhecimento artificial, existem alguns problemas com as fontes de radiação, porém este método é muito utilizado quando se deseja resultados rápidos. Um dos problemas deste método é a difícil correlação com o envelhecimento natural devido, principalmente, à diferença da intensidade e composição espectral da fonte para com a radiação solar. Também existe outros problemas, como a dificuldade de reproduzir componentes do ambiente, o espaço físico reduzido, e diminuição da radiação devido ao tempo de vida útil da fonte (ALLEN *et al*., 1996).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - MATERIAIS

Os amidos de arroz, mandioca e milho utilizados nos experimentos foram adquiridos na rede local de supermercados da cidade de Belém-PA. O plastificante utilizado foi o glicerol (pureza 99,9% e P.M. 92,09), e como solvente água destilada. A Figura 3.1 apresenta as etapas do processo.

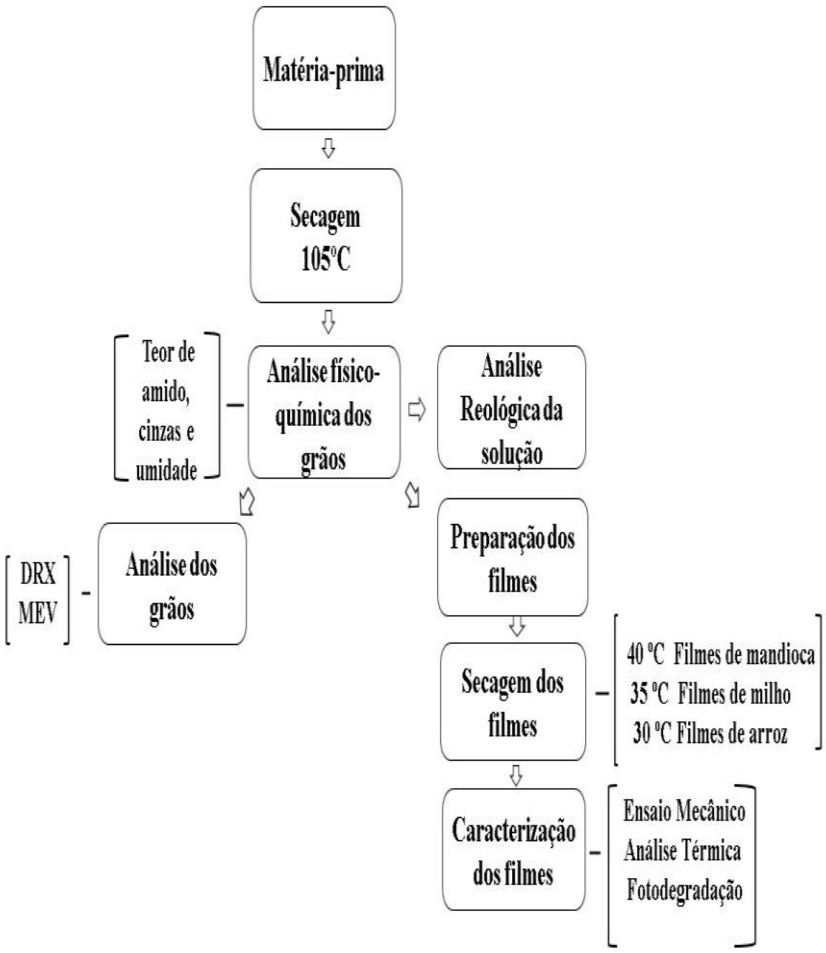


Figura 3.1 - Etapas do processo.

3.2 - MÉTODOS

3.2.1 - Caracterização do amido

3.2.1.1 - Determinação de umidade, teor de amido e teor de cinzas

O teor de umidade dos amidos foi realizada segundo a Norma Adolfo Lutz para determinação de umidade de produtos amiláceos. O material foi adicionado em bandejas e levado para estufa a 110 ºC, e medido de uma em uma hora até massa constante.

Para determinar o teor de amido pesou-se 1,0 g da amostra previamente seca (ou com umidade conhecida) em tubos. Em seguida adicionou-se 5ml de HCL concentrado. A solução foi homogeneizada e os tubos foram vedados com algodão. Os quais foram encaminhados para autoclave à temperatura de 121 ºC por aproximadamente 40 minutos. A seguir as amostras foram transferidas para béqueres e com o auxílio de pHmetro (Quimis) a solução foi neutralizada com NaOH 10 % (m/v). Após neutralização o volume foi transferido para balão volumétrico de 250 ml e o restante foi completado com água destilada. Em seguida, foi realizada a titulação com açucares por Lane-Eynon utilizando solução de Felhing A e B. Para determinar o teor de amido utilizou-se a Eq. (3.1):

$$\%Amido = \frac{v_l.TL.90}{\bar{v}.PA} \qquad (3.1)$$

$\bar{v}$: Volume médio gasto; v_l: Volume da solução; *TL*: Título; *PA*: Peso da amostra.

O teor de cinzas foi realizado segundo a Norma nº 52 (7/11/2011) que faz a determinação de cinzas de farinhas e produtos amiláceos. Em que é determinado segundo a diferença de massa inicial e final da amostra. Foram medidos 5 g de cada amostra em cadinho, e levado para completa incineração em forno mufla durante 24 horas. A temperatura inicial de 150 ºC, aumentando de 30 em 30 minutos 50 ºC, até temperatura de 550 ºC.

3.3 - PREPARAÇÃO DOS FILMES

A Figura 3.2 apresenta as etapas de preparação das soluções filmogênicas.

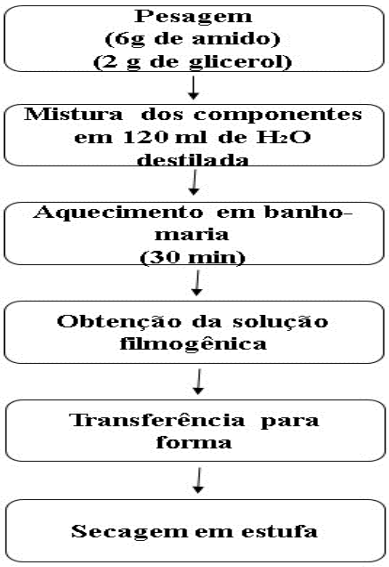


Figura 3.2 - Preparação dos filmes.

Para a formulação dos filmes utilizou-se uma mistura de amido-água-glicerol. Preparou-se uma solução aquosa de 6 g de amido, 2 g de plastificante e 120 ml de água destilada. Todos os filmes foram produzidos em uma única proporção de 3:1 (amido/glicerol). Os componentes foram misturados e aquecidos em banho-maria à temperatura de 100 ºC, por aproximadamente 30 minutos. Em seguida, as soluções foram adicionadas em superfícies lisas de silicone medindo 26 x 24,5 cm. A Figura 3.3 apresenta os materiais utilizados para preparação dos filmes.

Figura 3.3 - Materiais utilizados na preparação das soluções filmogênicas.

Logo após, as mesmas foram encaminhados para estufa com circulação de ar, por 24 horas a 40 ºC para as soluções de mandioca, 20 horas a 35 ºC para as de milho e 18

horas a 30 ºC para as de arroz. A Figura 3.4 apresenta o material a ser levado para estufa, enquanto que a Figura 3.5 mostra o equipamento de secagem utilizado.

Figura 3.4 - Solução filmogênica para secagem.

Figura 3.5 - Secador de alimentos.

3.4 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A caracterização estrutural dos grãos de amido foi realizada por difração de raios-X no Laborátorio de Fisíca da UFPA. Os difratogramas de raios-X foram obtidos diretamente dos amidos. As análises foram realizadas a temperatura ambiente, no intervalo angular de 5-75º (2θ) em um difratômetro D8 Advance (Bruker), com eletrodo

de cobre operando com potência de 40 Kv/40 mA, a uma velocidade de 0,02º/0,2s. A cristalinidade foi determinada empregando-se o método utilizado por HULLEMAN *et al.* (1999).

3.5 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Os grãos de amido foram analisados através do microscópico eletrônico de varredura (Hitachi, TM 3000), no Laboratório de Materiais e Caracterização e da UFPA-MATCAM, com um aumento de 1.500x, utilizando uma aceleração potencial de 5kV durante a obtenção das micrografias. Pequenas porções das amostras foram montadas sobre lâminas usando uma fita duplo-adesiva. As superfícies dos biofilmes foram verificadas através do microscópio ótico (Nikon eclipse, LV 150), utilizando uma ampliação de 100x.

3.6 - ESPESSURA

A espessura dos filmes foi medida com auxílio de um micrômetro digital (ZAAS Precision). Foram realizados 12 medições em cada filme.

3.7 - ENSAIOS MECÂNICOS

Os ensaios mecânicos dos biopolímeros foram avaliadas por teste de tração em máquina de ensaios (Emic, DL500) no Laboratório de Ecocompósitos da Faculdade de Engenharia Mecânica/UFPA, com célula de carga de 5 KN, acoplado em garras que foram adaptadas com suportes perfurados para o encaixe de um fixador, como mostra a Figura 3.7. Para realização do ensaio de tração, foram utilizados filmes com formato recomendado pela norma ASTM D882 (1993).

Os corpos de prova possuíam 10 cm de comprimento e 2,5 cm de largura. Foram analisados 10 corpos de prova para cada amostra. Os filmes foram suportadas em placas metálicas e fixados com fita adesiva e posteriormente, colocados no equipamento como mostra a Figura 3.6.

Figura 3.6 - Ensaio de Tração.

Figura 3.7 - Placas adaptadas.

Os corpos de prova foram tracionados a uma velocidade constante de 50 mm/s até sua ruptura. Os parâmetros avaliados foram: Módulo de Elasticidade, Força Máxima (N) e a Deformação Máxima (mm). Os resultados dos ensaios de tração foram registrados por um computador, que apresenta os gráficos na forma de força em função do alongamento.

3.8 - TERMOGRAVIMETRIA (TG/DTG)

As curvas para investigação da estabilidade térmica dos biofilmes foram adquiridas com o Analisador Termogravimétrico (TG) Shimadzu, modelo (TGA-50) no Laboratório de Óleos Essenciais da UFPA. Cerca de 5,0 mg de cada amostra foram medidos em cela de platina e os ensaios foram realizados em atmosfera de nitrogênio (50ml min^{-1}), com taxa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}, da temperatura ambiente até 600 ºC. As temperaturas em que a velocidade de decomposição da amostra é máxima (T_d) foram obtidas através das curvas termogravimétricas derivadas (DTG).

3.9 - FOTODEGRADAÇÃO

O Laboratório de Pesquisas em Corantes da Faculdade de Engenharia Química/UFPA desenvolveu uma câmara de fototratamento que utiliza lâmpadas para verificar a influência da luz sobre o material a ser analisado. O equipamento possui as dimensões 46 x 38 cm, tendo a parte interna revestida de material refratário (papel alumínio), como apresenta a Figura 3.9. As amostras dos filmes foram colocadas em placas de vidro

situados a 33 cm da fonte de luz. Os filmes sob a luz infravermelho ficaram a uma temperatura de 70 ºC, enquanto que os filmes sob a luz UV a uma temperatura de 35 ºC. O fototratamento foi realizado com lâmpada UV de 30 W e fluxo luminoso de 3000 lm, e lâmpada Infravermelho de 150 W e fluxo luminoso de 3200 lm. A exposição à luz solar ocorreu de 10:00 horas da manhã às 16:00 horas da tarde com picos de temperatura de 42 ºC. As Figuras 3.8 e 3.9 apresentam os biofilmes quando expostos às irradiações.

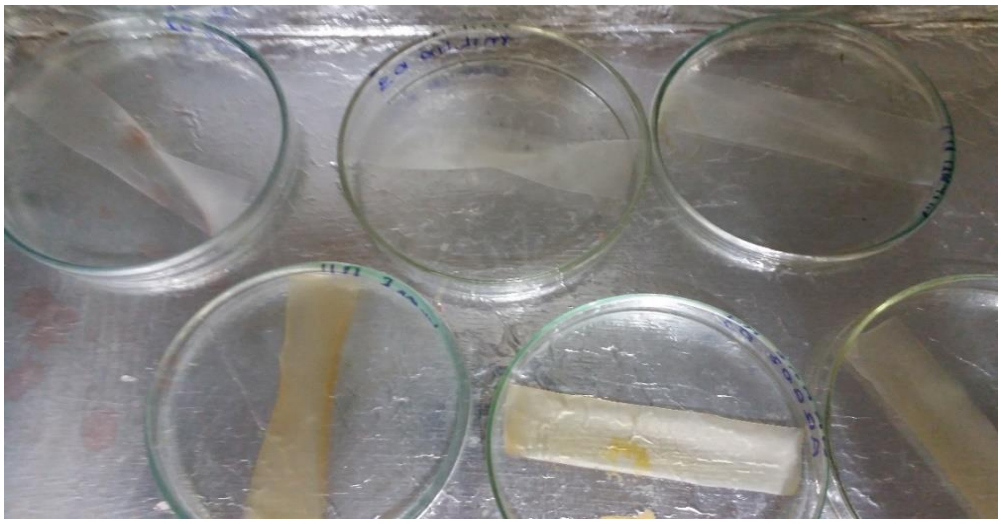


Figura 3.8 - Biofilmes expostos à irradiação artificial.

Figura 3.9 - Biofilmes expostos à irradiação solar.

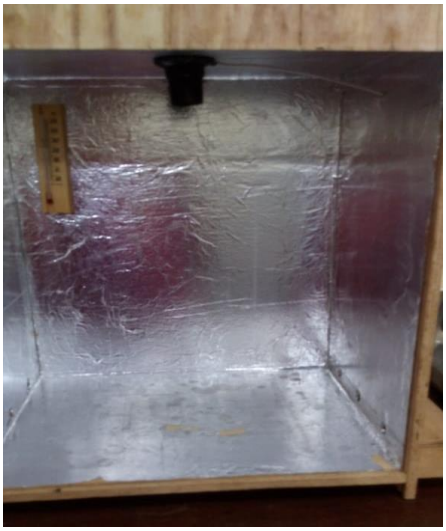


Figura 3.10 - Equipamento de fototratamento.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA

A Tabela 4.1 mostra os resultados da análise físico-química dos amidos utilizados na elaboração dos biofilmes.

Tabela 4.1 - Resultados das análises Físico-Química dos amidos.

Amostra	% amido	% Cinzas	% Umidade
Arroz	52,92	0,21	12,15
Mandioca	66,08	0,12	10,6
Milho	69,54	0,17	10,2

Os teores de amido obtidos neste trabalho, são considerados menores do que geralmente é encontrado em trabalhos realizados com as mesmas matérias primas. DIAS (2008) ao caracterizar o amido de arroz para preparações de filmes encontrou teores de amido de 90 %. VICENTINI (2003) ao trabalhar com amidos de mandioca, também encontrou valores menores de amido, e justificou que essa variação pode estar relacionada a diferença de espécie ou origem botânica, ou pelo método de extração que foi utilizado, ou então, a época de colheita, região em que a as matérias-primas são cultivadas, ou até mesmo, o método de lavagem utilizado para retirada do amido pode ocasionar tal variação. Também deve-se levar em consideração que os amidos utilizados para o presente trabalho, já sofreram um processamento, não sendo utilizados amidos retirados diretamente da fonte vegetal.

Constatou-se que a cada 100 % de matéria integral têm-se valores de 0,2 % de cinzas para o arroz, 0,12 % para a mandioca e 0,17 % para o milho. Geralmente, as cinzas ou resíduo mineral fixo estão presentes nos grânulos em quantidades muito pequenas. De acordo com a Legislação Brasileira, o teor máximo de cinzas permitido para o amido é de 0,25 % (BRASIL, 1978), logo, o resultado apresentado está na faixa admissível.

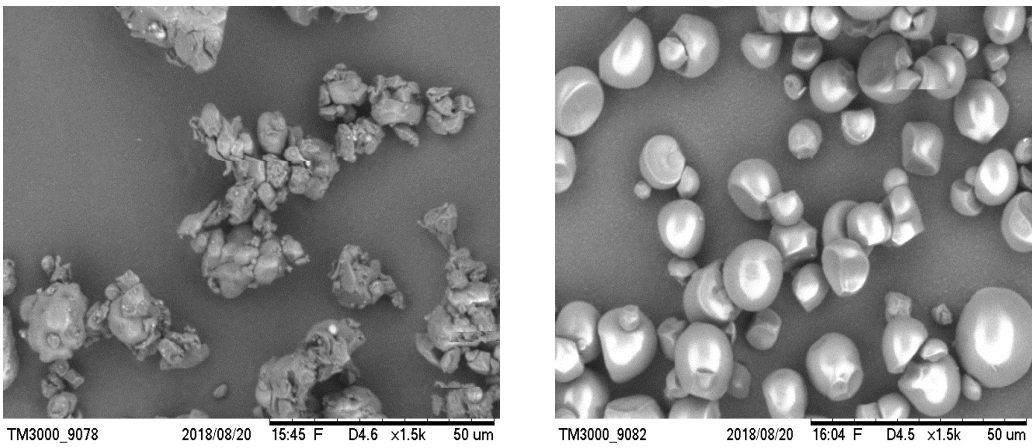
O teor de umidade da fécula de mandioca foi 10,6 %, próximo ao valor do amido de milho de 10,2 % e o arroz com 12,15 %, esses valores são considerados bons para

amidos, evitando-se que sejam muito secos e com provável degradação estrutural, ou amidos com alta atividade de água, que favorece a proliferação de microrganismos. Eles estão dentro do valor máximo estipulado pela Legislação Brasileira na Resolução nº 12 de 1978 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (BRASIL, 1978), que é de 14 %.

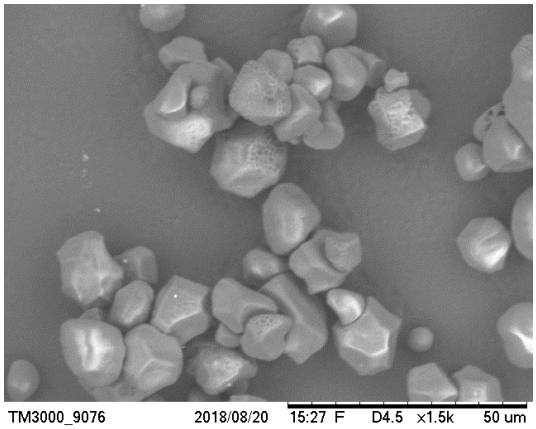
Pelo exposto, observa-se que os teores de umidade, cinzas e carboidratos das matérias-primas quando comparados entre si, não se encontraram com grandes variações, mas dependendo da sua origem botânica, método de extração ou época de colheita, eles podem ter grandes diferenças. E, segundo os resultados apresentados, os amidos trabalhados estão dentro dos padrões de qualidade estabelecidos.

4.2 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS AMIDOS

A Figura 4.1 mostra as fotomicrografias obtidas por MEV dos grãos de amido de (a) arroz, (b) mandioca e (c) milho. Os grãos de amido de mandioca apresentam forma arredondada, e os grãos de amidos de arroz e milho exibem forma poliédrica e irregular, conforme relatado por CEREDA (2001).



(a) (b)



(c)

Figura 4.1- MEV dos grãos de amido 1500x: (a) arroz; (b) mandioca; (c) milho.

As características físicas dos grãos de amido (forma e tamanho) variam de acordo coma fonte botânica, assim como, do genótipo e do método de produção.

Os grãos de amido de mandioca são bastantes citados na literatura, como possuidor de um formato arredondado ou oval e tamanho na faixa de 4,0 a 35,0 μm (YUAN *et al*., 2007). Igualmente os grânulos de arroz, que possuem de 3 a 10 μm e o de milho o tamanho de 10 a 15 μm (FLINT, 1994), com forma poliédrica e angular. Pelo que encontra-se através da literatura, de autores de outros trabalhos, é que os tamanhos dos grãos citados (arroz, milho e mandioca), variam de autor para autor, mas isso deve-se ao tipo de amido trabalhado, período de colheita, estágio de maturação, safra, etc. Mas, percebe-se que apesar dos tamanhos apresentarem certas diferenças em suas classificações, a ordem sequencial dos mesmos sempre será a mesma, sendo o grão de mandioca o que tem o maior diâmetro, seguido pelo de milho e por último o grânulo de arroz com o menor diâmetro.

De acordo com MEDINA e SALAS (2007), o tamanho e a natureza dos grãos são fatores importantes e têm influência determinante na processabilidade do amido como termoplástico. A natureza, morfologia e estrutura do grânulo afetam a solubilidade (no meio do plastificante) e o poder de inchamento granular que finalmente facilita a liberação das cadeias poliméricas para a formação de uma matriz ou fase amorfa continua. O tamanho e a forma dos grãos de amido estão entre os fatores de importância na determinação de usos potenciais do amido. A granulometria por si só, não parece ter um forte efeito sobre o desempenho do amido. No entanto, acredita-se ser um fator importante que contribui, por exemplo, com a temperatura e rapidez com que um amido é gelatinizado. O amido de arroz e milho por exemplo, tem conteúdo de amilose no mesmo intervalo, mas grânulos de amido de milho são maiores e, como resultado incham mais

facilmente. Quanto maior o grão, menor é a ligação molecular e assim os grânulos incham mais rápido. Confirmando-se isso com os amidos de mandioca que apresentaram um processo de gelatinização em menor tempo quando comparado as demais soluções filmogênicas.

4.3 - ANALISE DE DRX

A análise por técnica de difração de raios-X permite classificar os amidos dentro dos três padrões cristalinos existente para amidos, que dependendo da sua estrutura cristalina tem-se a classificação em A, B e C. Estes padrões de cristalinidade dependem, em parte, do comprimento das cadeias de amilopectina, da densidade de empacotamento dentro dos grânulos, bem como a presença de água (SAJILATA, 2006).

As Figuras 4.2, 4.3 e 4.4, apresentam os padrões de raios-X. Estes são definidos com base nos espaços interplanares e na intensidade relativa das linhas de difração dos raios-X.

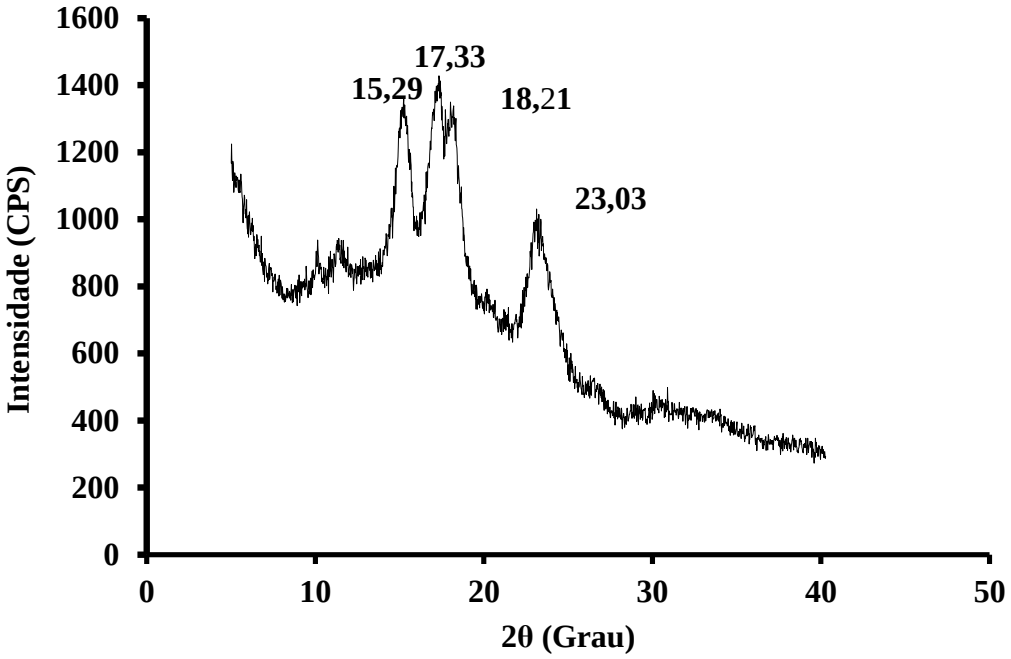


Figura 4.2 - Difratograma de raios x de amido de mandioca.

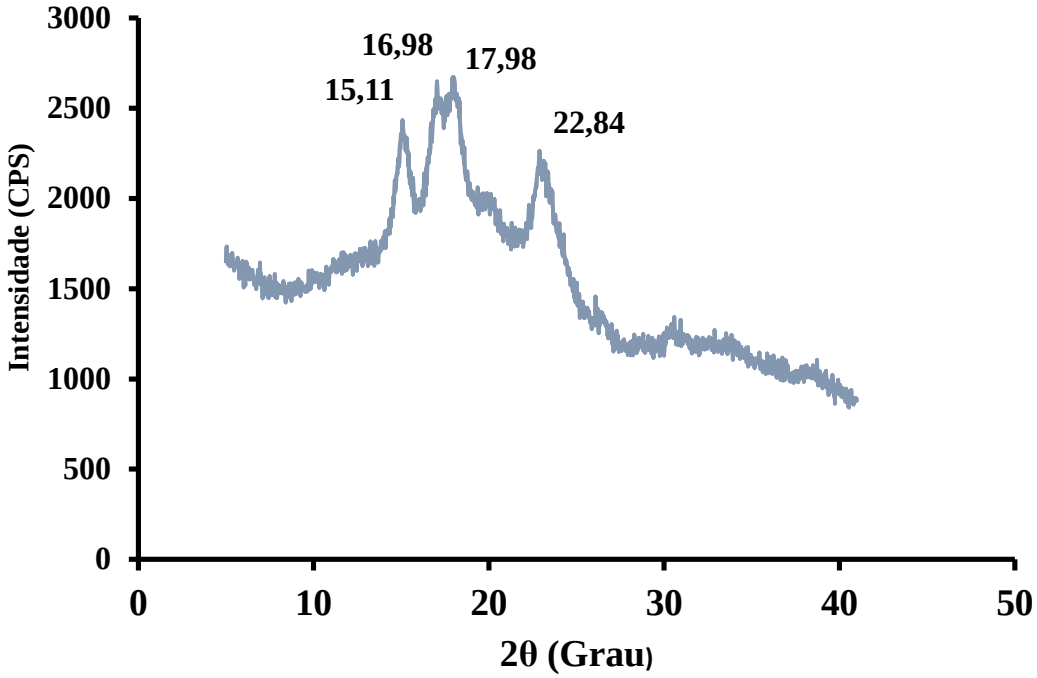


Figura 4.3 - Difratograma de raios x de amido de arroz.

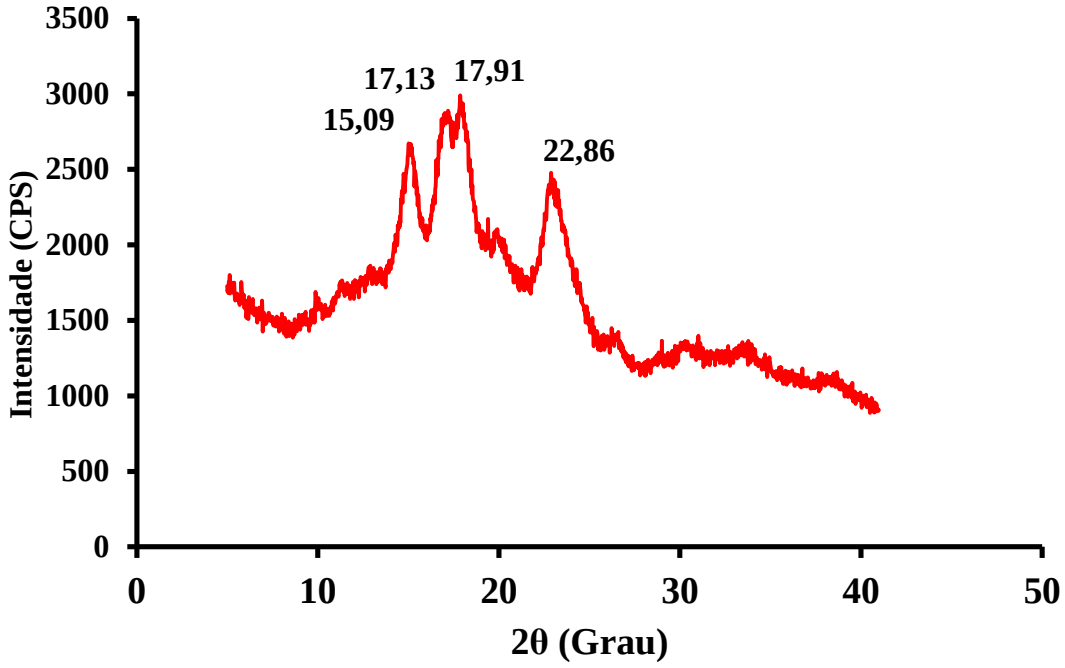


Figura 4.4 - Difratograma de raios x de amido de milho.

Nas Figuras 4.3 e 4.4, observa-se picos em 2θ igual a: 15º e aproximadamente 23º, com maiores picos em 17º. Isso caracteriza estruturas do tipo A, como afirma LIMA (2012), que também encontrou em seu estudo com farinhas de várias espécies de amidos, a mesma classificação de cristalinidade para amidos de cereal. O espectro de DRX do amido de mandioca apresentou picos em torno de 15, 17, 18 e 23º, característicos dos

grãos de estrutura do tipo A. A mandioca por ser um tubérculo deveria estar classificada com o padrão cristalino do tipo B, mas como possui a presença de um pico de intensidade alta em 15º e um dupleto intenso em 17 e 18º, isso permite a classificação dentro do tipo A-b, também denominada como C_a (C com proximidades ao A) (KAWABATA, 1984). Resultados parecidos para a fécula de mandioca também foram encontrados em trabalhos realizados por autores como VICENTINI (2003) e SANTOS (2012) que classificam a fécula em geral no tipo C, constituída por 90% de cristalinidade do tipo A e 10% do tipo B.

Segundo HIZUKURI *et al*. (1997) os tipos de polimorfismos A, B ou C são determinados principalmente pelo comprimento médio das cadeias da amilopectina. Amidos com grandes proporções de cadeias curtas normalmente são associados com o padrão A, enquanto aqueles que possuem poucas proporções de cadeias curtas e mais proporções de cadeias longas estão associados ao padrão B.

A cristalinidade dos grânulos de amido é atribuída principalmente à amilopectina e não a amilose, que embora seja linear, apresenta uma conformação que dificulta sua associação regular com outras cadeias. O índice de cristalinidade das diferentes amostras não apresentou grandes variações, o amido de mandioca apresentou IC= 0,62 %, o amido de arroz IC= 0,61 % e o amido de milho IC= 0, 59 %.

Os valores de cristalinidade relativa encontrados neste trabalho para os amidos são maiores que aqueles encontrados por GARCIA (2013), que em seu trabalho caracterizou várias espécies de amidos como milho, inhame, batata, mandioca, etc., e tendo como resultados, índices de cristalinidade variando entre 26,80 a 37,30 %. Essas diferenças encontradas em literatura podem ser devido a diferenças nos teores de umidade em que os dados foram coletados, uma vez que neste trabalho para a realização dessas análises, as amostras foram previamente secas em estufa por 24 horas, possuindo após isso uma umidade relativa menor que 14 %. O grau de cristalinidade dos amidos aumenta significativamente com a redução no teor de umidade. Embora os amidos apresentem o mesmo perfil de difração de raios-X, os picos se tornam mais pontiagudos e há uma diminuição da região amorfa (TAO, 1997). Desta forma, é difícil comparar os resultados desde trabalho com os encontrados na literatura, uma vez que a porcentagem de cristalinidade nos diferentes trabalhos tem sido determinada a diferentes teores de umidade, e em alguns casos os dados são publicados sem qualquer menção do teor de umidade na qual a medida foi realizada

4.4 - REOLOGIA DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS

O amido granular não possui característica termoplástica. No entanto, quando submetido à pressão, cisalhamento, temperaturas na faixa de 90-180 ºC e na presença de um plastificante como água e/ou glicerol, o amido se transforma em um material fundido. Nesse processo, as cadeias de amilose e amilopectina estão intercaladas, e a estrutura semicristalina original do grânulo é destruída.

A análise reológica apresentada pela Figura 4.5, mostra o perfil de viscosidade a partir das soluções de amido. A solução filmogênica do arroz apresentou menor viscosidade entre as soluções analisadas. Essas características apresentadas pelas amostras estudadas podem estar ligadas ao teor de amilose apresentado pelo amido de arroz, que segundo VICENTINI (2003) é de 30 % para os amidos de arroz, 28 % para os de milho e 17 % para os de mandioca. A presença de amilopectina favorece o inchamento dos grânulos de amido, enquanto a amilose o inibem (SINGH *et al*., 2003). Altos teores de amilose estão associados a menores viscosidades, além de aumentar a estabilidade dos grânulos à ruptura sob agitação, pois as moléculas lineares fortemente associadas mantêm a integridade do grânulo de amido aumentando sua resistência à agitação mecânica além de apresentar temperaturas de pasta mais elevadas e contribuir para a alta tendência a retrogradação. Isso confirma-se pelo tempo em que as soluções de arroz necessitaram para formar os filmes, pois, foram menores do que os de milho e mandioca.

A tendência a retrogradação representa a capacidade da amilose se reorganizar durante o resfriamento da pasta formando um gel. A maior tendência a retrogradação foi apresentada pelas soluções de arroz, seguida do amido milho e por último o amido de mandioca.

A solução de amido de mandioca apresentou a maior resistência ao fluxo. Isso pode ser devido a proporção de cadeias ramificadas de amilopectina do amido de mandioca que é maior do que em amidos de milho e arroz. Resultando em um aumento no grau de emaranhamento entre as moléculas, influenciando assim, na viscosidade da solução.

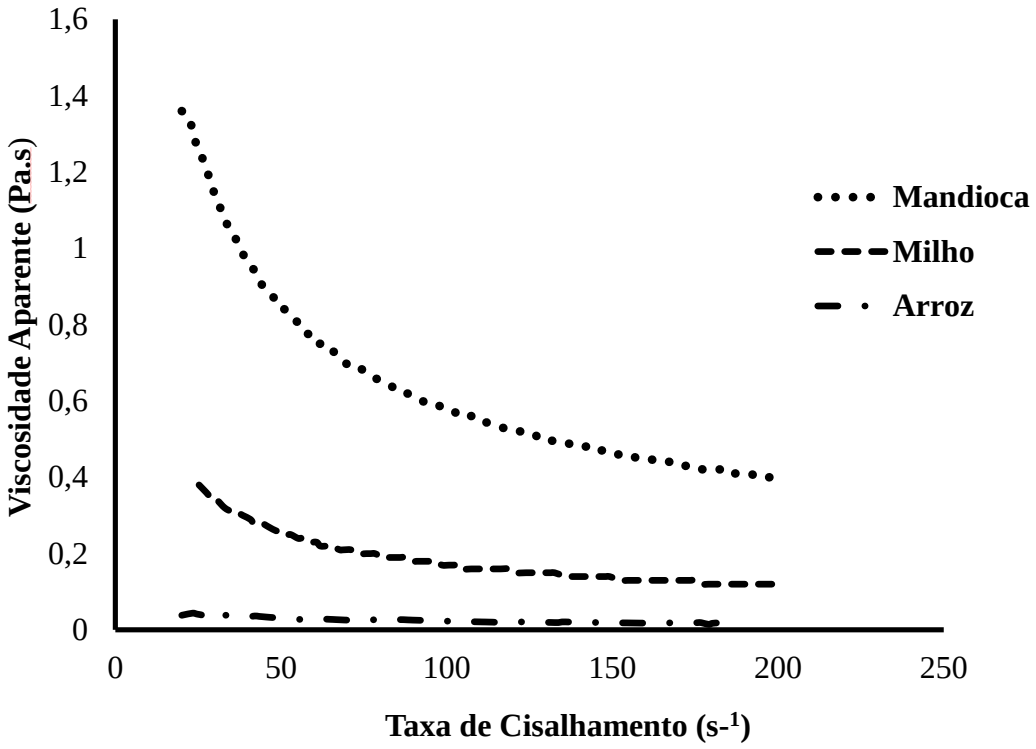


Figura 4.5 - Curvas de viscosidade das soluções filmogênicas.

4.5 - ESPESSURA

A Tabela 4.2 apresenta os resultados das espessuras dos filmes. A espessura determinada pela medição direta através de micrômetro foi de 0, 214± 0,03 mm para os filmes de mandioca e 0,174± 0,03 mm para o milho. Os filmes de arroz apresentaram espessura de 0,150± 0,03mm, é o menor valor de espessura comparados aos outros filmes, esse resultado deve estar associado ao teor de amido de arroz que segundo os resultados de % amido é o menor entre os três amidos estudados, sendo a espessura dos filmes maior quanto mais elevado forem os teores de amido (JUNIOR, 2009). Junto a isso, está o tamanho do grão do amido de arroz que segundo CORRADINI *et al*. (2007), é o menor entre os amidos trabalhados, podendo também ter colaborado para este resultado, pois está relacionado com a viscosidade da solução. Também deve-se levar em consideração a viscosidade das soluções filmogênicas, pois a solução de arroz foi que apresentou a menor viscosidade. Apesar de haver diferença de espessura entre os filmes, esse resultado é considerado positivo no geral, pois, mostra de certa forma, a homogeneidade do filme formado apresentando poucas alterações em sua espessura, apesar do processo de formação ser pelo método de *casting* que é difícil de controlar a mesma.

Tabela 4.2 - Espessuras dos biofilmes.

Biofilme	**Espessura (mm)**
Mandioca	0, 214 ± 0,05
Milho	0,174 ± 0,03
Arroz	0,150 ± 0,02

Os biofilmes de mandioca e milho mostraram-se transparentes e brilhantes, oposto a isso, os filmes de arroz apresentaram partículas insolúveis, deixando o filme mais opaco conforme mostra a Figura 4.7. A transparência dos filmes é dependente do teor de amilose, quanto menores os teores de amilose, géis mais transparentes são observados (CRAIG *et al*., 1989), e pode-se observar isso, através das soluções formadas como apresentado na Figura 4.6, em que a solução de mandioca apresentou-se mais transparente, seguida pela de milho, e sendo a de arroz mais opaca.

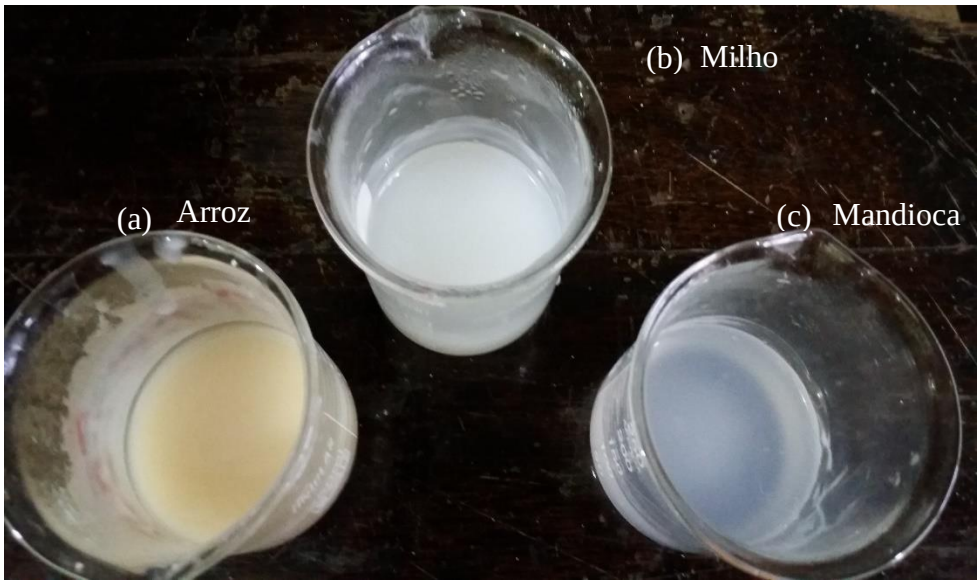


Figura 4.6 - Soluções filmogênicas: (a) arroz, (b) milho e (c) mandioca.

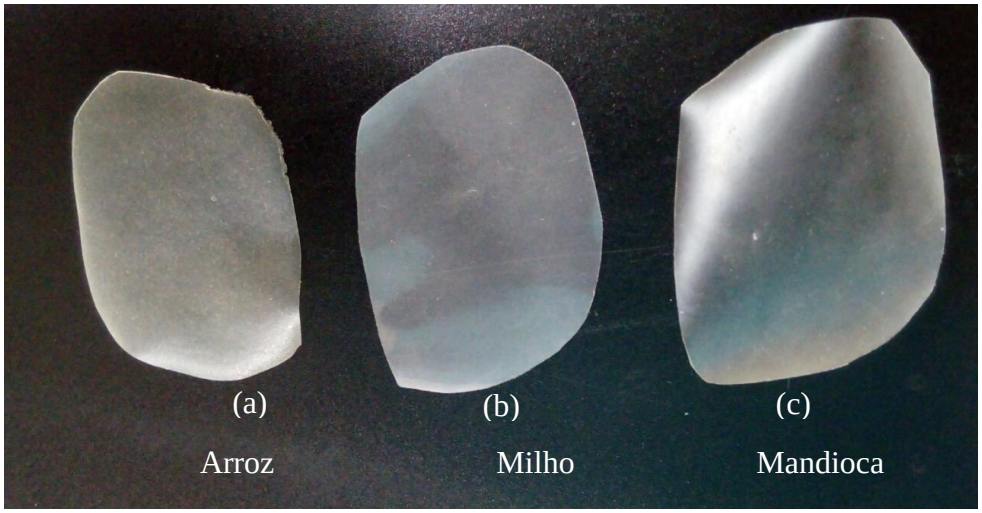
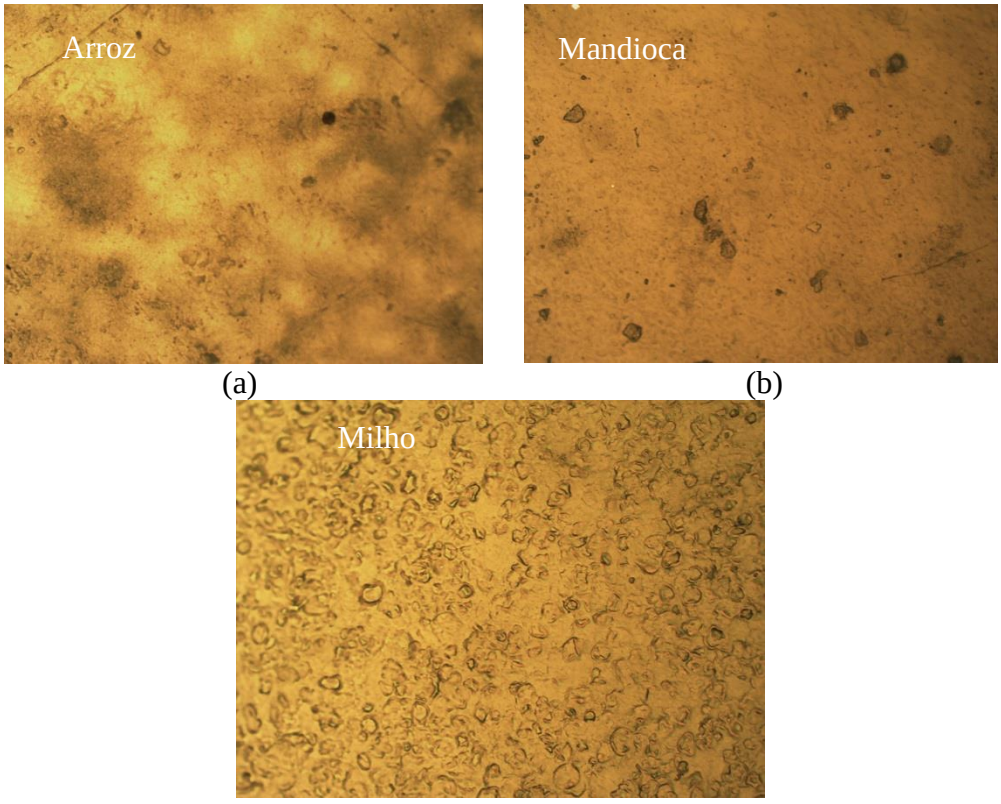


Figura 4.7 - Biofilmes: (a) arroz, (b) milho e (c) mandioca.

4.6 - MICROSCOPIA ÓTICA

As fotomicrografias obtidas por microscópio ótico das superfícies dos filmes em aumento de 200x, estão presentes na Figura 4.8 (a, b, c).



(a) (b)

(c)

Figura 4.8 - Fotomicrografias de superfícies: (a) Arroz, (b) Mandioca, (c) Milho.

As superfícies dos biofilmes de mandioca (Figura 4.8 b), apresentaram-se lisas e quase sem imperfeições, mas observa-se alguns pontos de amidos dispersos em suas superfícies. Os filmes de arroz (Figura 4.8 a), apresentaram pequena rugosidade e também alguns grãos não gelatinizados. A presença de grãos mostra que o tempo de processamento não foi suficiente para desestruturá-los. DIAS (2008) ao desenvolver o mesmo trabalho com filmes de arroz, também obteve filmes rugosos com grânulos não dissolvidos.

Os biofilmes de milho merecem especial atenção, pois sua fotomicrografia (Figura 4.8 c) evidencia grande diferença em relações aos outros dois filmes. Percebe-se muitos grãos não gelatinizados e vários outros parcialmente gelatinizados. No entanto, quando observa-se sua aparência não identifica-se qualquer tipo de irregularidade, como no filme de arroz com a rugosidade. Os grãos de milho mostraram-se mais resistentes, pois nos filmes de mandioca e arroz observa-se poucos grãos em suas superfícies. Isso pode estar relacionado com geometria do grão de milho que mostra-se irregular, dificultando o contato eficaz com a água. No entanto, apesar de apresentar uma fotomicrografia diferenciada, nota-se que o filme conseguiu formar-se de maneira continua e lisa.

SOUZA (2000), ao produzir termoplásticos com amido de milho, também obteve filmes com um perfil aparentemente homogêneo. Entretanto, a observação do mesmo em microscópio ótico mostrou a presença de vários grãos que não foram rompidos durante o processamento.

Em todos os biofilmes observa-se grãos de amido não totalmente rompidos, indicando que o tempo para gelatinização da solução não foi suficiente para gelatinização total dos mesmos, principalmente para os filmes de milho. A presença de grânulos intactos ou não completamente fundidos influencia diretamente em suas propriedades mecânicas.

4.7 - ENSAIO MECÂNICOS

Os ensaios de tração expressam a resistência do material à deformação por alongamento quando submetido a uma força externa (SARANTÓUPOLOS *et al*., 2002). Os resultados de tensão máxima, deformação e módulo de elasticidade estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Propriedades de tração dos filmes de amido.

Amostras	Tensão (MPa)	Deformação (mm)	Modulo de Young (MPa)
ARROZ	0,36 ± 1,38	38 ± 2,68	1,35 ± 2,28
MANDIOCA	0,64 ± 2,85	19 ± 1,24	3,57 ± 1,79
MILHO	0,92 ± 2,47	8 ± 2,24	5,18 ± 2,74

Os teores de amilose dos amidos termoplásticos exercem grande influência nos resultados mecânicos. Essas diferenças nos comportamentos dos filmes de amidos com diferentes proporções de amilose/amilopectina podem ser explicadas pelo efeito da cristalinidade formada após o processamento e armazenamento dos filmes. A amilose após a gelatinização do grão e o processo de retrogradação forma a cristalinidade nos filmes. Por ser uma molécula linear, tem maior facilidade em se ligar com outras moléculas de amilose, possuindo uma cinética de cristalização maior do que a amilopectina, formando assim a cristalinidade dos mesmos.

A regularidade da molécula de amilose proporciona a formação de regiões cristalinas, tendo assim, um maior número de pontos de contato, apresentando uma maior coesão entre as moléculas dos filmes, dificultando seu alongamento quando lhe for aplicado uma força. Esperava-se com os resultados que os filmes de arroz apresentassem os maiores valores de tensão na ruptura pois, conforme CORRADINI *et al*. (2007), apresenta o amido de arroz como sendo o possuidor da maior proporção de amilose (30 %), seguido pelo de milho (28 %) e o amido de mandioca com a menor proporção (18 %), deveria então, ser o filme mais resistente devido a cristalinidade formada pelas cadeias de amilose.

Os biofilmes de milho apresentaram a maior tensão de ruptura e menor deformação, caracterizando-se como o material mais resistente entre os três. A força necessária para romper o filme de arroz é menor que a força necessária para romper os filmes de milho e mandioca. A diferença de resistência entre filmes de arroz e de milho que são da mesma classe botânica (cereal) se faz evidente, apesar deles possuírem a mesma classificação de cristalinidade, no entanto, os tamanhos dos grãos são diferentes, influenciando isso, na viscosidade e também na espessura dos filmes, tendo novamente o filme de arroz a menor viscosidade e espessura entre os três filmes analisados. Também, a análise físico-química mostrou que o teor de amido do arroz (52,92 %) é menor que o

de milho (69,54 %) e o de mandioca (66,08 %), podendo também ter influenciado tal resultado.

O alongamento na ruptura é a medida da ductilidade do filme e pode ser considerada como uma característica que define a habilidade do filme em deformar antes de ocorrer sua ruptura. Os resultados do ensaio de tração tiveram vários influenciadores ao qual identificou-se através de outras análises realizadas. Através das micrografias observa-se que muitos grãos não foram dissolvidos nos filmes de milho, podendo ter acarretado com isso uma maior resistência do mesmo. O amido de mandioca apesar de possuir a menor proporção de amilose, apresentou valores de viscosidade e espessura maiores que os filmes de arroz, podendo assim ter influenciado para que os filmes de mandioca fosse mais resistente que os de arroz.

SOUZA (2000) ao produzir biofilmes de amido de milho por processamento em extrusora mono- rosca e dupla-rosca, obteve através do processamento desta última, filmes flexíveis e transparentes sem a identificação de grãos não rompidos, como mostrou a técnica de microscopia eletrônica de varredura. No entanto, o processamento dos filmes pela extrusora mono-rosca, não favoreceu o rompimento de todos os grãos de amido, sendo isso uma variável influenciadora dos resultados de ensaios de tração, em que filmes oriundo de extrusora mono-rosca possuíram os maiores valores de tensão na ruptura. Na Figura 4.9 estão apresentadas as curvas de tensão e deformação obtidas através de ensaios de tração.

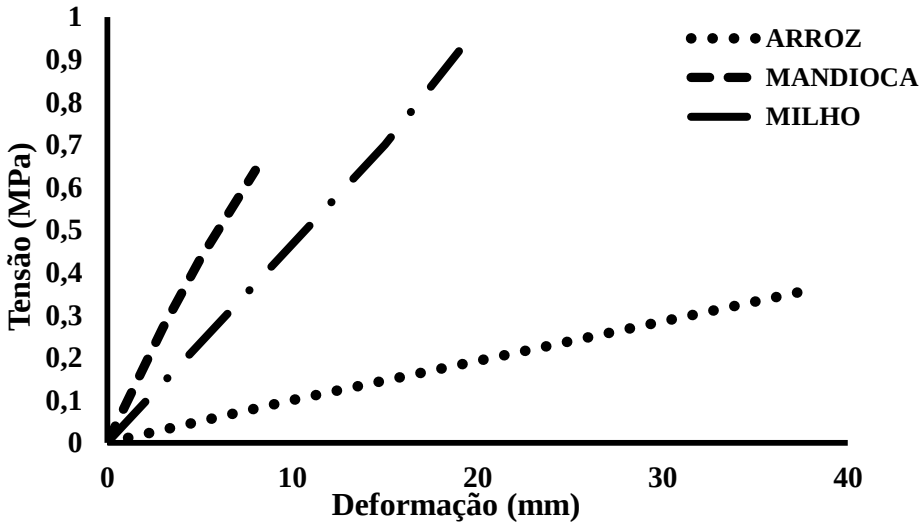


Figura 4.9 - Tensão vs deformação dos filmes de amido.

4.8 - TERMOGRAVIMETRIA (TG/DTG)

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica destrutiva, na qual monitora-se a variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo em um ambiente de temperatura e atmosfera controladas. Seu princípio de funcionamento consta em analisar a perda ou a agregação de massa à amostra em temperaturas variadas. A DTG das curvas são registradas a partir das curvas de TG e correspondem a derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt).

A Figura 4.10 mostra que ocorreu uma discreta perda de massa em todas as amostras dos filmes, atribuindo o primeiro evento entre 100 °C e 180 °C à saída de água das amostras, uma vez que as cadeias de glicose que constituem o amido são interligadas e enroladas sobre si mesmas e apresentam diferentes graus de hidratação. Observa-se que a degradação dos filmes aconteceu em praticamente uma etapa. Quando analisa-se os gráfico de TG's nota-se que existe grande semelhança na maneira como se degradam os três filmes, apresentando a mesma forma em suas curvas. No entanto, quando observa-se os gráficos de DTG's verifica-se diferenças entre os mesmos em suas temperaturas de degradação máxima.

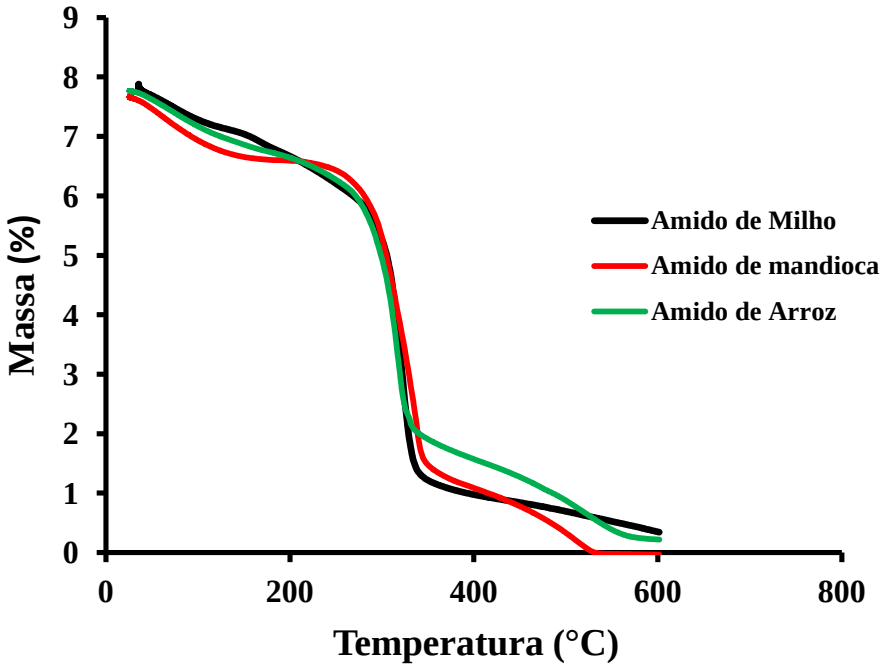


Figura 4.10 - TG's dos biofilmes.

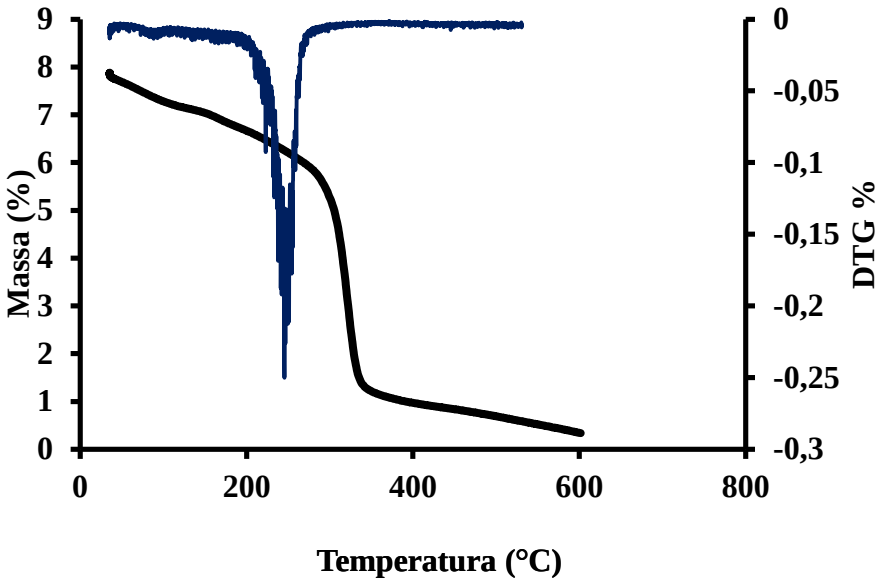


Figura 4.11 - DTG do biofilme de milho.

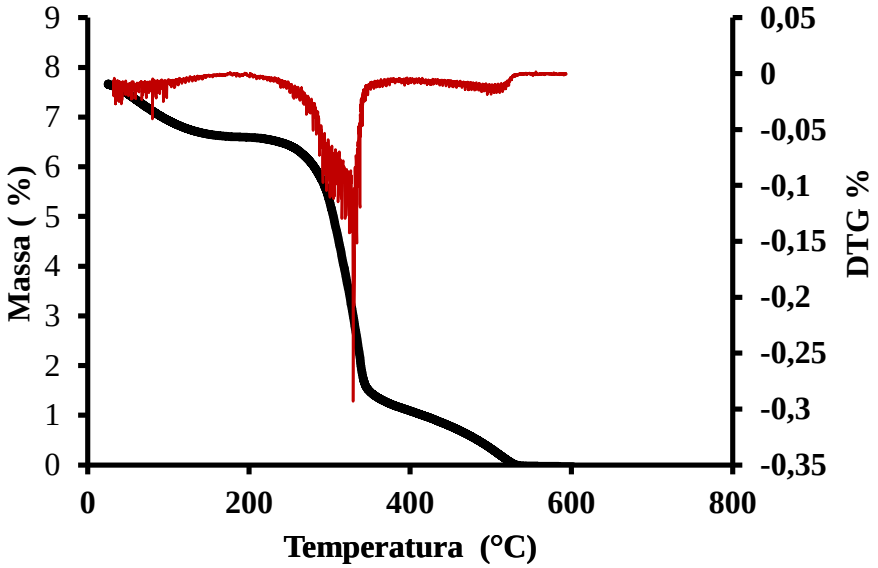


Figura 4.12 - DTG do biofilme de mandioca.

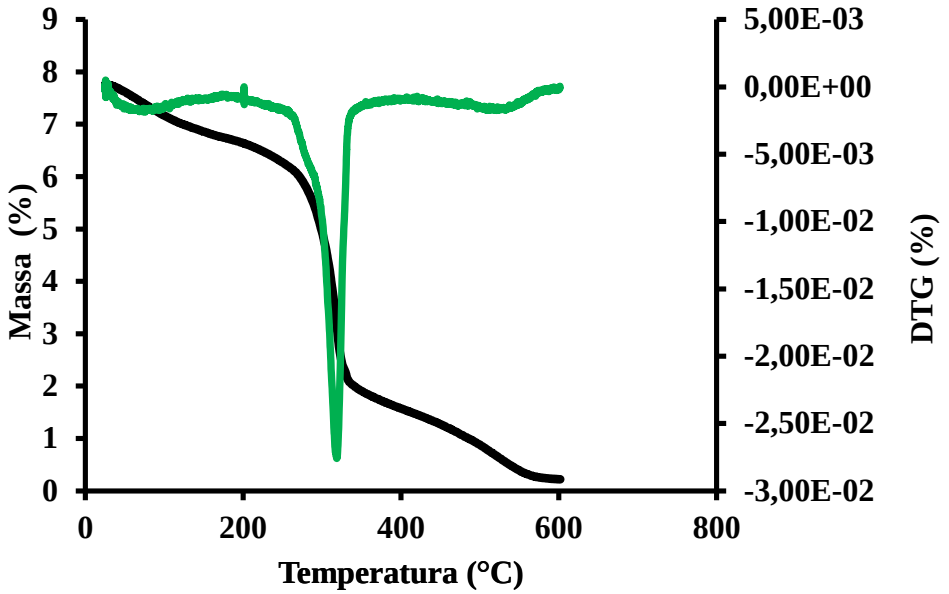


Figura 4.13 - DTG do biofilme de arroz.

A temperatura de pico observado pela DTG para o principal evento térmico dos filmes de arroz e mandioca está nas temperaturas de 320 e 329 ºC respectivamente. Análises da DTG de filmes de mandioca também foram feitas por SINGH (2003), em que da mesma forma encontrou valores próximos para degradação máxima em torno dos 326 ºC. PONTES (2012) ao analisar termicamente biofilmes de arroz com diferentes concentrações de plastificantes encontrou valores em torno de 325 e 326 ºC, demonstrando que o plastificante pouco interfere na estabilidade térmica do material.

O filme de arroz e mandioca mostraram uma proximidade em suas temperaturas de degradação. O amido de arroz possui uma maior proporção de amilose, que é a responsável pela cristalinidade nos filmes, enquanto que a mandioca possui o menor valor dessa proporção entre os três tipos de amidos. Nas fotomicrografias dos filmes observa-se que os termoplásticos de mandioca e arroz possuem poucos grãos não gelatinizados espalhados pela superfície dos mesmos. Mas, também deve-se levar em consideração que os filmes de mandioca (0, 214 mm) são mais espessos que os de arroz (0,150 mm), necessitando assim de mais calor para atingir a despolimerização e ruptura das ligações químicas.

O filme de milho apresentou a menor temperatura de degradação máxima (245 ºC), tendo assim, uma menor estabilidade térmica em relação aos outros filmes. Resultado diferente dos encontrados por TONELLI *et al.* (2010) e MENDES *et al.* (2016), que encontraram temperaturas de degradação máxima para filmes de milho em torno de 316

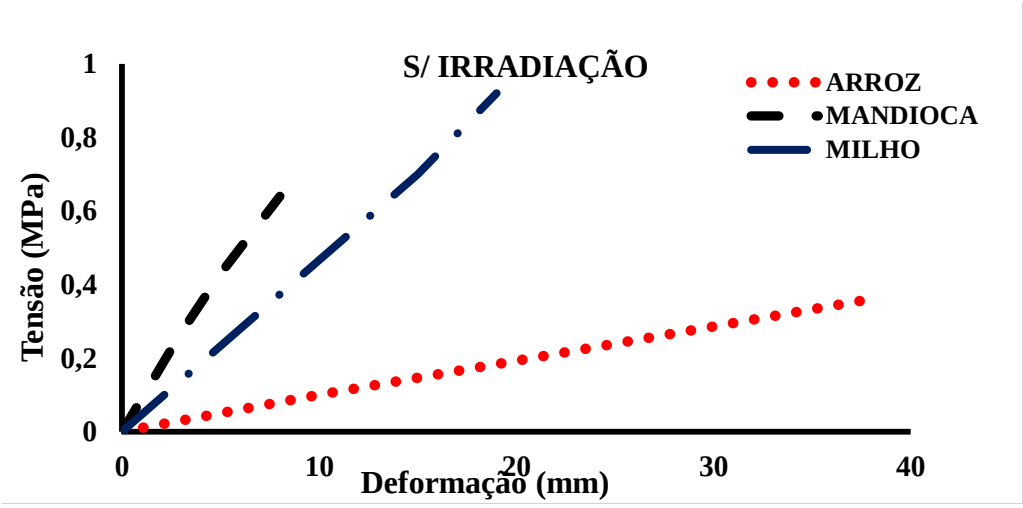
a 335 ºC. Com a análise microscópica nota-se que o filme de milho apresentou uma quantidade superior de grãos não gelatinizados, e isso pode ter acarretado uma degradação apenas na região em que houve o rompimento total dos grãos. A constar pelos valores de temperatura de degradação dos termoplásticos de arroz e mandioca que foram maiores, tendo estes, uma maior gelatinização dos grãos durante o processamento das soluções. Mas, também deve-se levar em consideração que esse resultado pode estar relacionado a possíveis erros na hora da análise, como o volume colocado no cadinho, ou a forma física da amostra, como também as condições operacionais das análises.

Assim, considerando a importância da temperatura na qualidade do armazenamento, avaliar o efeito da mesma é de suma importância, pois com o conhecimento dessas propriedades tem-se um maior controle sobre os mesmos.

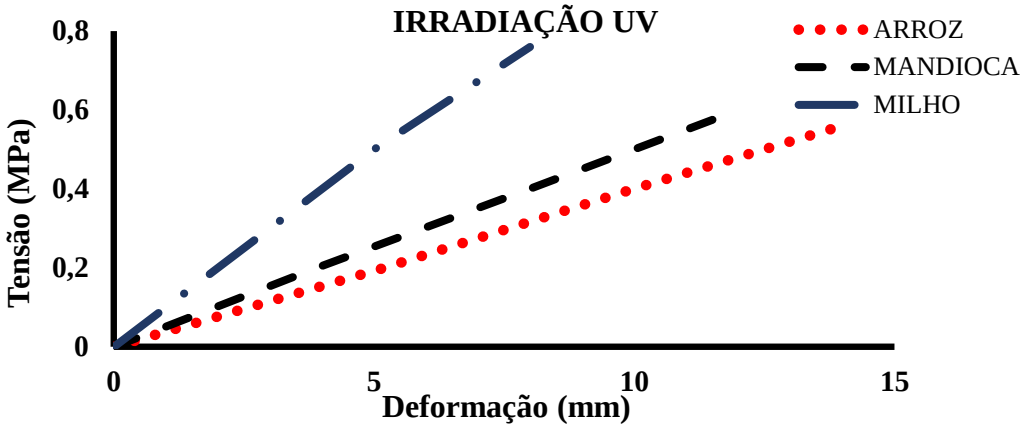
A incidência direta ou indireta da luz solar, UV e infravermelho nos termoplásticos de amido induz a fotodegradação. A Figura 4.14 (a, b, c e d) apresenta as propriedades mecânicas de tensão e deformação dos filmes de amido antes e após serem expostos às irradiações.

4.9 - FOTODEGRADAÇÃO

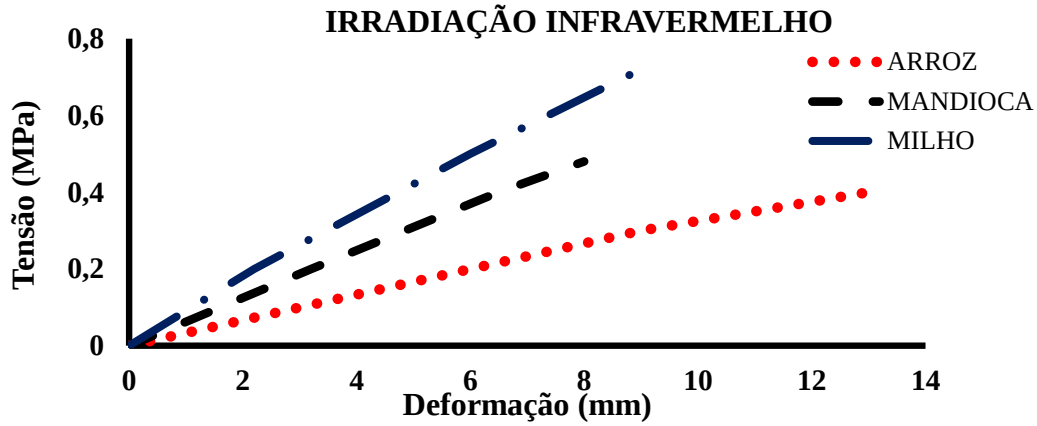
A incidência direta ou indireta da luz solar, UV e infravermelho nos termoplásticos de amido induz a fotodegradação. A Figura 4.14 (a, b, c e d) apresenta as propriedades mecânicas de tensão e deformação dos filmes de amido antes e após serem expostos às irradiações.



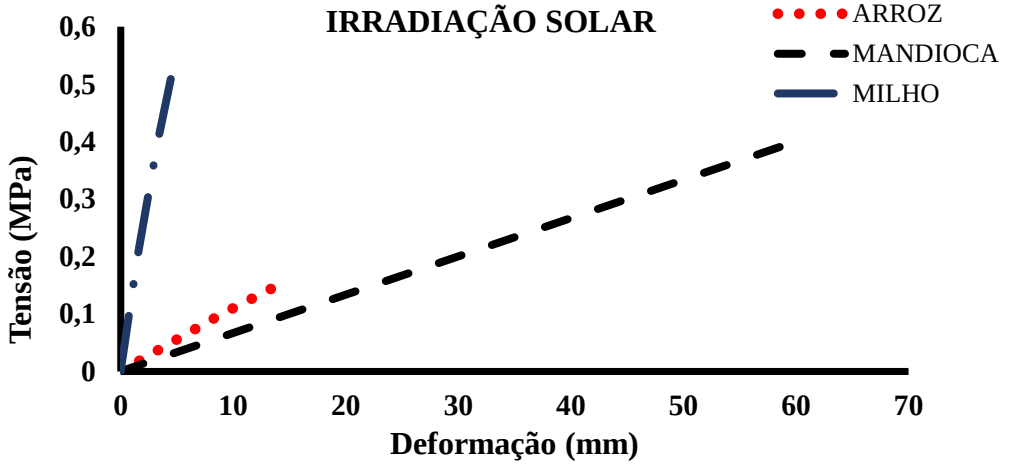
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.14 - (a)Tensão vs deformação de filmes sem irradiação; (b) Tensão vs deformação de filmes à irradiação UV; (c) Tensão vs deformação de filmes à irradiação infravermelho; (d) Tensão vs deformação de filmes à irradiação solar.

Através das figuras nota-se que todos os filmes sofreram alterações nos valores de propriedades mecânicas em função da irradiação a que foram submetidos.

Quando analisa-se os resultados de deformação dos filmes de amido de arroz e de milho sob efeitos dos três tipos de luz, nota-se que as diferenças de comportamento entre cada exposição foi pequena, permanecendo praticamente com os mesmos valores. Quando verifica-se o comportamento de deformação em relação aos filmes que não foram expostos à irradiação, percebe-se que houve uma diminuição em seu alongamento em torno de 60 % para os filmes de amido de arroz e 52 % para os de amido de milho. Assim também, a força requerida para romper os filmes foi menor. Também percebe-se que entre os dois filmes, os de arroz foram os mais afetados a exposição à luz, tendo em vista que pertencem a mesma classe de vegetal (cereal). No entanto, os filmes de milho possuem mais grãos não gelatinizados como mostraram as fotomicrografias segundo as análises em microscópio ótico, ou seja, cadeias de amilose e amilopectina não foram liberadas de dentro do grão e a fotodegradação, de certa forma, age quebrando as cadeias poliméricas da matriz. Logo, as cadeias dos filmes de amido de arroz estavam mais expostas ao processo. Os filmes de milho quando expostos à luz, não apresentaram tantas alterações em seu comportamento, mantendo-se mais estável em todas as análises mecânicas com irradiações.

Os filmes de amido de mandioca foram os que apresentaram a maior variação na sua capacidade de deformação conforme mudava-se o tipo de ambiente. Apresentando um aumento de 50 % de deformação sob à luz UV e um aumento de 87 % sob à luz solar. As moléculas de amilose de cereais são geralmente menores do que aquelas de outras origens, como os tubérculos (CHUNG, 2009). Sendo assim, as cadeias poliméricas de amilose nos filmes de mandioca, apesar de estarem em menor proporção, quando comparados aos demais filmes trabalhados, possuem cadeias carbônicas mais compridas. E por possuir maior proporção de longas cadeias ramificadas de amilopectina, a reação de oxidação acontece com mais facilidade. Então, ao entrarem em contato com a luz, há uma maior quebra de cadeias poliméricas do que nos outros filmes analisados. Apresentando assim, menor estabilidade, variando seu comportamento conforme cada situação.

A tensão de ruptura dos filmes variou conforme cada exposição. Pelas Figuras 4.14(b, c e d), percebe-se que ela foi maior nos ensaios dos filmes submetidos à irradiação UV. No entanto, deve-se levar em consideração o aquecimento causado pela lâmpada infravermelho, fazendo com que a temperatura em que os filmes estavam expostos fosse

maior do que a temperatura sob à luz UV, por consequência havendo uma maior perda de água. Após o fototratamento com irradiações UV e infravermelho os filmes apresentaram aspectos ressecados, sendo mais intenso o ressecamento nos filmes exposto à luz infravermelho. Por conta disso, ficaram frágeis ao ensaio mecânico, rompendo com mais facilidade do que os filmes expostos a luz UV.

Em literatura encontra-se vários trabalhos voltados para fotodegradação. No entanto, sua aplicação geralmente é realizada em blendas com termoplásticos ou misturas de componentes. Como é o caso de estudos realizados por BHOWMICK (2010), que realizou o fototramento térmico, UV e luz solar em misturas de borracha natural e polietileno, verificando o mesmo comportamento observado neste trabalho. As propriedades mecânicas de tensão na ruptura foram reduzidas com o tempo de exposição de 24 horas em torno de 44%. E considerou o resultado relacionado a reticulação, cristalinidade e degradação das amostras.

CAMPOS *et al*. (2012) e CASPARUS *et al.* (2011), ao trabalharem com o fototratamento, observaram que a irradiação sob as amostras causou fragilização e perda do alongamento nas mesmas, causando mudanças significativas nas propriedades mecânicas, resultado provavelmente causado pela perda de água e cisão das cadeias poliméricas.

Sob as condições trabalhadas, os resultados mostraram que após 18 horas de exposição às irradiações a que foram submetidos os filmes, percebeu-se que a luz solar foi a mais agressiva no processo de fotodegradação, resultando nos menores valores de tensão. No entanto, deve-se levar em consideração as seguintes variáveis: espaço, clima (fluxo de ar), umidade relativa, temperatura, dentre outros.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 - CONCLUSÕES

Os amidos utilizados neste trabalho estavam de acordo com o preconizado pela Legislação Brasileira para teor de umidade e cinzas. O teor de amido estava abaixo do que geralmente e encontrados em outros trabalhos, no entanto, essa porcentagem varia conforme vários fatores, entre eles a origem botânica e o tipo de processamento empregado. O amido contento a maior porcentagem de amilopectina (mandioca) apresentou maior viscosidade durante o processamento de gelatinização, que foi atribuída ao maior entrelaçamento nas cadeias ramificadas de amilopectina.

A técnica de caracterização por difração de raios-X permitiu observar os diferentes tipos e graus de cristalinidade para as amostras estudadas e percebeu-se que os perfis de cristalinidade estão compatível com os encontrados em literatura, tendo o diferencial entre elas o tamanho e o empacotamento das cadeias poliméricas.

As fotomicrografias de superfícies dos filmes apresentaram grãos inteiros ou parcialmente rompidos, com destaque para os filmes de milho, que apresentaram uma maior proporção de grãos não gelatinizados. Isso pode estar vinculado a geometria do grão de milho que apresentou-se com formato irregular, dificultando dessa forma o eficaz contato da água com sua superfície. No entanto, observa-se que os filmes de milho formaram-se lisos e resistentes, e com boas propriedades mecânicas, pois apresentaram-se mais resistentes que os filmes de arroz e mandioca, que apesar de terem apresentando menor quantidade de grãos não solubilizados, mostraram-se menos resistentes a força empregada.

A análise Termogravimétrica mostrou maior estabilidade entre os filmes com maior proporção de grão gelatinizados (filmes de mandioca e arroz).

A exposição às irradiações apresentou mudanças nas propriedades mecânicas dos materiais. Observa-se que ocorreu fragilização dos filmes dentro de 18 horas de exposição. Isso pode ter sido causado pela perda de água e quebra das cadeias poliméricas. Destaca-se entre os filmes, os de mandioca que foram mais sensíveis ao fototramento, devendo está relacionado a maior proporção de cadeias compridas de amilose/amilopectina que possuem os amidos de tubérculos.

Com o estudo observou-se como a geometria dos grãos e a proporção amilose/amilopectina influência nos resultados das análises. Pois, comportam-se de maneira diferente desde sua solubilidade, tempo de gelatinização, formação do filme, e resposta a cada análise realizada.

Logo, ao conhecer e entender as propriedades dos amidos termoplásticos, verifica-se que esses materiais podem ser empregados para fabricação de biodegradáveis de baixa solicitação mecânica e curto tempo de uso.

5.2 - SUGESTÕES

- Realizar misturas de amidos para verificar a influência na variação das propriedades dos filmes;
- Verificar a cristalinidade dos filmes;
- Realizar análise térmica dos filmes após o fototratamento;
- Incorporar reforços nos filmes para melhorar as propriedades mecânicas;
- Realizar análise microscópia sobre as superfícies dos filmes após serem irradiados para verificar possíveis danos causados pela exposição.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, J. *et al*. **Starch-Based Polymeric Materials and Nanocomposites- Chemistry, Processing, and Applications**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2012.

ALLEN, N. S.; EDGE, M.; CORRALES, T.; SHAH, M.; HOLDSWORTH, D.; CATALINA, F.; PEINADO, C.; COLLAR, E. P. Thermal and photo oxidation of polypropylene influence of long-tern ambient oxidation: spectroscopic, termal, and light scattering studies. **Polymer**, v. 37, pp. 2323-2333, 1996.

ALMEIDA, J. D.; FILHO, J. R. F. Mandioca: uma boa alternativa para alimentação animal. **Bahia Agricola**, v. 7, n. 1, pp. 103-120, 2005.

ASTM. American Society for Testing and Materials. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. **Standard D882**, 1993.

BELLO-PEREZ, L. A; PAREDES-LOPES, O.; COLONNA, P.; **Cereal Chemistry**, v. 12, pp. 73-80. 1996.

BILIADERIS, C. G. Structure and phase transitions of starch in food systems. **Food Technology**, v. 12, pp. 98-145, 1992.

BHOWMICK. A. K. Thermal, UV and sunlight ageing of thermoplastic elastomeric natural rubber-polyethylene blends. **Journal of Materials Science**. v. 77, pp. 5141- 5151, 2002.

BLANSHARD, J. M. V. Starch granule structure and function: a plysico chemical approach. In: GALLIARD, T**. Starch properties and potential: critical reportson applied chemistry**. 1. ed. London: Society of Chemical Industry, v.13, pp.16-54, 1987.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos**. 3. ed. São Paulo: Varela, 2003.

BRASIL. Resolução nº 12 de 1978 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. **Normas técnicas especiais do Estado de São Paulo, revistas pela CNNPA, relativas a alimentos (e bebidas)**, 1978.

BULEON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. **Introdution Journal Biology Macromol**, v. 23, pp. 85-96, 1998.

CALLEJA, F. J. B.; RUEDA, D. R.; SECALL, T.; BAYER, R. K.; SCHLIMMER, M. Influence of processing methods on starch properties. **Journal of Macromolecular Science Physics,** v. 38, n. 4, pp. 461- 469, 1999.

CAMPOS, A.; MARCONCINI, J. M.; MARTINS, S. M.; MATTOSO, L. H. G. The influence of UV-C irradiation on the properties of thermoplastic starch and polycaprolactone biocomposite with sisal bleached fibers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, pp. 1948-1955, 2012.

CASPARUS, J. R.; VERBEEK, T. H.; LANGDON, A. Degradation as a resulto f UV radiation of bloodmead-basead thermoplastics. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, pp. 515-522, 2011.

CENTRO DE TECNOLOGIA DE EMBALAGENS. **Ensaios para avaliação de embalagens plásticas flexíveis**. pp. 219 - 225, 1996.

CEREDA, M. P.; VEIGA, P.; VILPOUX, O. Possíveis usos da fécula de mandioca: Critérios de qualidade. **Boletim Técnico nº 3**, São Paulo, 1994.

CEREDA, M. P. Amidos modificados. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de alimentos**, v. 30, n. 1, pp. 28-30, 1996.

CEREDA, M. P. **Propriedades Gerais do Amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001.

CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A.A. S.; MATTOSO, L. H. C. **Polímeros**, v.15, pp. 268-278, 2007.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. **Progr**a**m Polymery Science**, v. 23, pp. 1273- 1335, 1998.

CHEN, H. Functional properties and application of edible films made of milk protein. **Journal of Dairy Science**, v. 78, n. 11, pp. 2.563- 2.583, 1995.

CHILLO, S.; FLORES, S.; MASTROMETTEO, M.; CONTE, A.; GERSCHENSON, L.; DEL NOBILE, M. A. Influence of glycerol and chitosan on tapioca starch-based edible film properties, **Journal of Food Engineering**. v. 88, n. 18, pp.159- 168, 2008.

CHUNG, H. J., LIU, Q. Impact of molecular structure of amylopectin and amylose on amylose chain association during cooling. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, pp. 807- 815, 2009.

CRAIG, A. S.; MANINGAT, C. C.; SEIB, P. A.; HOSENEY, R. C. Starch pasta clarity. **Cereal Chemistry**, v. 66, n. 3, pp.173-182, 1989.

DA RÓZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; MORAIS, L. C.; CURVELO, A. A. S. Comportamento térmico e de absorção de umidade de amidos plastificados com glicóis – **Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Gramado, Rio Grande do Sul, 2001.

DELLA-VALLE, G.; COLONA, P.; PATRIA, A. **Rheologyc**, v. 40, pp. 347-351, 1996.

DIAS, A. B**. Desenvolvimento de Caracterização de filmes biodegradáveis obtidos de amido e de farinha de arroz**. 2008. 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.

ELLIS, R.P.;COCHRANE, M.P.; DALE, M. F. B.; DUFFUS, C. M.; LYNN, A.; MORRISON, I. M.; PRENTICE, R. D. M.; SWANSTON, J. S.; TILLER, S. A. Starch production and industrial use (Review). **Journal of Science Food and Agriculture**, v. 77, n. 3, pp. 289-311, 1998.

FEIL, H. Biodegradable plastics from vegetable raw materials. **Agro Food Industry Hi-Tech**, v. 16, pp. 156-178, 1995.

FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. **Química de alimento de Fennema.** 4. ed., Porto Alegre: Artmed, 2010.

FLINT, O. **Food Microscopy**: **a manual of practical methods, using optical microscopy**. Oxford: BIOS Scientific, pp.125-133, 1994.

FRANCO, C.M.L.; DAIUTO, E. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO, L. J. C. B.; LEONEL, M.; CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F.; SARMENTO, S. B.S. Propriedades Gerais do Amido. **CEREDA.** São Paulo: Fundação Gargill, 2002.

GARCIA, M. C. **Caracterização físico-química e estrutural de complexos amido monoestearato de glicerol em amidos de cereais e a influência da β-ciclodextrina**. 2013. 140f. Tese (doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Campus de São José do Rio Preto, 2013.

GUILBERT, S.; MORIN, P. Définition et mesure de l'áctvité de l'eau: révuedes méthodes pratiques et critiques théoriques. **Lebensmittel – Wissenschaft und Technologie**, v. 19, pp. 395- 400, 1986.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v. 58, pp. 206-211, 1991.

GENNADIOS, A.; WELLER, C. L.; GOODING, C. H. Measurements errors in water vapor permeability of highly permeable , hydrophilic edible films. **Journal of Food Engineering**, v. 21, n. 2, pp.395- 409, 1994.

HISANO, H; MARUYAMA, M. R., ISHIKAWA, M. M., MELHORANÇA, A. L.; OTSUBO, A. A. **Potencial da utilização da mandioca na alimentação de peixes**. 2013. 151f. Tese (Dourado em Alimentos) - Universidade do Mato Grosso do Sul. Mato Grosso, 2013.

HIZUKURI, S.; TAKEDA, Y.; ABE, J.; HANASHIRO, I.; MATSUNOBU, G.; KIYOTA, H. Analytical developments: Molecular and microstructural characterization., **Structure and Starch Functionality**, chapter 8, London: Royal Society of Chemistry. pp. 121-128, 1997.

HORN, M. M.; **Blendas e filmes de quitosana/amido: estudo da influência da adição de polióis, oxidação do amido e razão amilose/amilopectina nas suas propriedades**. 2012. 147f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo. São Carlos, 2012.

HENRIQUE. C. M.; CEREDA. P. M.; DUPUY. N. Analise de cor: Transparência e Infravermelho dos filmes de Fécula Modificada de Mandioca. **Agronomia Tropica**l, v. 5 7, pp. 25-37, 2008.

HULLEMAN, S. H. D.; KALISVAART, M. G.; JANSEN, F. H. P.; FEIL, H.; VLIEGENTHART, J. F. G. **Carbohydrate Polymer**, v. 39, pp. 351-360, 1999.

IMAM, S. H. CINELLI, P. GORDON, S. H. CHIELLINI, E. Characterization of biodegradable composite films prepared from blends of Poly(Vinyl Alcohol), cornstarch and lingo cellulosic fiber. **Journal of Polymers and the Environment**, v.13, pp. 47-65, 2005.

JANE, J. Current understanding on starch granule structure. **The Japanese Society of Applied Glycoscience**, v. 53, pp. 205-213, 2006.

JUNIOR, M. D. M. **Caracterização de biofilmes obtidos a partir do amido de ervilha (Pisum Sativum) associado à goma xantana e glicerol**. 2009. 134f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2009.

LACERDA, L. G. **Uso de Técnicas Termoanalíticas na Caracterização de Hidrólise Enzimática parcial de amidos de matérias-primas tropicais**. 2006. 81f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2006.

LEITE, P. J. F.; LIMA, A. A. G.; LIMA, A. M. F.; NASCIMENTO, F. R. Poliestireno biodegradável para embalagens descartáveis: desenvolvimento da blenda pela incorporação de amido de mandioca. **TECBAHIA**– **Revista Baiana de Tecnologia**, v. 14, pp. 126-130, 1999.

LIRA, F. A. O. Propriedades reológicas de alimentos finos. In: Alvarado, J. D.; Aguilera, J. M. **Métodos para medir propriedades físicas em indústrias de alimentos**. Zaragosa: Acribia, 2001.

LIU, Z.; HAN, J. H. Film - forming characteristics of starch. **Journal of Food Science**, v. 70, pp. 31-36, 2005.

LIMA, B. N. B.; CABRA, T. B.; NETO, R. P. C.; TAVARES, M. I. B. **Polímeros**, v. 22, pp. 486-495, 2012.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E.C.; Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica. **ACTA Amazônica**, v.12, pp. 366-381, 2001.

LUDWIG, V. S. **A agroindústria processadora de arroz: um estudo as principais características organizacionais e estratégicas das empresas líderes gaúchas**. 2004. 167f. Dissertação (Mestrado em Agronegócios) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2004.

LUMDUBWONG, N.; SEIB, P. A. Rice starch isolation by alkaline protease digestion of wet-milled rice flour. **Journal of Cereal Science**, v. 31, pp. 63-74, 2000.

KAWBATA, A.; SAWAGARMA, S. NAGASHIMA, N.; del Rosario, R. R.; NAKAMURA, M. **Soc. Starch Sci**., v. 81, pp. 224-231, 1984.

MALI, S.; CROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, pp.129-135, 2005.

MANRICH, S. **Processamento de termoplástico: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. São Paulo: Artliber, 2005.

MEDINA, J. A.; SALAS, J. C. Caracterización morfológica del granulo de almidión nativo: Apariencia, forma, tamaño y sudistribuición. **Revista de ingeniería. Universidad de los Andes**, v. 27, pp. 56-62, 2007.

MENDES, J. F.; PASCHOALIN, R. T.; CARMONA, V.B.; NETO, A. R. S.; MARQUES A.C. P.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L.H.C.; MEDEIROS, E.S.; OLIVEIRA, J. E. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. **Carbohydrate Polymers,** v. 137, pp. 452- 458, 2016.

MOTA, R. D. P. **Elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis através de blenda polimérica de amido de Lírio-do-Brejo (Hedychium coronarium) e de amido de Fruto-do-Lobo (Solanum lycocarpum St. Hill**.). 2010. 116f. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) – Universidade Estadual de Goiás. Goiás, 2010.

NABESHIMA, E. H.; EL-DASH, A. A**. Modificação química da farinha de arroz como alternativa para o aproveitamento dos subprodutos do beneficiamento de arroz**. Boletim CEPPA, v. 22, pp. 107-120, 2004.

NIKOLIC, M.; GAUTHIER, E.; COLWELL J, LAYCOCK B, YEH C. L., CASH G, HALLEY P.; BOTTLE, S., GEORGE, G. A. Factors that impact polyolefin life times. In: **lewickip, over turf life times and compatibility of synthetic polymers**, chapter 7, Beverly, 2017.

PONTES, B. R. B. **Preparação e Caracterização de termoplásticos a partir de Amido de Arroz.** 2012. 98f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

POSPISIL J.; HORAK Z.; KRULIS Z.; NESPUREK, S. The originand role of structural in homogeneities and impurities in material recycling of plastics. **Macromol Symp,** v.135, pp. 247–631, 1998.

PRANOTO, Y.; RAKSHIT, S. K.; SALOKHE, V. M. Enhancing antimicrobial activity of chitosan films by incorporating garlic oil, potassium sorbate and nisin. **Food Science and Technology**, v. 38, pp. 859-865, 2005.

RABEK, J. F.; Polymer degradation Photo: Mechanisms and Experimental Methods. **Polymer**, v. 34, pp. 86-94, 1996.

RIGO, L. N. **Desenvolvimento e caracterização de filmes comestíveis**. 2006. 130f Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. Erechim, 2006.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R**.** Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas**. Polímeros: Ciência e Tecnologia,** v. 11, n. 2, pp. 86-95, 2001.

SANTOS, L. C. G. S. **Desenvolvimento de biocompósitos à base de amido de mandioca e bambú em pó com potencial para a indústria de embalagens**. 2012. 83f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica em Minas Gerais. Belo Horizonte, 2012.

SARANTÓPOULOS, C. G. L; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades.** Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SAJILATA, M. G.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food safety**, v. 5, pp. 51- 67, 2006.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos de plastificantes e antiplastificantes do glicerol e sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Ciências Agrárias**, v. 28, n. 1, pp. 79-88, 2007.

SINGH B.; SHARMA N. Mechanistic implications of plastic degradation**. Polymer Degradate Stab**, v. 93, pp. 561–584, 2008.

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N. S.; GILL, B. S. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, v. 81, n. 2, pp. 219-231, 2003.

SOBRAL, P. J. A. Propriedades funcionais de biofilmes de gelatina em função da espessura. **Ciência & Engenharia**, v. 8, n. 1, pp. 60-67, 1999.

SOUZA, A. C. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. **Food Science and Technology**, v. 46, pp. 110-117, 2012.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, pp. 24-30, 2000.

TAO, L. The effects of amylose content on the molecular size of amylose, and on the distribution of amylopectin chain length in maize starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 33, n. 4, p. 251-261, 1997.

TARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science and Technology,** v. 14, pp. 71-78, 2003.

TEIXEIRA, E. M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. 2007. 163f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo. São Carlos, 2007.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science and Technology**, v. 14, pp. 71-78, 2003.

TONELLI, R.; CAMPOS, A. L. H.; MATTOSO, C. S.; FRANCHETTI, M. M.; MARCONCÍM, J. M. Biodegradação, Caracterização Mecânica e Termogravimétrica do Amido Termoplástico (TPS). In: **Anais da /II Jornada Científica – Embrapa,** São Carlos, 16 e 17 de setembro, 2010.

VAN SOEST, J. J. G.; HULLEMAN, S. H. D.; WIT, D.; VLIEGENTHART, J. F. G. Cristallinity in starch bioplásticos. **Industrial Cropsand Products**, v. 5, n. 1, pp.11-22, 1996.

VAN SOEST, J. J. G. BORGES, D. B. Structure and properties of compression-molded thermoplastic starch materials from normal and high-amylose mayse starches. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 64, n. 4, pp. 631-644, 1997.
VICENTINI, N. M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de mandioca para uso em pós colheita**. 2003. 153f. Tese (Doutorado em agronomia) – Universidade Estadual de São Paulo. São Paulo, 2003.

VIEIRA, A. C. VIEIRA, J. C. FERRA, J. M. MAGALHAES, F. GUEDES, R. M. MARQUES, A. T. Mechanical study of PLA-PCL fibers during in vitro degradation. **Biomed Mater**, v. 4, pp. 451- 460, 2011.

WHITE, J. R.; TURNBULL, A. Weathering of Polymers: Mechanisms of Degradation and Stabilization Testing, Strategies and Modelling. **Journal Material Science**, v. 29, pp. 584-613, 1994.

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

YOUNG, H. **Starch chemistry and technology**. 2. ed. USA: Academic Press, 1984.

YUAN, Y.; ZHANG, L.; DAI, Y.; YU, J. Physicochemical properties of starch obtained from Dioscorea nipponica Makino comparision with other tuber starches. **Journal of Food Engenrienring**, v. 82, pp. 436- 442, 2007.

ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. Composition and functional properties of rice. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 37, pp. 849-868, 2002.