

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

LAURA MARTINS FONSECA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE
AMIDO DE BATATA (*Solanum tuberosum L.*) PARA APLICAÇÃO EM
EMBALAGENS DE ALIMENTOS**

**Bagé
2015**

LAURA MARTINS FONSECA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE
AMIDO DE BATATA (*Solanum tuberosum L.*) PARA APLICAÇÃO EM
EMBALAGENS DE ALIMENTOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação *Stricto sensu* em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Alexandre Ferreira Galio
Co-orientadora: Catarina Motta de Moura

**Bagé
2015**

LAURA MARTINS FONSECA

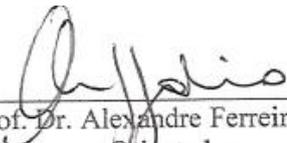
**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE
AMIDO DE BATATA (*Solanum tuberosum L.*) PARA APLICAÇÃO EM
EMBALAGENS DE ALIMENTOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação *Stricto sensu* em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

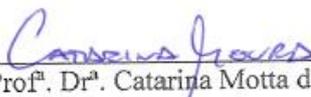
Área de concentração: Tecnologia de Materiais

Dissertação defendida e aprovada em 14 dezembro de 2015.

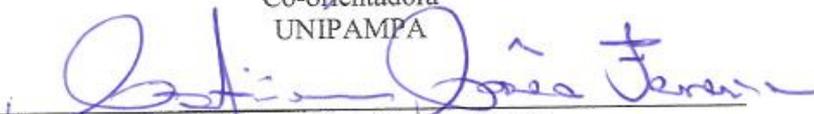
Banca examinadora:



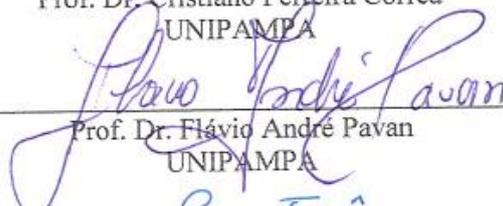
Prof. Dr. Alexandre Ferreira Galio
Orientador
UNIPAMPA



Prof.^a. Dr.^a. Catarina Motta de Moura
Co-orientadora
UNIPAMPA



Prof. Dr. Cristiano Ferreira Corrêa
UNIPAMPA



Prof. Dr. Flávio André Pavan
UNIPAMPA



Prof.^a. Dr.^a. Simone Hickmann Flôres
UFRGS

Dedico essa dissertação aos meus pais Lisianne e Zeca e a minha avó Aury (*in memorium*), meu motivo maior de força e determinação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente a Deus, que me guia, protege e coloca pessoas que suavizam minha caminhada e dividem comigo alegrias e preocupações. Aqui, deixo palavras de agradecimento a essas pessoas, começando por meus pais que apoiaram minhas decisões e sempre acreditaram em mim. Minha mãe, Lisianne, com suas incansáveis palavras de incentivo e amor e meu pai, Zeca, que com seu “jeitinho Fonseca” de ser, sempre me aconselhou e quis o melhor para mim. Essas duas pessoas, com um coração enorme, no qual eu ocupo grande parte de seu amor e preocupação e que são responsáveis por eu ter chegado até aqui.

À minha família, citando minhas avós Marta e Noemi que me ensinaram a ser uma pessoa honesta e perseverante e minha avó Aury (*in memorium*), grande amiga e conselheira que me guia e protege. Minhas duas turmas de amigas, que represento citando a Ana Paula e a Mariane, por serem as que vivenciaram de pertinho, não desmerecendo as demais pelo constante apoio. A amizade é o que dá gosto à vida e nos impulsiona a continuar de cabeça erguida sempre. Agradeço a minha irmã de coração Ludimila que mesmo distante me mantém forte. Em especial, agradeço a amiga responsável pela escolha de cursar o mestrado, com quem caminhei lado a lado desde a faculdade, sempre com companheirismo e não medindo esforços para me ajudar e me ver bem, Valeska Roque (citada mais de uma vez no decorrer destes agradecimentos). À família das amigas Ana Paula e Valeska, que me acolheram como filha com muito carinho e boas risadas, me tornando irmã e filha nessas duas casas cheias aconchego.

Agradeço ao meu amor, Alexandre Ribas, pela paciência e dedicação à mim, mesmo naqueles dias mau humorados e estressantes. Teu amor e companheirismo foram essenciais nessa jornada. À minha sogra Mariana Ribas, que me cuidou e se tornou minha família e muitas vezes entendeu meu mau humor e cansaço. Agradeço, àqueles bichinhos que me fizeram companhia nos estudos e proporcionaram alegria, carinho e amor - meu Bob, o Bigode e as gatinhas Vick e Linda.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Alexandre Galio, que me passou seu conhecimento, auxiliou na produção deste trabalho e se mostrou disponível quando precisei. À minha coorientadora, Prof^a. Dr^a. Catarina Moura, profissional dedicada que agregou muito valor a este trabalho, sem medir esforços, com boas ideias e palavras de estímulo, as quais fizeram toda a diferença.

Às colegas do laboratório 1104, importantíssimas no meu dia-a-dia, Lorena, Carla, Anelise, Ana Paula R., Valeska e Angélica, pelos incansáveis dias de experimentos, produção de trabalhos e artigos. Aqui, enfatizo a grande importância que a Angélica teve no processo de produção desta dissertação e de trabalhos enviados à congressos, sempre dedicada e presente, meu braço direito do mestrado, de quem sentirei muita falta e com quem pude contar tanto na jornada de experimentos como com palavras amigas como “calma o coração Laura”.

Agradeço aos colegas de mestrado que compartilharam momentos únicos como as idas e vindas à Alegrete e os longos exercícios e trabalhos. Não posso deixar de citar a Francine, minha companheira de viagens com som alto e muita conversa para manter a motorista aqui acordada, sua companhia nos longos dias de laboratório e os tijolos que me passou para “triturar” com muito gosto. Ao Lucas pelo coleguismo e companheirismo desde a graduação até o mestrado. Àquela que compartilhou os momentos de alegria e sofrimento que me fizeram amadurecer e me trouxeram até aqui, Júlia, meu braço direito na graduação, A Prof^ª. Dr^ª. Elessandra Zavareze, por ser o exemplo de profissional que quero me tornar, e que me passou todo o conhecimento inicial sobre esta pesquisa e sempre se fez disponível, ainda realizando trabalhos após a graduação.

Ao Prof. Dr. André Gündel pelas análises de MFA e ao Prof. Dr. Wladimir Flores pelas análises de DRX e por sua disponibilidade, dedicação e incansável auxílio no enriquecimento deste trabalho. Aos técnicos de laboratório da UNIPAMPA que sempre me ajudaram em especial aos do Laboratório de Engenharia de Alimentos: Mariane, Ana Eveline, Luciano, Candice, João, Marília e Cássio que me salvaram muitas vezes e me aguentaram toda semana agendando equipamentos para realização dos experimentos. Aos técnicos do Laboratório de produção: Mozer, Renato e Rui pela ajuda na preparação de material. Aos técnicos da do Laboratório de Engenharia Química: Ricardo, Anderson e Cibele que também me salvaram quando precisei de equipamentos e da “maldita água destilada”. Aos técnicos da Engenharia de Energias: Enilton, que salvou meu computador e meu querido DMA e ao Jackson e Rodrigo, sempre disponíveis. Ao Samuel do administrativo que enviava todos meus documentos importantíssimos à Alegrete. Por fim, mas não menos importante, ao pessoal da portaria por sempre me receberem com simpatia e bom humor, em especial o Bruno, Duda, Fernando e os motoristas Seu Danilo e Pedro.

Deixo estas palavras de agradecimento a todos vocês que, sem dúvida, fizeram parte da realização deste trabalho e conclusão desta etapa.

Muito obrigado!

Nada que vale a pena é fácil.

RESUMO

A produção de polímeros biodegradáveis tem se intensificado com a necessidade da substituição de plásticos convencionais devido à preservação ambiental. A utilização de amido é alvo de interesse para aplicação em filmes e a modificação do mesmo fornece melhores propriedades. Este estudo teve por objetivo a produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de batata rosa *Solanum tuberosum L* (cultivar asterix) nativo e modificado quimicamente com hipoclorito de sódio. O amido de batata asterix foi extraído e submetido a modificação química por oxidação com hipoclorito de sódio (0,5% e 1,5% de cloro ativo). A solução filmogênica foi preparada com amido e plastificantes (glicerol ou sorbitol - 0,20 e 0,30 g plastificante/ g amido). Para avaliar as propriedades mecânicas dos filmes foram realizados ensaios de tração pela técnica de Análise Mecânico-Dinâmica (AMD). A propriedade de barreira avaliada foi permeabilidade ao vapor d'água (PVA). A morfologia foi analisada pela Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (MFA) e as propriedades estruturais pela Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR). Também foram caracterizadas a espessura, variação de cor (ΔE) e solubilidade. Para os ensaios de tração, o módulo de elasticidade variou de $219 \pm 14,97$ MPa à $2299 \pm 62,91$ MPa. A PVA apresentou menores valores para os filmes de amido oxidado e plastificados com sorbitol em seu maior teor (0,5% S0,30 = $5,04 \cdot 10^{-12} \pm 1,83 \cdot 10^{-12}$ g/m.s.Pa). Quanto a morfologia, as micrografias mostraram grânulos de amido parcialmente gelatinizados e a MFA que os filmes possuem superfícies lisas. Para DRX os amidos apresentaram padrão de cristalinidade do tipo B, que representa os tubérculos, e nos filmes foi observada cristalinidade residual do amido. Na FT-IR, observou-se que os filmes apresentaram bandas semelhantes as da matéria-prima, diferindo na sua intensidade. Os filmes com glicerol mostraram menor espessura, aproximadamente $0,05 \pm 0,004$ mm, e menor ΔE , sendo o menor valor para a amostra 0,5% G0,30 de $5,54 \pm 0,008$ %. Os filmes de amido oxidado e com menor teor de sorbitol apresentaram menor solubilidade (0,5% S0,20 = $3,05 \pm 0,36$ %). A oxidação acarretou em melhoras nas propriedades do amido e dos filmes, bem como a utilização de sorbitol como plastificante, uma vez que os filmes com melhores resultados para serem aplicados foram 0,5% S0,20, 0,5% S0,30, 1,5% S0,30 e 1,5% S0,20.

Palavras-Chave: Amido de batata. Amido oxidado. Filmes biodegradáveis. Propriedades mecânicas. Propriedade de barreira.

ABSTRACT

The need for replace conventional plastics due to environmental preservation is increasing the production of biodegradable polymers. The use of starch accessible sources is under consideration for use in films and the modification provides improvement in mechanical and barrier properties of starch. This study aims the production and characterization of biodegradable films of potato *Solanum tuberosum L* (asterix variety) native and chemically modified starch. The potato starch was isolated and subjected to chemical modification by oxidation method exposed to sodium hypochlorite in 0.5% and 1.5% concentration of active chlorine. The film solution was prepared using starch and glycerol or sorbitol [$g_{\text{plasticizer}} / g_{\text{starch}}$] using the casting technique. To evaluate the mechanical properties were performed tensile tests by Dynamic Mechanical Analysis technique (DMA). The barrier property evaluated was Water Vapor Permeability (WVP). The morphology was analyzed by optical microscopy (OP), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM). The structural properties were evaluated by X-ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared (FT-IR). Also was evaluated thickness, color and solubility. For the tensile test, the elastic modulus ranged from 219 ± 14.97 MPa to 2299 ± 62.91 and the tensile strenght from 5.44 ± 0.42 MPa to 47.35 ± 4.04 Mpa. The PVA had lower values for the oxidized starch films plasticized with sorbitol at its highest content (0.5% S0,30 = $4.09 \cdot 10^{-12} \pm 2.15 \cdot 10^{-12}$ g/m.s.Pa). As for morphology, the micrographs showed partially gelatinized starch granules and the AFM smooth surfaces for the films. For starches XRD pattern showed crystallinity of type B, which represents tubers, residual starch crystallinity was observed in the films. In FT-IR, the films showed similar bands in compare to raw material, differing in their intensity. The films with glycerol was the thinnest, about 0.05 ± 0.004 mm, and showed lower ΔE . The lowest value for the 0.5% sample G0,30 of $5.54 \pm 0.008\%$. The oxidized starch films with less sorbitol content had lower solubility (0.5% S0,20 = $3.05 \pm 0.36\%$). The oxidation resulted in improvements in starch properties and film as well as the use of sorbitol as a plasticizer once the better results for application were 0,5% S0,20, 0,5% S0,30, 1,5% S0,30 e 1,5% S0,20.

Keywords: Potato starch. Oxidized starch. Biodegradable films. Mechanical properties. Barrier properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura fisiológica geral da batata.	17
Figura 2 – Representação da organização e estrutura do grânulo de amido.....	19
Figura 3 – Comportamento de amidos de batata, mandioca e milho com relação a temperatura de aquecimento.	26
Figura 4 – Estrutura química do glicerol (a) projeção de Fisher e (b) perspectiva tridimensional.	28
Figura 5 - Estrutura química do sorbitol (a) Projeção de Fisher e (b) perspectiva tridimensional.	29
Figura 6 – Curvas tensão <i>versus</i> deformação de polímeros.	33
Figura 7 – Tipos de testes, suportes, do AMD. (a) Flexão simples (b) flexão três pontos (c) compressão (d) tração.	34
Figura 8 – Representação esquemática do ensaio de tração.	35
Figura 9 – Esquema do ensaio de PVA para filmes biodegradáveis.	36
Figura 10 – Esquema de funcionamento do microscópio de força atômica.	39
Figura 11 – Modos de funcionamento do MFA (a) modo de não contato (b) modo de contato.	39
Figura 12 – Representação esquemática da difração de raios-X, sendo d_{hkl} a distância entre os planos de difração (hkl).	41
Figura 13 - Diagrama de difração de raios-X dos amidos de cristalinidade tipo A, B e C.	42
Figura 14 – Diagrama tridimensional de cores.	44
Figura 15- Fluxograma da metodologia geral dos experimentos realizados neste estudo.	47
Figura 16- Fluxograma de extração do amido de batata rosa asterix.	48
Figura 17 – Reator confeccionado para oxidação do amido de batata.	49
Figura 18 – Funil Buchner e bomba de vácuo.	50
Figura 19 – Preparação da solução filmogênica.	51
Figura 20 - Vazamento da solução filmogênica em placas de petri.	52
Figura 21 - Secagem da solução formadora dos filmes – técnica de vazamento.	52
Figura 22– (a) Analisador mecânico-dinâmico (AMD) Q800 TM . (b) Suporte de tração com a amostra de filme.	53
Figura 23 – Células de permeação com as amostras fixadas.	54
Figura 24– Células de permeação acondicionadas no dessecador e na estufa.	55

Figura 25 - Microscópio Metalográfico.....	55
Figura 26 - Microscópio de Força Atômica.....	57
Figura 27 – (a) Difratômetro de Raios-X (b) suporte de vidro para as amostras.	57
Figura 28 – Espectrômetro de absorção na região do infravermelho.....	58
Figura 29 – Medidor de espessura digital.....	58
Figura 30 – Colorímetro Minolta.	59
Figura 31 – Fluxograma do método de determinação da solubilidade.....	59
Figura 32 - Micrografia do filme biodegradável de amido de batata nativo plastificado com glicerol (N G0,20).	62
Figura 33 - Micrografia do filme biodegradável de amido de batata nativo plastificado com glicerol (N G0,20).	63
Figura 34 – Ensaio de tração finalizado, amostra de filme após a ruptura.....	64
Figura 35 - Curvas típicas de tensão <i>versus</i> deformação para o ensaio de tração a 25 °C em filmes plastificados com glicerol.....	66
Figura 36 - Curvas típicas de tensão <i>versus</i> deformação para o ensaio de tração a 25 °C em filmes plastificados com sorbitol.....	67
Figura 37 – Diagrama de barras da média e desvio padrão para o módulo de elasticidade das amostras – ensaio a 25 °C.....	69
Figura 38 - Diagrama de barras da média e desvio padrão para a tensão de ruptura das amostras – ensaio a 25 °C.....	69
Figura 39 - Curvas típicas de tensão <i>versus</i> deformação para o ensaio de tração a 100 °C em filmes plastificados com glicerol.....	72
Figura 40 - Curvas típicas de tensão <i>versus</i> deformação para o ensaio de tração a 100 °C em filmes plastificados com sorbitol.....	73
Figura 41 - Diagrama de barras da média e desvio padrão para o módulo e elasticidade das amostras – ensaio a 100 °C.....	75
Figura 42 - Diagrama de barras da média e desvio padrão para a tensão de ruptura das amostras – ensaio a 100 °C.....	75
Figura 43 – Curvas típicas de tensão <i>versus</i> deformação para o ensaio de tração em PET, HDPE, LDPE.....	77
Figura 44 - Ensaio de tração finalizado, amostra de filme após a aplicação da tensão de tração.	78
Figura 45 – Ganho de massa dos filmes produzidos com glicerol como plastificante.....	80

Figura 46 - Ganho de massa dos filmes produzidos com sorbitol como plastificante.	80
Figura 47 – Diagrama de barras da média e desvio padrão para PVA dos filmes biodegradáveis.....	81
Figura 48 – Micrografia dos filmes biodegradáveis de amido de batata nativo plastificados com (a) glicerol - N G0,20, (b) sorbitol - N S0,20.	84
Figura 49- Micrografia dos filmes biodegradáveis de amido de batata nativo plastificados com (a) glicerol - N G0,20, (b) sorbitol - N S0,20.	84
Figura 50 - Micrografias de superfície do filme biodegradável de amido de batata nativo plastificado com glicerol (N G0,20). As imagens de (a) à (f) representam magnificações diferentes entre si.....	86
Figura 51 - Micrografias de superfície do filme biodegradável de amido de batata nativo plastificado com sorbitol (N S0,20). As imagens de (a) à (f) representam magnificações diferentes entre si.....	87
Figura 52 – Topografia dos filmes de amido nativo (a) N G0,20 e (b) N S0,20.....	89
Figura 53 - Topografia dos filmes de amido oxidado com 0,5% de cloro ativo (a) 0,5% G0,20 e (b) 0,5% S0,20.	90
Figura 54 - Topografia dos filmes de amido oxidado com 1,5% de cloro ativo (a) 1,5% G0,20 e (b) 1,5% S0,20.	91
Figura 55 – Topografia em 3D dos filmes (a) 0,5% G0,20 e (b) 0,5% S0,20.....	92
Figura 56 - Difratomogramas dos amidos nativo e oxidados com 0,5% e 1,5% de cloro ativo....	94
Figura 57 - Difratomogramas dos filmes biodegradáveis plastificados com glicerol (N G0,20; 0,5% G0,20 e 1,5% G0,20).....	95
Figura 58 - Difratomogramas dos filmes biodegradáveis plastificados com sorbitol (N S0,20; 0,5% S0,20 e 1,5% S0,20).....	96
Figura 59 - Espectros dos amidos nativo e oxidados com 0,5% e 1,5% de cloro ativo.	99
Figura 60 – Espectros dos filmes biodegradáveis plastificados com glicerol (N G0,20; 0,5% G0,20 e 1,5% G0,20).....	100
Figura 61 – Espectros dos filmes biodegradáveis plastificados com sorbitol (N S0,20; 0,5% S0,20 e 1,5% S0,20).	101
Figura 63 - Diagrama de barras da média e desvio padrão para a ΔE dos filmes biodegradáveis.	104
Figura 64 - Diagrama de barras da média e desvio padrão para a solubilidade dos filmes biodegradáveis.....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades de amidos de diferentes fontes botânicas e suas pastas.	20
Tabela 2 – Módulo de elasticidade de filmes biodegradáveis.	32
Tabela 3 – Composição dos filmes biodegradáveis de amido de batata.	51
Tabela 4 – Módulo de elasticidade (E) medido no ensaio de tração.	61
Tabela 5 - Módulo de elasticidade (E) e tensão de ruptura (TR) – ensaios a 25 °C.	68
Tabela 6 - Módulo de elasticidade (E) e tensão de ruptura (TR)– ensaios a 100 °C.	74
Tabela 7 - Módulo de elasticidade (E) e tensão de ruptura (TR)– ensaios com embalagens de polímeros sintéticos.	76
Tabela 8 – PVA dos filmes biodegradáveis.	81
Tabela 9 – Rugosidade dos filmes biodegradáveis.	88
Tabela 10 – Principais bandas de absorção no infravermelho.	102
Tabela 11 – Espessura, ΔE e solubilidade dos filmes biodegradáveis.	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMD	-	Análise Mecânico-Dinâmica
ANOVA	-	Análise de Variância
ANVISA	-	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	-	Sociedade americana para testes e materiais, do inglês <i>American Society for Testing and Materials</i>
CEME SUL	-	Centro de Microscopia Eletrônica do Sul
DRX	-	Difração de Raios-X
EA	-	Engenharia de Alimentos
EERA	-	Engenharia de Energias Renováveis e Ambiente
EMBRAPA	-	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EQ	-	Engenharia Química
FAO	-	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura, do inglês <i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
FURG	-	Fundação Universidade Federal do Rio Grande
FT-IR	-	Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier transform infrared</i>
HDPE	-	Polietileno de alta densidade
IBGE	-	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ISSO	-	Organização Internacional para Padronização, do inglês <i>International Organization for Standardization</i>
LDPE	-	Polietileno de baixa densidade
LF-RX	-	Laboratório de Física- Raios-X
LQ	-	Licenciatura em Química
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFA	-	Microscopia de Força Atômica
MO	-	Microscopia Óptica
MTA	-	Microbiologia e Toxicologia de Alimentos
PET	-	Politereftalato de etileno
PVA	-	Permeabilidade ao Vapor d'água
TPS	-	Termoplástico
UNIPAMPA	-	Universidade Federal do Pampa
UR	-	Umidade Relativa

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado	[Unidade]
e	Espessura do filmes	[mm]
T	Temperatura	[°C]
PVA	Permeabilidade ao vapor d'água	[g/m·s·Pa]
A	Área da superfície do filme	[m ²]
m_{ab}	Massa de umidade absorvida	[g]
ΔP	Variação de pressão através do filmes	[Pa]
E	Módulo de elasticidade	[MPa]
t	Tempo	[s]
σ	Tensão	[MPa]
ε	Deformação	[%]
R_q	Rugosidade – RMS	[nm]
λ	Comprimento de onda	[Å]
D	Espaçamento dos átomos	[nm]
θ	Ângulo de difração de Bragg	[°]
$L^* (\Delta L)$	Luminosidade	adimensional
$a^* (\Delta b^*)$	Cromaticidade a	adimensional
$b^* (\Delta b^*)$	Cromaticidade b	adimensional
ΔE	Variação de cor	%
SOL	Solubilidade	%
M_i	Massa inicial de matéria seca	[g]
M_f	Massa final de matéria seca	[g]

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Objetivo geral	14
1.2 Objetivos específicos	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Batata	16
2.2 Amido	17
2.2.1 Amido modificado	21
2.2.1.1 Amido modificado quimicamente por oxidação	21
2.3 Embalagens Biodegradáveis.....	22
2.3.1 Filmes Biodegradáveis	23
2.3.1.1 Filmes Biodegradáveis de Amido.....	24
2.3.1.1.1 Elaboração de filmes pela técnica vazamento.....	26
2.3.1.1.2 Plastificantes utilizados na elaboração de filmes.....	27
2.4 Técnicas de caracterização de filmes biodegradáveis	30
2.4.1 Caracterização mecânica – Análise Mecânico-Dinâmica (AMD) - Ensaios de Tração.....	30
2.4.2 Técnicas de caracterização das propriedades de barreira	35
2.4.2.1 Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)	36
2.4.3 Técnicas de caracterização morfológica e estrutural.....	37
2.4.3.1 Microscopia Óptica (MO).....	37
2.4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	37
2.4.3.3 Microscopia de Força Atômica (MFA).....	38
2.4.3.4 Difração de Raios-X (DRX).....	40
2.4.3.5 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	42
2.4.3.6 Técnicas para determinação da espessura, variação de cor (ΔE) e solubilidade	43
2.4.3.6.1 Espessura	43
2.4.3.6.2 Variação de cor (ΔE)	43
2.4.3.6.3 Solubilidade	44
3 MATERIAL E MÉTODOS	46
3.1 Testes preliminares para determinação da composição dos filmes biodegradáveis.....	46
3.2 Material.....	46
3.3 Seleção e preparo da matéria-prima	48
3.4 Extração do amido da batata	48
3.5 Oxidação do amido.....	49

3.6	Preparação dos filmes biodegradáveis	50
3.7	Técnicas de caracterização dos filmes biodegradáveis	53
3.7.1	Técnica de caracterização mecânica - Análise mecânico-Dinâmica (AMD) – Ensaio de tração.....	53
3.7.2	Técnicas de caracterização de barreira.....	54
3.7.2.1	Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)	54
3.7.3	Técnicas de caracterização morfológica e estrutural.....	55
3.7.3.1	Microscopia Óptica (MO).....	55
3.7.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	56
3.7.3.3	Microscopia de Força Atômica (MFA).....	56
3.7.3.4	Difração de Raios-X (DRX).....	57
3.7.3.5	FT-IR.....	58
3.7.3.6	Espessura, variação cor (ΔE) e solubilidade.....	58
3.8	Análise estatística	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1	Testes preliminares para determinação da composição dos filmes biodegradáveis.....	61
4.2	Extração e oxidação do amido.....	63
4.3	Filmes biodegradáveis de amido de batata	64
4.4	Caracterização mecânica – Análise Mecânico-Dinâmica (AMD) - Ensaio de Tração	64
4.5	Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)	79
4.6	Microscopia Óptica (MO).....	83
4.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	85
4.8	Microscopia de Força Atômica (MFA).....	88
4.9	Difração de raios-X (DRX)	92
4.10	FT-IR.....	97
4.11	Espessura, variação de cor (ΔE) e solubilidade.....	103
4.11.1	Espessura	103
4.11.2	Variação de cor (ΔE)	104
4.11.3	Solubilidade	105
5	CONCLUSÃO	108
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	109
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

1 INTRODUÇÃO

Filmes plásticos biodegradáveis, obtidos a partir de materiais biológicos, vêm sendo largamente utilizados mundialmente como embalagem para alimentos, com o intuito de substituir os plásticos convencionais, devido a crescente preocupação com o impacto ambiental (DIAS et al., 2010; TAJIK et al., 2013).

Filmes à base de amido têm elevado potencial, devido à características como disponibilidade, versatilidade, fácil extração e baixo custo, quando comparados a outras fontes vegetais (SHIRAI et al., 2013), além de serem incolores, flexíveis e atóxicos. Tendo em vista que os plásticos convencionais apresentam melhor aplicabilidade que os filmes de amido nativo, faz-se necessária a modificação na composição, o que agrega valor ao produto e diversifica suas aplicações (ALVANI et al., 2011; BAN et al., 2006; PARETA; EDIRISINGHE, 2006; SHIRAI et al., 2007).

Sendo assim, a utilização de fontes acessíveis e de fácil extração como o amido de batata, tem sido alvo de pesquisas para aplicação em filmes biodegradáveis, visto que a modificação de suas composições fornece melhores propriedades mecânicas, gerando filmes mais fortes e resistentes. Com isso, é de grande importância a caracterização destas propriedades, uma vez que na armazenagem e manipulação a embalagem deve manter-se intacta preservando a integridade do alimento embalado. As propriedades mecânicas, morfológicas, estruturais e de barreira dos polímeros dependem da composição e do método de elaboração, tornando a análise dessas propriedades importante na contribuição da caracterização do material.

Uma maneira de melhorar a qualidade e diversificar a aplicabilidade dos filmes alterando suas propriedades é pela adição de plastificantes, que quando compatíveis com o biopolímero melhoram essas propriedades, interagindo com as cadeias do amido, o que aumenta sua mobilidade molecular (SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007). O estudo do tipo de plastificante e do teor adequado a ser utilizado na produção de filmes é importante para sua formação visando melhorar suas propriedades.

Na obtenção de filmes biodegradáveis, os amidos são matérias-primas promissoras e muito pesquisadas. Diversos estudos foram realizados sobre o efeito oxidativo no amido de diferentes fontes como milho, batata, batata doce, mandioca, pinhão e arroz (ALMEIDA, 2012; DIAS, 2008; HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008; SHIRAI et al., 2007; SILVA et al., 2008; VANIER et al., 2012), porém não são encontradas na literatura pesquisas

sobre o efeito de diferentes graus de oxidação do amido de batata, aliada a utilização de diferentes plastificantes em teores variados e sua influência nas propriedades de filmes. Fato que justifica a importância da variação nos tratamentos da oxidação do amido e na utilização de diferentes plastificantes em teores variados no estudo para obtenção da melhor composição dos filmes, visando que estes sejam mais resistentes e aptos para a aplicação a que se destinam.

Pesquisas nessa área visam a introdução desse polímero biodegradável na cadeia produtiva, com o desafio de desenvolver embalagens eficientes na proteção dos alimentos, econômicas e que não prejudiquem o meio ambiente.

A seguir, neste primeiro Capítulo de Introdução, nas Seções 1.1 e 1.2, estão determinados os objetivos geral e específicos, respectivamente. No Capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica necessária para o entendimento do estudo realizado. O Capítulo 3 aborda a metodologia desde a extração do amido, a produção dos filmes biodegradáveis até as técnicas de caracterização dos mesmos, seguido dos Capítulos 4 e 5 onde são apresentados os resultados e discussões e as conclusões, respectivamente.

1.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo geral a produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de batata rosa asterix nativo e modificado, para a aplicação em embalagens da indústria alimentícia.

1.2 Objetivos específicos

- Extrair o amido de batata rosa da cultivar asterix (*Solanum tuberosum L*);
- Realizar a modificação química do amido pelo método de oxidação utilizando diferentes concentrações de cloro ativo (0,5% e 1,5%);
- Produzir filmes biodegradáveis a partir de amido de batata asterix nativo e oxidado, com adição de dois tipos de plastificantes, sorbitol ou glicerol, em diferentes teores;
- Avaliar a resistência mecânica dos filmes pela Análise Mecânico-Dinâmica (AMD) por meio de ensaios de tração;
- Avaliar a propriedade de barreira permeabilidade ao vapor d'água (PVA);

- Avaliar a morfologia e rugosidade pelas técnicas de Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (MFA);
- Determinar a estrutura cristalina dos filmes, bem como da matéria-prima, pela técnica de Difração de Raios-X (DRX);
- Determinar a composição química da matéria-prima e dos filmes com a utilização da Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR);
- Avaliar a variação de cor (ΔE), espessura e solubilidade.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste Capítulo serão abordados temas relacionados a amido, embalagens alimentícias e filmes biodegradáveis, bem como as técnicas para sua caracterização, com ênfase na avaliação das propriedades mecânicas como sua resistência mecânica e o módulo de elasticidade e, propriedade de barreira como a PVA, para aplicação efetiva a que se destinam.

2.1 Batata

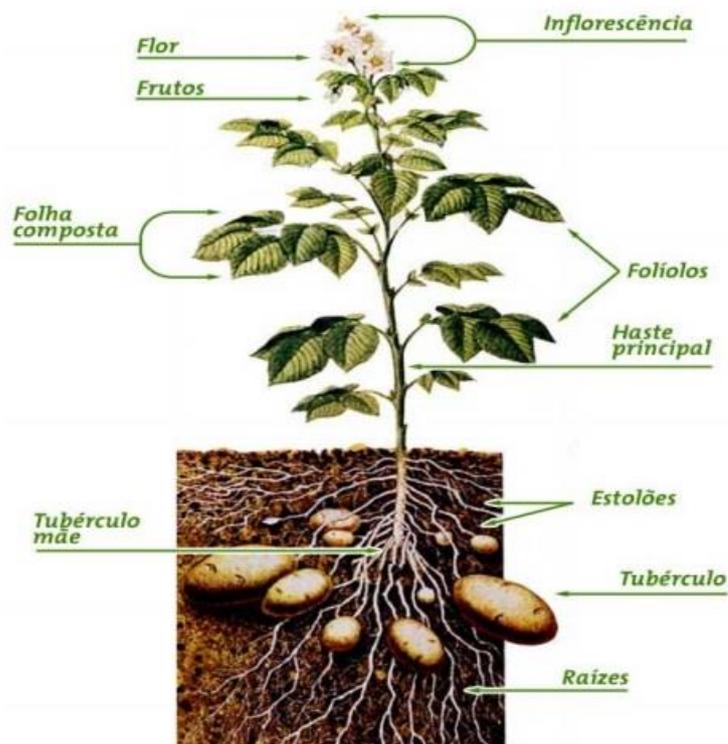
A Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura FAO (2012) coloca que a batata (*Solanum tuberosum L.*) é o quinto maior cultivo alimentar logo atrás da cana-de-açúcar, milho, trigo e arroz, sendo uma espécie economicamente importante no mundo (KITA et al., 2013). Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE (2013), no levantamento de produção agrícola realizado no Brasil em 2013, a batata atingiu um total de produção de 3.496.166 toneladas com um rendimento de 26.810 kg/ha, tendo como maior produtor a região sudeste com 1.988.758 toneladas e em segundo lugar a região sul com produção de 1227.038 toneladas e um rendimento de 22.255 kg/ha. Na região Sul o maior produtor é o Paraná seguido do Rio Grande do Sul, com produção de 359.001 toneladas e rendimento de 18.237 kg/ha.

A batata é uma planta herbácea da família *Solanácea*, a qual tem seu produto comercial nos tubérculos (parte comestível), que são caules modificados que armazenam reservas, nutrientes importantes como amidos, proteínas, minerais, aminoácidos essenciais, carboidratos, fibras e potássio (ARRUDA, 2004). A batata apresenta diversas cultivares (variedades), sendo no Rio Grande do Sul o comércio fundamentado nas de película amarela, como a ágata e a catucha, e nas de película rosa, como a baronesa e a asterix (ESCHEMBACK, 2014). A batata rosa asterix, originada na Holanda, tem alto potencial produtivo, boa aparência e alto teor de matéria seca. Possui tubérculos grandes e alongados, a polpa amarela e a pele avermelhada (rosa) e é bastante consistente (ARRUDA, 2004; PEREIRA A., 2010; PEREIRA A. et al., 2005).

As características da batata variam de acordo com a cultivar, o tamanho do tubérculo pode variar, desde os menores com 3 cm de diâmetro até as maiores de 15 cm. Sua época de plantio (agosto a dezembro e abril a julho) e colheita são bem definidas, sendo que a colheita pode ser realizada em até 150 dias após o plantio, em dias de baixa umidade (ARRUDA,

2004). A Figura 1 mostra a estrutura fisiológica geral da batata, independentemente da cultivar.

Figura 1 - Estrutura fisiológica geral da batata.



Fonte: Associação Brasileira da batata (2015).

O cultivo de batatas engloba o seu consumo direto, bem como a fabricação de produtos industriais como lanches, refeições pré-formadas, amido e seus derivados. O amido de batata possui propriedades superiores à de outras fontes (ALVANI et al., 2011), constitui 60 a 80% da matéria seca das batatas, sendo o carboidrato principal presente nos tubérculos. Encontra-se presente assim que o tubérculo atinge a maturidade fisiológica e sua quantidade depende da cultivar e das condições ambientais de cultivo (BRAUN et al., 2010).

2.2 Amido

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA, (Resolução - CNNPA nº 12, de 1978), “amido é o produto amiláceo extraído das partes aéreas comestíveis dos vegetais (sementes, etc.). Fécula é o produto amiláceo extraído das partes subterrâneas comestíveis dos vegetais (tubérculos, raízes e rizomas)”. De acordo com essa variação devido as diferentes fontes botânicas, o produto é denominado amido ou fécula seguido do nome do vegetal que o originou, como por exemplo, amido de arroz ou fécula de batata. Entretanto, em

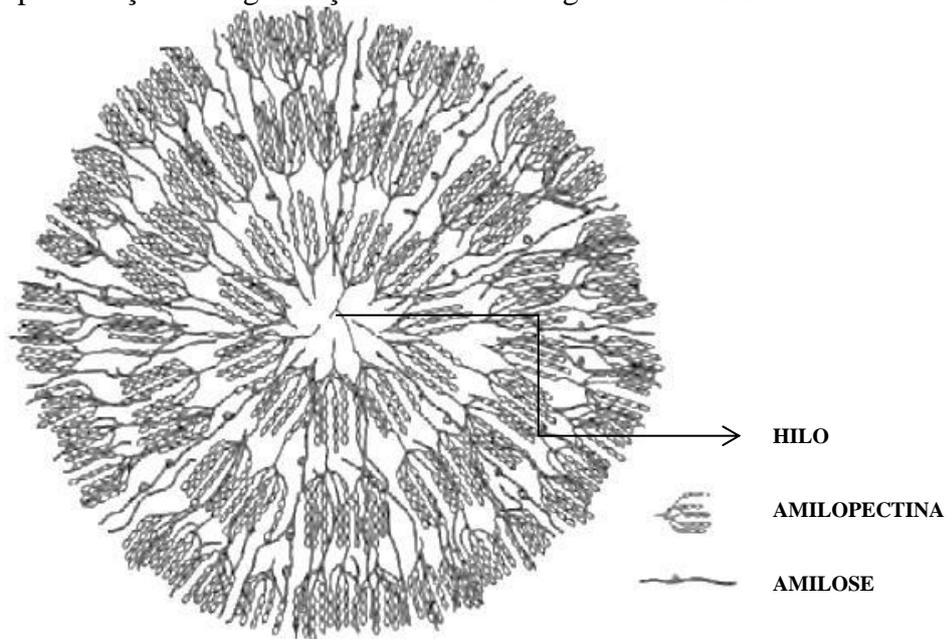
2005 foi definido pela ANVISA (Resolução RDC nº 263, 2005) como “*o produto amiláceo extraído de partes comestíveis de cereais, tubérculos, raízes ou rizoma*” e, assim o termo fécula caiu em desuso e os autores passaram a definir amido tanto como produtos amiláceos de sementes, como de tubérculos e raízes.

O amido é um carboidrato encontrado na maioria dos vegetais que fornece de 70 a 80% das calorias que o homem consome. Podendo ser oriundo do milho, batata, arroz, mandioca, trigo, feijão, entre outros, e apresenta características e propriedades diferenciadas como morfologia, composição química, forma e estrutura (ALMEIDA, 2012; BRASILEIRO, 2006; FRANCO et al., 2010; RIBEIRO; SERAVALLI, 2007; ZAVAREZE, 2009).

Apresenta-se na forma de grânulos com estrutura semicristalina, organizados em regiões cristalinas e amorfas, sendo composto pelo centro original de crescimento, denominado hilo, onde ao seu redor se desenvolve o grânulo por duas macromoléculas, amilose e amilopectina. Sua funcionalidade varia de acordo com a proporção e organização física dessas macromoléculas no grânulo. A região cristalina do amido é composta por cadeias de amilopectina e as regiões amorfas por pontos de ramificação e cadeias de amilose (ALMEIDA, 2012; RIBEIRO; SERAVALLI, 2007; ZAVAREZE, 2009). A compreensão da estrutura dos grânulos é de grande importância, pois é o que determina o comportamento do amido em suas diversas aplicações (ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008).

O grânulo de amido tem alto grau de organização molecular, sendo birrefringente, característica que pode ser observada pela microscopia com luz polarizada, com a qual pode ser vista uma imagem denominada “Cruz de Malta”. A birrefringência e cristalinidade são propriedades que variam com o grau de ordenamento estrutural dos grânulos, dependendo das matérias-primas distintas e da proporção de amilose e amilopectina (ORDÓÑEZ, 2005; PINTO, 2011; ZAVAREZE, 2009). A cristalinidade do amido pode ser determinada pela técnica de DRX e, junto com a birrefringência óptica, é observada a estrutura ordenada dos grânulos (PINTO, 2011). A Figura 2 ilustra a representação esquemática geral da organização e estrutura do grânulo.

Figura 2 – Representação da organização e estrutura do grânulo de amido.



Fonte: Bemiller, J. N.; Wistler, (2009) apud Almeida (2012).

A utilização industrial do grânulo de amido vem crescendo e se aperfeiçoando devido a uma de suas principais características: a diversidade com que pode ser utilizado como matéria-prima, sendo na forma de grãos, grãos intumescidos, filmes formados por extrusão ou secagem de uma dispersão, entre outras. O amido pode ser utilizado para diversas finalidades como estabilizante ou espessante, facilitar o processamento de alimentos, e ainda como um polímero plástico aplicado como embalagem para proteção de alimentos (BRASILEIRO, 2006; DIAS A. R. et al., 2011; SILVA G. et al., 2006).

Em se tratando de sua aplicação, na produção de polímeros plásticos, os chamados filmes biodegradáveis, sua utilização como matéria-prima é promissora e, os amidos de batata e mandioca estão entre os que formam polímeros de melhor qualidade quando comparados com os de outras fontes amiláceas (BAE et al., 2008). A Tabela 1 mostra algumas propriedades de amidos bem como de suas pastas.

Tabela 1 – Propriedades de amidos de diferentes fontes botânicas e suas pastas.

Propriedades	Batata	Mandioca	Milho	Trigo
Tamanho do grânulo (μm)	5 – 100	5 – 35	2 – 30	2 – 55
Teor de amilose (%)	18	20	28	28
Temperatura de gelatinização ($^{\circ}\text{C}$)	58 – 68	59 – 70	62 – 80	52 – 64
Viscosidade	Muito alta	Média Alta	Média	Baixa
Clareza da pasta	Muito Clara	Clara	Opaca	Opaca
Tendência de retrogradação	Muito baixa	Baixa	Alta	Alta

Fonte: Alexandrino (2006); Damodaran; Parkin; Fennema (2010); Horimoto (2006); Ribeiro; Seravalli (2007).

O grânulo de amido de batata tem tamanho entre 5 – 100 μm variando de acordo com o seu tipo e cultivo (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010) o que o torna bastante desejável para sua utilização como alimento e na indústria, pois o grande tamanho dos grânulos resulta em um alto teor de hidratação, proporcionando gomosidade, claridade e pureza, entre outras propriedades de pasta (ALEXANDRINO, 2006; ALVANI et al., 2011; ZHOU et al., 2009).

A tendência a retrogradação, que será explicada na Seção 2.3.1.1 deste Capítulo, do amido de batata é mais baixa que a de outros amidos (Tabela 1), característica que o torna único, por auxiliar na produção de pastas claras, uma vez que a alta retrogradação aumenta a opacidade. Mesmo com o aumento da viscosidade durante o resfriamento, amidos tanto de batata quanto de mandioca não chegam a formar pastas opacas. Um dos fatores que influenciam nesse parâmetro é o teor de amilose, que no caso, o de batata é menor quando comparado ao das outras matérias-primas citadas (ALEXANDRINO, 2006; OLIVEIRA D., 2011).

Quando extraído das plantas, o amido sem alteração é denominado nativo, tendo ampla aplicação em diversos setores como indústria têxtil, de papel, farmacêutica, siderúrgica, plástica e alimentícia. Por ser um produto diversificado em suas funções e aplicações, o mercado de amido vem crescendo e se aperfeiçoando cada vez mais, devido ao interesse em produtos que atendam às exigências do mercado. Assim, o nativo pode passar por

modificações originando o chamado amido modificado, alternativa que vem sendo desenvolvida com o objetivo de melhorar suas propriedades e superar as limitações dos nativos, aumentando sua utilidade nas aplicações industriais (ALMEIDA, 2012; BENINCA, 2008; VANIER et al., 2012).

2.2.1 Amido modificado

A modificação do amido acarreta em alterações em suas propriedades químicas e físicas aprimorando as propriedades funcionais (ADEBOWALE; AFOLABI; OLU-OWOLABI, 2006; HUANG et al., 2007; HUI et al., 2009; SILVA G et al., 2006). Os processos pelos quais é possível a realização da modificação podem ser físicos, enzimáticos e químicos e pela combinação de um ou mais desses processos. A modificação física é um método que utiliza calor (tratamentos térmicos como superaquecimento e ultracongelamento), pressão (pressão osmótica e queda de pressão controlada) e exposição à radiação (radiação UV, plasma e microondas). Já a modificação enzimática ocorre pela hidrólise do amido por enzimas, desde dextrinas à açúcares derivados de amido (ASSAAD; MATEESCU, 2010; DAUDT, 2012; GONÇALVES A. et al., 2009; LÓPEZ; ZARITZKY; GARCÍA, 2010; SEVERO; MORAES; RUIZ, 2010).

Amidos modificados quimicamente são produzidos por tratamentos de oxidação, cloração, hidrólise ácida, acetilação, esterificação, entre outros. O método de modificação por oxidação é amplamente utilizado na indústria e, devido às características que são atribuídas ao nativo e a facilidade e praticidade com que pode ser realizada, seu uso vem crescendo cada vez mais (GARCÍA-TEJEDA et al., 2013; LAWAL et al., 2005). A Seção seguinte à esta explica mais detalhadamente o processo de oxidação do amido.

2.2.1.1 Amido modificado quimicamente por oxidação

O amido oxidado é bastante utilizado em diversas indústrias, pois apresenta melhores propriedades que o nativo, como sua capacidade de formar pastas fluidas com alto teor de sólidos, alta estabilidade, claridade e textura (APLEVICZ; DEMIATE, 2007; ZAMUDIO-FLORES et al., 2006). Essas propriedades são resultado da reação de oxidação que acarreta em alterações estruturais no grânulo. Primeiramente os grupos hidroxila, contidos nas moléculas de amido, são oxidados a grupos carbonila e carboxila. Logo, a oxidação causa a

despolimerização das moléculas do grânulo. A presença desses grupos carbonila e carboxila é o que determina a eficiência da oxidação (KUAKPETOON; WANG, 2008; SÁNCHEZ-RIVERA et al., 2005; SANGSEETHONG; TERMVEJSAYANON; SRIROTH, 2010). Outra característica importante dos amidos oxidados é a redução na retrogradação das pastas, que ocorre devido a redução dos grupos hidroxila e introdução de novos radicais carbonila e carboxila, mantendo as cadeias de amilose mais afastadas (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008; ORDÓÑEZ, 2005).

O processo de oxidação baseia-se no aquecimento de uma solução de amido na presença do agente oxidante. Parâmetros como temperatura e pH, devem ser controlados pois interferem diretamente no grau de modificação e no potencial de aplicação do amido (BATISTA; MENDES; CONCEI, 2009; PEREIRA L., 2008). Pode ser realizada com uma variedade de agentes modificadores gerando diferentes produtos. Esses agentes podem ser: permanganato de potássio (KMnO_4), peróxido de hidrogênio, (H_2O_2), persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), hipoclorito de sódio (NaClO) e de cálcio ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$), entre outros (PEREIRA L., 2008; SANGSEETHONG; TERMVEJSAYANON; SRIROTH, 2010; SHIRAI et al., 2007; SILVA R et al., 2008). Dentre estes, o agente oxidante mais comumente utilizado comercialmente é o hipoclorito de sódio, sendo a quantidade do hipoclorito de sódio medida como a porcentagem de cloro ativo presente no reagente (BENINCA, 2008; PEREIRA L., 2008; SANGSEETHONG; TERMVEJSAYANON; SRIROTH, 2010).

Filmes biodegradáveis a base de amido, utilizados como embalagens de alimentos, possuem propriedades de barreira e mecânicas que são melhoradas pela modificação, o que gera uma vantagem competitiva como novo produto trazendo uma evolução nas tecnologias e tendências no mercado de embalagens (KAUR et al., 2012; LÓPEZ; ZARITZKY; GARCÍA, 2010).

2.3 Embalagens Biodegradáveis

Os alimentos são acondicionados em embalagens visando prolongar sua vida útil, protegendo o alimento contra perdas na comercialização e transporte e evitando contaminações e riscos ambientais durante a distribuição. Além de conservar, tem a função de identificar, atrair e instruir o consumidor. Com isso, uma embalagem deve ser atóxica, proteger o alimento contra perdas de massa pela transpiração, reduzir as trocas gasosas com o meio, diminuindo seu metabolismo, ser resistente a impactos físicos, viável economicamente,

adequada ao produto, flexível para fácil armazenamento e ser ambientalmente correta (EVANGELISTA, 2008; GAVA; SILVA; FRIAS, 2008).

A utilização de polímeros na produção de embalagens aumentou consideravelmente nos últimos anos, chegando a milhões de toneladas devido ao crescimento da indústria petroquímica, que gera grande parte da matéria-prima para sua produção (EVANGELISTA, 2008). Assim, a necessidade de aprimorar cada vez mais as embalagens, aliada a preocupação com o impacto ambiental, gera o desenvolvimento de novas tecnologias de fabricação, desde a formulação até a aplicação a que se destinam (FELLOWS, 2006; HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008).

Atualmente há uma crescente necessidade de reduzir o descarte de plásticos convencionais que são de difícil degradação. Esses plásticos compõem grande parte do lixo no Brasil, sendo produzidas 2.400.000 toneladas de embalagens plásticas por dia que são associadas a impactos ambientais negativos (FARIAS et al., 2012). A fim de minimizar esse problema, pesquisas vêm sendo desempenhadas buscando desenvolver materiais biodegradáveis e ao mesmo tempo atendendo as exigências do mercado (GAVA; SILVA; FRIAS, 2008; THE et al., 2009).

Os filmes para embalagens, comumente chamados de plásticos, são constituídos por polímeros. As principais classes em que os polímeros são divididos em:

- Termoplásticos, definidos como aqueles que amolecem ao serem aquecidos;
- Resinas (*thermosets*) que pelo aquecimento de dois componentes juntos endurecem, como o epóxi;
- Elastômeros ou borrachas e;
- Polímeros naturais ou biodegradáveis (ASHBY; JONES, 2007).

Os polímeros biodegradáveis renováveis são aqueles derivados da biomassa de produtos como celulose e amido (MORAES, 2009). Estes são detalhados na Seção a seguir.

2.3.1 Filmes Biodegradáveis

Segundo a ASTM D6400 (2012), “*plástico biodegradável é aquele no qual a degradação resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural, tais como bactérias, fungos e algas*”. A degradação é um processo irreversível que conduz a uma alteração significativa da estrutura do material, caracterizada pela perda de propriedades como integridade, peso molecular, estrutura e resistência mecânica. É afetada por condições

ambientais e procede durante um período de tempo que compreende um ou mais passos (HEMJINDA et al., 2007).

Esses produtos de origem vegetal têm como objetivo atuar como barreira a elementos externos, proteger os produtos alimentícios de danos físicos, mecânicos e biológicos, aumentando sua vida útil (BAE et al., 2008). Os filmes são considerados embalagens flexíveis, definidas como material não rígido com espessura menor que 0,25 mm (FELLOWS, 2006). Seu processo de produção consiste no preparo de uma solução filmogênica obtida pela dispersão do material biológico em um solvente como, por exemplo, a água e com adição de um agente plastificante (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008).

Como citado na Seção 2.2 deste Capítulo, o amido é bastante utilizado na produção de polímeros, sendo uma matéria-prima com custo mais acessível quando comparado com outras fontes, tornando-o um carboidrato que se mostra promissor nessa área e agregando valor a matéria-prima (DIAS A. B. et al., 2010; MORAES, 2009). Neste trabalho, os filmes biodegradáveis foram produzidos a partir de amido de batata asterix, escolha essa fundamentada em estudos de laboratório, onde foram produzidos filmes com diferentes fontes amiláceas (batata, mandioca, milho, aveia, arroz) e os de amido de batata apresentaram características mais desejáveis. Nestes estudos, primeiramente foi realizada uma análise visual para seleção das melhores matérias-primas, na qual foram descartados os filmes de amido de mandioca e arroz por apresentarem-se quebradiços e de difícil manuseio. Assim, em estudo publicado, ao analisar filmes produzidos com amido de milho, aveia e batata, 3% de amido na solução, utilizando glicerol como plastificante (0,30 g glicerol/ g amido), foram obtidos resultados de solubilidade de $25,14 \pm 2,41$ % para os filmes de amido de aveia, $16,40 \pm 0,17$ % para os filmes de amido de milho e $16,67 \pm 1,12$ % para os de amido de batata. Quanto a resistência a tração os resultados obtidos foram $1,15 \pm 0,30$ MPa, $3,51 \pm 0,71$ MPa e $4,11 \pm 0,46$ MPa para os filmes de amido de aveia, milho e batata respectivamente e os de amido de batata apresentaram-se mais transparentes (GONÇALVES et al., 2012).

2.3.1.1 Filmes Biodegradáveis de Amido

Na elaboração de filmes, os polissacarídeos mostram-se como matéria-prima promissora, podendo ser utilizados como embalagens para alimentos, devido a sua baixa permeabilidade aos gases. Entretanto mostram desvantagens, pois a permeabilidade ao vapor

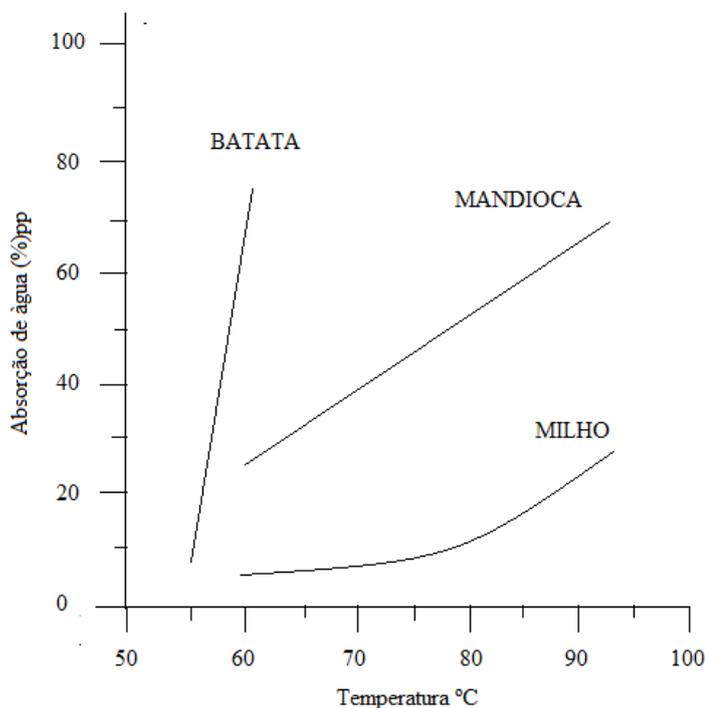
d'água é maior do que dos plásticos convencionais por ser altamente hidrofílico (CANO et al., 2014; FARIAS et al., 2012; ZAMUDIO-FLORES et al., 2006).

O amido possui capacidade de formar filmes transparentes, flexíveis, sem odor e sabor (CANO et al., 2014; THE et al., 2009), podendo ser utilizado diretamente após a extração ou depois de passar por processos de modificação (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008). Outra vantagem na utilização desse derivado é a valorização de produtos agrícolas, pois seu uso como matéria-prima aumenta a produção e utilização dos mesmos (THE et al., 2009).

Quando produzidos utilizando-se água e um aditivo plastificante (abordado na Seção 2.3.1.1.2), os amidos adquirem propriedades termoplásticas (GALDEANO, 2007; HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008). Durante o aquecimento do amido na presença de grande quantidade de água ocorre a gelatinização, um fenômeno irreversível onde o grânulo absorve água e incha rompendo as pontes de hidrogênio entre as moléculas de amilose e amilopectina. A amilose é então lixiviada, provocando a desorganização da estrutura semicristalina (perdendo a birrefringência), ocasionando um aumento na viscosidade e formando uma matriz polimérica homogênea e amorfa (BENINCA, 2008; OLIVEIRA D., 2011; PINTO, 2011; RIBEIRO; SERAVALLI, 2007; ZAMUDIO-FLORES et al., 2006).

A temperatura de gelatinização pode variar de acordo com a fonte botânica, (Tabela 1), que para o amido de batata é de 58 à 68 °C, de mandioca de 59 à 70 °C e para o de milho de 62 à 80 °C (ALMEIDA, 2012; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; HORIMOTO, 2006). A Figura 3 descreve o comportamento de amidos de batata, mandioca e milho estabelecendo uma relação entre a temperatura de aquecimento e a absorção de água do grânulo (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

Figura 3 – Comportamento de amidos de batata, mandioca e milho com relação a temperatura de aquecimento.



Fonte: Adaptado Ribeiro; Seravalli (2007).

Após a gelatinização ocorre a retrogradação, onde as moléculas de amilose, devido a sua linearidade, se reassociam e voltam a sua estrutura ordenada, diminuindo a solubilidade pela diminuição da água presente e formando pastas resistentes e rígidas por meio do encolhimento do gel (ALEXANDRINO, 2006; BENINCA, 2008; PINTO, 2011).

Durante a gelatinização e retrogradação ocorrem mudanças no grânulo, bem como pela adição de plastificantes. Essas mudanças são cruciais no comportamento dos filmes sendo necessário o controle dos parâmetros de realização de produção visando a melhoria de suas propriedades e de aplicação dos mesmos como embalagem (ZAVAREZE, 2009). A elaboração de filmes pode ser feita por técnicas como termomoldagem, extrusão, sopro, moldagem por injeção e de vazamento (GALDEANO, 2007; MOURA C., 2012), sendo esta última descrita na Seção seguinte.

2.3.1.1.1 Elaboração de filmes pela técnica de vazamento

Na técnica de vazamento (*casting*, no inglês) a solução filmogênica é vertida (vazada) sobre um suporte apropriado onde inicia o processo de evaporação da mesma, à temperatura ambiente. A seguir, a solução filmogênica é levada a uma estufa para que a evaporação do

solvente (geralmente água) seja finalizada. A finalização desse procedimento acarreta na formação do filme (DENAVI et al., 2009; GALDEANO, 2007). O volume da solução a ser colocado no suporte para a evaporação deve ser previamente definido e padronizado a fim de obter-se um filme com espessura constante (MOURA C., 2012). A espessura é um parâmetro muito importante, o qual está diretamente ligado às propriedades dos filmes, podendo gerar resultados diferentes de acordo com sua medida (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Esta técnica é muito utilizada em escala laboratorial, sendo bastante difundida em pesquisas, formando filmes nos quais podem ser realizados vários tipos de testes e aplicações (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; MOURA C., 2012). Entretanto, devido seu custo mais elevado, pelo maior espaço e tempo dispendido no processo, o uso em escala industrial torna-se mais complicado e, por isso a utilização da técnica de extrusão é mais difundida na produção de plásticos convencionais (GALDEANO, 2007; SOTHORNVIT et al., 2007). Na busca de qualidade, independentemente da técnica utilizada em sua elaboração, os filmes devem apresentar-se flexíveis e com boas propriedades de barreira e mecânicas (MOURA C., 2012). A Seção seguinte explica os aditivos, chamados de plastificantes utilizados na elaboração de filmes biodegradáveis.

2.3.1.1.2 Plastificantes utilizados na elaboração de filmes

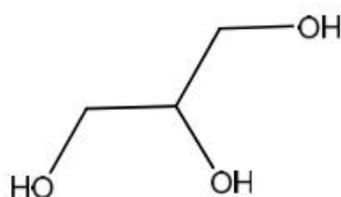
São empregados aditivos na elaboração de filmes que ajudam em sua formação, como plastificantes, que aprimoram a flexibilidade e brilho. Durante o aquecimento da solução formadora de filme, ao serem incorporados aumentam a mobilidade das cadeias poliméricas, pois modificam seu arranjo interrompendo as pontes de hidrogênio entre as cadeias, o que influencia nas propriedades mecânicas sem alterar a estrutura química do polímero, isto é, elevam a resistência mecânica (GALDEANO, 2007; NIAZI; ZIJLSTRA; BROEKHUIS, 2013).

A eficiência do plastificante está diretamente ligada ao tamanho e a disponibilidade de suas moléculas. A interação entre as moléculas do plastificante com as moléculas do amido ocorre melhor quando o tamanho das moléculas do plastificante é menor. E a disponibilidade dos átomos de oxigênio na formação das ligações de hidrogênio é fator que diferencia a eficiência dependendo do plastificante (MOURA C., 2012). Seu efeito depende do teor no qual são utilizados, pois em altos teores causam efeito reverso, de anti-plastificante,

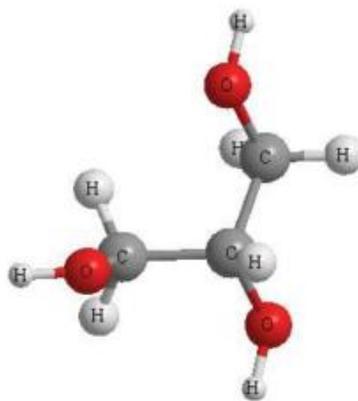
diminuindo a ductilidade do filme (ARAÚJO-FARRO et al., 2010; LIANG; LUDESCHER, 2015). Na ausência de plastificantes os filmes são quebradiços, característica não desejável em sua produção (ISOTTON, 2013).

Dentre os mais utilizados estão o glicerol ($C_3H_8O_3$) e o sorbitol ($C_6H_{14}O_6$), que são classificados como polióis e formam uma matriz polimérica mais flexível (GARCÍA-TEJEDA et al., 2013; ZAMUDIO-FLORES et al., 2006). A Figura 4 e a Figura 5 ilustram a estrutura química do glicerol e do sorbitol, respectivamente.

Figura 4 – Estrutura química do glicerol (a) projeção de Fisher e (b) perspectiva tridimensional.



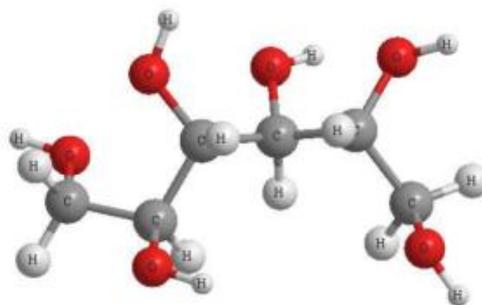
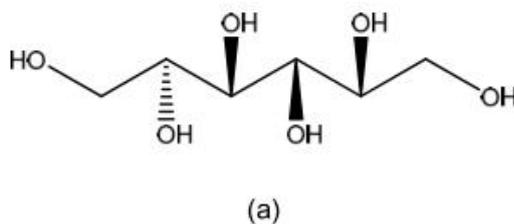
(a)



(b)

Fonte: Moura C. (2012).

Figura 5 - Estrutura química do sorbitol (a) Projeção de Fisher e (b) perspectiva tridimensional.



Fonte: Moura C. (2012).

Estes aditivos têm caráter hidrofílico, entretanto o glicerol apresenta essa característica mais acentuada o que aumenta a capacidade de interação com a água (OLIVEIRA T. et al., 2008), tornando necessária uma investigação mais aprofundada sobre o melhor plastificante e de teor que resulta na melhor qualidade e maior eficiência dos filmes para os quais são utilizados na elaboração.

Pesquisas sobre filmes biodegradáveis de diferentes fontes de amido, elaborados com glicerol e sorbitol vem sendo realizadas ao longo dos anos, sendo que o teor varia de 0,10 a 0,40 g plastificante/ g amido (BAE et al., 2008; DIAS A. B., 2008; DIAS A. B. et al., 2010; FARIAS et al., 2012; GALDEANO, 2007; MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008; OLIVEIRA T. et al., 2008). O teor e o tipo de plastificante a serem utilizados são parâmetros ligados ao efeito causado nas propriedades dos filmes, influenciam na flexibilidade e resistência, bem como na PVA que aumenta de acordo com o aumento do teor de plastificante (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Nas próximas Seções são descritas as técnicas de caracterização de filmes biodegradáveis de interesse para este estudo.

2.4 Técnicas de caracterização de filmes biodegradáveis

A deterioração dos alimentos até seu consumo ocorre devido a fatores como influências climáticas, ou seja, luz, umidade, oxigênio e mudanças de temperatura; contaminações por microrganismos e sujidades e; danos mecânicos como os causados por impacto ou compressão (FELLOWS, 2006). Com isso, as embalagens tem a função de controlar esses fatores, fazendo necessária a avaliação, antes de sua aplicação, de propriedades como:

- Mecânicas, para determinação da capacidade e resistência, sendo as mais relevantes o alongamento máximo, a resistência à tração e o módulo de elasticidade ou de Young;
- De barreira: Permeabilidade ao vapor d'água e aos gases como CO₂ e O₂;
- Morfológicas e estruturais como cristalinidade, morfologia, e de aparência como variação de cor ΔE e espessura (DIAS A. B., 2008; TALJA et al., 2008).

Neste Capítulo é apresentado o levantamento da literatura que tange o funcionamento das técnicas de caracterização de propriedades mecânicas, de barreira, morfológicas e estruturais de materiais como filmes biodegradáveis.

2.4.1 Caracterização mecânica – Análise Mecânico-Dinâmica (AMD) - Ensaios de Tração

As propriedades mecânicas de polímeros, como os filmes para embalagens dependem de fatores quanto a sua composição e o processo de preparação, pois para proteger o alimento, uma embalagem deve ser resistente ao impacto e atrito durante o transporte, armazenamento e manuseio do produto embalado. O polímero deve ser flexível para não fraturar facilmente durante uma deformação (PAES et al., 2010; ZAMUDIO-FLORES et al., 2006). Logo, essas propriedades são diretamente ligadas a problemas como perdas, segurança e produtividade, bem como aos custos necessários para sua produção e utilização (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A propriedade mecânica mais importante de um polímero é o módulo de elasticidade, E , que é baseado na rigidez de um material, o que define seu tipo de aplicação, sendo que quanto maior seu valor, mais rígido e resistente o material se apresenta. Sua medida se dá quando o polímero é carregado e sofre uma deflexão elástica, que depende do tempo e da temperatura. Essa dependência pode ser definida pela Equação 1 (Lei de Hooke):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon(t,T)} \quad (1)$$

onde E é o módulo de elasticidade, σ a tensão, ε a deformação, t o tempo de ensaio e T a temperatura do ensaio (ASHBY; JONES, 2007; CRAIG, 2005; DIAS A. B., 2008). O módulo de elasticidade é dado pela razão entre a tensão e a deformação da região linear da curva tensão-deformação (CRAIG, 2005; GARCIA; SPIM; SANTOS, 2012). Por meio da curva é possível obter outras informações sobre o material como a tensão limite de escoamento, que é definida como a tensão de início da deformação plástica, e a tensão de ruptura que é dada no momento em que ocorre a fratura definitiva do material, sendo a resistência no material no ponto de ruptura (DIAS A. B., 2008; GARCIA; SPIM; SANTOS, 2012).

Diferentemente das cerâmicas e dos metais, que tem módulos de elasticidade constantes, os polímeros possuem uma grande variação para essa propriedade, variando também de acordo com tipo de polímero, como os polímeros sintéticos: acrilonitrilo butadieno estireno - ABS (2100 à 2800 MPa), epóxi (2100 à 5500 MPa), poliésteres (1300 à 4500 MPa), nylon (2600 à 3200 MPa), policarbonato (2400 MPa) e poliestireno - PS (2300 à 3300 MPa) (ASHBY; JONES, 2007; DOWLING, 2012). Biopolímeros geralmente apresentam módulo de elasticidade mais baixo que os sintéticos apresentados, entretanto na literatura ainda não se encontra tabelado esse tipo de propriedade. Ainda assim, são encontrados estudos que apresentam resultados para análise das propriedades mecânicas de biopolímeros, como filmes biodegradáveis produzidos a partir de amido e farinha. A Tabela 2 expõe alguns autores que estudaram o módulo de elasticidade (E) de filmes, bem como a matéria-prima e o tipo de plastificante utilizado em sua produção.

Tabela 2 – Módulo de elasticidade (E) de filmes biodegradáveis.

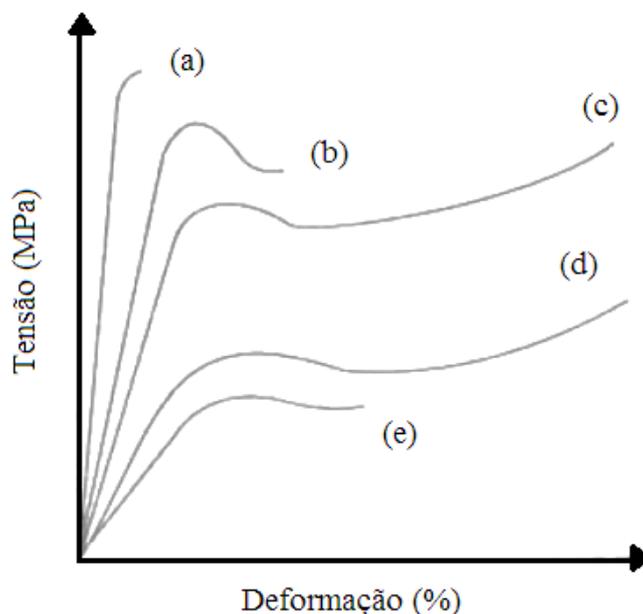
Autor	Matéria-prima	Plastificante	E (MPa)
Dias (2008)	Farinha de arroz	Glicerol	560 ± 64,2
		Sorbitol	815 ± 116,7
		Glicerol + sorbitol	1001 ± 194,3
Sadegh-Hassani; Mohammadi Nafchi (2014)	Amido de batata	Glicerol + sorbitol	188 ± 14,0
		Amido TPS de milho	1048 ± 38,1
Lopez et al. (2014)	Amido TPS + quitosana	Glicerol	1136 ± 27,4
		0,30 g de plastificante	1080 ± 58,2
Lima; Andreani; Soldi (2007)	Alginato de sódio	Sorbitol	480 à 122
		0 à 0,30 g de plastificante	
Marques (2005)	Amido de mandioca	Sorbitol	563 ± 100 à
		0,04 à 0,34 g plastificante	205 ± 93,9
Pelissari et al., (2013)	Amido de banana	Glicerol	2268 ± 96,8

Fonte: O autor (2015).

É possível observar, realizando um comparativo entre os resultados dos estudos apresentados (Tabela 2), que o módulo de elasticidade variou de 122 MPa (filme de alginato de sódio) à 2628 MPa (filme de amido de banana). O filme biodegradável de amido de batata, plastificado com uma mistura de glicerol e sorbitol, apresentou módulo de elasticidade de 188 MPa. Os estudos que variaram o teor de plastificante relataram que quanto maior seu teor, menor o módulo de elasticidade obtido.

A Figura 6 ilustra os diferentes comportamentos das curvas de tensão *versus* deformação que os polímeros apresentam ao passarem por ensaios mecânicos, como o ensaio de tração. Onde:

- (a) Polímeros com alto módulo de elasticidade e baixa alongação;
- (b) Polímeros com alto módulo de elasticidade e tensão de ruptura e moderada alongação;
- (c) Polímeros com alto módulo de elasticidade, tensão de ruptura e alongação;
- (d) Polímeros com baixo módulo de elasticidade e alta tensão de ruptura e alongação;
- (e) Polímeros com baixo módulo de elasticidade e alongação moderada (ISOTTON, 2013).

Figura 6 – Curvas tensão *versus* deformação de polímeros.

Fonte: Adaptado de Isotton (2013).

A AMD é uma técnica inovadora, precisa, sensível e versátil, que se mostra de grande valia para a avaliação das propriedades mecânicas de um material, devido sua capacidade de medir o módulo de elasticidade, o amortecimento (dissipação de energia), a resistência e outras propriedades de caracterização mecânica. Permite que parâmetros cruciais de ensaio como tempo, frequência de oscilação e temperatura do sistema sejam controlados fornecendo resultados confiáveis (CHANG; WU, 2013; ISLAM et al., 2014; LI et al., 2010).

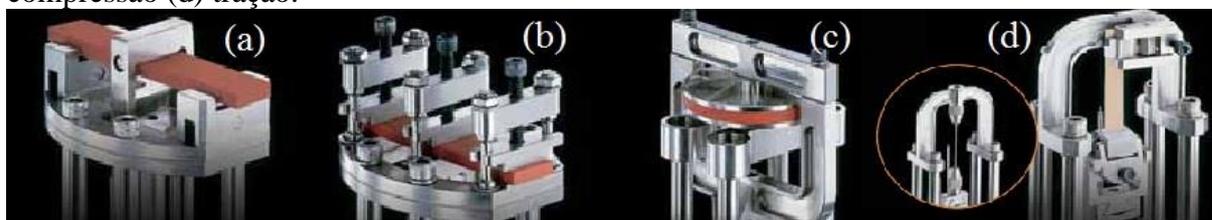
O equipamento utilizado é o Analisador Mecânico-Dinâmico (AMD), que pode avaliar diversos tipos de materiais por diferentes tipos de testes. O equipamento realiza a aplicação de uma força de oscilação, causando uma deformação na amostra, medindo a tensão resultante como resposta. Os ensaios são realizados em faixas constantes sendo determinado estático. A técnica requer pequena quantidade de amostra, largura de no máximo 6 mm e comprimento no máximo 30 mm, o que é vantajoso, uma vez que na maioria dos testes de tração, por exemplo, são necessárias amostras maiores e o seu principal diferencial é a variação da temperatura em que os ensaios podem ser realizados. Entretanto é um ensaio destrutivo, pois testa suas propriedades limite (CASSU; FELISBERTI, 2005; LANGENBERG, 2004; LEE-SULLIVAN; DYKEMAN, 2000).

O material em estudo pode demonstrar como resposta ao ensaio um comportamento elástico, viscoso ou viscoelástico. O comportamento elástico é ideal para sólidos, no qual a deformação é proporcional à tensão aplicada (Lei de Hooke). O viscoso é ideal para líquidos,

o qual é dependente da viscosidade do material (Lei de Newton). Já o viscoelástico, apresenta uma combinação do elástico e do viscoso, um comportamento intermediário, onde se enquadram os polímeros que apresentam fraca força de atração intermolecular e alta flexibilidade das cadeias poliméricas. O comportamento depende do tipo de ensaio e de parâmetros como: tensão, temperatura, velocidade ou frequência e tempo (CASSU; FELISBERTI, 2005; LEE-SULLIVAN; DYKEMAN, 2000; SARANTÓPOULOS et al., 2002; ZHOU et al., 2009).

O comportamento viscoelástico dos polímeros resulta em uma deformação que depende do tempo de aplicação da tensão, que quando removida não há recuperação total do material. A parte na qual é recuperada é denominada de elástica e representa a energia armazenada. Já a parte que não é recuperada é denominada viscosa e representa a energia dissipada (MANUAL DMA, 2010). O ensaio, ou seja, as solicitações mecânicas resultam em respostas diferenciadas dependendo do seu tipo, nível e natureza (SARANTÓPOULOS et al., 2002). Os ensaios de flexão simples e três pontos, compressão e tração podem ser realizados no AMD de acordo com a Figura 7.

Figura 7 – Tipos de testes, suportes, do AMD. (a) Flexão simples (b) flexão três pontos (c) compressão (d) tração.



Fonte: Manual DMA (2010).

A Figura 7 (a) e (b) ilustram o teste de flexão simples e flexão de três pontos, respectivamente que difere no tamanho da amostra e no local de aplicação da força (MANUAL DMA, 2010). Um ensaio de compressão é realizado pela aplicação de uma força compressiva contraindo o material ao longo da direção da tensão (Figura 7 (c)) (CALLISTER, 2007).

O ensaio de tração, representado na Figura 7 (d), é o mais utilizado por ser relativamente rápido e simples, podendo ser aplicado em diversos tipos de materiais. Fornece uma gama de informações referentes a resistência mecânica e resultados precisos e importantes de caracterização mecânica (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2012). A Figura 8 demonstra a representação esquemática do ensaio de tração.

Figura 8 – Representação esquemática do ensaio de tração.



Fonte: O autor (2015).

O teste consiste na aplicação de uma força perpendicular à área da seção transversal do material, geralmente até sua ruptura. Essa força, quando dividida pela área da seção transversal da amostra, determina a tensão aplicada no teste que gera uma deformação (CALLISTER, 2007; DOWLING, 2012).

2.4.2 Técnicas de caracterização das propriedades de barreira

O alimento, durante sua armazenagem e transporte, sofre interação com o meio em que se encontra. Por essa interação ocorrem transferências que podem ser minimizadas com a utilização de uma embalagem adequada. A capacidade de limitação das transferências é denominada por propriedades de barreira, característica essa que determina a escolha de aplicação de uma embalagem (DIAS A. B., 2008).

Na análise das propriedades de barreira dos polímeros, são levados em consideração fatores como sua densidade, solubilidade em água, morfologia e espessura do filme. Parâmetros importantes para a PVA são o tempo de permeação, o controle de umidade e a temperatura de realização dos ensaios (DIAS A. B., 2008; ISOTTON, 2013).

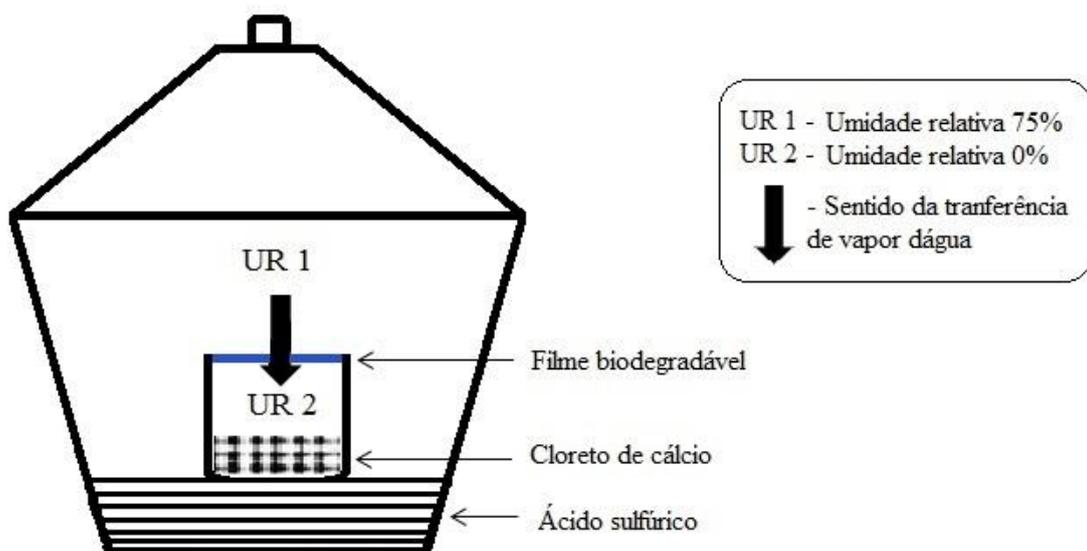
2.4.2.1 Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)

A PVA está diretamente ligada a outras propriedades dos polímeros como, por exemplo, sua cristalinidade e propriedades mecânicas. É um fator determinante para a qualidade sensorial e estabilidade dos mesmos atuando como embalagens (MARQUES, 2005; MOTA, 2009). Para atuar na conservação de alimentos frescos e congelados, uma embalagem deve possuir PVA baixa. Os filmes, por serem hidrofílicos, o que reduz a barreira ao vapor d'água, tornam cruciais a análise dessa propriedade na determinação da sua eficiência como embalagem (ISOTTON, 2013).

Um dos fatores que aumenta a hidroflicidade é o teor de plastificante utilizado em sua produção. Quanto maior o teor, mais hidrofílico o filme se apresenta e maior a sua PVA, uma vez que há um aumento da difusão de água através do filme (MOTA, 2009).

Para determinação da PVA é utilizada uma célula de permeação acondicionada em um dessecador contendo um solvente (ácido sulfúrico ou água destilada) no seu interior, garantindo umidade relativa de 75%. Na parte inferior da célula de permeação é colocado um agente dessecante (cloreto de cálcio anidro ou sílica) para obtenção da umidade relativa de 0%, e na parte superior é fixado o filme biodegradável de espessura conhecida (Figura 9). A transferência de vapor d'água é medida pela umidade absorvida pelo filme com o tempo, com umidade e temperatura controlados (LAROTONDA et al., 2005; MOTA, 2009).

Figura 9 – Esquema do ensaio de PVA para filmes biodegradáveis.



Fonte: O autor (2015).

A norma que rege as análises de PVA é a E96-95 da ASTM (1995) que padroniza parâmetros como umidade do sistema, temperatura, que deve estar entre 21 e 32 °C, e determina o cálculo dado pela Equação 2.

$$PVA = \left(\frac{m_{ab}}{t} \frac{e}{A \cdot \Delta P} \right) \quad (2)$$

Onde PVA é a permeabilidade ao vapor d'água ($\text{g/m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$), m_{ab} a massa de umidade absorvida (g), t o tempo total dos ensaios (segundos), e a espessura do filme (m), A a área da superfície exposta do filme (m^2) e ΔP a variação de pressão através do filme (Pa) (FONSECA et al., 2015).

2.4.3 Técnicas de caracterização morfológica e estrutural

2.4.3.1 Microscopia Óptica (MO)

A MO é bastante utilizada há muitos anos na caracterização de materiais. É uma técnica que gera imagens ampliadas possibilitando a visualização e análise da superfície de uma amostra. O microscópio óptico é composto por um conjunto de lentes: ocular e objetiva, sendo a primeira a que fica próxima ao olho do observador e a segunda próxima ao objeto a ser analisado. O equipamento também contém elementos como filtros, prismas, “zoom” e outras ferramentas para geração de imagens nítidas e de qualidade (GOLDENSTEIN, 2005; ROQUETE, 2015).

2.4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Uma das técnicas mais empregadas na caracterização de materiais sólidos é a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – do inglês *Scanning Electron Microscopy* (SEM) - que faz a caracterização morfológica do material em estudo (GAY, 2005). Seus resultados são de fácil interpretação, o aparelho é de manuseio simples, bem como a preparação das amostras. Possui profundidade de foco, permite análises com grandes aumentos, e o ensaio não é destrutivo, sendo possível posterior utilização da amostra para outras análises (RODRIGUES, 2011).

O equipamento utilizado nesta técnica é denominado microscópio eletrônico de varredura e produz imagens de alta resolução com ampliação de até 300.000 vezes. O equipamento funciona aplicando-se uma diferença de potencial (de 0,5 a 30 kV) e faz a emissão de feixes bem finos de elétrons, que varrem a amostra em uma área muito pequena, por um filamento capilar de tungstênio, determinado eletrodo negativo. Essa diferença de potencial atrai os elétrons que foram gerados, o que resulta em uma aceleração em direção ao eletrodo positivo (GAY, 2005; SILVA, 2010). Essa interação entre um feixe de elétrons e a amostra em estudo forma a imagem que temos como resultado da análise, o qual é dada em tempo real, simultaneamente com a varredura da amostra (RODRIGUES, 2011).

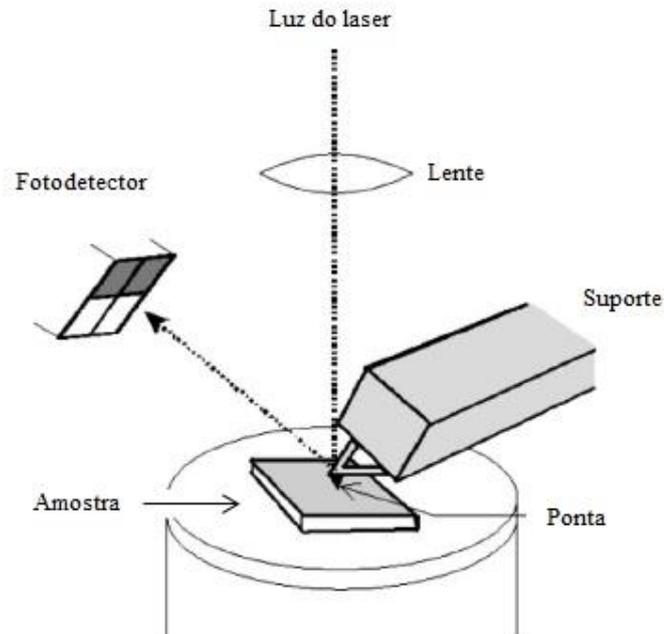
No caso particular da MEV, o princípio de operação baseia-se, fundamentalmente, na quantificação dos elétrons secundários emitidos por uma amostra, como resposta a uma excitação eletrônica incidente. Quando os elétrons primários alcançam a amostra, a interação destes com os átomos do material dá origem a elétrons secundários. O número de elétrons secundários emitidos varia de acordo com a geometria e outras propriedades da amostra. Os elétrons secundários são coletados por um detector, produzindo a imagem (GALDEANO, 2007).

2.4.3.3 Microscopia de Força Atômica (MFA)

Na análise de superfície de materiais, a técnica de MFA é amplamente utilizada por ter alta resolução, gerando assim imagens de topografia em tempo real de ótima qualidade (AN et al., 2008). A técnica consiste na interação entre a amostra e um sensor por uma força atômica constante, esse sensor é composto por uma ponta muito fina acoplada a um suporte móvel que se movimenta varrendo a superfície da amostra (BUTT; CAPPELLA; KAPPL, 2005; ROQUETE, 2015).

Durante a varredura a força gera uma deflexão que é dada pelo movimento vertical da ponta ou da amostra. Este movimento é detectado por um fotodetector, pela emissão de um feixe de luz (laser) que se espalha e reflete ampliando o sinal, gerando assim a imagem (DARIVA, 2014; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; ROQUE, 2015). O esquema de funcionamento do Microscópio de Força Atômica é ilustrado na Figura 10.

Figura 10 – Esquema de funcionamento do microscópio de força atômica.

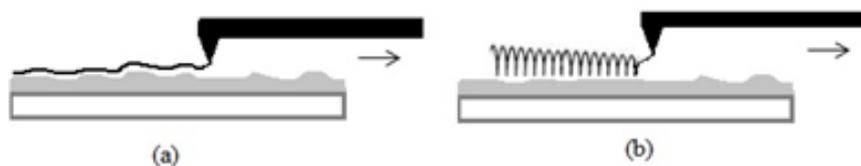


Fonte: Adaptado de Butt; Cappella; Kappl (2005).

Os dois modos de funcionamento do MFA são:

- Modo de não-contato, no qual a ponta é mantida com um afastamento de poucos nanômetros da superfície da amostra por uma força atômica constante (Figura 11 (a));
- Modo de contato (Figura 11 (b)), onde a ponta aproxima-se da amostra em curto período de tempo. O suporte oscila por uma força constante a uma determinada frequência, neste a ponta se aproxima da amostra a cada parte inferior da oscilação (DARIVA, 2014; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Figura 11 – Modos de funcionamento do MFA (a) modo de não contato (b) modo de contato.



Fonte: Adaptado de Dariva (2014).

A MFA tem como principal vantagem a possibilidade de analisar materiais não condutores como amostras biológicas e polímeros. Outras vantagens é que não necessita de grande quantidade de amostra e que a mesma não precisa de tratamento prévio para ser analisada (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Pela análise da topografia da superfície é possível a obtenção do parâmetro quantitativo de rugosidade, que é calculado pelo *Software* do equipamento. O cálculo é regido pelas normas ASME B46.1-1995 e ISO 4287/1-1997, utilizando-se a Equação 3.

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{NM} \sum_{x=0}^{N-1} \sum_{y=0}^{M-1} z^2 xy} \quad (3)$$

Onde Rq é a rugosidade ou média quadrática (*RMS* - do inglês *root mean square*) (nm), N e M são os números dos pontos dos dados obtidos na leitura da superfície e x , y e z são a altura relativa da superfície, informações retiradas do *Software* do equipamento - *PICO IMAGE*.

A superfície de um material apresenta diversas irregularidades e sua rugosidade refere-se às variações na altura em relação a um plano de referência. É medida ao longo de uma linha ou de um conjunto de linhas no perfil da superfície (BHUSHAN, 2001).

2.4.3.4 Difração de Raios-X (DRX)

Os raios-X possuem comportamento semelhante ao da luz só que com maior energia e frequência. Compostos por radiações eletromagnéticas produzidas pela movimentação eletrônica de elétrons nos orbitais dos átomos ou pela desaceleração dos mesmos. A faixa de comprimento de onda varia de 10^{-5} Å a 100 Å, ficando geralmente restrita entre 0,1 Å e 25 Å (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; ROQUETE, 2015). O efeito de difração dessas radiações eletromagnéticas nos átomos é o que gera informações e determinações quantitativas sobre a estrutura cristalina de um material e, para este fim, a técnica de DRX é bastante utilizada (CORTE, 2008; ROQUE, 2015).

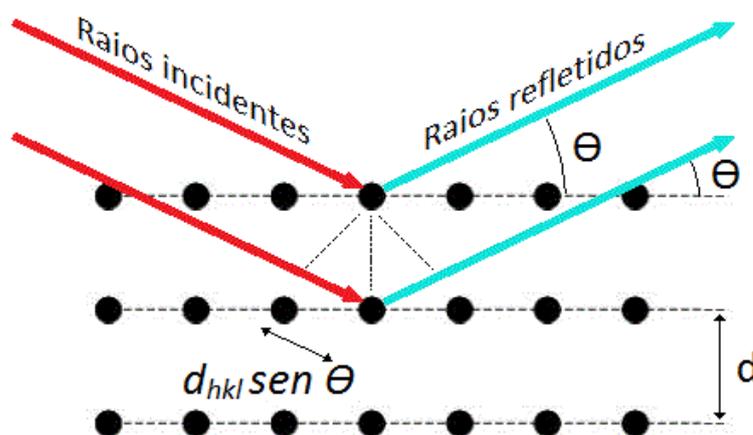
O difratômetro é o equipamento utilizado para a realização das análises e é composto por uma fonte geradora de feixes de raios-X, havendo a interação do feixe com os átomos da célula cristalina do material em estudo, sendo este refletido e espalhado sem perda de energia (CORTE, 2008; GONÇALVES R., 2012). Após a interação entre o feixe e os átomos, é formado um padrão de difração por uma condição de interferência construtiva que é determinada Lei de Bragg dada pela Equação 4 (GONÇALVES R., 2012; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; ROQUETE, 2015).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

Sendo n o número de comprimentos de onda, λ o comprimento de onda da radiação, d o espaçamento dos átomos e θ o ângulo de difração de Bragg.

Em outras palavras, o feixe de raios-X que possui um comprimento de onda (λ) incide sobre os planos cristalinos com um ângulo (θ). A difração construtiva é dada pela distância percorrida, que difere de um número de comprimentos de onda (n), pelos raios que são refletidos pelos planos cristalinos que possuem um espaçamento, ou distância (d), entre si (BONATTO, 2009; ROQUE, 2015). A Figura 12 relaciona a DRX pela Lei de Bragg. O feixe de raios incidente (difratado) e o feixe de raios refletido são sempre coplanares. O ângulo entre os feixes é sempre 2θ . Este é medido experimentalmente sendo conhecido como o ângulo de difração (CULLITY; STOCK, 2001).

Figura 12 – Representação esquemática da difração de raios-X, sendo d_{hkl} a distância entre os planos de difração (hkl).

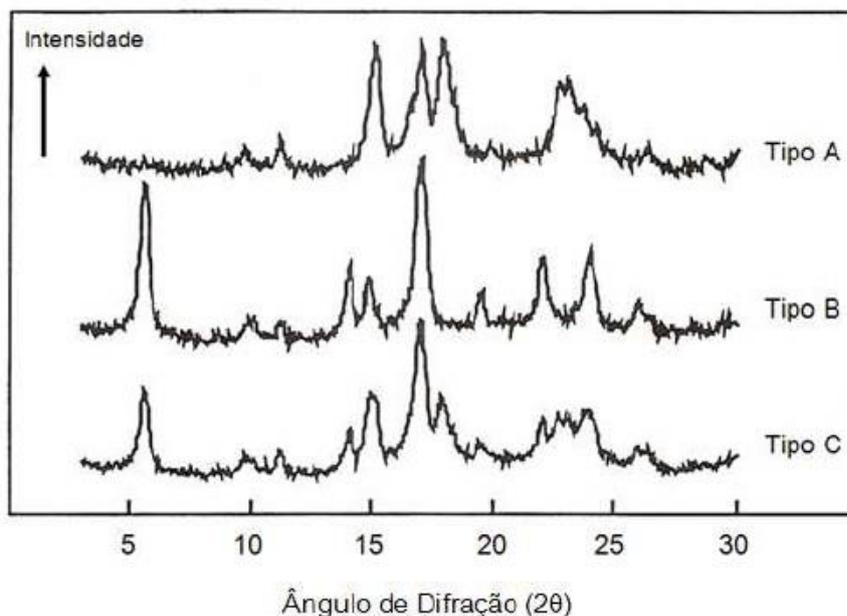


Fonte: Roque (2015).

A técnica de DRX pode ser utilizada para análise da cristalinidade de uma alta gama de materiais, sejam eles em pó ou sólidos (BONATTO, 2009; ROQUE, 2015). Por meio dela, é possível a identificação dos elementos responsáveis pela cristalinidade de filmes cristalinos ou semi-cristalinos, dependendo da matéria-prima de fabricação (MOURA W., 2008), tornando a técnica de grande interesse para este estudo, tanto na análise da matéria-prima como de filmes biodegradáveis para possível comparação entre os difratogramas.

O amido, dependendo da fonte, pode apresentar diferentes características como sua cristalinidade que pode ser de três tipos A, B e C como ilustrado na Figura 13 (DAUDT, 2012; POLESII, 2009).

Figura 13 - Diagrama de difração de raios-X dos amidos de cristalinidade tipo A, B e C.



Fonte: Polesi (2009).

Segundo Daudt (2012) e Polesi (2009), a diferença é apresentada nos difratogramas, onde se pode ver picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ em $15,3^\circ$; $17,1^\circ$; $18,2^\circ$ e $23,5^\circ$ para o tipo A, em $5,6^\circ$, $14,4^\circ$; $17,2^\circ$; $22,2^\circ$ e 24° para o tipo B e em $5,6^\circ$, $15,3^\circ$; $17,3^\circ$ e $23,5^\circ$ para o tipo C.

2.4.3.5 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Para caracterização da estrutura de polímeros, a FT-IR é uma técnica que analisa a frequência infravermelha e permite a identificação de grupos funcionais na estrutura polimérica, por meio da absorção característica de vibrações moleculares, obtendo-se um espectro de boa resolução. As vibrações moleculares podem ser de deformação axial ou angular. A deformação axial é dada pelo movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, aumentando e diminuindo a distância interatômica de maneira alternada ao longo das ligações. Já as de deformação angular, são variações dos ângulos de ligação (internamente em um grupo de átomos ou de um grupo em relação a molécula) (MENDES, 2009; SAKANAKA, 2007).

As bandas são avaliadas em um espectro onde a intensidade é expressa em absorbância, A, ou transmitância, T, os dois em porcentagem (%), em relação ao comprimento ou número de onda (cm^{-1}) (BRASILEIRO, 2006; SAKANAKA, 2007). A FT-

IR pode ser utilizada para analisar amido nativo e que passe por tratamentos, como modificação química, fornecendo informações estruturais, e possibilitando estimar o grau de substituição de grupos funcionais (BRASILEIRO, 2006; MATSUGUMA, 2006).

2.4.3.6 Técnicas para determinação da espessura, variação de cor (ΔE) e solubilidade

2.4.3.6.1 Espessura

Parâmetro que influencia diretamente nas propriedades dos filmes e permite a uniformidade do material, quando controlado, bem como a validade das comparações entre suas propriedades. Pode variar de acordo com a composição, quantidade de solução filmogênica vertida no suporte para secagem e processo de elaboração dos mesmos (FONSECA; GONÇALVES, 2013). O controle de espessura é complicado quando se utiliza da técnica de vazamento para a elaboração de filmes, por isso a quantidade de sólido seco presente na solução filmogênica deve ser padronizada, evitando ao máximo a variação desse parâmetro (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008).

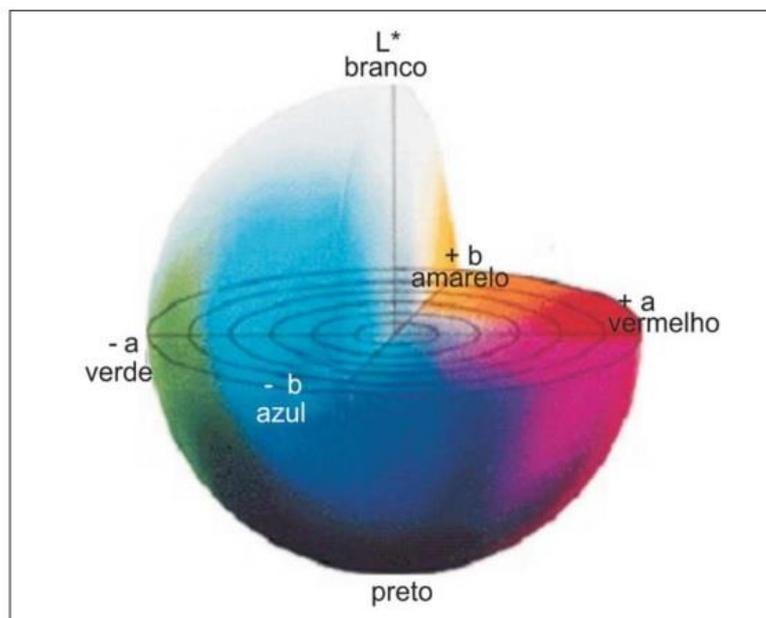
A técnica para determinar a espessura consiste na medição em cinco ou mais pontos da amostra com a utilização de um paquímetro ou micrômetro digital, que mede a distância perpendicular entre as superfícies principais da amostra (FARIAS et al., 2012; FONSECA; GONÇALVES, 2013; HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008). A espessura é diretamente ligada à avaliação das propriedades mecânicas e de barreira ao vapor d'água dos filmes, sendo o resultado da avaliação dessas propriedades dependente desse parâmetro.

2.4.3.6.2 Variação de cor (ΔE)

A ΔE é uma propriedade ótica na qual se destaca a opacidade (transparência), uma vez que uma embalagem plástica com brilho e transparência é valiosa na busca pela boa apresentação do produto no mercado. No setor de alimentos, muitos precisam de embalagens transparentes para visualização do mesmo, sendo desejável assim para o *marketing* do alimento (SAKANAKA, 2007). A cor de um filme é medida por meio do diagrama tridimensional de cores (L-a-b) mostrado na Figura 14 e é consequência da morfologia ou estrutura química relacionada ao peso molecular do material. Os valores de luminosidade (L^*) variam entre zero (preto) e cem (branco), os valores de cromaticidade (a^* e b^*) variam de

verde (-) à vermelho (+) para a^* e de azul (-) à amarelo (+) para b^* (BOURTOOM; CHINNAN, 2008; MOURA C., 2012).

Figura 14 – Diagrama tridimensional de cores.



Fonte: Silva; Petter; Schneider (2007).

A avaliação da cor pode ser realizada utilizando um colorímetro ou um espectrofotômetro e a medição é realizada em cinco ou mais pontos aleatórios da amostra. O parâmetro é dado como a variação de cor (ΔE), que é calculado pelos valores numéricos de L^* , a^* e b^* que são convertidos conforme a Equação 5 (BOURTOOM; CHINNAN, 2008; SILVA; PETTER; SCHNEIDER, 2007).

$$\Delta E = (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2 \quad (5)$$

Onde $\Delta a^* = (a^* - a_0^*)$, $\Delta b^* = (b^* - b_0^*)$ e $\Delta L^* = (L^* - L_0^*)$; sendo L^* , a^* e b^* os valores de cor dos filmes e; L_0^* , a_0^* e b_0^* os valores de cor do padrão.

2.4.3.6.3 Solubilidade

A solubilidade em água é uma importante propriedade, podendo atuar como proteção para alimentos em que a atividade de água é alta, a fim de manter a integridade do produto. A quantificação da absorção de água é fator importante a ser determinado, pois a água pode

interferir nas propriedades mecânicas e promover instabilidade dimensional aos filmes (ISOTTON, 2013; MATTA et al., 2011; MOTA, 2009). Alguns estudos relacionam a solubilidade com o teor e o tipo de plastificante utilizado na elaboração dos filmes e atribuem que quanto maior o teor empregado, maior a solubilidade (ISOTTON, 2013; MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008).

A análise da solubilidade consiste na secagem da amostra, de área conhecida, até peso constante para pesagem da massa inicial de material seco. Logo é feita a solubilização em água por 24 horas, com agitação e temperatura controladas e, por fim, as amostras são secas para determinação da matéria seca final que não se solubilizou em água. A solubilidade é calculada pela Equação 6 (FARIAS et al., 2012; MATTA et al., 2011).

$$SOL = \left(\frac{M_i - M_f}{M_i} \right) \times 100 \quad (6)$$

Onde *SOL* é a massa solubilizada em função da massa seca inicial (%), *M_i* a massa inicial do material seco (g), *M_f* a massa final do material seco não solubilizado (g).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Testes preliminares para determinação da composição dos filmes biodegradáveis

Nesta Seção são apresentados testes que antecedem o estudo, visando determinar as melhores composições a serem utilizadas para produção e caracterização dos filmes biodegradáveis de amido de batata asterix. Foram realizados testes variando a concentração de amido (1; 2 e 3%) e de plastificante (0,20; 0,30 e 0,40 g glicérol/ g amido). A definição da melhor composição foi fundamentada primeiramente na escolha visual, utilizando-se dois critérios: presença de porosidades (bolhas) e flexibilidade dos filmes. Os testes foram realizados para os filmes de amido nativo e oxidados com hipoclorito de sódio nas concentrações de 0,5% e 1,5% de cloro ativo.

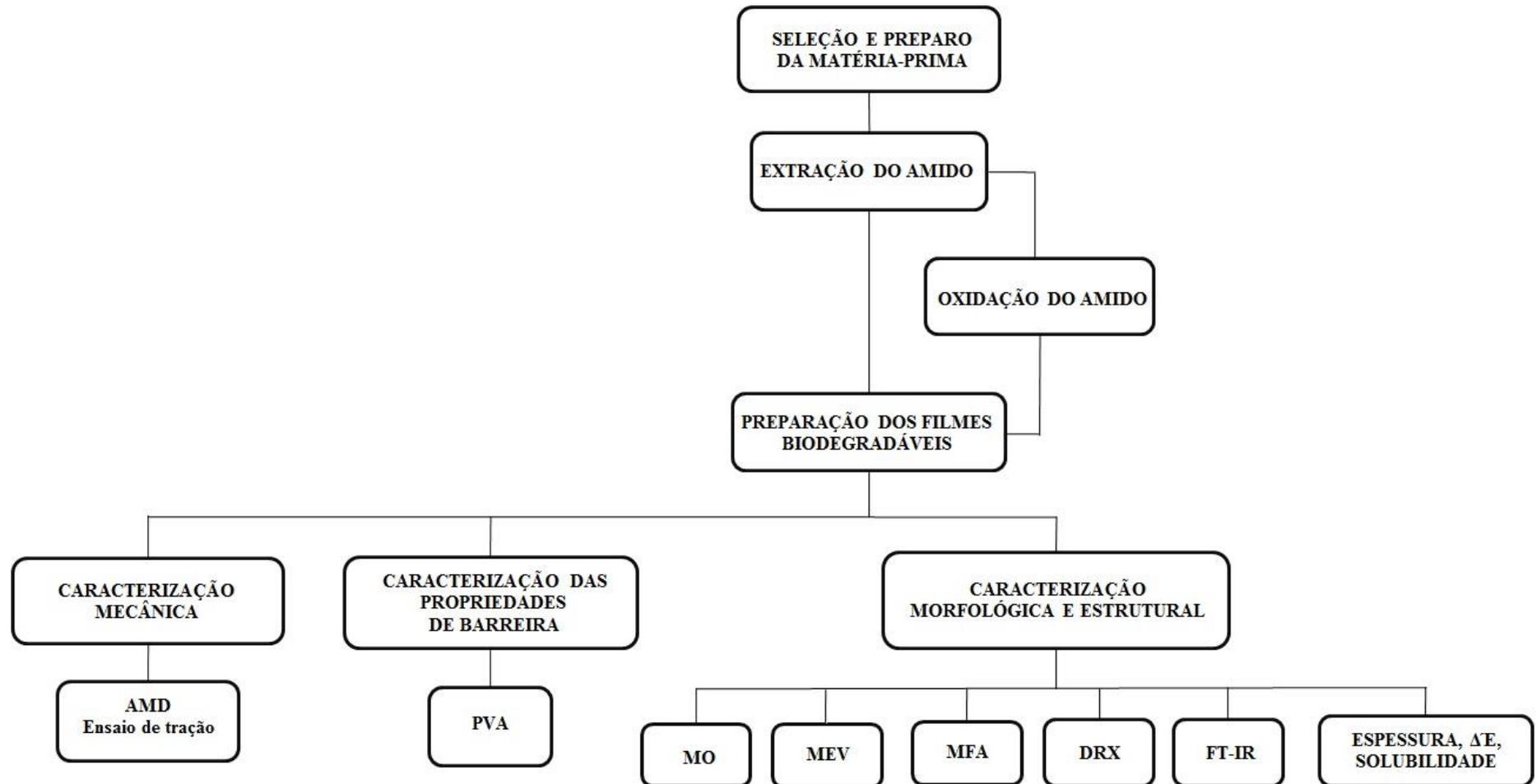
Por meio da análise visual foram escolhidas as composições a serem testadas na AMD, a fim de determinar o módulo de elasticidade, sendo esse o terceiro critério de definição da composição.

Além disso, foi testada uma alteração na metodologia de produção dos filmes, variando-se o tempo em que a solução filmogênica foi aquecida sob agitação, com o objetivo de avaliar, por meio da MO, se diminuiriam os grânulos de amido parcialmente gelatinizados.

3.2 Material

Esse estudo foi realizado na Universidade Federal do Pampa – Campus Bagé – RS, de onde foram cedidos os reagentes e equipamentos. A Figura 15 ilustra o fluxograma geral da metodologia, desde a seleção e preparo da matéria-prima, a preparação dos filmes biodegradáveis até a caracterização dos mesmos.

Figura 15 - Fluxograma da metodologia geral dos experimentos realizados neste estudo.



Fonte: O autor (2015).

As Seções a seguir descrevem cada etapa do fluxograma detalhadamente.

3.3 Seleção e preparo da matéria-prima

A matéria-prima utilizada neste estudo foi batata rosa da cultivar asterix (*Solanum tuberosum L.*) adquirida no mercado local, na cidade de Bagé – RS. A seleção das amostras foi fundamentada em sua aparência, sendo escolhidas amostras com a mesma cor, forma e tamanho que fossem isentas de machucados, com o mínimo de imperfeições. Após a seleção, as amostras foram levadas ao Laboratório de Engenharia de Energias Renováveis e Ambiente (EERA) – 1104 do Campus Bagé – UNIPAMPA, para higienização e posterior extração do amido.

3.4 Extração do amido da batata

O amido de batata rosa da cultivar asterix (*Solanum tuberosum L.*) foi isolado de acordo com Liu et al. (2003) com algumas modificações (condições de secagem do amido) no Laboratório de EERA – 1104. O fluxograma das etapas da extração é mostrado na Figura 16.

Figura 16 - Fluxograma de extração do amido de batata rosa asterix.



Fonte: O autor (2015).

As amostras de batata selecionadas foram descascadas e imersas em bissulfito de sódio (NaHSO_3) 0,1% na proporção de 1:7 (p/v) durante 2 horas. Após triturou-se a dispersão em liquidificador por 5 minutos, e esta foi peneirada e decantada. O amido foi lavado no mínimo três vezes com água destilada e seco em estufa da marca Nova Ética com circulação forçada de ar a 40 °C, conforme Pinto (2011), até atingir teor de umidade entre 7 e 10%.

3.5 Oxidação do amido

A oxidação foi realizada conforme descrito por Dias A. R. et al. (2011) no Laboratório de Engenharia de Alimentos (EA) – 1110 do Campus Bagé – UNIPAMPA. O amido foi submetido a tratamentos com hipoclorito de sódio (NaClO) em diferentes concentrações de cloro ativo (0,5% e 1,5%) em um reator confeccionado com um béquer de vidro de capacidade de 600 mL, colocado em um banho-maria Marconi, modelo MA 127, a 40 °C, conforme ilustrado na Figura 17 . Para a agitação da solução, foi acoplado um agitador de haste com controle de velocidade (400 rpm) e um pHmetro digital DEL- LAB.

Figura 17 – Reator confeccionado para oxidação do amido de batata.



Fonte: O autor (2015).

A solução foi preparada pela dispersão do amido em água destilada, aquecida a 40 °C. O hipoclorito de sódio foi adicionado lentamente em um período de 1 hora de reação enquanto o pH foi ajustado para 7,0 com ácido clorídrico (HCl) 0,5 M e hidróxido de sódio

(NaOH) 0,5 M. O amido foi retirado do reator e filtrado, através de papel filtro de porosidade média (0,00009 g), em funil Buchner, com auxílio de uma bomba de vácuo EOS Value - VE 2100D (Figura 18), e então lavado com 1200 mL de água destilada, resuspensão em água destilada e filtrado novamente por três vezes. Secou-se o amido oxidado em estufa Nova Ética com circulação forçada de ar a 40 °C até que atingisse teor de umidade entre 7 e 10%.

Figura 18 – Funil Buchner e bomba de vácuo.



Fonte: O autor (2015).

3.6 Preparação dos filmes biodegradáveis

Os filmes biodegradáveis foram preparados de acordo com Talja et al. (2007) com modificações (condições de secagem da solução), no Laboratório de EERA – 1104 pela técnica de vazamento. Foram realizados tratamentos com 2,0% de amido na suspensão utilizando glicerol ou sorbitol como plastificante nos teores de 0,20 e 0,30 g plastificante/ g amido. A Tabela 3 mostra a composição, bem como a nomenclatura das amostras que será utilizada no decorrer do estudo.

Preparou-se uma solução com amido, plastificante e água destilada, esta foi aquecida sob agitação a 90 °C por 15 minutos em um agitador magnético digital com chapa aquecedora (Figura 19), e seu pH foi aferido. Após, a solução foi vertida em placas de petri (*Plexiglas* 105 mm x 105 mm) (Figura 20). A secagem ocorreu pela evaporação do solvente da solução filmogênica em estufa Nova Ética com circulação forçada de ar a 40 °C por 16 horas (FONSECA et al., 2015), como ilustra a Figura 21.

Tabela 3 – Composição dos filmes biodegradáveis de amido de batata.

Tratamento		Teor de plastificante (g plastificante/ g amido)	Nomenclatura
Plastificante	Cloro ativo		
Glicerol	Nativo	0,20	N G0,20
		0,30	N G0,30
	0,5%	0,20	0,5% G0,20
		0,30	0,5% G0,30
	1,5%	0,20	1,5% G0,20
		0,30	1,5% G0,30
Sorbitol	Nativo	0,20	N S0,20
		0,30	N S0,30
	0,5%	0,20	0,5% S0,20
		0,30	0,5% S0,30
	1,5%	0,20	1,5% S0,20
		0,30	1,5% S0,30

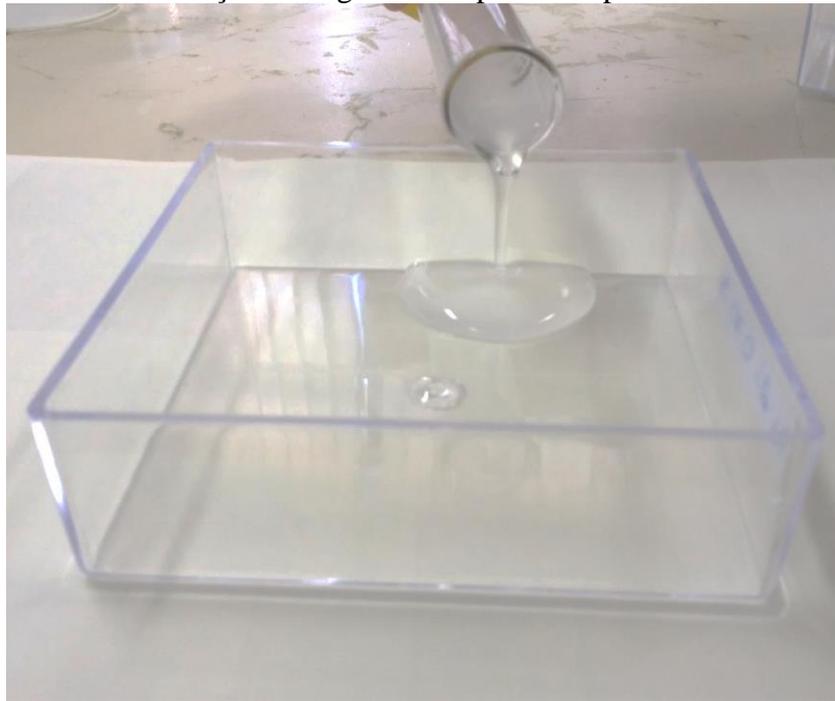
Fonte: O autor (2015).

Figura 19 – Preparação da solução filmogênica.



Fonte: O autor (2015).

Figura 20 - Vazamento da solução filmogênica em placas de petri.



Fonte: O autor (2015).

Figura 21 - Secagem da solução formadora dos filmes – técnica de vazamento.



Fonte: O autor (2015).

As placas foram acondicionadas em papel filme a temperatura ambiente para posterior caracterização.

3.7 Técnicas de caracterização dos filmes biodegradáveis

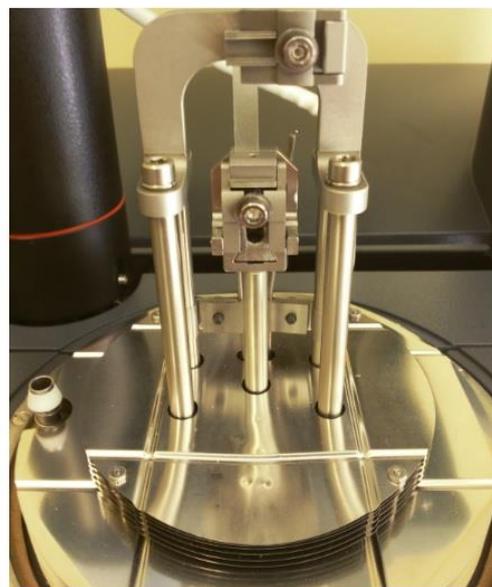
3.7.1 Técnica de caracterização mecânica - Análise Mecânico-Dinâmica (AMD) – Ensaio de tração

As análises de caracterização mecânico-dinâmica foram realizadas no Laboratório de EERA – 1104 no Analisador Mecânico-Dinâmico (AMD) Q800™ da TA Instruments (Figura 22 (a)). Para obtenção da curva tensão *versus* deformação ensaios de tração foram realizados no modo de força controlada, utilizando o suporte de tração para filmes e fibras (Figura 22 (b)). Os ensaios foram realizados a 25 °C e 100 °C com uma taxa de aplicação de força de 3 N/min até atingir força máxima de 18 N. As dimensões das amostras foram de 30,00 x 5,00, comprimento e largura, respectivamente e espessura de aproximadamente 0,06 mm.

Figura 22 – (a) Analisador mecânico-dinâmico (AMD) Q800™. (b) Suporte de tração com a amostra de filme.



(a)



(b)

Fonte: O autor (2015).

A curva tensão *versus* deformação, bem como os dados de tensão de ruptura (TR) foram obtidos pelo *software Universal Analysis V4.5A*. O módulo de elasticidade (E) foi calculado de acordo com a norma ASTM-E111 (1997).

Por meio desta técnica, utilizando os mesmos parâmetros, foram avaliados também polímeros sintéticos, com o objetivo de comparar os resultados com os obtidos para os filmes biodegradáveis produzidos neste estudo.

3.7.2 Técnicas de caracterização de barreira

3.7.2.1 Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)

A PVA foi conduzida de acordo com Fonseca et al. (2015) pelo método padrão da norma E96-95 ASTM, (1995) no Laboratório de EERA– 1104. As amostras foram colocadas em células de permeação acondicionadas em dessecador. A célula foi montada com um frasco plástico onde a amostra foi cortada em disco com 50 mm de diâmetro e fixada na parte interior da tampa vasada. No fundo do frasco foi colocado cloreto de cálcio anidro granulado, CaCl_2 (seco em estufa de secagem e esterilização SOLAB a 200 °C), para obtenção de umidade relativa (UR) de 0%, como mostra a Figura 23. As células foram acondicionadas em dessecador (Figura 24), contendo solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 30% (p/p) para garantir a UR de 75%, e estes colocados na estufa de secagem e esterilização a 25 °C.

Figura 23 – Células de permeação com as amostras fixadas.



Fonte: O autor (2015).

Figura 24 – Células de permeação acondicionadas no dessecador e na estufa.



Fonte: O autor (2015).

Os ensaios foram realizados em um período de sete dias, no qual foi mensurado o ganho de massa de CaCl_2 a cada 24 h e foi plotado o gráfico do ganho de massa pelo tempo de teste. A PVA foi calculada pela Equação 2 (Seção 2.4.2.1 na página 37).

3.7.3 Técnicas de caracterização morfológica e estrutural

3.7.3.1 Microscopia Óptica (MO)

As análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia Química (EQ) – 1207 do Campus Bagé – UNIPAMPA. As micrografias foram feitas em um Microscópio Óptico Metalográfico Kontrol® Modelo IM 713, mostrado na Figura 25.

Figura 25 - Microscópio Metalográfico.



Fonte: O autor (2015).

As imagens foram capturadas no *Software Motic Live* com ampliação de 40 e 100 vezes.

3.7.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias de topo dos filmes foram avaliadas por Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, JSM 6010LV (Japão) com sonda de dispersão de energia de raio-X (EDS) acoplada., no Centro de Microscopia Eletrônica do Sul – FURG (CEME – SUL). As amostras foram metalizadas com ouro em câmara de vácuo Denton Vacuum no Sputtering DESK V, (USA) e para obtenção das imagens foram utilizadas acelerações de voltagem de 10 kV, com magnificações na faixa de 50 a 2000 vezes. Foram utilizadas magnitudes diferentes em função da diferença de tamanho de partículas, para melhor visualização das diferenças e distribuição de tamanhos.

3.7.3.3 Microscopia de Força Atômica (MFA)

A topografia da superfície dos filmes foi estudada no Laboratório de Física RX (LFRX) – 1102 do Campus Bagé – UNIPAMPA com a utilização de um Microscópio de Força Atômica Agilent 5500 (Figura 26). O modo utilizado foi o de não contato, com uma ponta comercial de silício PPP-NCL, com curvatura na ordem de nanômetros e frequência de ressonância de 154 kHz. As imagens de topografia foram analisadas pelo *software* do equipamento.

O parâmetro quantitativo de rugosidade (R_q) foi calculado com os dados das micrografias topográficas por meio do *software* do equipamento, que utiliza a Equação 3 (Seção 2.4.3.3 na página 40).

Figura 26 - Microscópio de Força Atômica.

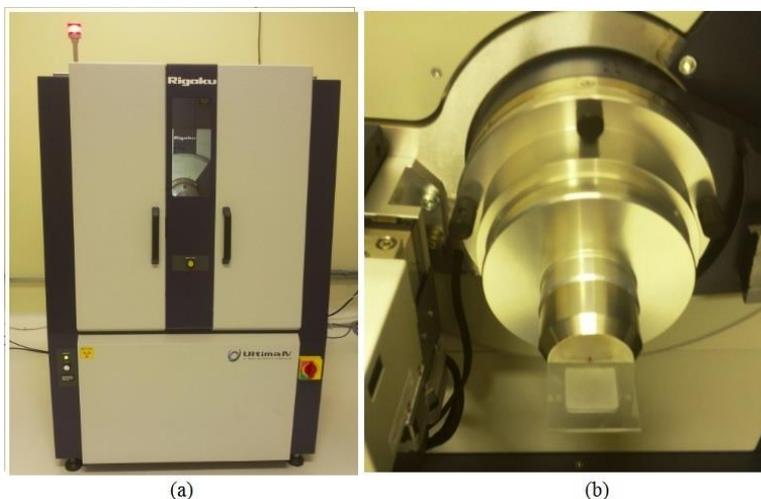


Fonte: O autor (2015).

3.7.3.4 Difração de Raios-X (DRX)

A análise cristalográfica foi realizada no Laboratório LFRX – 1102 do Campus Bagé – UNIPAMPA. As análises foram realizadas a temperatura ambiente no Difratorômetro de Raios-X Rigaku ULTIMA IV, JP, Figura 27 (a), onde os amidos e os filmes foram fixados em suporte de vidro, Figura 27 (b), operando com radiação cobre $K\alpha$, voltagem de 40 kV e corrente de 20 mA. As análises foram feitas com varredura angular em 2θ de 3 à 80°, 0,02° por ponto, com taxa de 2 segundos por ponto.

Figura 27 – (a) Difratorômetro de Raios-X (b) suporte de vidro para as amostras.

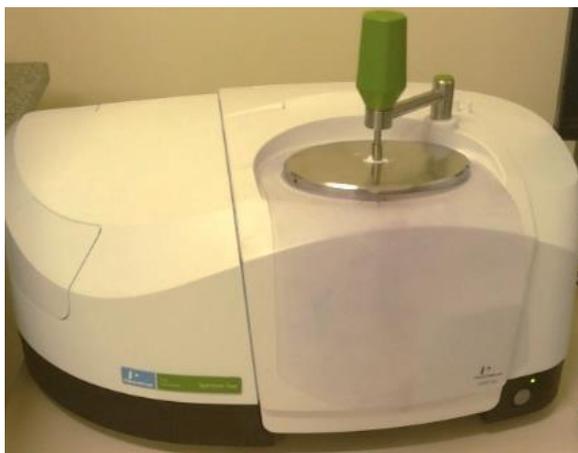


Fonte: O autor (2015).

3.7.3.5 FT-IR

A técnica de FT-IR foi utilizada na caracterização da composição química dos amidos e dos filmes biodegradáveis. Foi realizada no Laboratório da Licenciatura em Química (LQ) – 1103 do Campus Bagé – UNIPAMPA. Os espectros foram obtidos com a utilização de um espectrômetro PerkinElmer, modelo Spectrum Two (Figura 28).

Figura 28 – Espectrômetro de absorção na região do infravermelho.



Fonte: O autor (2015).

3.7.3.6 Espessura, variação cor (ΔE) e solubilidade

A espessura dos filmes foi mensurada utilizando-se um medidor de espessura digital Insize (Figura 29) em cinco pontos diferentes da amostra, no Laboratório EERA -1104.

Figura 29 – Medidor de espessura digital.



Fonte: O autor (2015).

A ΔE foi determinada no Laboratório EERA -1104, com a utilização de um Colorímetro Konica Minolta, pelo sistema CIEL*a*b (Figura 30) em cinco pontos diferentes da amostra e, foi calculada de acordo com a Equação 5 (Seção 2.4.3.6.2 na página 44).

Figura 30 – Colorímetro Minolta.



Fonte: O autor (2015).

A solubilidade foi determinada no Laboratório de Microbiologia e Toxicologia de Alimentos (MTA) – 1304 do Campus Bagé – UNIPAMPA, como a porcentagem de matéria seca do filme solubilizado após imersão durante 24 horas em água a 25 °C como descrito por Araujo-Farro et al. (2010), de acordo com o fluxograma ilustrado na Figura 31.

Figura 31 – Fluxograma do método de determinação da solubilidade.



Fonte: O autor (2015).

Os filmes foram cortados em discos de 2 cm de diâmetro e colocados em estufa de secagem e esterilização SOLAB a 105 °C por 24 horas para determinação da matéria seca inicial. Após a primeira pesagem, as amostras foram imersas em recipientes contendo 50 mL de água destilada e agitadas a 125 rpm por 24 horas a 25 °C em uma incubadora com agitação mecânica de mesa SOLAB (*shaker*). Então, foi determinada a matéria seca final em estufa de secagem e esterilização a 105 °C por 24 horas. Para o cálculo da solubilidade utilizou-se a Equação 6 (Seção 2.4.3.6.3 na página 45).

3.8 Análise estatística

Os ensaios foram realizados em triplicata e os resultados submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 95% de confiança, ($p \leq 0,05$).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo serão apresentados os resultados obtidos nas técnicas de caracterização dos filmes biodegradáveis.

4.1 Testes preliminares para determinação da composição dos filmes biodegradáveis

O primeiro critério avaliado na escolha das composições a serem estudadas foi visual, sendo avaliada a presença de poros e a flexibilidade. Os filmes produzidos com 0,40 g plastificante/ g amido apresentaram muitas porosidades e menos flexíveis, com isto este teor de plastificante foi descartado, partindo a produção de filmes com 0,20 e 0,30 g plastificante/ g amido.

Quanto a variação na concentração de amido de 1,0; 2,0 e 3,0%, os filmes com 3,0% de amido apresentaram muitas porosidades e mostraram-se menos flexíveis, quase quebradiços, em comparação com as menores concentrações. Assim, foram testados pela AMD, em ensaios de tração, os filmes produzidos com 1,0 e 2,0% de amido na solução filmogênica e com 0,20 e 0,30 g plastificante/ g amido.

A Tabela 4 relata os resultados obtidos para o módulo de elasticidade das amostras.

Tabela 4 – Módulo de elasticidade (E) medido no ensaio de tração.

Amostras	Tratamento (Cloro ativo)	Plastificante (g glicerol/ g amido)	E (MPa)	
			Amido 1%	Amido 2%
N G0,20	Nativo	0,20	1521	2216
N G0,30		0,30	820	1051
0,5% G0,10	0,5%	0,20	609	1590
0,5% G0,30		0,30	541	768
1,5% G0,30	1,5%	0,20	275	475
1,5% G0,30		0,30	218	240

Fonte: O autor (2015).

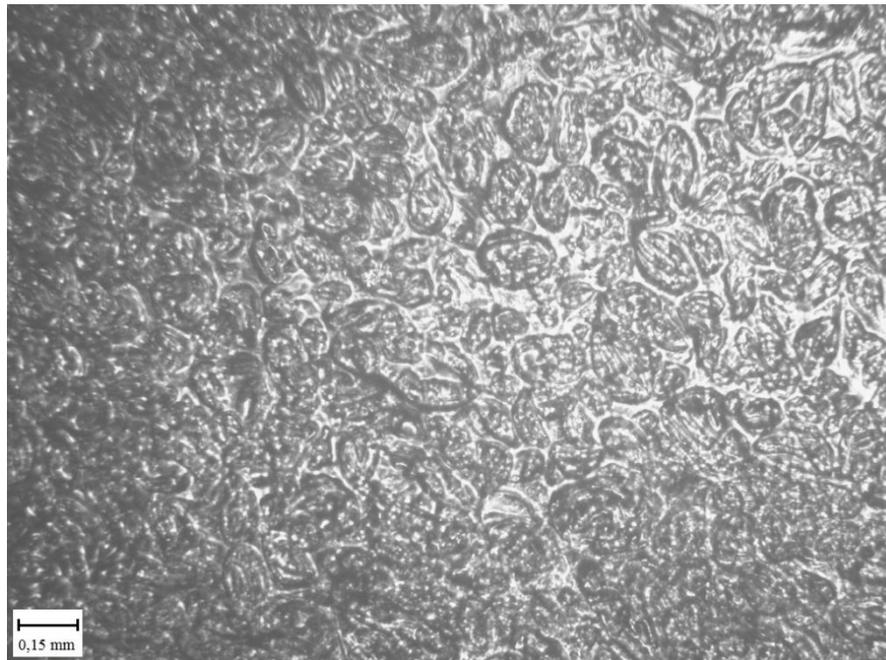
Os filmes com 2,0% de amido foram os com resultado intermediário na avaliação visual da flexibilidade, mostrando-se resistentes, pois não se apresentaram quebradiços (como

os com 3,0%) e nem tão flexíveis (como os com 1,0%) a ponto de se tornar difícil a preparação da amostra para a caracterização.

Os filmes com menor teor de plastificante apresentaram-se mais resistentes que os com maior teor, para as duas concentrações de amido utilizadas. Os com maior *E* foram os com 2,0% de amido em sua composição. Como estes também apresentaram bons resultados nos critérios visuais avaliados, foram escolhidos para realização da caracterização proposta neste estudo.

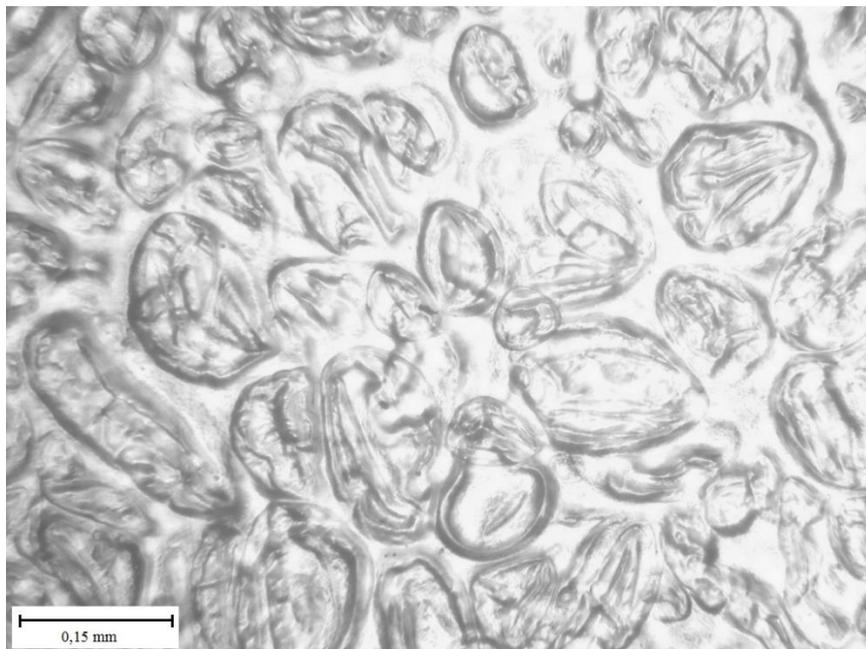
A técnica de MO foi utilizada para analisar a morfologia superficial dos filmes, após sua formação de acordo com a variação do tempo de agitação e aquecimento para formação da solução filmogênica. Observou-se que ao agitar por 5 minutos a 90 °C as imagens dos filmes, apresentaram muitos grânulos parcialmente gelatinizados, como mostram as Figuras 32 e 33.

Figura 32 - Micrografia do filme biodegradável de amido de batata nativo plastificado com glicerol (N G0,20).



Fonte: O autor (2015).

Figura 33 - Micrografia do filme biodegradável de amido de batata nativo plastificado com glicerol (N G0,20).



Fonte: O autor (2015).

Assim, foi aumentado o tempo de aquecimento para 10; 15; 20 e 30 minutos. Com 10 minutos as imagens ainda mostraram o mesmo padrão. Nos tempos de 20 e 30 minutos, a solução filmogênica formou muitas bolhas e os filmes apresentaram qualidade inferior. Já com 15 minutos foram feitas novas imagens, nas quais foi observado uma diminuição nos grânulos parcialmente gelatinizados (imagens apresentadas na Seção 4.6 deste Capítulo).

4.2 Extração e oxidação do amido

Após selecionadas, as batatas já descascadas foram pesadas totalizando 6,63 kg, e realizando-se o processo de extração o peso seco de amido foi de 501,30 g, obtendo-se um rendimento de 7,5 %. Segundo Matsuguma (2006), a facilidade da extração depende de fatores como o tamanho do grânulo, que no caso de tubérculos, como a batata, apresentam grânulos maiores que facilitam a decantação e a eficiência da extração.

O rendimento da modificação química com hipoclorito de sódio na concentração de 0,5% de cloro ativo foi de 90% e para 1,5% de cloro ativo de 80%. Pereira (2008), relata que quanto maior a concentração de cloro ativo menor o rendimento da oxidação. A perda pode ser atribuída a filtração e lavagem durante o processo de oxidação.

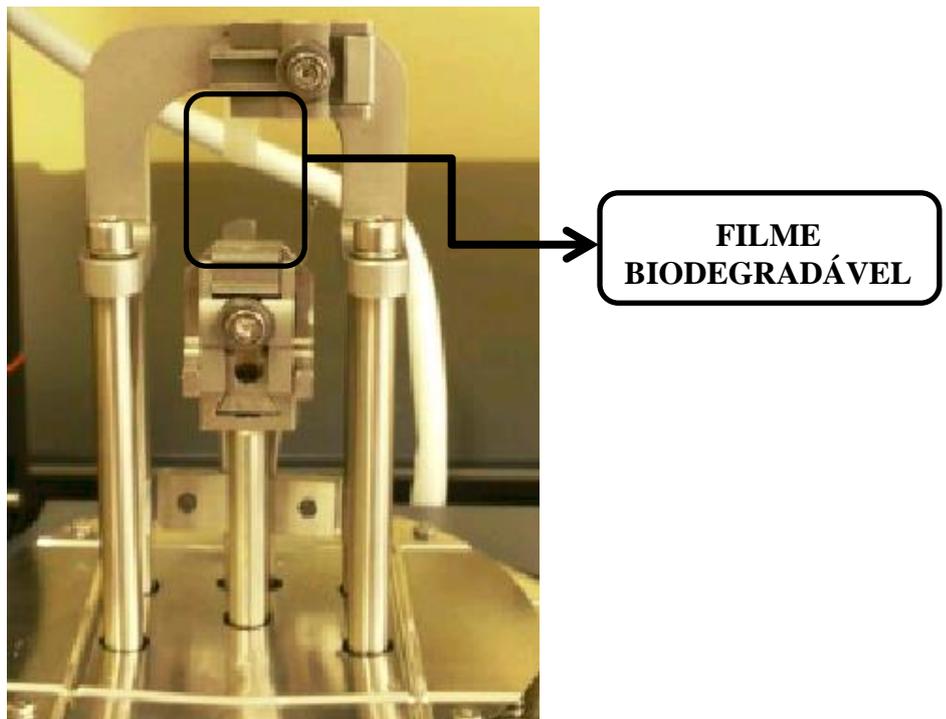
4.3 Filmes biodegradáveis de amido de batata

O pH da solução filmogênica foi aferido em 6,0 para todas as composições dos filmes biodegradáveis que, depois de secos mostraram-se transparentes e flexíveis. Assim, procedeu-se a caracterização dos mesmos.

4.4 Caracterização mecânica – Análise Mecânico-Dinâmica (AMD) - Ensaio de Tração

Os polímeros utilizados como embalagens alimentícias devem ser resistentes a ruptura, mas também flexíveis para proteger o alimento adaptando-se a possíveis deformações (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). O módulo de elasticidade (E) é uma medida referente a rigidez, assim quanto maior seu valor, mais rígido e resistente o material estudado (ARAUJO-FARRO et al., 2010; MALI et al., 2005). A tensão de ruptura (TR) é determinada pela resistência do material quando submetido a tração até o momento de sua ruptura, ou seja, a força necessária para rompê-lo quando aplicada uma tensão (GALDEANO, 2007). A Figura 34 demonstra a amostra de filme biodegradável de amido de batata após a ruptura, no teste de tração finalizado.

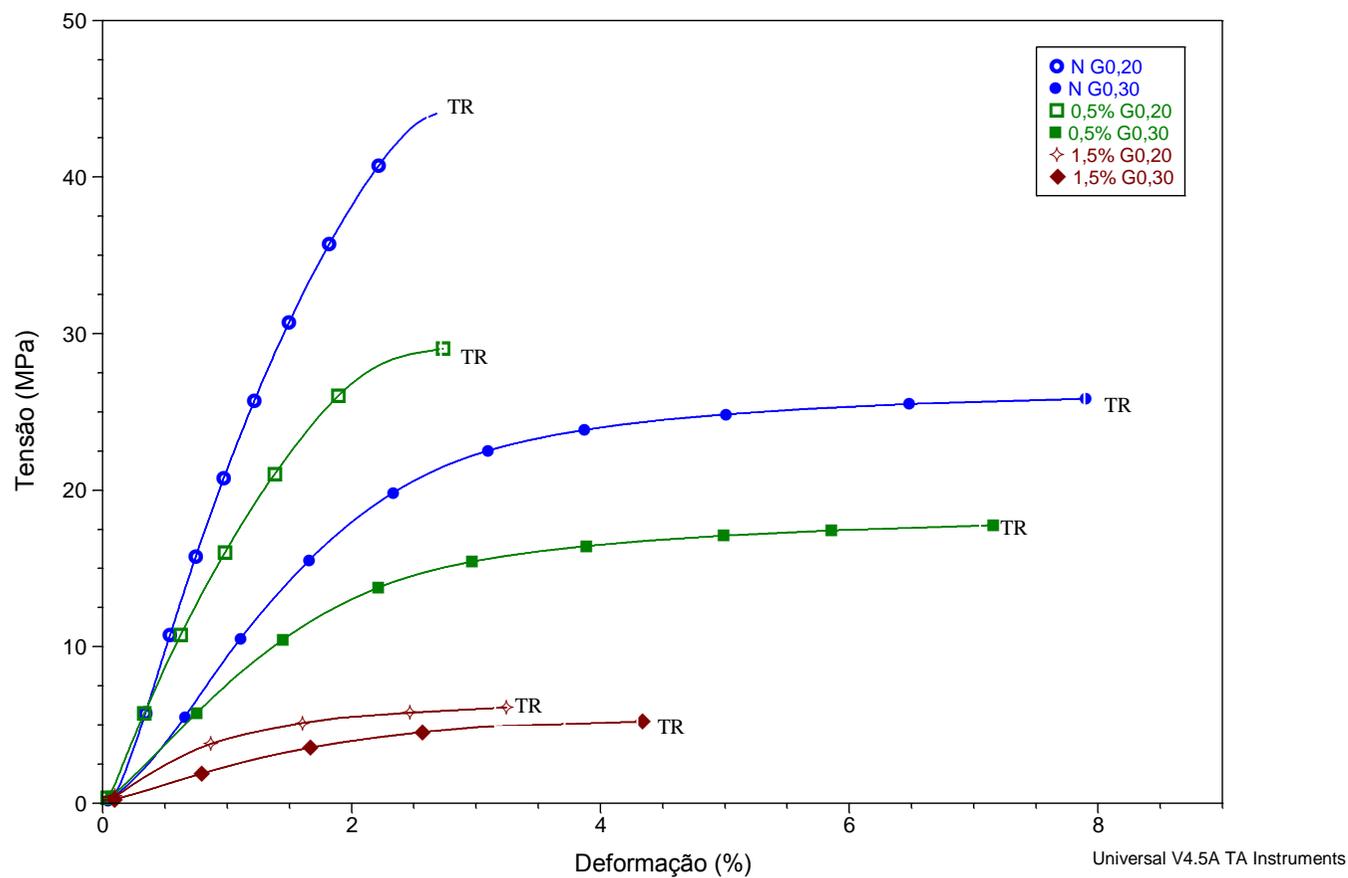
Figura 34 – Ensaio de tração finalizado, amostra de filme após a ruptura.



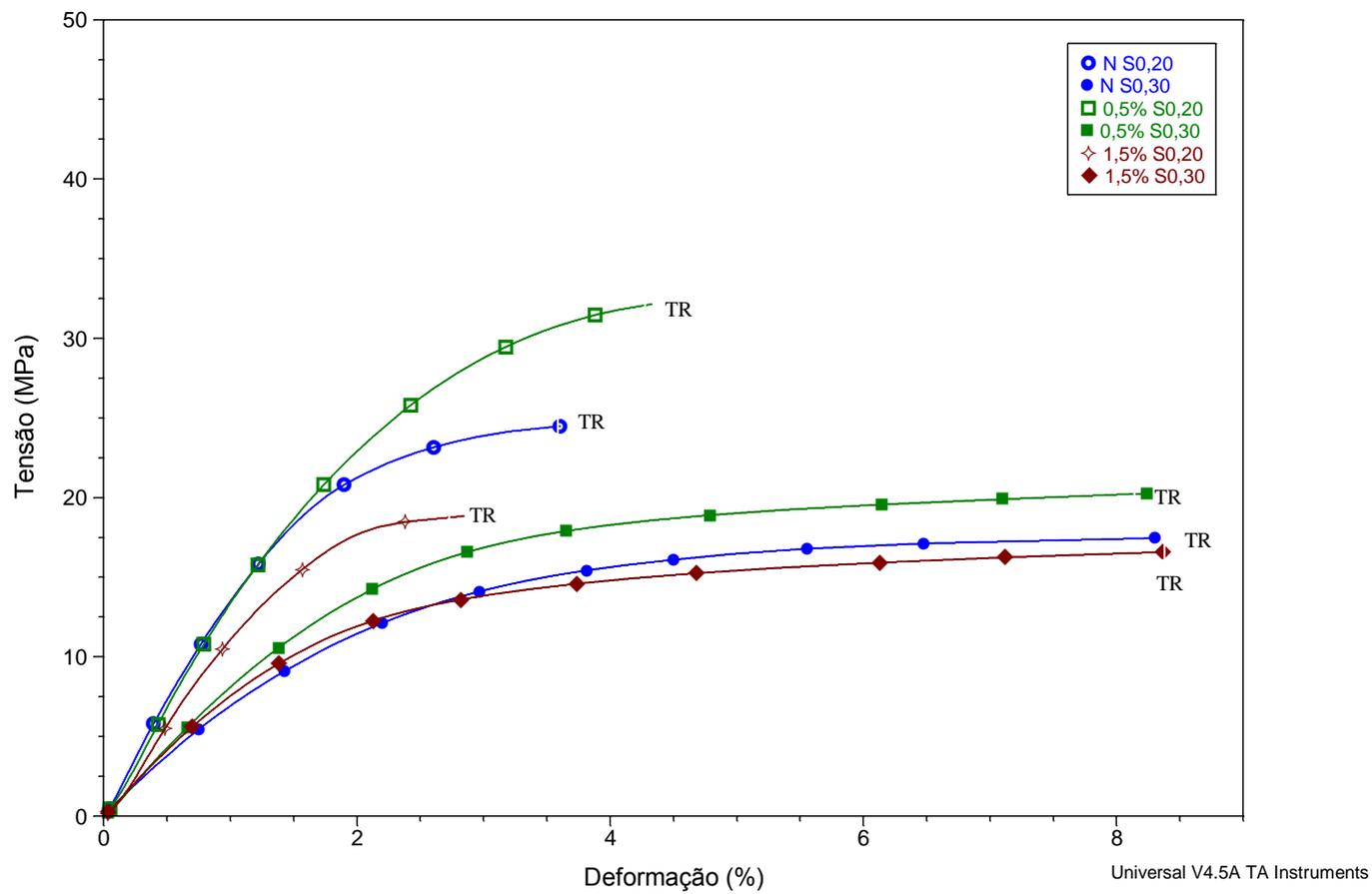
Fonte: O autor (2015).

Alterações na formulação, como no tipo e teor de plastificante, tem influência direta nas propriedades mecânicas de polímeros como filmes biodegradáveis de amido (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). As Figuras 35 e 36 ilustram as curvas típicas do ensaio de tração a 25 °C para as amostras plastificadas com glicerol e sorbitol, respectivamente. O tratamento no amido bem como o tipo e teor de plastificante exerceram efeito nas propriedades mecânicas dos filmes, isso pode ter ocorrido devido a fatores como o tamanho molecular, o tipo de configuração e o número de hidroxilas que causam diferentes interações e diferentes resultados (GALDEANO, 2007). A tensão de ruptura é demonstrada na Figura 35, sendo representativa de todas as demais amostras que romperam em todos os ensaios.

Materiais que sofrem maiores deformações são determinados dúcteis, já os mais rígidos sofrem menores deformações e apresentam TR maior (OLIVEIRA, 2013). Assim, foi observado na Figura 35 que os filmes com glicerol apresentaram comportamento diferenciado entre as amostras, curvas com comportamento mais rígido e outras com comportamento dúctil. Na Figura 36, os filmes com sorbitol apresentaram comportamento semelhante entre os filmes com menor teor de plastificante, mostrando menor deformação e, para os com maior teor um comportamento dúctil, sofrendo maiores deformações.

Figura 35 - Curvas típicas de tensão *versus* deformação para o ensaio de tração a 25 °C em filmes plastificados com glicerol.

Fonte: O autor (2015).

Figura 36 - Curvas típicas de tensão *versus* deformação para o ensaio de tração a 25 °C em filmes plastificados com sorbitol.

Fonte: O autor (2015).

Os tipos de comportamento demonstrados pelas curvas típicas estão de acordo com os resultados obtidos a partir da curva tensão *versus* deformação, pelo cálculo do E , de acordo com a norma ASTM-E111 (1997), e da TR . Estes dados são apresentados na Tabela 5 e Figuras 37 e 38, onde observou-se que o E e a TR apresentaram uma variação significativa nos resultados de $219 \pm 14,97$ MPa à $2299 \pm 62,91$ MPa e para a TR de $5,44 \pm 0,42$ MPa à $47,35 \pm 4,04$ MPa.

Tabela 5 - Módulo de elasticidade (E) e tensão de ruptura (TR) – ensaios a 25 °C.

Tratamento		Amostras	E (MPa)*	TR (MPa)
Plastificante	Cloro ativo			
Glicerol	Nativo	N G0,20	$2299 \pm 62,91^a$	$47,35 \pm 4,04^a$
		N G0,30	$1005 \pm 50,47^d$	$23,69 \pm 2,27^{cd}$
	0,5%	0,5% G0,20	$1651 \pm 74,57^b$	$29,89 \pm 0,57^{bc}$
		0,5% G0,30	$646 \pm 86,03^{ef}$	$15,88 \pm 1,60^e$
	1,5%	1,5% G0,20	$443 \pm 28,02^f$	$5,61 \pm 0,40^f$
		1,5% G0,30	$219 \pm 14,97^g$	$5,44 \pm 0,42^f$
Sorbitol	Nativo	N S0,20	$1306 \pm 51,58^c$	$25,98 \pm 1,49^c$
		N S0,30	$635 \pm 25,57^{ef}$	$17,17 \pm 1,51^{de}$
	0,5%	0,5% S0,20	$1389 \pm 65,28^c$	$31,92 \pm 1,94^b$
		0,5% S0,30	$764 \pm 42,48^e$	$19,89 \pm 1,40^d$
	1,5%	1,5% S0,20	$1210 \pm 57,56^c$	$19,70 \pm 1,41^d$
		1,5% S0,30	$762 \pm 47,20^e$	$17,33 \pm 2,12^{de}$

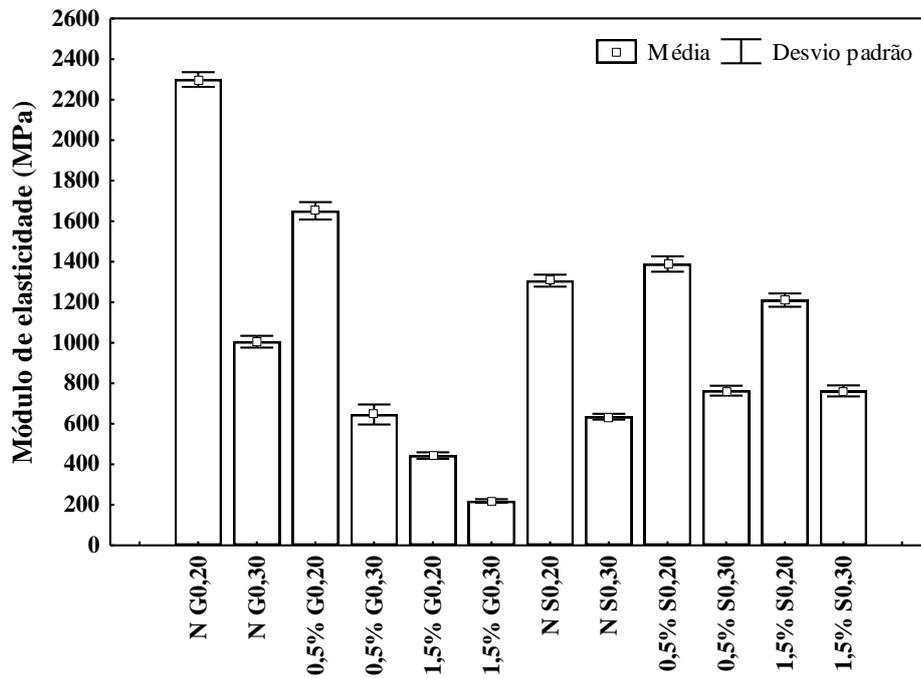
Fonte: O autor (2015).

*Letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente ($p \leq 0,05$). Sendo a ordem das letras decrescente de acordo com os valores.

De acordo com ANOVA ($p \leq 0,05$) e o teste de Tukey, as amostras que não mostraram diferença significativa entre si para o E foram N S0,20, 0,5% S0,20 e 1,5% S0,20, as amostras 0,5% S0,30 1,5% S0,30 e as amostras N S0,30 e 0,5% G0,30. Os filmes plastificados com sorbitol em seu menor teor não diferiram entre si para o E de acordo com o tipo de amido, bem como os com maior teor, produzidos com amido oxidado, que obtiveram maior E que os de amido nativo.

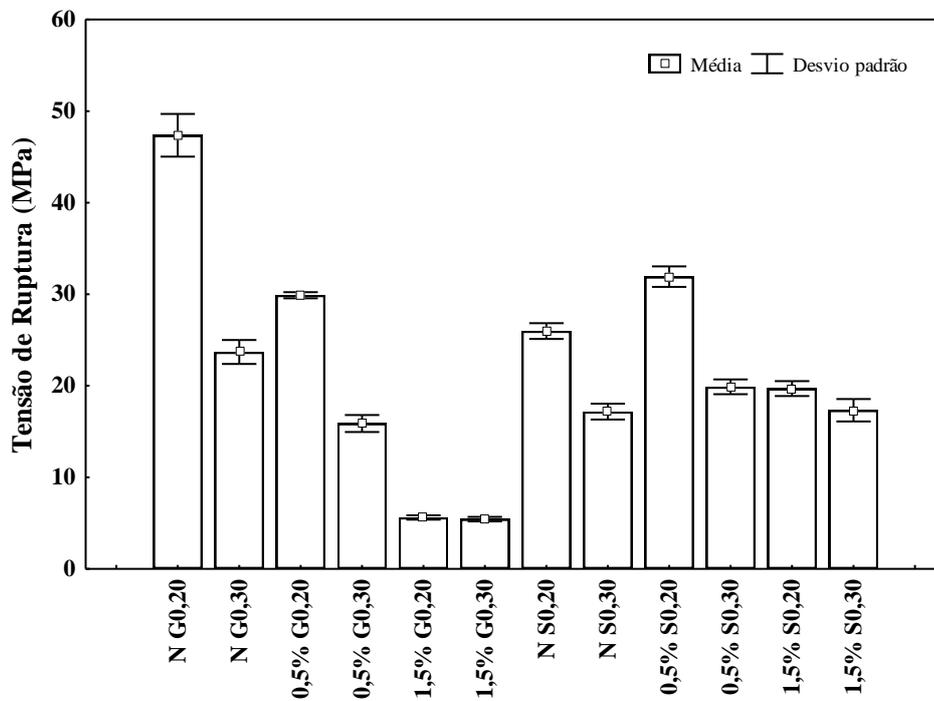
Já para a TR as amostras 0,5% S0,30, 1,5% S0,20, as amostras N S0,30 e 1,5% S0,30 e as amostras 1,5% G0,20 e 1,5% G0,30 não diferiram entre si.

Figura 37 – Diagrama de barras da média e desvio padrão para o módulo de elasticidade das amostras – ensaio a 25 °C.



Fonte: O autor (2015).

Figura 38 - Diagrama de barras da média e desvio padrão para a tensão de ruptura das amostras – ensaio a 25 °C.



Fonte: O autor (2015).

Para os filmes plastificados com glicerol, tanto em E quanto em TR , os maiores valores foram para os filmes de amido nativo, seguido dos de amido oxidado com 0,5% e 1,5% de cloro ativo ($N > 0,5\% > 1,5\%$). Com isso, os filmes de amido nativo mostraram-se mais resistentes que os de amido oxidado que apresentaram comportamento de material mais flexível. Assim, dependendo da aplicação na qual os filmes biodegradáveis se destinam como embalagem, sua escolha pode ser baseada nos resultados obtidos na AMD. Assim, escolheríamos para aplicação os filmes com valores intermediários de E , que apresentam-se resistentes e também flexíveis. Sendo estes, os três que não diferiram entre si estatisticamente $N_{S0,20}$, 0,5% $S_{0,20}$ e 1,5% $S_{0,20}$ que apresentaram E de aproximadamente 1300 MPa, o filme $N_{G0,30}$ $E = 1005$ MPa, as amostras 0,5% $S_{0,30}$ e 1,5% $S_{0,30}$ que também não diferiram entre si com $E \cong 760$ MPa.

Halal et al. (2015) avaliaram o módulo de elasticidade de filmes com glicerol (0,30 $g_{\text{glicerol}}/g_{\text{amido}}$) e 3% de amido de cevada (*Hordeum sativum*) nativo e oxidados com 1,0%; 1,5% e 2,0% e obtiveram E de 25 MPa, 70 MPa, 288 MPa e 45 MPa, respectivamente.

Para a TR os filmes de amido nativo apresentaram-se mais resistentes para os plastificados com glicerol, já os de amido oxidado nas duas concentrações apresentaram-se mais resistentes para os plastificados com sorbitol. Essa diferença nos resultados pode ser explicada devido as diferenças moleculares entre os tipos de plastificante, sendo que o sorbitol apresenta mais hidroxilas para interagir com a água, no entanto o glicerol tem maior afinidade com a mesma (GALDEANO, 2007).

Shimazu; Mali; Grossmann (2007) ao avaliarem filmes de amido de mandioca, relatam que os filmes plastificados com glicerol apresentaram menor resistência à tração que os plastificados com sorbitol. Galdeano (2007) avaliou filmes de amido de aveia sem plastificante, com glicerol, com sorbitol e uma mistura dos dois e obteve valores entre 1218 e 1556 MPa para o E .

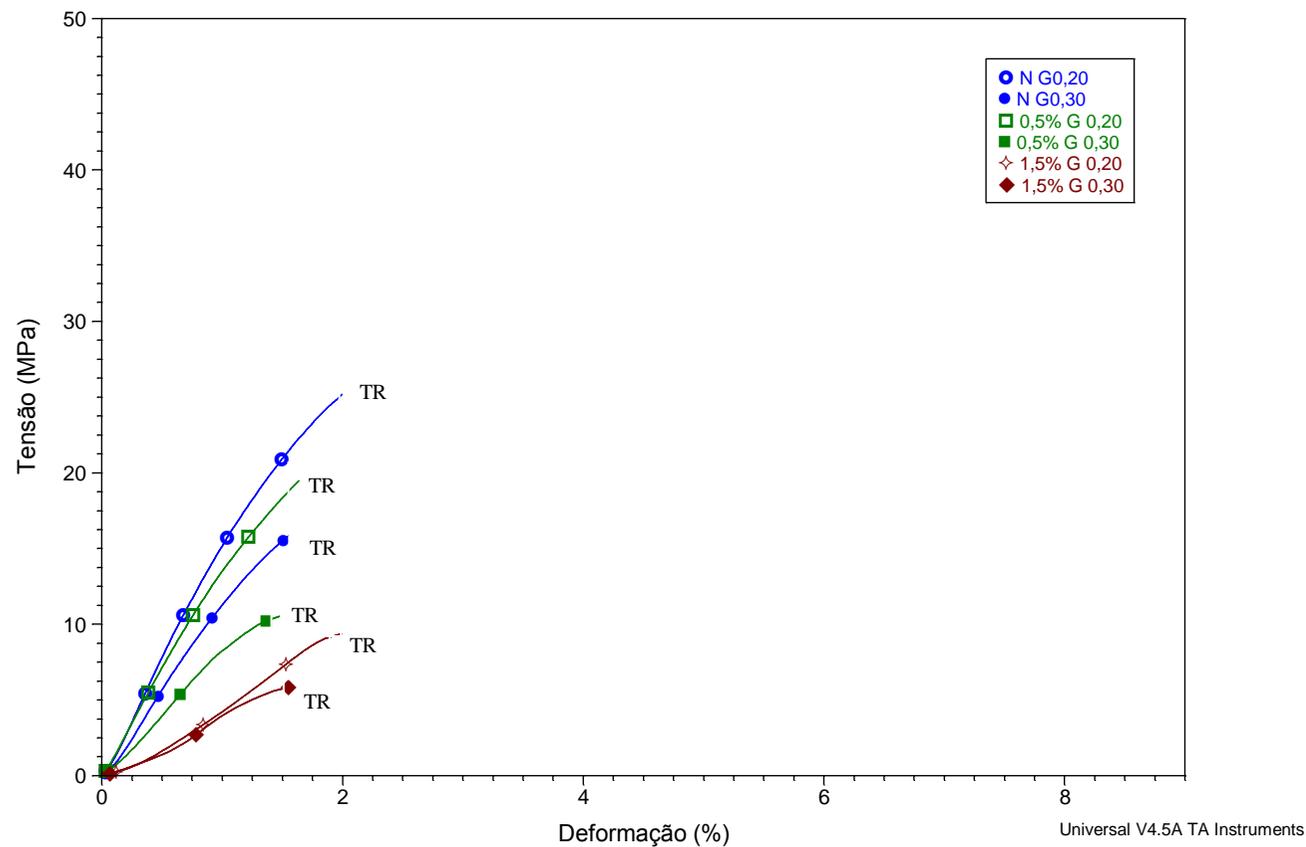
Para todas as amostras os filmes com menor teor de plastificante apresentaram maior E e maior TR . O mesmo foi observado por Dias A. B. et al. (2010) que, ao analisarem filmes de amido de arroz, obtiveram E de $532,80 \pm 115,60$ MPa e $21,35 \pm 4,97$ MPa para filmes de amido plastificados com glicerol e $1052,64 \pm 145,96$ MPa e $456,27 \pm 80,97$ MPa para filmes de amido com sorbitol nos teores 0,20 e 0,30 $g_{\text{plastificante}}/g_{\text{amido}}$, respectivamente. Santos (2009) que avaliou o E de filmes produzidos com amido de fruta-de-lobo com glicerol nos teores de 0,5; 0,10; 0,15 e 0,20 $g_{\text{glicerol}}/g_{\text{amido}}$ obteve $E = 26,45$ MPa; 37,31 MPa; 21,93 MPa e 9,19 MPa, respectivamente, também constatando que quanto maior o teor de plastificante menor o

E. Outros autores também relataram resultado semelhante (ARAUJO-FARRO et al., 2010; MALI et al., 2005).

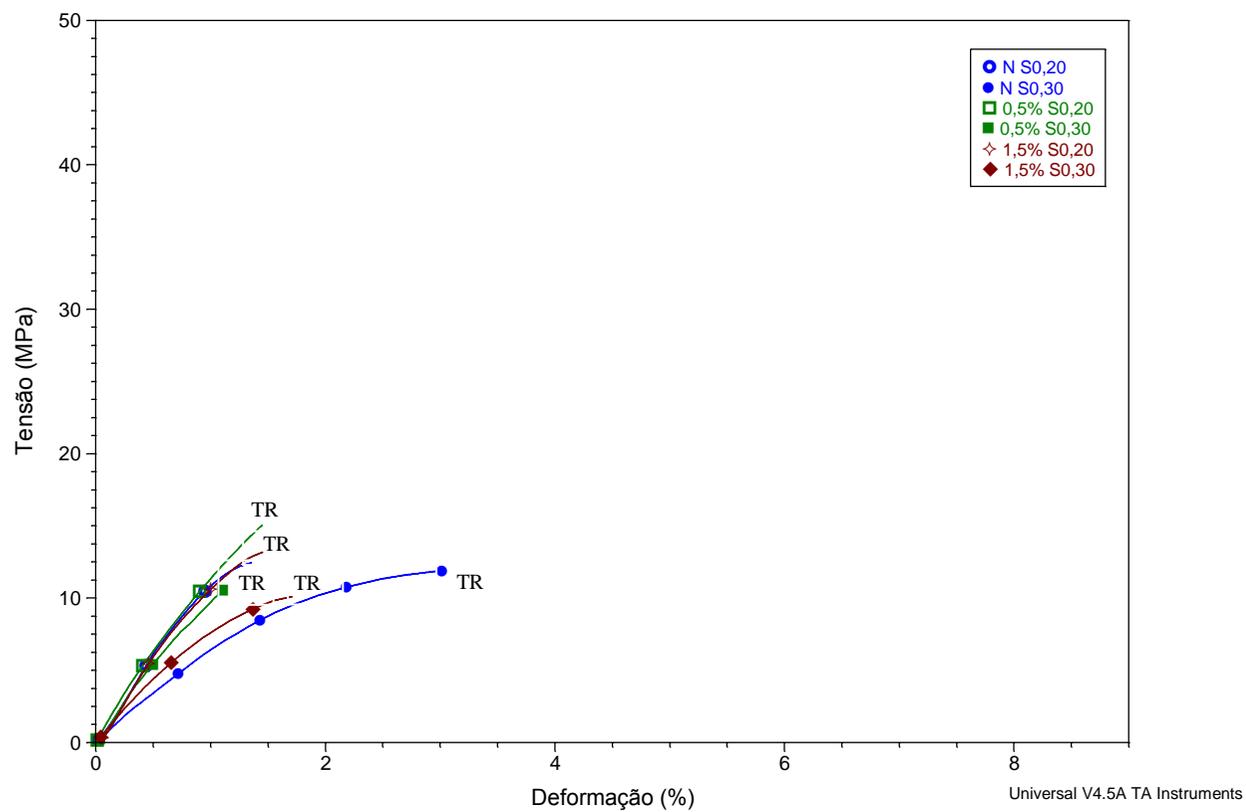
De acordo com o aumento no teor de plastificante ocorre um aumento na flexibilidade do filme, isso devido a modificações na estrutura do amido quando o plastificante é incorporado na solução filmogênica, tornando a matriz polimérica menos densa, reduzindo as forças intermoleculares e facilitando assim o movimento das cadeias do polímero quando aplicada uma tensão (ARGÜELLO-GARCÍA et al., 2014; ISOTTON, 2013; MALI et al., 2005; MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008).

Para avaliação do comportamento das propriedades mecânicas dos filmes biodegradáveis com o aumento da temperatura nos ensaios de tração, foram realizados ensaios a 100 °C. As Figuras 39 e 40 ilustram as curvas típicas destes ensaios, nos filmes biodegradáveis plastificados com glicerol e sorbitol, respectivamente. Os dados de *E* e *TR* são apresentados na Tabela 6.

Por meio das curvas típicas, pode-se observar que os filmes mostraram comportamento de material mais rígido, apresentando menor deformação quando em comparação aos ensaios de tração realizados a 25 °C. Entretanto, os valores de *TR* foram menores.

Figura 39 - Curvas típicas de tensão *versus* deformação para o ensaio de tração a 100 °C em filmes plastificados com glicerol.

Fonte: O autor (2015).

Figura 40 - Curvas típicas de tensão *versus* deformação para o ensaio de tração a 100 °C em filmes plastificados com sorbitol.

Fonte: O autor (2015).

Tabela 6 - Módulo de elasticidade (E) e tensão de ruptura (TR)– ensaios a 100 °C.

Tratamento		Amostras	E (MPa)*	TR (MPa)
Plastificante	Cloro ativo			
Glicerol	Nativo	N G0,20	1461 ± 133,00 ^a	22,22 ± 2,94 ^a
		N G0,30	1174 ± 103,85 ^{cd}	16,43 ± 0,56 ^{cd}
	0,5%	0,5% G0,20	1429 ± 48,25 ^{bc}	16,80 ± 2,68 ^{bc}
		0,5% G0,30	711 ± 106,74 ^e	10,70 ± 0,17 ^e
	1,5%	1,5% G0,20	413 ± 9898 ^f	9,54 ± 0,20 ^f
		1,5% G0,30	334 ± 29,04 ^f	8,20 ± 0,40 ^f
Sorbitol	Nativo	N S0,20	1345 ± 48,45 ^c	12,63 ± 0,19 ^c
		N S0,30	548 ± 69,03 ^{de}	11,33 ± 0,26 ^{de}
	0,5%	0,5% S0,20	1346 ± 100,45 ^b	16,66 ± 1,79 ^b
		0,5% S0,30	1157 ± 46,34 ^d	11,88 ± 1,05 ^d
	1,5%	1,5% S0,20	1180 ± 135,36 ^d	12,80 ± 0,40 ^d
		1,5% S0,30	861 ± 91,72 ^e	9,05 ± 1,06 ^{de}

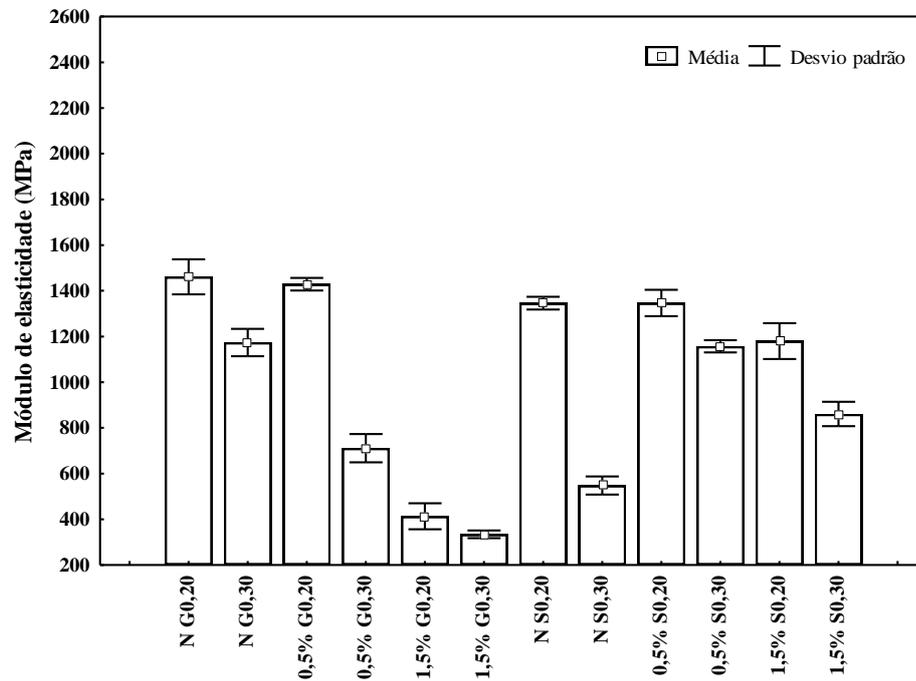
Fonte: O autor (2015).

*Letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente ($p \leq 0,05$).

As Figuras 41 e 42 demonstram a média e o desvio padrão para o E e a TR , respectivamente, por meio de um diagrama de barras para os ensaios de tração a 100 °C.

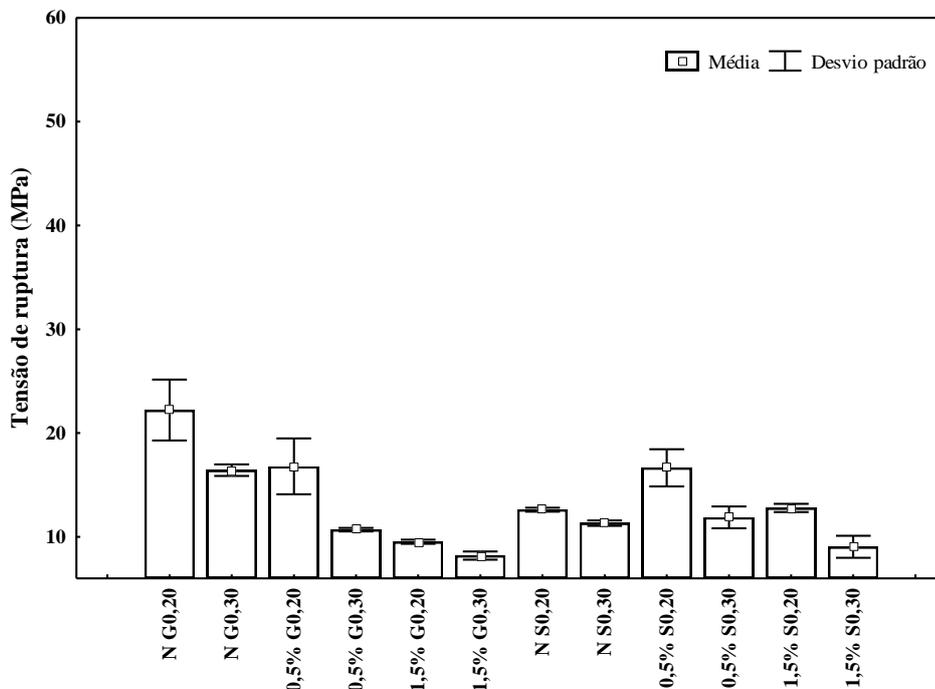
Os testes realizados a temperatura de 100 °C comprovaram que os filmes, mesmo em altas temperaturas são resistentes a tração e permanecem com boa resistência mecânica para serem aplicados. Assim, os filmes biodegradáveis de amido de batata podem ser utilizados em embalagens de alimentos que passam por processo de pasteurização, no qual as embalagens são aquecidas a temperaturas abaixo de 100 °C.

Figura 41 - Diagrama de barras da média e desvio padrão para o módulo e elasticidade das amostras – ensaio a 100 °C.



Fonte: O autor (2015).

Figura 42 - Diagrama de barras da média e desvio padrão para a tensão de ruptura das amostras – ensaio a 100 °C.



Fonte: O autor (2015).

Zhou et al. (2009) produziram filmes de amido de batata e de milho adicionados de sacarose e realizaram ensaios de tração a 135 °C no DMA, relatando que o E para todas as amostras diminuiu de acordo com o aumento da temperatura. Mendieta-Taboada et al. (2008) avaliaram filmes de gelatina e acetato de polivinila (PVA) em ensaios de tração utilizando DMA no qual as amostras foram aquecidas até 150 °C e também observaram que de acordo com o aumento da temperatura, o E diminuiu para todas as amostras analisadas. O que pode ocorrer devido ao enfraquecimento da matriz polimérica, aumentando a mobilidade das cadeias, quando o material é submetido a altas temperaturas, acarretando em uma diminuição da resistência do material.

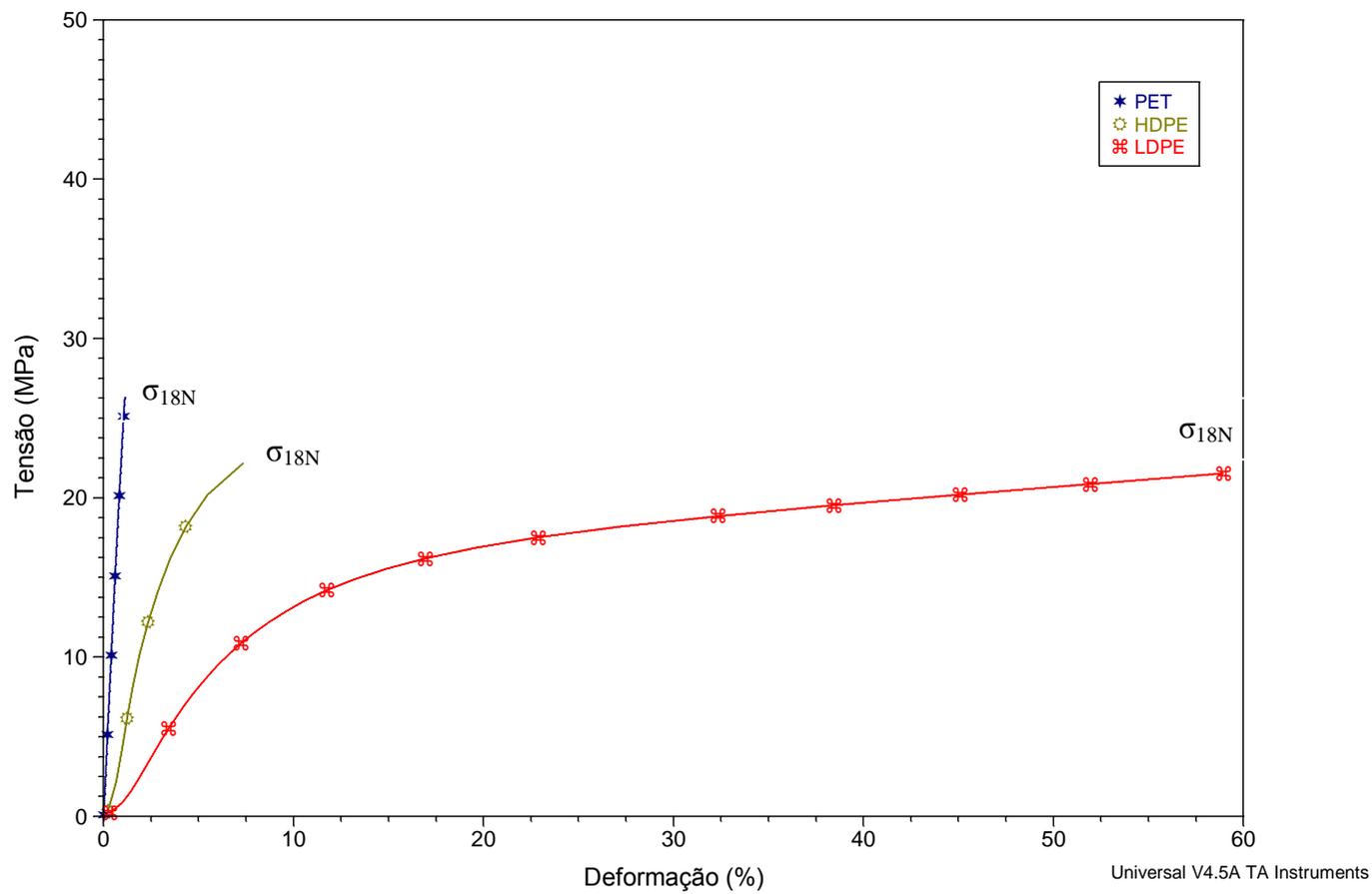
No caso dos filmes analisados neste estudo, algumas amostras diminuíram o módulo de elasticidade com o aumento da temperatura, entretanto para algumas o módulo foi maior nos ensaios a 100 °C. Assim como nos ensaios de tração a 25 °C, os filmes produzidos com menores teores de plastificante apresentaram menor E e menor TR que os produzidos com maiores teores.

À critério comparativo foram realizados ensaios com três tipos de materiais (polímeros sintéticos) que são utilizados no mercado como embalagem de alimentos - Politereftalato de etileno (PET), polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE). As amostras não romperam, não obtendo-se uma tensão de ruptura, assim o ensaio foi finalizado ao ser aplicada a carga máxima de 18 N exercida sobre os materiais. Os resultados de E e σ_{18N} encontram-se na Tabela 7 e as curvas típicas obtidas nesses ensaios na Figura 43.

Tabela 7 - Módulo de elasticidade (E) e tensão de carga máxima (σ_{18N}) – ensaios com embalagens de polímeros sintéticos.

Amostras	E (MPa)	σ_{18N} (MPa)
PET	2513 ± 14,05	26,27 ± 0,04
HDPE	610 ± 42,57	21,77 ± 1,53
LDPE	171 ± 3,26	20,82 ± 0,76

Fonte: O autor (2015).

Figura 43 – Curvas típicas de tensão *versus* deformação para o ensaio de tração em PET, HDPE, LDPE.

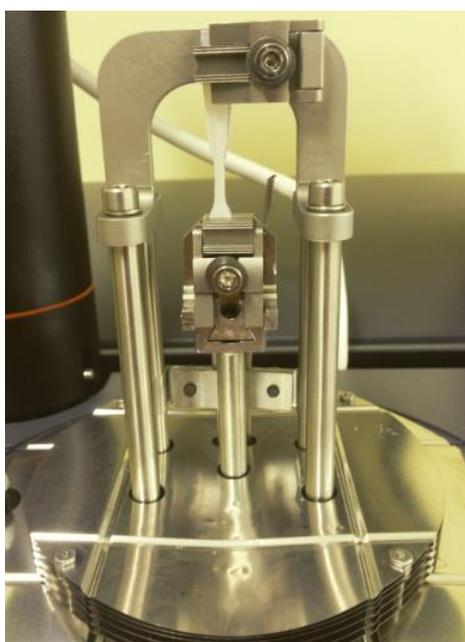
Fonte: O autor (2015).

A realização de testes comparativos com polímeros sintéticos comerciais é uma maneira de criar um comparativo com as embalagens que já se encontram no mercado da indústria alimentícia, a fim de potencializar a aplicação dos filmes produzidos com materiais biológicos, como os deste estudo. Por meio dos resultados obtidos, observa-se que os filmes biodegradáveis de amido de batata têm resultados de módulo de elasticidade entre os materiais avaliados PET e LDPE. O que é comprovado pelas curvas típicas da Figura 43, onde o PET apresenta comportamento de material rígido, o HDPE comportamento intermediário e o LDPE comportamento de material dúctil, sofrendo deformação bem maior que os demais materiais estudados, bem como que dos produzidos neste estudo.

Os autores, Freire; Reyes; Castle (1998) e Romão; Spinacé; Paoli (2009), relatam que o PET é largamente utilizado como embalagem de alimentos, devido suas excelentes propriedades mecânicas, sendo um material resistente e com alta rigidez. Segundo (Coutinho; Mello; Maria (2003) e Wasilkoski (2002), o polietileno é um polímero flexível, sendo o HDPE mais rígido e resistente que o LDP. Isso pode ser atribuído a sua estrutura, pois a cristalinidade deste polímero é relacionada a suas propriedades mecânicas.

A Figura 44 ilustra o material LDPE após o teste finalizado, onde é possível observar a deformação exercida sobre o material.

Figura 44 - Ensaio de tração finalizado, amostra de filme após a aplicação da tensão de tração.



Fonte: O autor (2015).

Segundo Shackelford (2008) o módulo de elasticidade do PET varia de 2000 a 4000 MPa, o do HDPE é 830 MPa e do LDPE é 170 MPa, sendo os resultados obtidos para estes polímeros neste estudo estando de acordo com a literatura.

4.5 Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)

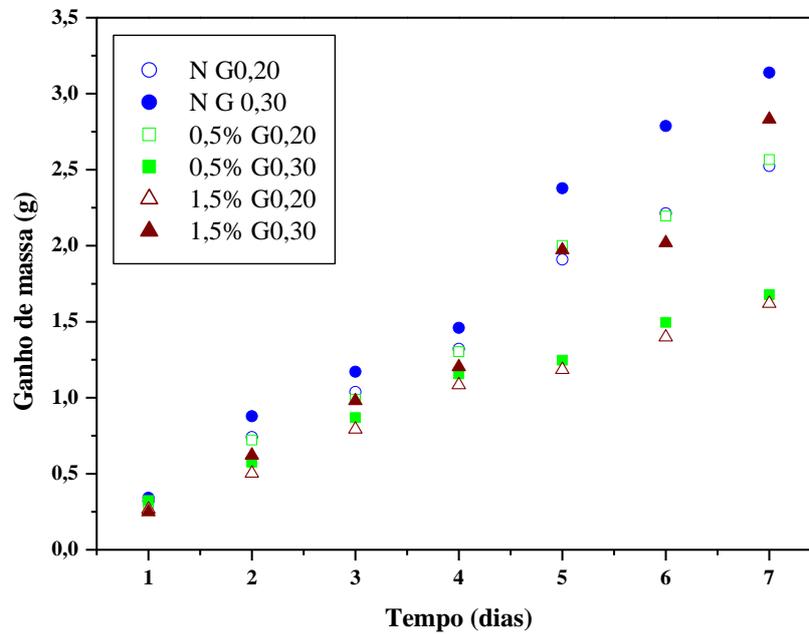
A fim de determinar a melhor composição para os filmes biodegradáveis, a PVA auxilia na escolha do teor de cada componente utilizado, visando o aprimoramento de sua produção. Para ser utilizado como embalagem alimentícia, o filme deve proteger o alimento contra agentes externos. Desta maneira, avaliou-se o ganho de massa ao longo de sete dias de ensaio, onde as amostras aumentaram gradativamente sua massa. Este comportamento pode ser observado nas Figuras 45 e 46 que ilustram o ganho de massa pelo tempo de análise ao longo de sete dias, para os filmes produzidos com glicerol e sorbitol, respectivamente.

O ganho de massa dos filmes produzidos com glicerol foi maior que dos produzidos com sorbitol, estando de acordo com os resultados obtidos na PVA, calculada pela Equação 2 (Seção 2.4.2.1 na página 37) e apresentada na Tabela 8.

De acordo com ANOVA e o teste de Tukey, $p \leq 0,05$, somente as amostras 0,5% G0,30 e 1,5% G0,20 não mostraram diferença significativa entre si. Por meio dos dados obtidos na PVA foi plotado o diagrama de barras da média e desvio padrão (Figura 47) para melhor visualização dos resultados.

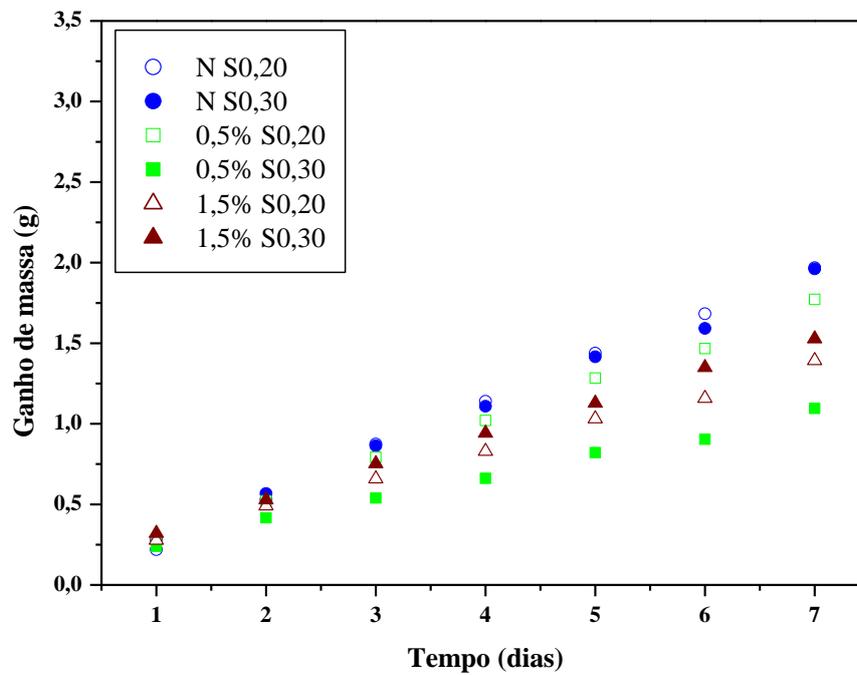
A PVA variou de $5,04 \cdot 10^{-12} \pm 1,83 \cdot 10^{-12} \text{ g/m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ (amostra 0,5% S0,30) à $1,78 \cdot 10^{-11} \pm 5,67 \cdot 10^{-13} \text{ g/m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ (amostra N G0,30). Foi constatado que os filmes de amido com 1,5% de cloro ativo resultaram em valores menores de PVA para os filmes plastificados com menor teor e, os oxidados com 0,5% de cloro ativo para os plastificados em seu maior teor. Assim, pode-se dizer que os filmes de amido oxidado obtiveram a PVA mais baixa, ou seja, os melhores resultados para serem aplicados, pois quanto menor a permeabilidade, menor a migração de água através do filme.

Figura 45 – Ganho de massa dos filmes produzidos com glicerol como plastificante.



Fonte: O autor (2015).

Figura 46 - Ganho de massa dos filmes produzidos com sorbitol como plastificante.



Fonte: O autor (2015).

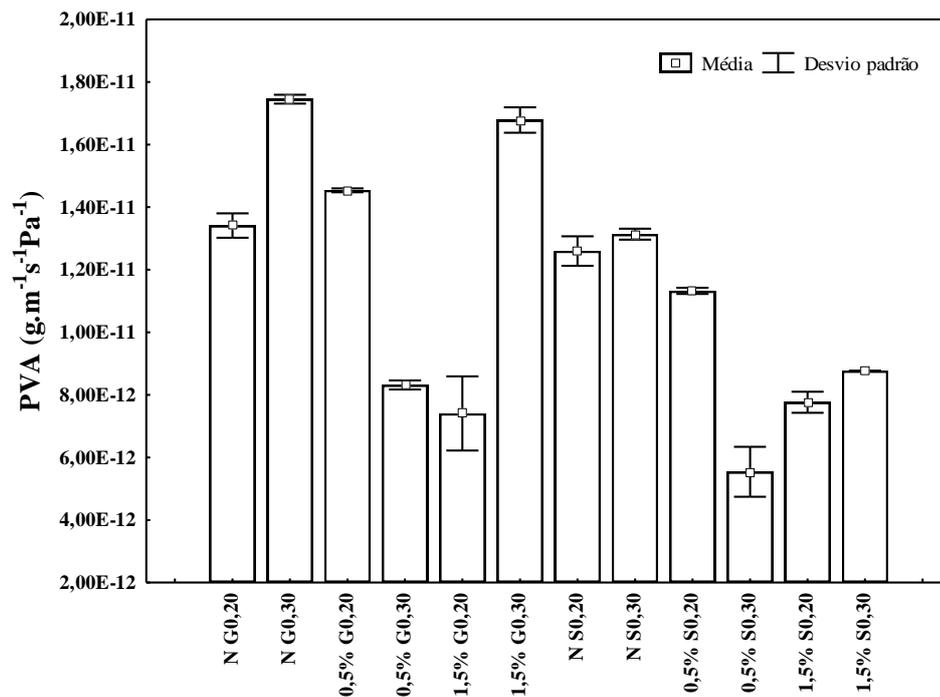
Tabela 8 – PVA dos filmes biodegradáveis.

Tratamento		Amostra	PVA (g/m · s · Pa)*
Plastificante	Cloro ativo		
Glicerol	Nativo	N G0,20	$1,40 \cdot 10^{-11} \pm 9,49 \cdot 10^{-13}$ bc
		N G0,30	$1,78 \cdot 10^{-11} \pm 5,67 \cdot 10^{-13}$ a
	0,5%	0,5% G0,20	$1,39 \cdot 10^{-11} \pm 9,36 \cdot 10^{-13}$ bc
		0,5% G0,30	$8,85 \cdot 10^{-12} \pm 7,58 \cdot 10^{-13}$ e
	1,5%	1,5% G0,20	$8,41 \cdot 10^{-12} \pm 1,72 \cdot 10^{-12}$ e
		1,5% G0,30	$1,47 \cdot 10^{-11} \pm 3,00 \cdot 10^{-12}$ b
Sorbitol	Nativo	N S0,20	$1,11 \cdot 10^{-11} \pm 2,15 \cdot 10^{-12}$ cd
		N S0,30	$1,26 \cdot 10^{-11} \pm 7,56 \cdot 10^{-13}$ c
	0,5%	0,5% S0,20	$1,02 \cdot 10^{-11} \pm 1,58 \cdot 10^{-12}$ d
		0,5% S0,30	$5,04 \cdot 10^{-12} \pm 1,83 \cdot 10^{-12}$ h
	1,5%	1,5% S0,20	$7,52 \cdot 10^{-12} \pm 7,73 \cdot 10^{-13}$ g
		1,5% S0,30	$8,20 \cdot 10^{-12} \pm 8,04 \cdot 10^{-13}$ f

Fonte: O autor (2015).

*Letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente ($p \leq 0,05$).

Figura 47 – Diagrama de barras da média e desvio padrão para PVA dos filmes biodegradáveis.



Fonte: O autor (2015).

Zavareze et al. (2012) realizaram ensaios de PVA em filmes de amido de batata nativo e oxidado com hipoclorito de sódio (0,5% de cloro ativo), produzidos com 3%, 4% e 5% de amido na solução filmogênica. Nas três concentrações de amido os filmes apresentaram maior PVA para as amostras de amido nativo. Estes autores explicam que a oxidação resultou em menor afinidade dos filmes com a água, pois forma grupos carbonila e carboxila na molécula de amido, que tem menor interação com a água que os grupos hidroxila.

Além disso, pela Figura 47 é possível observar mais claramente que, exceto para os filmes de amido oxidado com 0,5% de cloro ativo, o aumento no teor de plastificante colaborou com o aumento da PVA. Ainda assim, mesmo os filmes de amido 0,5% G0,20 e 0,5% S0,20 apresentaram maior PVA que os 0,5% G0,30 e 0,5% S0,30, respectivamente, eles obtiveram menores valores que os de amido nativo no mesmo teor de plastificante. O fato do teor de plastificante acarretar em aumento na PVA pode ser explicado devido ao mesmo possuir uma interação com a água que aumenta de acordo com o aumento no seu teor, o que auxilia na migração do vapor d'água. Teores mais elevados de plastificante acarretam em maiores interações com a água, tornando os filmes mais hidrofílicos, aumentando assim sua absorção de água e, conseqüentemente sua PVA (Capítulo 2 Seções 2.3.1.1.2 e 2.4.2.1).

O mesmo foi constatado por Talja et al. (2008) e Talja et al. (2007) ao analisarem filmes de amido de batata plastificados com sorbitol, glicerol e xylitol.

Os filmes plastificados com sorbitol mostraram menores valores de PVA que os com glicerol para todas as amostras. Ao avaliar a PVA de filmes de amido de arroz plastificados com sorbitol e glicerol nos teores de 0,20 e 0,30 g plastificante/ g amido, Dias A. B. (2008) também observou que os produzidos com glicerol obtiveram maiores valores para PVA e que, de acordo com o aumento no teor de plastificante ocorreu um aumento na migração de água. O mesmo foi constatado por Laohakunjit; Noomhorm (2004) e Müller; Yamashita; Laurindo (2008) ao avaliarem filmes de amido de arroz e mandioca, respectivamente.

Considerando-se os ensaios de tração pela técnica de AMD e a PVA, os resultados foram satisfatórios uma vez que os filmes que apresentaram valor intermediário na AMD mostraram valores intermediários ou o menor valor (amostra 0,5% S0,30) de PVA. Assim, os filmes de amido oxidado podem ser escolhidos como os melhores para aplicação como embalagem.

Mali; Grossmann; Yamashita (2010) colocam que propriedades como a resistência mecânica e a PVA dos filmes biodegradáveis são diretamente influenciadas pelo tipo e teor de plastificante. As forças intermoleculares dos polímeros são reduzidas de acordo com a

incorporação de plastificante, o que aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas, obtendo-se menor resistência mecânica, aumento na flexibilidade e aumento de sua afinidade com a água, elevando assim a PVA (MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008).

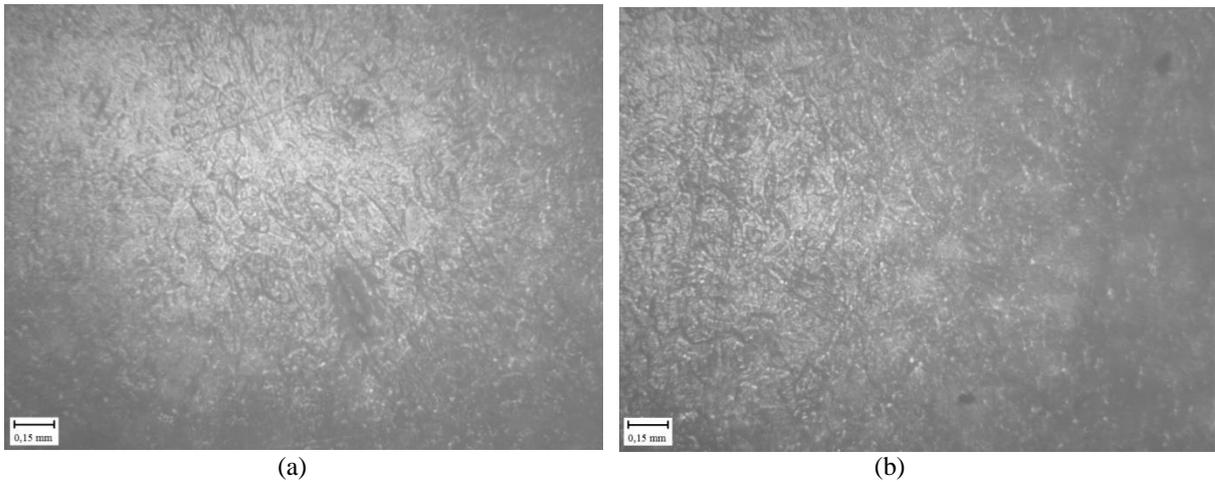
4.6 Microscopia Óptica (MO)

A MO é uma técnica utilizada para análise da estrutura morfológica de materiais poliméricos como filmes biodegradáveis. As Figuras 48 e 49 apresentam as micrografias dos filmes de amido de batata nativo, produzidos com glicerol e sorbitol (teor de 0,20 g_{plastificante}/g_{amido}) nas ampliações de 40 × e 100 ×, respectivamente. Estas representam também os filmes produzidos com amido 0,5% e 1,5% de cloro ativo, uma vez que as micrografias não apresentaram diferença.

Durante o aquecimento da solução filmogênica, em sua formação, a molécula de amilose é lixiviada para o espaço intergranular e os grânulos começam a se romper devido a quebra das pontes de hidrogênio e da solubilização da amilose e amilopectina. Após a diminuição da temperatura da solução, ocorre a retrogradação (fenômeno explicado na Seção 2.3.1.1) e as cadeias de amilose e amilopectina tendem a se reaproximar (MOTA, 2009; MOURA W., 2008; SANTOS, 2009; ZAVAREZE, 2009). Nas micrografias percebem-se grânulos de amido parcialmente gelatinizados. Isso pode ocorrer devido a não completa ruptura das pontes de hidrogênio entre a amilose e amilopectina, o que resulta na gelatinização parcial dos grânulos.

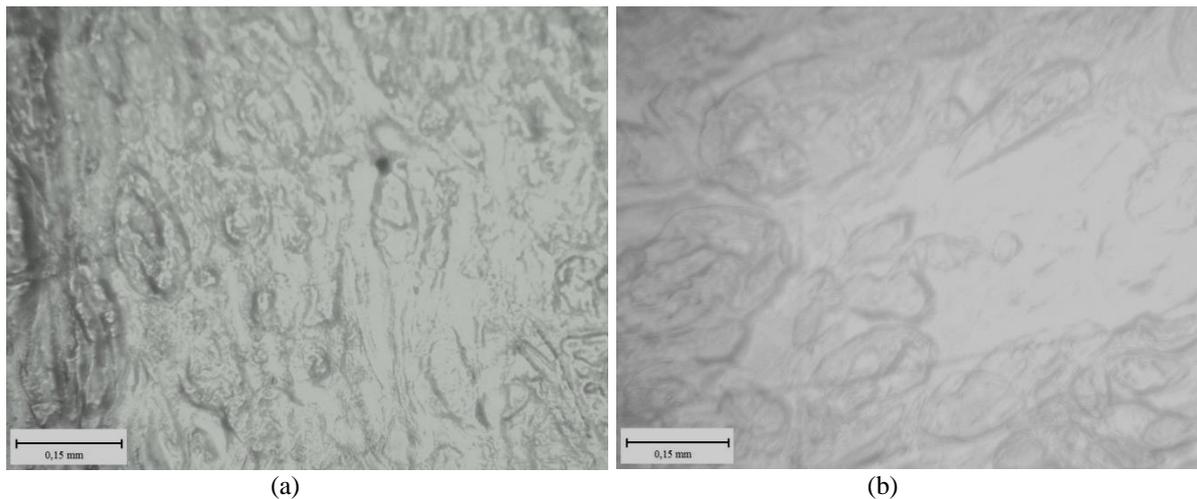
É possível observar, ao comparar as imagens dos filmes com processo de gelatinização no tempo de 15 minutos e nos testes preliminares a 5 minutos (Seção 4.1), que a quantidade de grânulos parcialmente gelatinizados diminuiu.

Figura 48 – Micrografia dos filmes biodegradáveis de amido de batata nativo plastificados com (a) glicerol - N G0,20, (b) sorbitol - N S0,20.



Fonte: O autor (2015).

Figura 49 - Micrografia dos filmes biodegradáveis de amido de batata nativo plastificados com (a) glicerol - N G0,20, (b) sorbitol - N S0,20.



Fonte: O autor (2015).

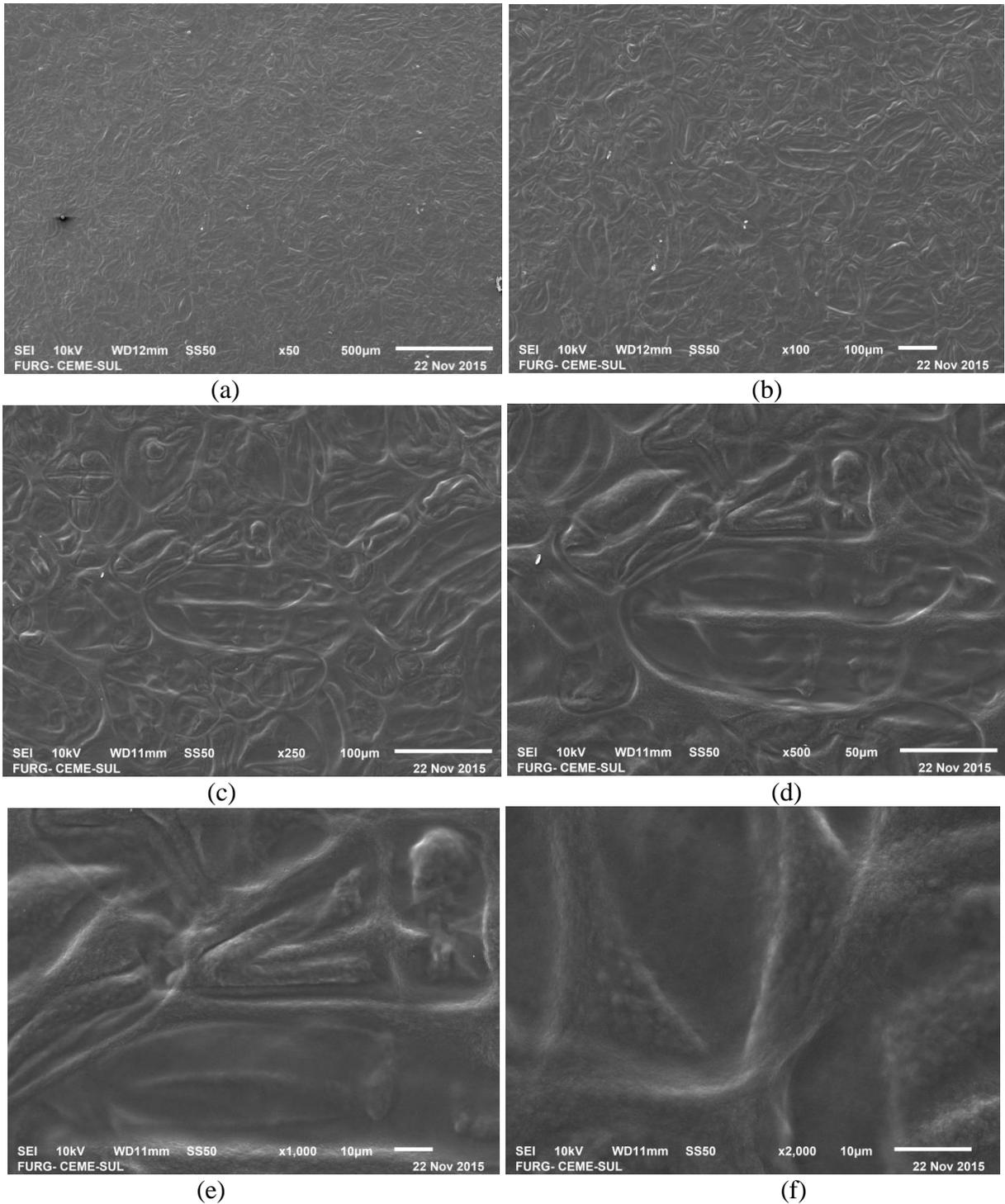
Ao avaliar as micrografias de filmes de fruto-de-lobo (*Solanum lycocarpum St. Hil*) e de lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*) elaborados com glicerol como plastificante, Mota (2009); Moura W. (2008) e Santos (2009) relataram que encontraram grânulos de amido parcialmente gelatinizados.

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 50 e 51 ilustram as micrografias de topo dos filmes biodegradáveis de amido nativo plastificados com glicerol (N G0,20) e sorbitol (N S0,20) no teor de 0,20 g plastificante/ g amido. Como nas análises de MO, estas são amostras representativas também dos filmes produzidos com amido 0,5% e 1,5% de cloro ativo, uma vez que as micrografias de topo não apresentaram diferença entre si. Foram escolhidas as amostras com o menor teor de plastificante a serem analisadas por esta técnica, pela MFA e DRX, devido a sua maior resistência pela técnica de AMD e menor PVA.

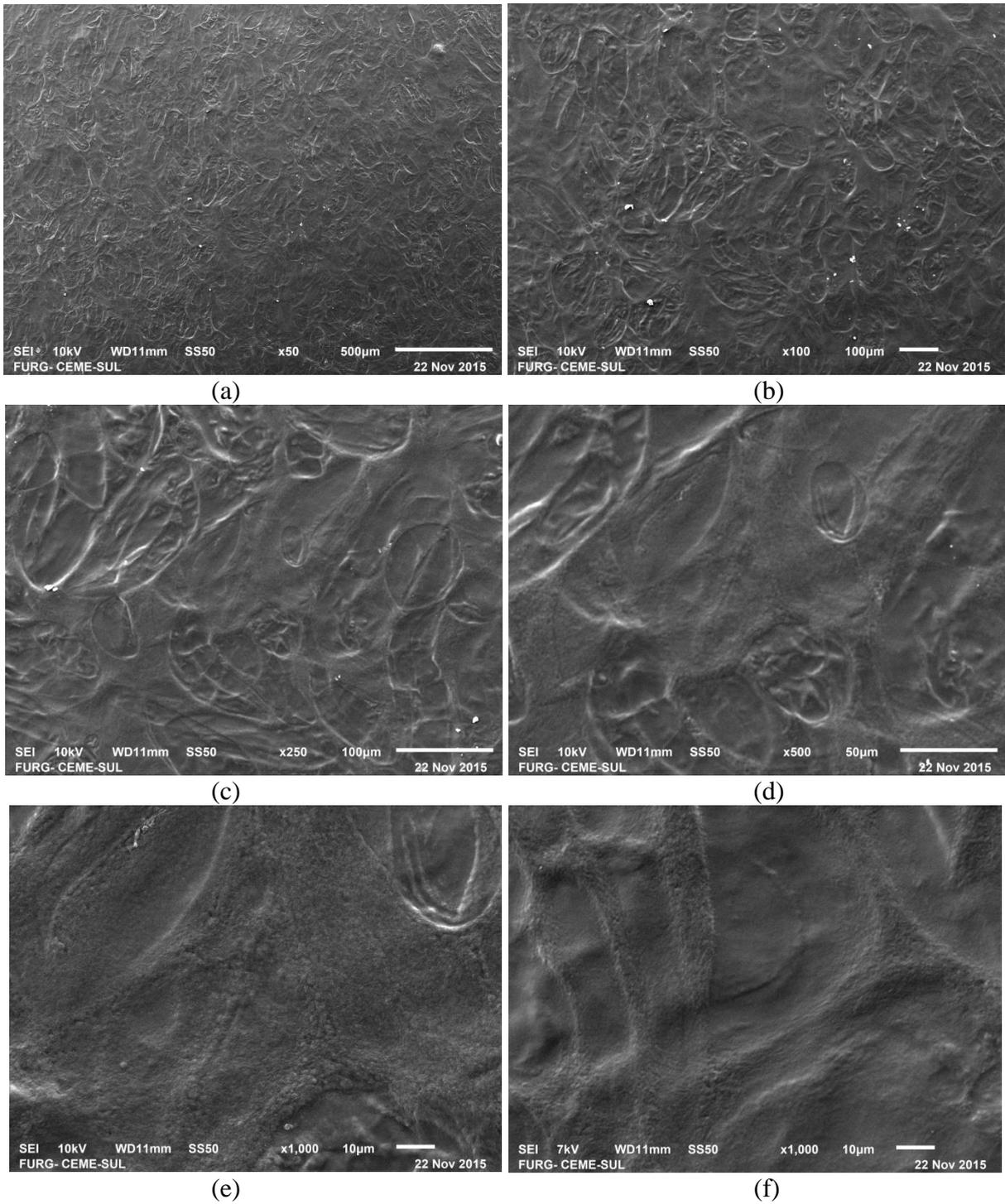
Foram observados grânulos parcialmente gelatinizados na superfície dos filmes biodegradáveis, comprovando o que foi observado na MO. Comparando-se as imagens da Figura 50 com as da Figura 51, observa-se que, independentemente do tipo de plastificante utilizado, os filmes apresentaram imagens de topo semelhantes, com grânulos parcialmente gelatinizados. Silva (2011), avaliou filmes de amido de pinhão, com glicerol e goma xantana e também observou grânulos de amido não gelatinizados, o mesmo foi encontrado por Sakanaka (2007), que analisou filmes de amido termoplástico de mandioca e milho com polibutileno succinato co-adipato (PBSA).

Figura 50 - Micrografias de topo do filme biodegradável de amido de batata nativo plastificado com glicerol (N G0,20). As imagens de (a) à (f) representam magnificações diferentes entre si.



Fonte: FURG - CEME SUL (2015).

Figura 51 - Micrografias de superfície do filme biodegradável de amido de batata nativo plastificado com sorbitol (N S0,20). As imagens de (a) à (f) representam magnificações diferentes entre si.



Fonte: FURG - CEME SUL (2015).

4.8 Microscopia de Força Atômica (MFA)

As Figuras de 52 a 54 ilustram imagens de topo da morfologia, com ampliação de 5,0 x 5,0 μm , dos filmes biodegradáveis de amido nativo e oxidados com 0,5% e 1,5% de cloro ativo, plastificados com glicerol e sorbitol com teor de 0,20 g plastificante/ g amido.

Por meio das topografias, com a utilização da Equação 3 (Seção 2.4.3.3 na página 40), foi calculada a rugosidade (R_q) apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 – Rugosidade dos filmes biodegradáveis.

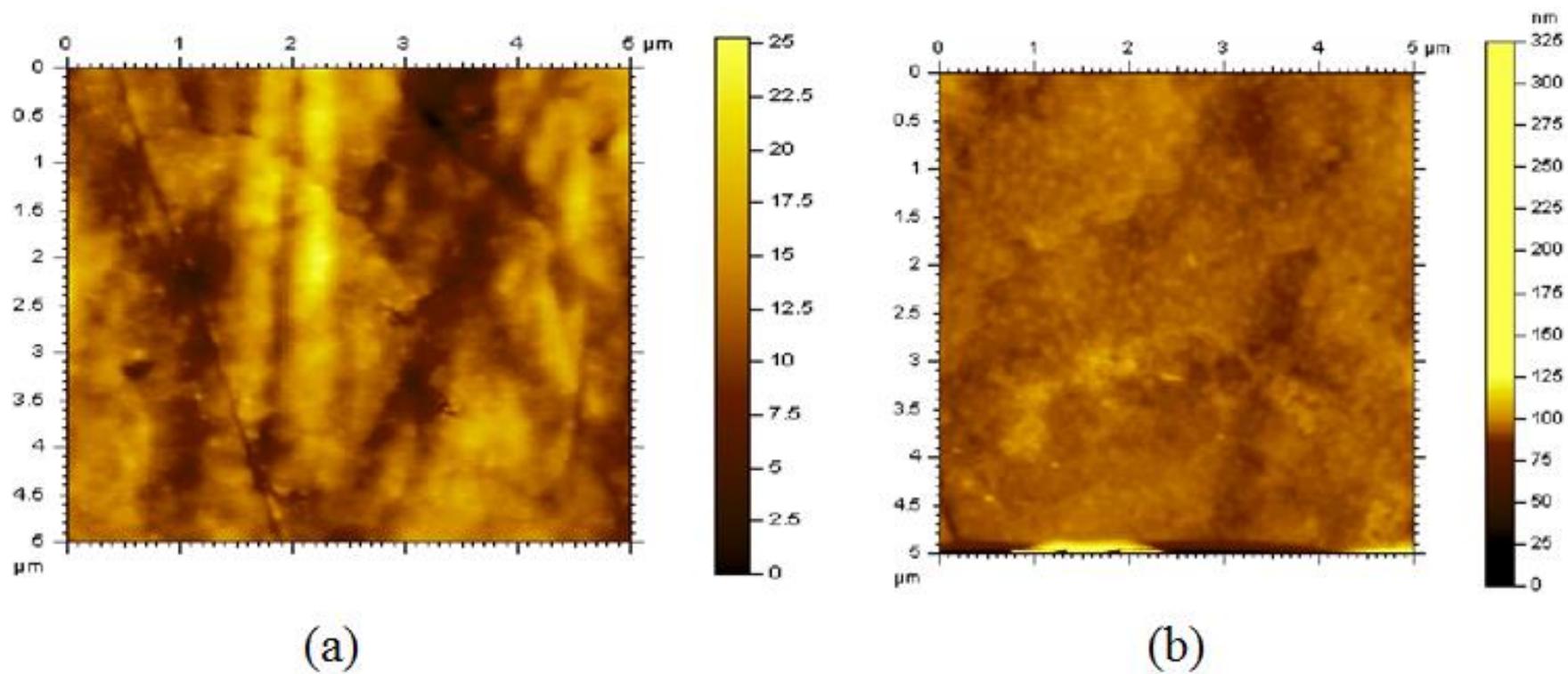
Tratamento		Amostra	Rq (nm)
Plastificante	Cloro ativo		
Glicerol	Nativo	N G0,20	3,39
	0,5%	0,5% G0,20	7,02
	1,5%	1,5% G0,20	3,82
Sorbitol	Nativo	N S0,20	4,93
	0,5%	0,5% S0,20	10,9
	1,5%	1,5% S0,20	4,47

Fonte: O autor (2015).

Com os dados de R_q pode-se observar que as topografias apresentaram baixa rugosidade. Os filmes de amido oxidado com 0,5% de cloro ativo mostraram maior rugosidade, seguido dos de amido nativo e oxidado com 1,5% de cloro ativo plastificadas com sorbitol e logo após dos filmes de amido 1,5% de cloro ativo e nativo plastificados com glicerol.

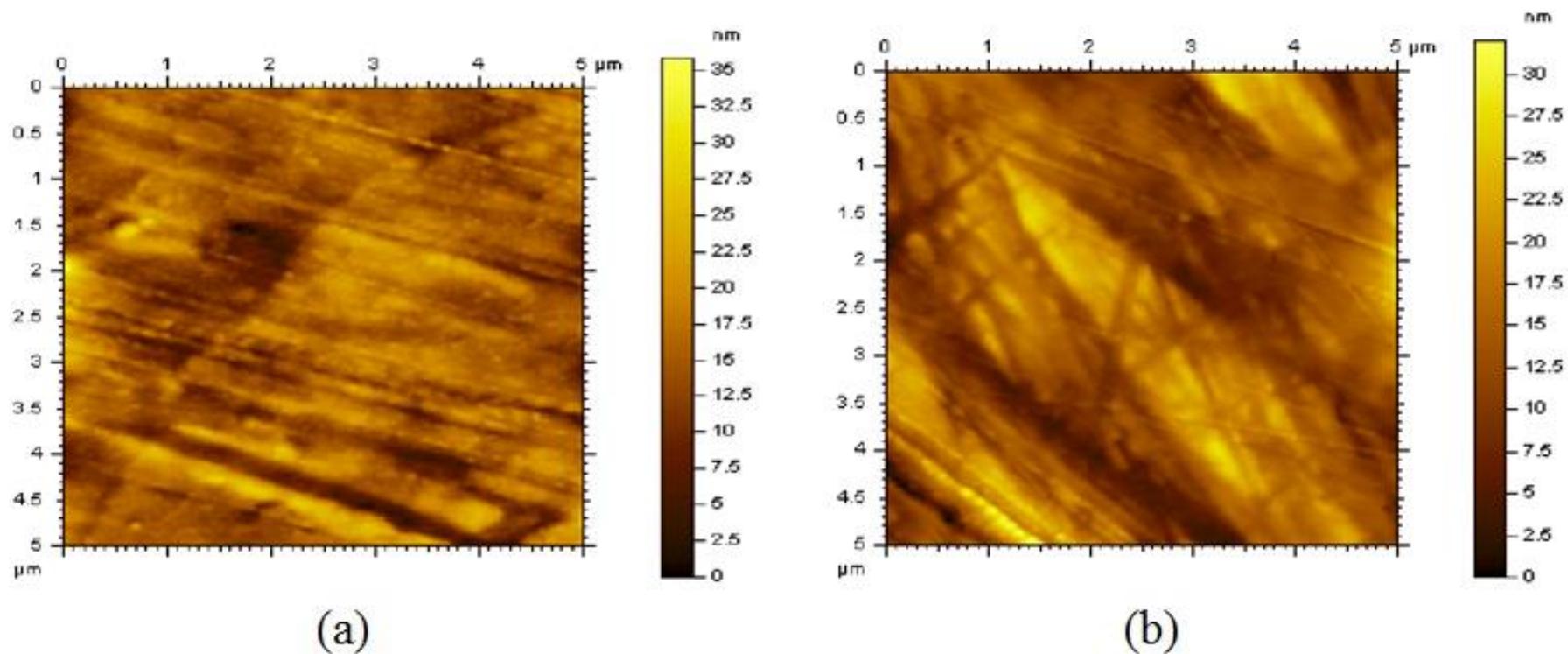
O tipo de plastificante influenciou na rugosidade, sendo os filmes com sorbitol os mais rugosos. Assim, os filmes de glicerol apresentam uma superfície mais lisa (regular) que os plastificados com sorbitol.

Figura 52 – Topografia dos filmes de amido nativo (a) N G0,20 e (b) N S0,20.



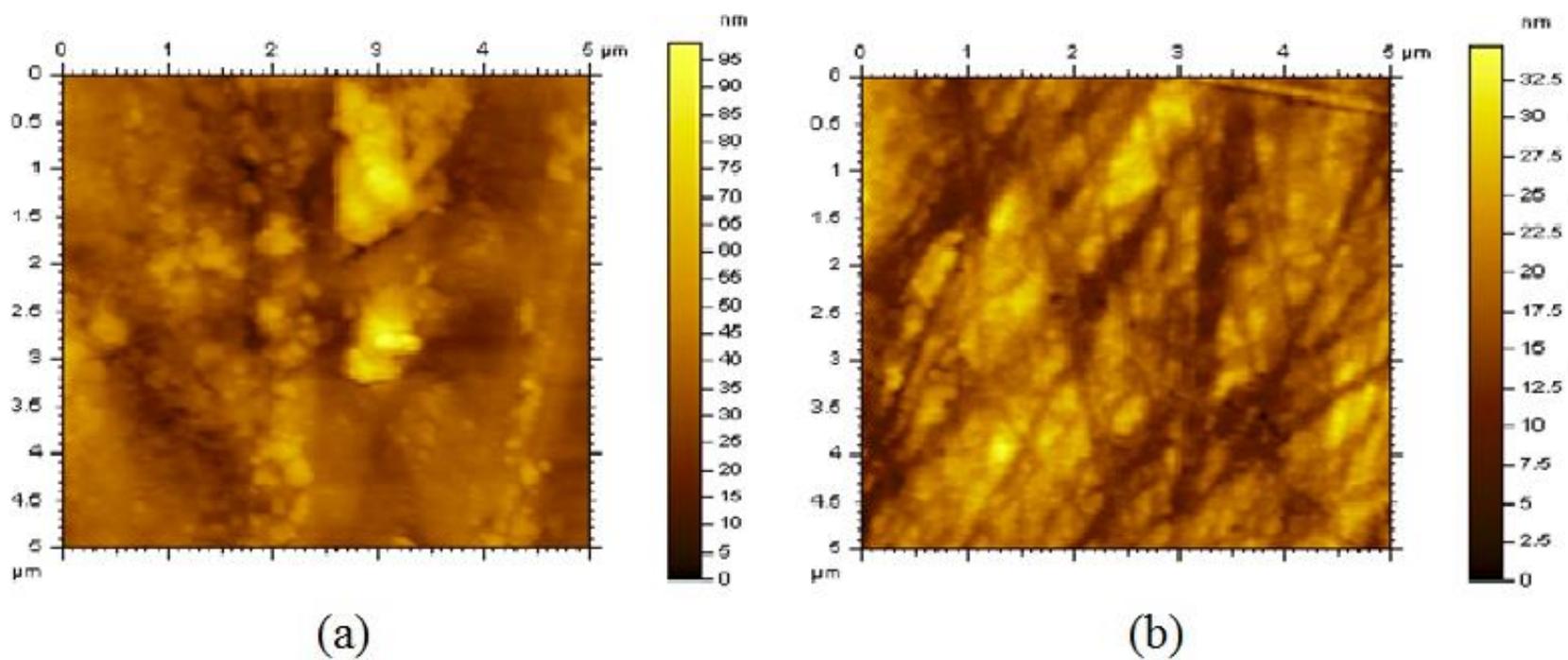
Fonte: O autor (2015).

Figura 53 - Topografia dos filmes de amido oxidado com 0,5% de cloro ativo (a) 0,5% G0,20 e (b) 0,5% S0,20.



Fonte: O autor (2015).

Figura 54 - Topografia dos filmes de amido oxidado com 1,5% de cloro ativo (a) 1,5% G0,20 e (b) 1,5% S0,20.



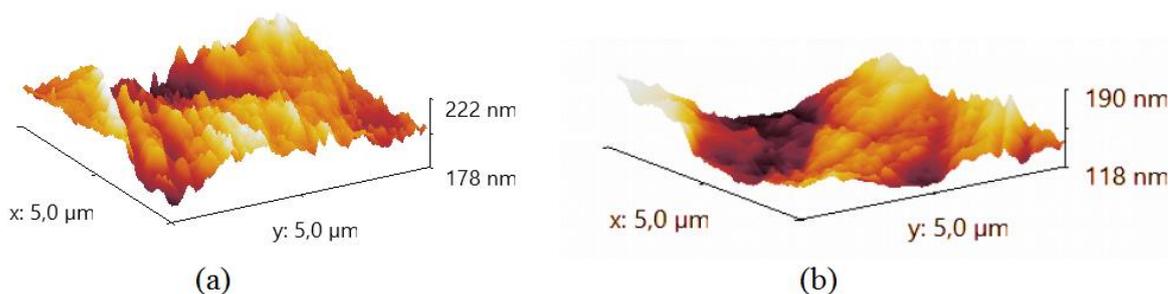
Fonte: O autor (2015).

As imagens indicam uma estrutura com irregularidades, podendo ser observados regiões mais escuras e outras mais claras na escala de altura z . Entretanto, pelos baixos valores de rugosidade os filmes biodegradáveis podem ser considerados lisos, uma vez que a rugosidade é diretamente relacionada com a irregularidade da superfície dos filmes (RESA; JAGUS; GERSCHENSON, 2014). Segundo Bhushan (2001), as superfícies dos materiais apresentam irregularidades, até mesmo aquelas mais lisas.

Fornal et al. (2012) utilizou a MFA para analisar a topografia de grânulos de amido de batata e relatam que os grânulos de amido nativo apresentaram uma superfície lisa, já os de amido com tratamento de modificação química por acetilação apresentaram uma superfície com mais irregularidades.

Para melhor visualização da superfície foi plotada a topografia em 3D dos filmes com glicerol e sorbitol, produzidos com amido oxidado 0,5% de cloro ativo (Figura 55).

Figura 55 – Topografia em 3D dos filmes (a) 0,5% G0,20 e (b) 0,5% S0,20.



Fonte: O autor (2015).

Cano et al. (2014) avaliaram filmes de amido de ervilha, batata e mandioca e relataram que os de amido de mandioca possuem superfície mais lisa que os demais. Tajik et al., (2013) observaram valores bem maiores de rugosidade que os encontrados neste estudo, em filmes de polissacarídeo solúvel de soja sem (28,75 nm) e com glicerol (66,94 nm). Já Resa; gerschenson; jagus (2013) obtiveram rugosidade de 10,00 nm para filmes de tapioca e Arzatevázquez et al. (2012) de 11,26 nm para filmes de quitosana, considerando esse valor de baixa rugosidade.

4.9 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 56 ilustra os difratogramas dos amidos nativo e oxidados. É possível observar que estes apresentaram padrão de cristalinidade, com picos do tipo B. Como descrito

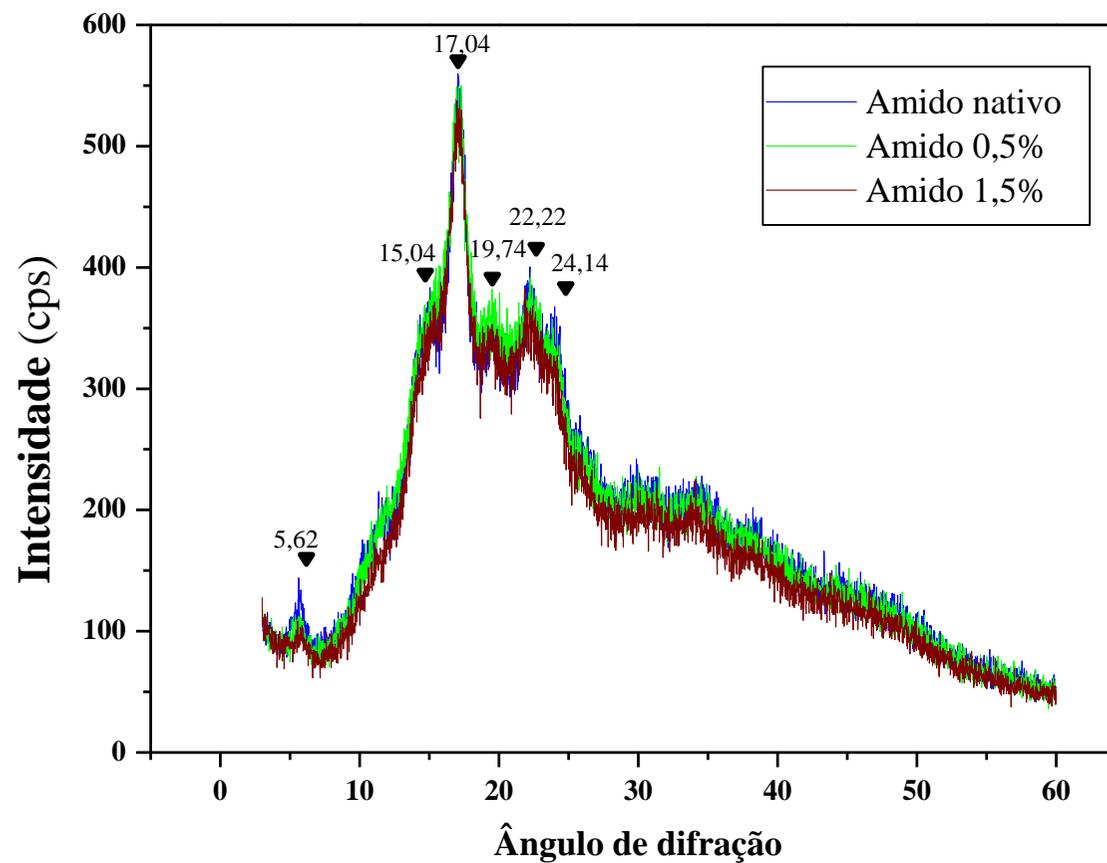
na Seção 2.4.3.4, a diferença entre os tipos é determinada pelos picos que o difratograma apresenta, sendo possível observar, no caso do tipo B, típico de tubérculos, picos principais de intensidade nos ângulos de difração 2θ em aproximadamente $5,6^\circ$, $14,4^\circ$; $17,2^\circ$; $22,2^\circ$ e 24° para o tipo B (DAUDT, 2012; POLESI, 2009). Sendo este resultado esperado, uma vez que a matéria-prima utilizada neste estudo como fonte de amido foi a batata que, por ser um tubérculo, deve apresentar padrão característico do tipo B, como descrito por Muccillo (2009).

Analisando-se os difratogramas observa-se o aparecimento de um pico em $19,74^\circ$, que não consta na literatura como padrão para nenhum dos tipos de amido. Mendes (2009), ao avaliar a cristalinidade de amido comercial de batata, também encontrou pico em $19,7^\circ$, este autor observou picos semelhantes aos deste estudo em $5,6^\circ$; $15,1^\circ$; $17,1^\circ$; $19,7^\circ$; $22,1^\circ$ e $24,3^\circ$. Ao analisarem amido de batata de diferentes cultivares Alvani et al., (2011) também encontraram picos característicos de tipo B.

Pela Figura 56, os três tipos de amido apresentaram o mesmo padrão de cristalinidade não diferindo nos picos. Entretanto mostraram uma pequena variação na intensidade dos mesmos. Lawal et al. (2005) utilizaram a técnica de DRX para avaliar a cristalinidade de filmes de amido de milho nativo e oxidado com NaClO na concentração de 0,5% de cloro ativo e também encontraram o mesmo perfil para os dois tipos de amido, entretanto com diferença na intensidade dos picos, sendo os de amido oxidado mais intensos que os de nativo. O mesmo foi constatado por Vanier et al. (2012) que avaliaram filmes de amido de feijão, nativo e em diferentes concentrações de cloro ativo (0,5%; 1,0% e 1,5%) e observaram um aumento na intensidade dos picos de acordo com o aumento na concentração de agente oxidante.

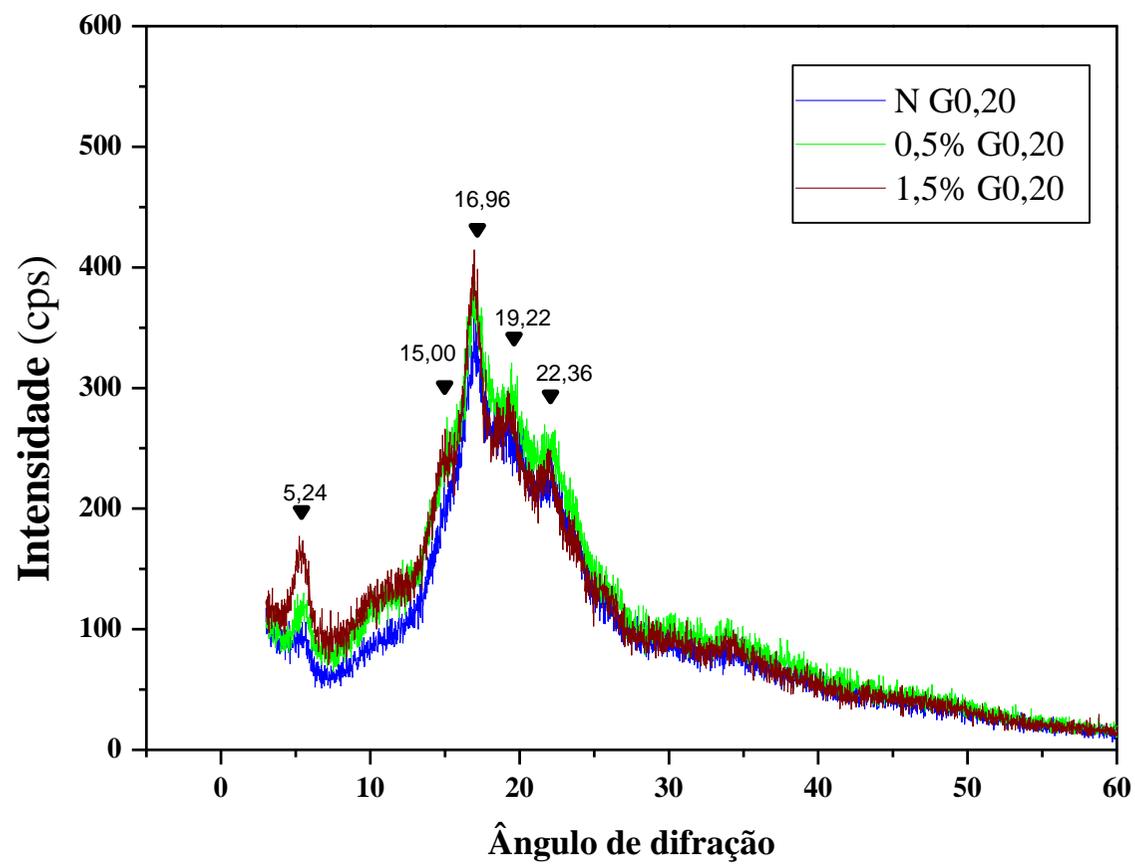
As Figuras 57 e 58 ilustram os difratogramas dos filmes biodegradáveis plastificados com glicerol e sorbitol, respectivamente.

Figura 56 - Difratomogramas dos amidos nativo e oxidados com 0,5% e 1,5% de cloro ativo.



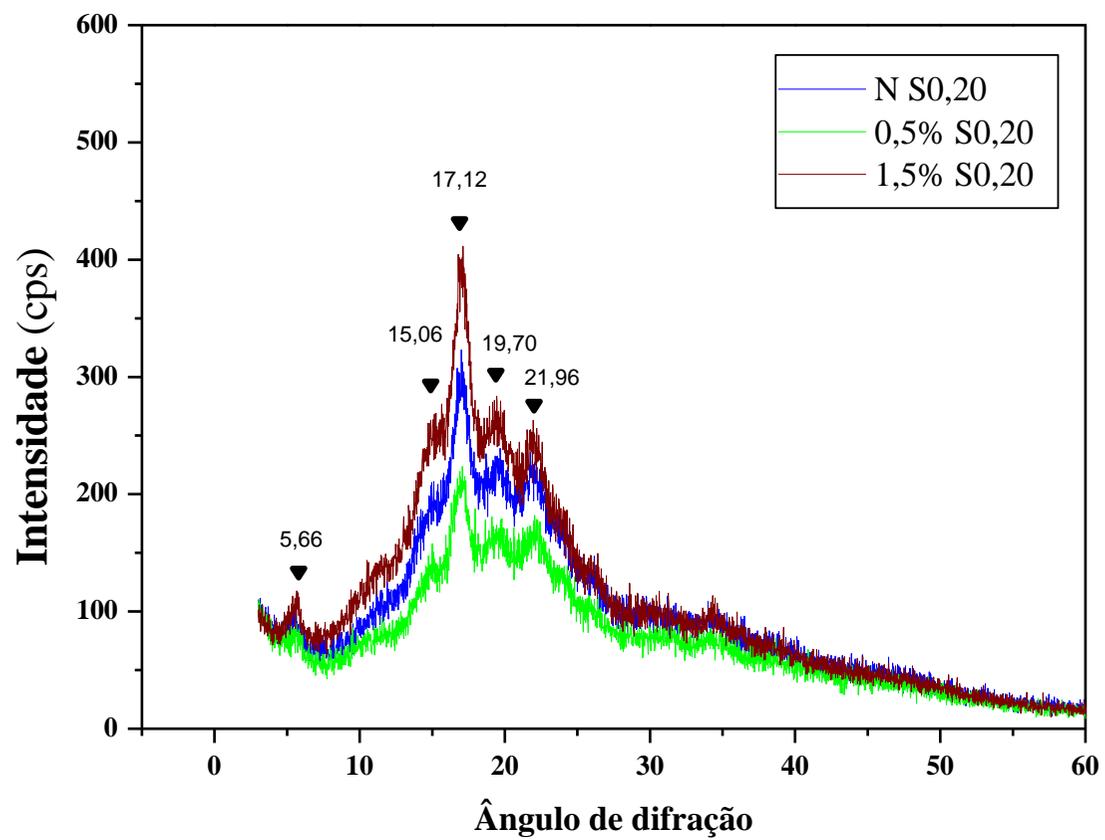
Fonte: O autor (2015).

Figura 57 - Difratoformas dos filmes biodegradáveis plastificados com glicerol (N G0,20; 0,5% G0,20 e 1,5% G0,20).



Fonte: O autor (2015).

Figura 58 - Difratoformas dos filmes biodegradáveis plastificados com sorbitol (N S0,20; 0,5% S0,20 e 1,5% S0,20).



Fonte: O autor (2015).

Oliveira (2011) e Zavareze (2009) explicam que a cristalinidade do grânulo de amido é composta pelas cadeias de amilopectina, principalmente em função das duplas hélices formadas por suas ramificações e a região amorfa pela amilose pelas ramificações da amilopectina. É possível observar que os filmes apresentaram picos semelhantes aos do amido, entretanto com menores intensidades. Assim, os difratogramas indicam cristalinidade residual da matéria-prima nos filmes biodegradáveis. Sendo que na Figura 58 os filmes com sorbitol apresentaram diferença na intensidade dos picos.

Para os filmes com os dois tipos de plastificante ocorreu o desaparecimento do pico em $24,14^\circ$, e um pequeno deslocamento dos demais picos que ainda permaneceram, mesmo com menor intensidade. A cristalinidade dos filmes é referente a reassociação das moléculas de amilose que ocorre após a gelatinização, voltando a sua estrutura ordenada, como explicado na Seção 2.3.1.1. Segundo Marques (2005), a amilose e amilopectina não são totalmente solubilizadas durante a gelatinização e contribuem para a cristalinidade do polímero.

Bourtoom; Chinnan (2008) avaliaram pela DRX filmes de amido de arroz e, como no presente estudo, constaram que os filmes apresentaram cristalinidade residual, com picos menos intensos que os da matéria-prima. O mesmo foi relatado por Santos (2009) ao avaliar filmes de amido de fruto-do-lobo.

4.10 FT-IR

A FT-IR possibilita a caracterização de alterações na estrutura do amido quando este passa por um tratamento de modificação química (PEREIRA, 2008). Permite a avaliação dos componentes químicos presentes no amido e nos filmes biodegradáveis, podendo estabelecer uma relação entre os mesmos. A Figura 59 ilustra os espectros das amostras de amido com diferentes tratamentos.

Analisando-se os espectros é possível observar que os três tipos de amido apresentaram o mesmo comportamento, com bandas na mesma região diferindo apenas em sua intensidade. Foram encontradas bandas alargadas na região de 3276 cm^{-1} que são atribuídas ao alongamento dos grupos hidroxila (OH), causado pela formação de pontes de hidrogênio (HONG et al., 2016; MENDES, 2009; PELISSARI et al., 2013). Nessa faixa a intensidade das bandas diminui de acordo com o tratamento realizado no amido

($N > 0,5\% > 1,5\%$). Isso pode ter ocorrido, pois durante a oxidação os grupos hidroxila são substituídos por grupos carbonila e logo a grupos carboxila.

Os grupos CH apresentam bandas na região de 2900 a 3000 cm^{-1} , assim a banda em 2927 cm^{-1} indica a presença destes grupos nos amidos estudados. A diferença na intensidade é explicada pela variação na quantidade de amilose e amilopectina presente no amido. Em 1748 cm^{-1} a banda corresponde a grupos carbonila (SILVA et al., 2006). A banda localizada em 1646 cm^{-1} é relacionada a água (H_2O) absorvida na região amorfa dos grânulos, sendo a parte amorfa correspondente à faixa espectral 1550-1750 cm^{-1} . Essa banda de H_2O é diretamente relacionada com a cristalinidade, podendo mudar de posição de acordo com o padrão de cristalinidade do polissacarídeo. A banda em 1457 cm^{-1} corresponde a grupos carboxila ($-\text{COO}$) (HONG et al., 2016; KIZIL; IRUDAYARAJ; SEETHARAMAN, 2002; PELISSARI et al., 2013; PEREIRA, 2008; SILVA et al., 2006). Em 1335 cm^{-1} pode ser correspondente a grupos amida III, que se localizam entre 1200 e 1350 cm^{-1} ou a O-H da H_2O .

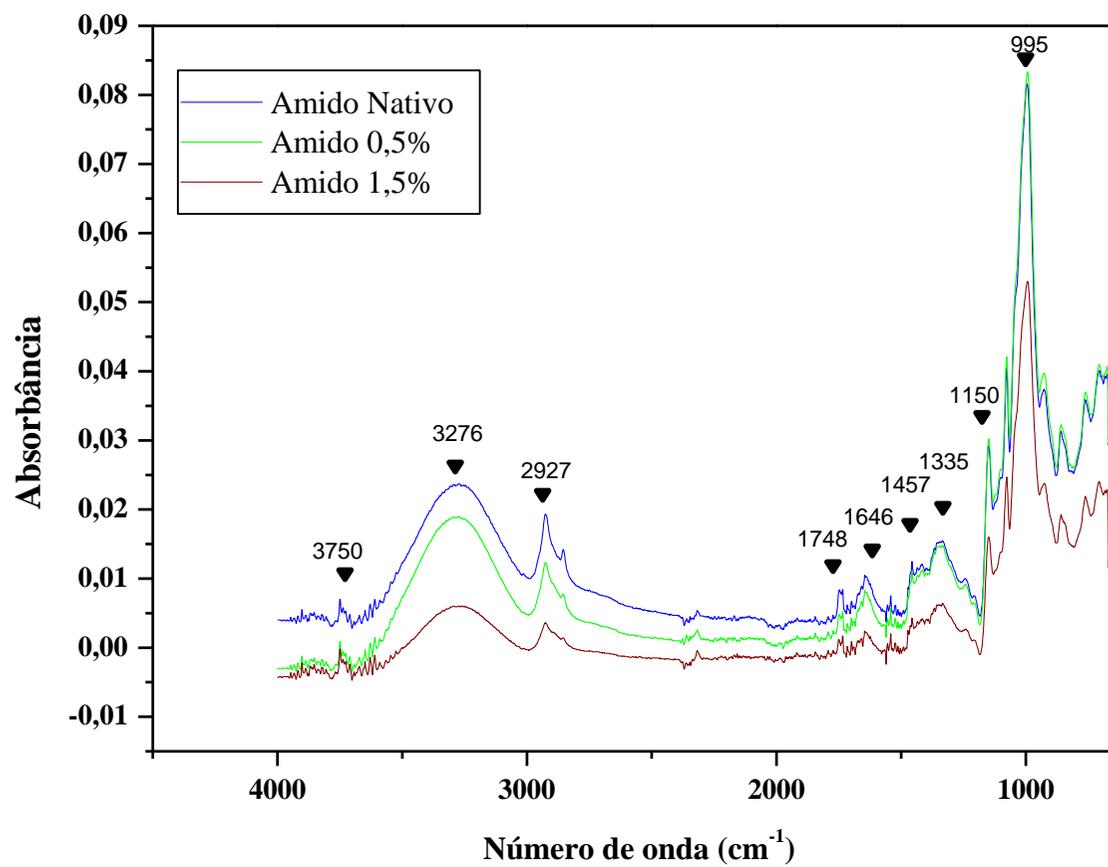
Bandas em 1163, 1150, 1124 e 1103 cm^{-1} indicam o estiramento C-O e C-C com contribuição do estiramento C-OH (PEREIRA, 2008). Na região de 995 cm^{-1} a banda também é descrita como a parte amorfa da estrutura, devido a quantidade de água que interage com as pontes de hidrogênio intermoleculares (PELISSARI et al., 2013), como essa interação ocorre de maneira diferenciada entre cada tipo de amido, a intensidade da banda muda.

Kizil; Irudayaraj; Seetharaman (2002) ao analisarem espectros de amido de batata, também relataram bandas na região de 1642 cm^{-1} , atribuídas a absorção de água, e as relacionam com a cristalinidade do amido. Os mesmos autores encontraram bandas semelhantes as deste estudo nas regiões de 3740, 2933 e 1163 cm^{-1} . Também ao avaliarem amido de batata oxidado Kowalczyk et al. (2015) encontraram bandas em 3278; 2921; 1417; 1339; 1149; 1076 e 995 cm^{-1} .

Segundo Pereira (2008), durante a oxidação há formação de grupos funcionais, entretanto essa formação é discreta tornando difícil de ser observada no espectro do infravermelho. Matsuguma (2006) avaliou amidos que passaram por tratamento oxidativo e também não evidenciou diferença entre os picos dos espectros quando comparados com os de amido nativo.

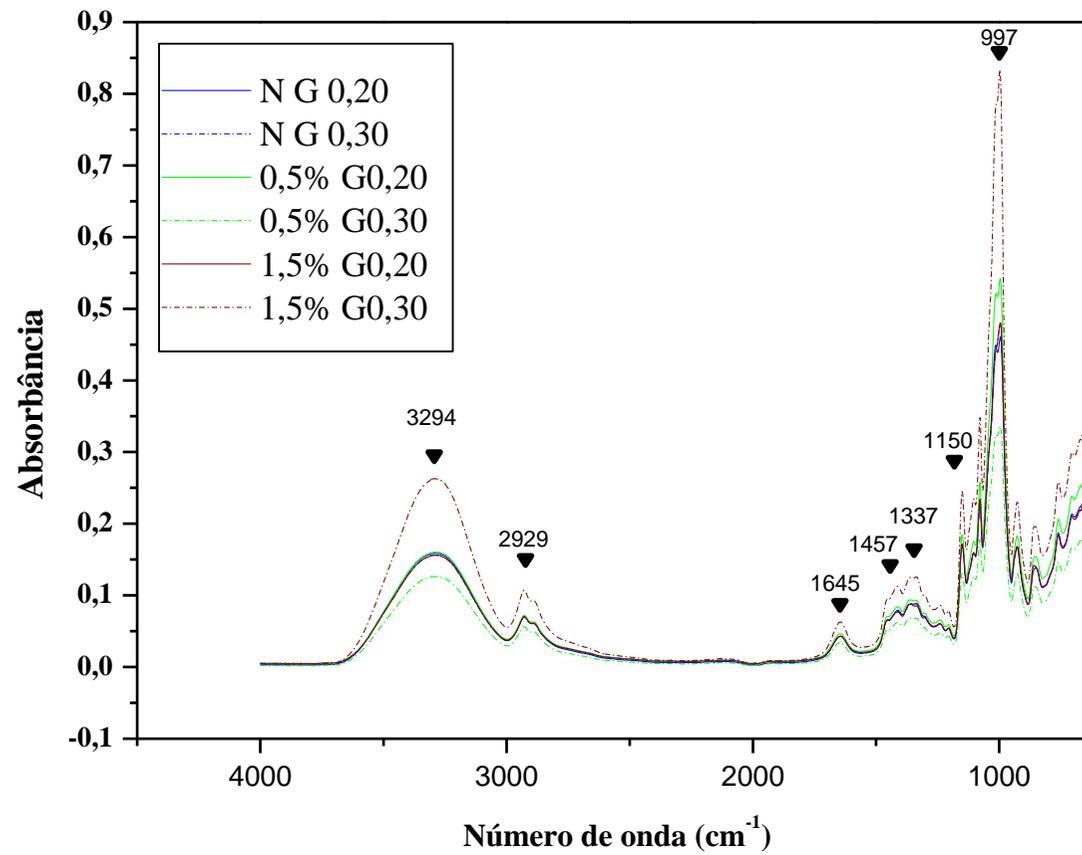
As Figuras 60 e 61 ilustram os espectros obtidos na avaliação dos filmes biodegradáveis plastificados com glicerol e sorbitol, respectivamente.

Figura 59 - Espectros dos amidos nativo e oxidados com 0,5% e 1,5% de cloro ativo.



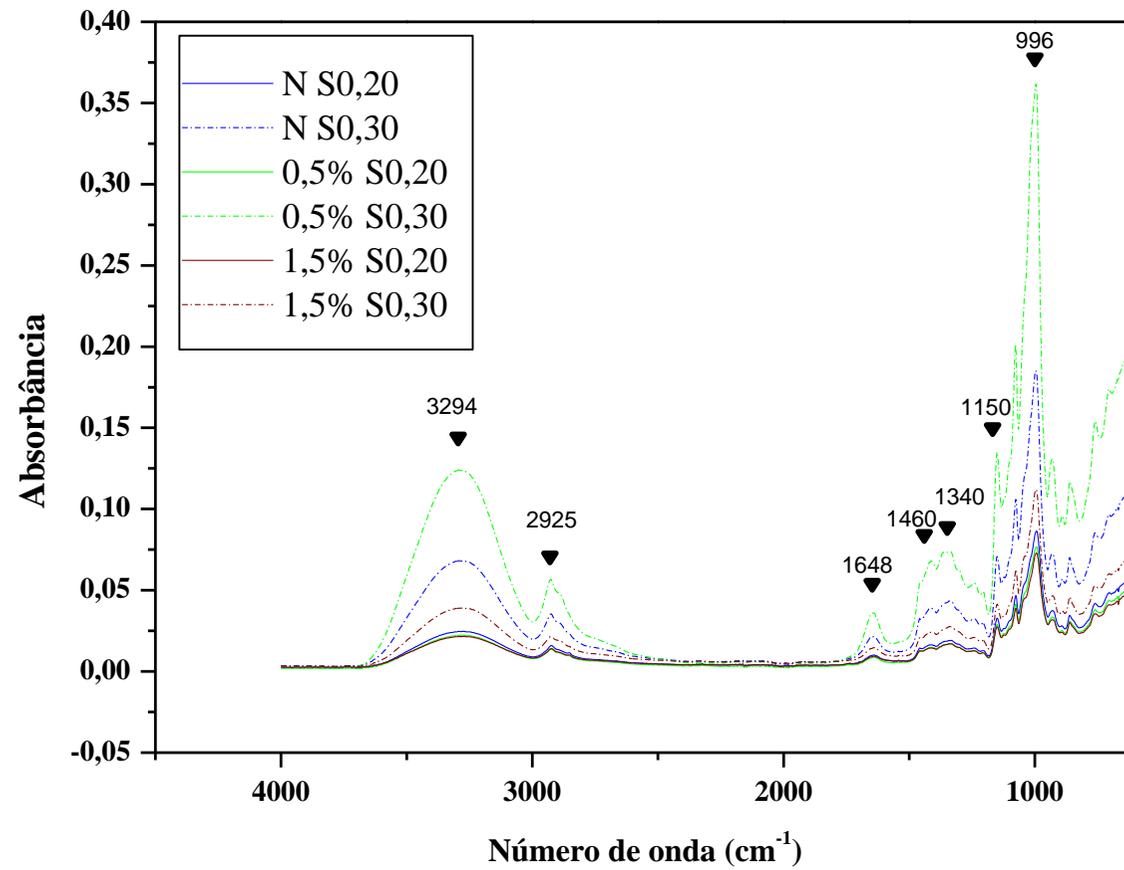
Fonte: O autor (2015).

Figura 60 – Espectros dos filmes biodegradáveis plastificados com glicerol (N G0,20; 0,5% G0,20 e 1,5% G0,20).



Fonte: O autor (2015).

Figura 61 – Espectros dos filmes biodegradáveis plastificados com sorbitol (N S0,20; 0,5% S0,20 e 1,5% S0,20).



Fonte: O autor (2015).

Os espectros podem ser relacionados com a cristalinidade do amido, sendo possível observar pela técnica de DRX (Figura 56) que os amidos mostraram o mesmo padrão de cristalinidade nos difratogramas, diferindo somente na intensidade dos picos. O mesmo ocorre para os resultados obtidos nesta técnica de caracterização, onde os três tipos de amido apresentaram o mesmo comportamento nos espectros.

Avaliando as bandas de absorção no infravermelho dos espectros dos amidos e dos filmes biodegradáveis, é possível observar um pequeno deslocamento nas bandas dos filmes em relação às da matéria-prima. Com os dados obtidos construiu-se a Tabela 10. Nota-se que ocorreu o desaparecimento das bandas nas regiões de 3750 cm^{-1} e 1748 cm^{-1} para os filmes com os dois tipos de plastificantes. A intensidade das bandas aumentou do amido para os filmes com sorbitol e aumentou consideravelmente para os filmes plastificados com glicerol.

Tabela 10 – Principais bandas de absorção no infravermelho.

	Amido	Filmes com glicerol	Filmes com sorbitol
	3750 cm^{-1}	-	-
	3276 cm^{-1}	3294 cm^{-1}	3294 cm^{-1}
	2927 cm^{-1}	2929 cm^{-1}	2925 cm^{-1}
	1748 cm^{-1}	-	-
Bandas	1646 cm^{-1}	1645 cm^{-1}	1648 cm^{-1}
Número de onda	1457 cm^{-1}	1457 cm^{-1}	1560 cm^{-1}
	1335 cm^{-1}	1337 cm^{-1}	1340 cm^{-1}
	1150 cm^{-1}	1150 cm^{-1}	1150 cm^{-1}
	995 cm^{-1}	997 cm^{-1}	996 cm^{-1}

Fonte: O autor (2015).

Wu et al., (2009) encontraram espectros semelhantes aos deste estudo, os autores relataram um deslocamento e diferença na intensidade das bandas de amido de batata para filmes de amido de batata. Pelissari et al. (2013), ao analisarem filmes produzidos com amido e farinha de banana também encontraram bandas semelhantes as do presente estudo. Galdeano (2007) produziu filmes de amido de aveia com glicerol e sorbitol e relata que os espectros apresentaram maior intensidade para os filmes em comparação com o amido. O mesmo foi relatado por Bourtoom; Chinnan (2008) que analisaram amido de arroz e filmes de amido de arroz adicionados de quitosana.

4.11 Espessura, variação de cor (ΔE) e solubilidade

A modificação por oxidação, bem como o tipo e as variações no teor dos plastificantes não influenciaram no aspecto visual dos filmes, que em geral, apresentaram-se, transparentes e flexíveis. Na Tabela 11 encontram-se os resultados de espessura, ΔE e solubilidade.

Tabela 11 – Espessura, ΔE e solubilidade dos filmes biodegradáveis.

Tratamento		Amostra	Espessura (mm)*	ΔE (%)	Solubilidade (%)
Plastificante	Cloro ativo				
Glicerol	Nativo	N G0,20	0,054 ± 0,004 ^b	14,98 ± 0,94 ^a	17,07 ± 0,75 ^a
		N G0,30	0,056 ± 0,004 ^b	9,26 ± 0,30 ^c	13,10 ± 1,56 ^c
	0,5%	0,5% G0,20	0,052 ± 0,004 ^b	6,48 ± 0,41 ^e	7,44 ± 0,89 ^f
		0,5% G0,30	0,058 ± 0,004 ^b	5,54 ± 0,08 ^f	14,75 ± 0,55 ^b
	1,5%	1,5% G0,20	0,054 ± 0,004 ^b	7,39 ± 0,36 ^e	13,01 ± 0,27 ^c
		1,5% G0,30	0,058 ± 0,004 ^b	6,16 ± 0,56 ^{ef}	14,97 ± 1,12 ^b
Sorbitol	Nativo	N S0,20	0,072 ± 0,004 ^a	11,07 ± 0,56 ^b	8,64 ± 0,12 ^e
		N S0,30	0,077 ± 0,004 ^a	8,37 ± 0,38 ^d	8,83 ± 0,42 ^e
	0,5%	0,5% S0,20	0,072 ± 0,004 ^a	5,70 ± 0,32 ^f	3,05 ± 0,36 ^g
		0,5% S0,30	0,076 ± 0,005 ^a	6,20 ± 0,30 ^{ef}	9,18 ± 2,13 ^e
	1,5%	1,5% S0,20	0,074 ± 0,005 ^a	6,34 ± 0,23 ^e	4,55 ± 0,75 ^{fg}
		1,5% S0,30	0,076 ± 0,005 ^a	5,33 ± 0,37 ^f	9,89 ± 0,15 ^d

Fonte: O autor (2015).

*Letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente ($p \leq 0,05$).

4.11.1 Espessura

Como citado na Seção 2.4.3.6.1, a espessura é um parâmetro que influencia diretamente nos resultados obtidos em análises realizadas em filmes biodegradáveis. É possível observar que os filmes produzidos com glicerol como plastificante apresentaram espessura menor que os com sorbitol, sendo confirmado por meio da análise estatística, ANOVA ($p \leq 0,05$), que mostrou diferença significativa entre os dois tipos de plastificantes.

Ghasemlou; Khodaiyan; Oromiehie (2011) avaliaram filmes de kefir e relataram que os plastificados com glicerol apresentaram espessura menor que os com sorbitol, variando entre $0,058 \pm 0,0041$ mm e $0,074 \pm 0,0045$ mm. Segundo os mesmos autores, o sorbitol

penetra mais fácil e rapidamente na matriz polimérica, formando filmes mais fortes e com maior espessura. Talja et al. (2007) ao avaliarem filmes de amido de batata também encontraram maiores valores de espessura para os plastificados com sorbitol ($0,061 \pm 0,011$ mm) do que para os com glicerol ($0,053 \pm 0,011$ mm).

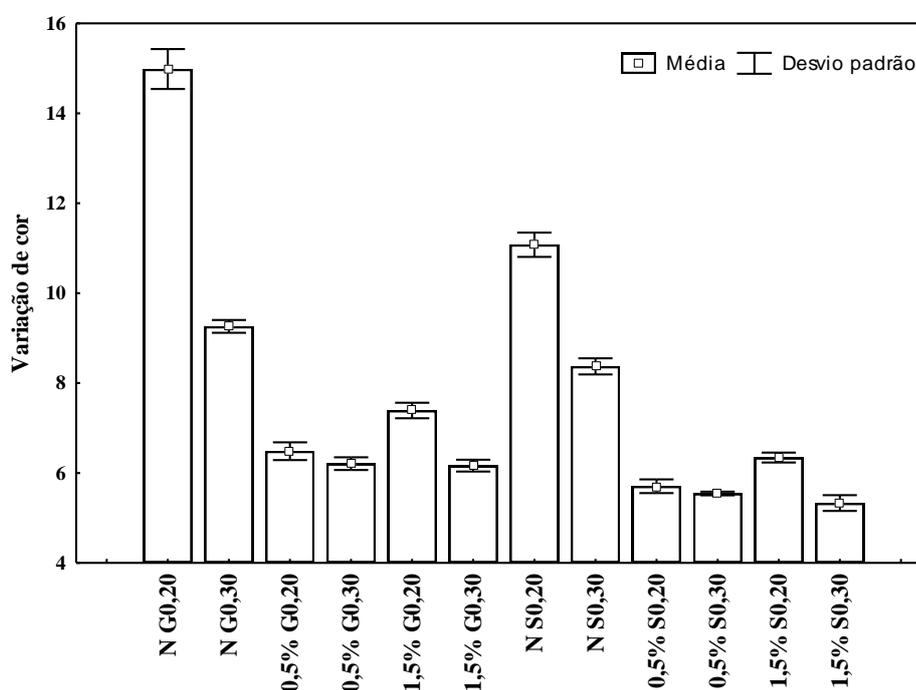
4.11.2 Variação de cor (ΔE)

Na Tabela 11 pode-se observar que a, ΔE , calculada pela Equação 5 (Seção 2.4.3.6.2 na página 44), variou de $5,33 \pm 0,37\%$ (amostra 1,5% S0,30) à $14,98 \pm 0,94\%$ (amostra N G0,20). De acordo com ANOVA ($p \leq 0,05$) e o teste de Tukey, as amostras que não mostraram diferença significativa entre si para a ΔE foram 0,5% G0,20 e 0,5% S0,20, as amostra 0,5% S0,20, 0,5% G0,30 e 1,5% S0,30, que apresentaram os menores valores e as amostras 0,5% S0,30 e 1,5% G0,30 com os segundos menores valores.

Os filmes com menor teor de plastificante mostraram um valor maior para todas as amostras, isso pode ser melhor observado na Figura 62, que ilustra o diagrama de barras da média e desvio padrão para os resultados de ΔE . Em relação ao tipo de plastificante, os filmes com sorbitol apresentaram menor ΔE . Quanto a modificação por oxidação, os valores de ΔE foram menores para os filmes de amido oxidado em comparação aos de amido nativo. Assim, pode-se dizer que a utilização de sorbitol como plastificante, bem como do amido modificado por tratamento oxidativo geram filmes mais transparentes, uma vez que quanto maior a ΔE , menos transparente o filme biodegradável.

Moura (2012) avaliou filmes de quitosana e, diferentemente deste estudo, obteve ΔE maior para os filmes plastificados com sorbitol (ΔE glicerol = $4,75 \pm 0,8\%$ ΔE sorbitol = $7,16 \pm 1,2\%$). Bae et al. (2008) avaliaram filmes com glicerol ($0,25 \text{ g glicerol/ g amido}$) de amido de dois tipos de batata-doce ($\Delta E = 4,64 \pm 0,59\%$ e $5,52 \pm 0,62\%$), feijão ($\Delta E = 1,39 \pm 0,02\%$), castanha ($\Delta E = 15,53 \pm 1,06\%$) e gelatina ($\Delta E = 13,52 \pm 0,28$) e os que apresentaram menor ΔE foram os filmes de amido de feijão seguidos dos de batata-doce.

Figura 62 - Diagrama de barras da média e desvio padrão para a ΔE dos filmes biodegradáveis.



Fonte: O autor (2015).

4.11.3 Solubilidade

A solubilidade, calculada conforme Equação 6 (Seção 2.4.3.6.3 na página 45), é uma propriedade importante em uma embalagem de alimentos, uma vez que a água, se absorvida pela embalagem, pode interferir em suas propriedades e sua capacidade de proteção ao alimento. Assim, o filme deve possuir estabilidade frente a absorção de água e quanto menos solúvel o filme biodegradável, melhor será sua aplicabilidade como embalagem.

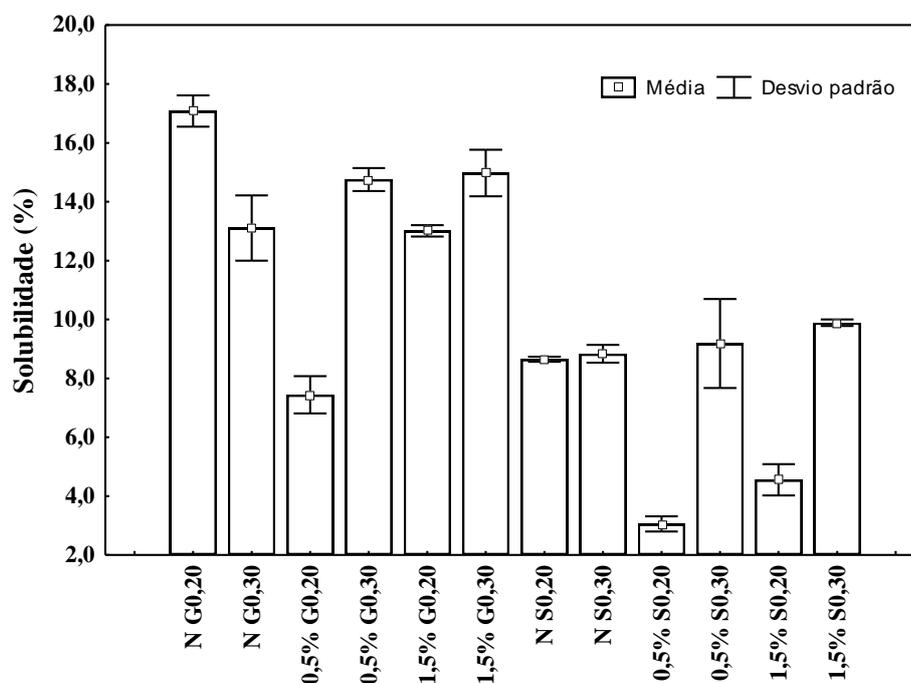
Os filmes permaneceram intactos após 24 horas de imersão sob agitação. Na Tabela 11, ao comparar o tipo de plastificante no mesmo teor, observa-se que os filmes plastificados com glicerol obtiveram maior solubilidade que os plastificados com sorbitol. Sendo que, os com maior teor de plastificante foram os com maior solubilidade, exceto para os de amido nativo. Isso também pode ser observado na Figura 63, que ilustra o diagrama de barras da média e desvio padrão para a solubilidade.

Ao avaliarem filmes de amido de batata Sadegh-Hassani; Mohammadi Nafchi (2014) obtiveram solubilidade de aproximadamente 35%. Laohakunjit; Noomhorm (2004) ao analisarem filmes de amido de arroz também encontraram maior solubilidade para os filmes plastificados com maior teor, e que os filmes com maior solubilidade foram os plastificados

com glicerol (glicerol = 30,5% e sorbitol = 28,4%, nos maiores teores de cada plastificante). Estes autores explicam que isso ocorre devido ao caráter hidrofílico do glicerol.

Isotton (2013) ao avaliar filmes de amido de milho esterificado também encontrou maior solubilidade para os filmes plastificados glicerol ($18,0 \pm 2,0\%$) do que para os filmes plastificados com sorbitol ($17,1 \pm 0,5\%$), utilizando teor de $0,20 \text{ g plastificante/ g amido}$. Santos (2009) avaliou a solubilidade de filmes de amido fruto-do-lobo (*Solanum lycocarpum St. Hil*), também do gênero *Solanum*, como a batata utilizada como matéria-prima do presente estudo, e encontrou influência no teor de glicerol, obtendo um aumento linear de 28,96% para 42,36%, com o aumento do teor de glicerol.

Figura 63 - Diagrama de barras da média e desvio padrão para a solubilidade dos filmes biodegradáveis.



Fonte: O autor (2015).

Os filmes estudados apresentaram solubilidade menor em comparação com os autores citados, mostrando-se resistentes a absorção de água e aptos para aplicação como embalagem. Entretanto, uma alta solubilidade não inviabilizaria a aplicação dos filmes, pois existem alguns casos em que estes necessitam de alta solubilidade, como aqueles em que o filme entra em contato com a água no processamento de um alimento desidratado, sendo necessária a dissolução instantânea no meio (FARIAS et al., 2012; GHASEMLOU; KHODAIYAN; OROMIEHIE, 2011).

Como dito na Seção 2.4.2, a solubilidade e a espessura influenciam nos resultados das propriedades de barreira, pode-se observar que os resultados das técnicas de AMD, PVA e solubilidade estão de acordo quando comparados o tipo e teor de plastificante, bem como o tratamento do amido. As amostras escolhidas para aplicação após a avaliação dos resultados da AMD e PVA apresentaram baixos resultados de solubilidade, confirmando sua possibilidade de aplicação.

5 CONCLUSÃO

Nos ensaios de tração na AMD o módulo de elasticidade variou de $219 \pm 14,97$ MPa à $2299 \pm 62,91$ MPa e a tensão de ruptura de $5,44 \pm 0,42$ MPa à $47,35 \pm 4,04$ MPa. Por meio dos resultados obtidos nos ensaios de tração na AMD foi possível observar que os filmes produzidos com menor teor de plastificante e com amido nativo apresentaram-se mais rígidos e os com maior teor e amido oxidado, mais dúcteis.

A PVA variou de $5,04 \cdot 10^{-12} \pm 1,83 \cdot 10^{-12}$ g/m · s · Pa à $1,78 \cdot 10^{-11} \pm 5,67 \cdot 10^{-13}$ g/m · s · Pa . O filme com menor valor foi de amido oxidado 0,5% plastificado com sorbitol. Assim a oxidação resultou em melhoras nos filmes quanto essa propriedade de barreira.

De acordo com a avaliação morfológica, os filmes biodegradáveis não mostraram diferença pelas técnicas de MO e MEV, sendo que todas as imagens apresentaram alguns grânulos de amido parcialmente gelatinizados. Nas análises de superfície, as topografias pela MFA mostraram filmes lisos, com baixa rugosidade.

Por meio dos difratogramas da matéria-prima, os amidos apresentaram tipo B, de tubérculos, e nos filmes observou-se cristalinidade residual do amido. Na avaliação dos espectros, pela técnica de FT-IR, tanto a matéria-prima como os filmes biodegradáveis apresentaram bandas na mesma região de absorção, somente diferindo na intensidade.

Quanto a ΔE os filmes com menor valor (mais transparentes) foram os de amido oxidado, bem como os plastificados com sorbitol. Os resultados de solubilidade variaram de $3,05 \pm 0,36\%$ a $17,07 \pm 0,75\%$ sendo os com menor solubilidade os com sorbitol como plastificante em seu menor teor e os produzidos com amido oxidado.

Os filmes que apresentaram melhores resultados para as técnicas de AMD, PVA e solubilidade foram 0,5% S0,20, 0,5% S0,30, 1,5% S0,30 e 1,5% S0,20, podendo-se dizer que os filmes produzidos com amido oxidado e plastificados com sorbitol mostram-se a melhor escolha para serem aplicados como embalagem. Portanto, o amido de batata mostra-se uma boa escolha para produção de filmes biodegradáveis, pois os resultados relacionados às propriedades dos filmes como migração de vapor d'água e propriedades mecânicas são satisfatórios.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um estudo comparando o tratamento de oxidação com hipoclorito de sódio e outro agente oxidante como, por exemplo, peróxido de hidrogênio (H_2O_2);
- Incorporar aos filmes outro componente que melhore suas propriedades, como quitosana;
- Produzir os filmes pelo método de extrusão, como comparativo ao método de vazamento;
- Realizar ensaios de biodegradabilidade, permeabilidade aos gases (O_2 e CO_2) e ângulo de contato;
- Pelas mesmas técnicas de caracterização dos filmes biodegradáveis, realizar ensaios com polímeros sintéticos, criando um comparativo com as embalagens que já se encontram no mercado, a fim de definir a aplicabilidade dos filmes;
- Aplicar os filmes como embalagem para alimentos.

TRABALHOS PUBLICADOS

Análise mecânica de filmes biodegradáveis de amido de batata modificados quimicamente – Resumo simples – CBECiMat – Cuiaba, 2014.

Mechanical analysis of biodegradable films from native and chemically modified potato starches – Artigo aceito pela revista Materials Science Forum – 2014.

Caracterização estrutural de filmes biodegradáveis de amido de batata – Resumo expandido – III MICE – UNIPAMPA, 2015.

Produção e caracterização mecânica e de barreira de filmes biodegradáveis de amido de batata-doce – Resumo expandido – SIEPE – UNIPAMPA, 2015.

Produção e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de amido de batata inglesa - Resumo expandido – SIEPE – UNIPAMPA, 2015.

Avaliação morfológica e estrutural de filmes biodegradáveis de amido de batata inglesa comercial e extraído – Resumo expandido – CONEEQ, 2016.

Avaliação de filmes biodegradáveis de amido de arroz, trigo e aveia – Resumo simples - aceito - Trabalho completo em avaliação – COBEQ, 2016.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEBOWALE, K. O.; AFOLABI, T. A.; OLU-OWOLABI, B. I. Functional, physicochemical and retrogradation properties of sword bean (*Canavalia gladiata*) acetylated and oxidized starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 65, n. 1, p. 93–101, 2006.

ALEXANDRINO, C. D. **Utilização dos amidos de milho e de batata na elaboração de tapioca**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

ALMEIDA, E. C. **Amido modificado de Taro (*Colocasia esculenta* L. Schott): Propriedades Funcionais**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

ALVANI, K. et al. Physico-chemical properties of potato starches. **Food Chemistry**, v. 125, n. 3, p. 958–965, 2011.

AN, H. et al. Effects of heating modes and sources on nanostructure of gelatinized starch molecules using atomic force microscopy. **Food Science and Technology**, v. 41, p. 1466–1471, 2008.

APLEVICZ, K. S.; DEMIATE, I. M. Caracterização de amidos de mandioca nativos e modificados e utilização em produtos panificados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 3, p. 478–484, 2007.

ARAUJO-FARRO, P. C. et al. Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 4, p. 839–848, 2010.

ARGÜELLO-GARCÍA, E. et al. Properties of Edible Films Based on Oxidized Starch and Zein. **International Journal of Polymer Science**, v. 2014, p. 9, 2014.

ARRUDA, C. R. **Análise das etapas do processamento de batata chips**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) - Universidade Católica de Goiás, Goiânia, 2004.

ARZATE-VÁZQUEZ, I. et al. Microstructural characterization of chitosan and alginate films by microscopy techniques and texture image analysis. **Carbohydrate Polymers** v. 87, p. 289–299, 2012.

ASHBY, M. F.; JONES, D. R. M. **Engenharia de Materiais**. Elsevier, Vol 2, 2007.

ASSAAD, E.; MATEESCU, M. A. The influence of protonation ratio on properties of carboxymethyl starch excipient at various substitution degrees: Structural insights and drug release kinetics. **International journal of pharmaceutics**, v. 394, n. 1-2, p. 75–84, 15, 2010.

Associação Brasileira da Batata. Disponível em: <<http://www.abbabatatabrasileira.com.br/>>.

ASTM D6400. Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities. s. **An American National Standard**, p. 8–10, 2012.

ASTM-E111. Standard Test Method for Young's Modulus, Tangent Modulus, and Chord Modulus. **An American National Standard**, v. 03, 1997.

ASTM E96-95. ASTM E96-95: Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. **American Society for Testing and Materials**, 1995.

BAE, H. J. et al. Film and pharmaceutical hard capsule formation properties of mungbean, waterchestnut, and sweet potato starches. **Food Chemistry**, v. 106, p. 96–105, 2008.

BAN, W. et al. Influence of Natural Biomaterials on the Elastic Properties of Starch-Derived Films: An Optimization Study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, p. 627–633, 2006.

BATISTA, W. P.; MENDES, C. E.; CONCEI, M. Propriedades químicas e de pasta dos amidos de trigo e milho fosforilados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 2009.

BEMILLER, J. N.; WISTLER, R. L. **Starch: Chemistry and Tecnology**. 3. ed. [s.l.] Academic Press: USA, 2009.

BENINCA, C. **Emprego de Técnicas Termoanalíticas na Análise de Amidos Nativos e Quimicamente Modificados de Diferentes Fontes Botânicas**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)- Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

BHUSHAN, B. **Surface Roughness Analysis and Measurement Techniques**. The Ohio State University: CRC Press LLC, 2001.

BONATTO, F. **Síntese e caracterização de nanoestruturas formadas pela anodização de titânio**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

BOURTOOM, T.; CHINNAN, M. S. Preparation and properties of rice starch e chitosan blend biodegradable film. **Food Science Tecnology**, v. 41, p. 1633–1641, 2008.

BRASILEIRO, O. L. **Comparação das propriedades funcionais de amido de inhame (*Dioscorea cayennensis*) nativo e modificado por acetilação e succinilação**. Dissertação (Mestrado em CIência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

BRAUN, H. et al. Carboidratos e matérias seca de tubérculos de cultivares de batata influenciados por doses de nitrogênio. **Ciência e Agrotecnologia**, p. 285–293, 2010.

BUTT, H.-J.; CAPPELLA, B.; KAPPL, M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. **Surface Science Reports**, v. 59, n. 1-6, p. 1–152, out. 2005.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

CANO, A. et al. Effect of amylose : amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 543–555, 2014.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 255–263, 2005.

CHANG, S. H.; WU, S. K. Determining transformation temperatures of equiatomic TiNi shape memory alloy by dynamic mechanical analysis test. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 241–244, 2013.

CORTE, D. AL. D. **Comportamento eletroquímico de ligas ni-ti: estudo e aplicações**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. D. S. Polietileno : Principais Tipos , Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 1–13, 2003.

CRAIG, R. R. J. **Mecânica de materiais**. 2. ed. [s.l.] LTC, 2005. p. 15–53

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **X-Ray Diffraction**. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2001. p. 678

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, p. 900, 2010.

DARIVA, C. G. **Análise de recobrimento sol-gel, contendo hidroxiapatita (ha), para aplicação biomédica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2014.

DAUDT, R. M. **Estudo das propriedades do amido de pinhão visando a sua utilização como excipiente farmacêutico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

DENAVI, G. et al. Effects of drying conditions on some physical properties of soy protein films. **Journal of Food Engineering**, v. 90, p. 341–349, 2009.

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

DIAS, A. B. et al. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. **Journal of Cereal Science**, v. 51, n. 2, p. 213–219, 2010.

DIAS, A. R. G. et al. Pasting, expansion and textural properties of fermented cassava starch oxidised with sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 268–275, 2011.

DOWLING, N. E. **Mechanical Behavior of Materials: Engineering Methods for Deformation, Fracture, and Fatigue**. 4. ed. Pearson, 2012.

ESCHEMBACK, V. **Crescimento, desenvolvimento e produtividade de cultivares modernas e antigas de batata em diferentes ambientes**. dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2014.

EVANGELISTA, J. **Tecnologia de Alimentos**. São Paulo: Atheneu, p. 456–571, 2008.

FAO. **FAOSTAT Crop Production**. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/>>.

FARIAS, M. G. et al. Caracterização físico-química de filmes comestíveis de amido adicionado de acerola (*Malpighia emarginata* D.C.). **Química Nova**, v. 35, n. 3, p. 546–552, 2012.

FELLOWS, P. J. **Tecnologia do Processamento de Alimentos: Princípios e práticas**. 2. ed. Porto Alegre: Artmed, p. 473–519, 2006.

FONSECA, L. M. et al. Oxidation of potato starch with different sodium hypochlorite concentrations and its effect on biodegradable films. **Food Science and Technology**, v. 60, p. 714–720, 2015.

FONSECA, L. M.; GONÇALVES, J. R. **Modificação química de amido de batata para produção de filmes biodegradáveis**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2013.

FORNAL, J. et al. Influence of some chemical modifications on the characteristics of potato starch powders. **Journal of Food Engineering**, v. 108, n. 4, p. 515–522, 2012.

FRANCO, C. M. L. et al. Effect of Lactic Acid and UV Irradiation on the Cassava and Corn Starches. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 53, p. 443–454, 2010.

FREIRE, M. T. D. A.; REYES, F. G. R.; CASTLE, L. Estabilidade térmica de embalagens de poli (tereftalato de etileno (PET): determinação de Oligômeros. **Polímeros**, v. 8, n. 1, 1998.

GALDEANO, M. C. **Filmes e laminados biodegradáveis de amido de aveia com diferentes plastificantes produzidos por casting e extrusão**. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. AL. **Ensaio dos Materiais**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. p. 7–39

GARCÍA-TEJEDA, Y. V. et al. Physicochemical and mechanical properties of extruded laminates from native and oxidized banana starch during storage. **LWT - Food Science and Technology**, v. 54, n. 2, p. 447–455, 2013.

GAVA, A. J.; SILVA, C. A. B.; FRIAS, J. R. G. **Tecnologia de Alimentos: Princípios e aplicações**. São Paulo: Nobel, p. 195–222, 2008.

GAY, D. S. F. **Monitoramento morfológico do xerogel híbrido 3-(1,4-fenilenodiamina) propil/sílica obtido sob diferentes condições de síntese.** Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

GHASEMLOU, M.; KHODAIYAN, F.; OROMIEHIE, A. Physical, mechanical, barrier, and thermal properties of polyol-plasticized biodegradable edible film made from kefiran. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 477–483, 2011.

GOLDENSTEIN, H. **Microscopia ótica.** Apostila da Universidade Federal de São Paulo, USP - São Paulo, 2005.

GONÇALVES, C. F. et al. **Propriedades físicas e mecânicas de filmes biodegradáveis a base de amidos de aveia , milho e batata.** 4^o Simpósio de Segurança Alimentar - FAURGS, Gramado, 2012.

GONÇALVES, M. F. V. et al. Tratamento térmico do amido de batata-doce (*Iponomea batatas L.*) sob baixa umidade em micro-ondas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 270–276, 2009.

GONÇALVES, R. V. **Síntese e aplicação de nanotubos de óxido de tântalo fabricados por anodização: um promissor fotocatalisador para fotogeração de hidrogênio.** Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

HALAL, S. L. M. EL et al. Films based on oxidized starch and cellulose from barley. **Carbohydrate polymers**, v. 133, p. 644–53, 20 nov. 2015.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 231–240, 2008.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental.** 6. ed. Porto Alegre: Bookman, p. 1056, 2009.

HONG, J. et al. Effect of pulsed electric fields assisted acetylation on morphological, structural and functional characteristics of potato starch. **Food Chemistry**, v. 192, p. 15–24, fev. 2016.

HORIMOTO, L. K. **Cationização de Amidos de Tuberosas Tropicais para Fabricação de papéis.** Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista “Julia de Mesquita Filho”, Botucatu, 2006.

HUANG, Z. et al. Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p. 128–135, 2007.

HUI, R. et al. Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified potato starch. **Food Chemistry**, v. 114, n. 1, p. 81–86, 2009.

IBGE. **Indicadores IBGE, Estatística da Produção Agrícola**. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE, 2013.

ISLAM, N. et al. Effects of ultrasound on glass transition temperature of freeze-dried pear (*Pyrus pyrifolia*) using DMA thermal analysis. **Food and Bioproducts Processing**, p. 1–10, 2014.

ISOTTON, F. S. **Desenvolvimento e caracterização de filmes de amido de milho eterificado com plastificante glicerol, sorbitol e poli (álcool vinílico)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2013.

KAUR, B. et al. Progress in starch modification in the last decade. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n. 2, p. 398–404, 2012.

KITA, A. et al. The effect of frying on anthocyanin stability and antioxidant activity of crisps from red- and purple-fleshed potatoes (*Solanum tuberosum* L.). **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 32, n. 2, p. 169–175, 2013.

KIZIL, R.; IRUDAYARAJ, J.; SEETHARAMAN, K. Characterization of Irradiated Starches by Using FT-Raman and FTIR Spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, p. 3912–3918, 2002.

KOWALCZYK, D. et al. Characterization of films based on chitosan lactate and its blends with oxidized starch and gelatin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 77, p. 350–359, 2015.

KUAKPETOON, D.; WANG, Y. Locations of hypochlorite oxidation in corn starches varying in amylose content. **Carbohydrate Research**, v. 343, p. 90–100, 2008.

LANGENBERG, E. Characterization of Heat Shrink Films Using DMA Film / Fiber Clamps and Controlled Force Mode. **TA Instruments**, p. 11–13, 2004.

LAOHAKUNJIT, N.; NOOMHORM, A. Effect of Plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of Rice Starch Film, **Starch/Starke**, v. 56, p. 348–356, 2004.

LAROTONDA, F. D. S. et al. Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. **Journal of Food Engineering**, v. 71, n. 4, p. 394–402, 2005.

LAWAL, O. S. et al. Oxidized and acid thinned starch derivatives of hybrid maize: functional characteristics, wide-angle X-ray diffractometry and thermal properties. **International journal of biological macromolecules**, v. 35, n. 1-2, p. 71–9, 2005.

LEE-SULLIVAN, P.; DYKEMAN, D. Guidelines for performing storage modulus measurements using the TA Instruments DMA 2980 three-point bend mode I. Amplitude effects. **Polymer Testing**, v. 19, p. 155–164, 2000.

LI, Q. et al. Dynamic viscoelastic properties of sweet potato studied by dynamic mechanical analyzer. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 3, p. 520–525, 2010.

LIANG, J.; LUDESCHER, R. D. Effects of glycerol on the molecular mobility and hydrogen bond network in starch matrix. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 401–407, 2015.

LIMA, A. M. F.; ANDREANI, L.; SOLDI, V. Influência da adição de plastificante e do processo de reticulação na morfologia, absorção de água e propriedades mecânicas de filmes de alginato de sódio. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 832–837, 2007.

LIU, Q.; WEBER, E.; CURRIE, V.; YADA, R. Physicochemical properties of starches during potato growth. **Carbohydrate Polymers**, v. 51, p. 213–221, 2003.

LOPEZ, O. et al. Thermo-compression of biodegradable thermoplastic corn starch films containing chitin and chitosan. **LWT - Food Science and Technology**, v. 57, n. 1, p. 106–115, 2014.

LÓPEZ, O. V.; ZARITZKY, N. E.; GARCÍA, M. A. Physicochemical characterization of chemically modified corn starches related to rheological behavior, retrogradation and film forming capacity. **Journal of Food Engineering**, v. 100, n. 1, p. 160–168, 2010.

MALI, S. et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 3, p. 283–289, 2005.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137–156, 2010.

MANUAL DMA. **Thermal Analysis: Dynamic Mechanical Analysis, DMA Q800 Specifications**.

MARQUES, P. T. **Propriedades térmicas, mecânicas e reológicas de filmes de amido de mandioca: efeito da adição de plastificante e de agentes reticulantes**. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

MATSUGUMA, L. S. **Caracterização do Amido de Mandioquinha Salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) Nativo e Modificado por Oxidação**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2006.

MATTA, M. D. J. et al. Propriedades de Barreira e Solubilidade de Filmes de Amido de Ervilha Associado com Goma Xantana e Glicerol. **Polímeros**, v. 21, n. 1, p. 67–72, 2011.

MENDES, F. M. **Produção e Caracterização de Bioplásticos a partir de Amido de Batata**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MENDIETA-TABOADA, O. et al. Thermomechanical properties of biodegradable films based on blends of gelatin and poly(vinyl alcohol). **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 8, p. 1485–1492, 2008.

MORAES, J. DE M. **Propriedades de filmes de amido incorporados de nanoargilas e fibras de celulose**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MOTA, R. D. P. **Biodegradáveis através de blenda polimérica de amido de lírio-do-brejo (*hedychium coronarium*) e de amido de fruto-do-lobo (*Solanum Lycocarpum St . Hill*).** Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) - Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2009.

MOURA, C. M. DE. **Estudo do processo de produção de quitosana e seu uso na obtenção de filmes biopoliméricos.** Tese (Doutorado em Engenharia e ciência de Alimentos) - Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2012.

MOURA, W. D. E. S. **Extração e caracterização do amido do *hedychium coronarium* e elaboração de filmes biodegradáveis.** Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) - Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2008.

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

MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 1, p. 82–87, 2008.

NIAZI, M. B. K.; ZIJLSTRA, M.; BROEKHUIS, A. A. Understanding the role of plasticisers in spray-dried starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 97, n. 2, p. 571–580, 2013.

OLIVEIRA, D. C. DE. **Caracterização e potencial tecnológico de amidos de diferentes cultivares de mandioca (*Manihot esculenta Crantz*).** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

OLIVEIRA, T. G. D. E. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis à base de proteína da torta de mamona (*Ricinus communis L.*) modificada com glixal e reforçados com fibras de celulose.** Dissertação (Mestre em ciências) Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2013.

OLIVEIRA, T. P. ASCHERI, D.P. R.; ASCHERI, J. L. R.; CARVALHO, C. W. P. **Efeito do sorbitol e da misturas de amidos de milho e de lírio-do-brejo (*hedychium coronarium*) no tempo de secagem das soluções filmogênicas e nas características dos filmes biodegradáveis.** Livro escrito na Universidade Estadual de Goiás. Anápolis- GO: p. 111–128, 2008.

ORDÓÑEZ, J. A. **Tecnologia de Alimentos Vol. 1.** Porto Alegre: Artmed, p. 294, 2005.

PAES, S. S. et al. Fracture mechanisms in biopolymer films using coupling of mechanical analysis and high speed visualization technique. **European Polymer Journal**, v. 46, n. 12, p. 2300–2309, 2010.

PARETA, R.; EDIRISINGHE, M. J. A novel method for the preparation of starch films and coatings. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p. 425–431, 2006.

PELLISSARI, F. M. et al. Food Hydrocolloids Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **Food hydrocolloids**, v. 30, n. 2, p. 681–690, 2013.

PEREIRA, A. DA S. et al. **Produção de Batata no Rio Grande do Sul**. Circular Técnica do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Embrapa Clima Temperado, Pelotas, RS., 2005.

PEREIRA, A. DA S. **Produção de Batata no Rio Grande do Sul**. Sistema de Produção, 19 - Embrapa Clima Temperado, Pelotas, RS, 2010.

PEREIRA, L. H. G. **Obtenção e estudo das propriedades físico-químicas de amidos de mandioca (*Manihot esculenta*) oxidados e ácidos-modificados**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

PICOIMAGE. **Manual do Equipamento**. Software Pico Image Basic.

PINTO, V. Z. **Efeito do Tratamento Térmico de Baixa Umidade e da Oxidação nas Propriedades Físico-Químicas, Reológicas e Térmicas do Amido de Pinhão (*Araucaria angustifolia*, Bert, O. Ktze)**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)- Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2011.

POLESI, L. F. **Amido resistente obtido a partir de amido de leguminosas e de seus hidrolisados**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

RESA, C. P. O.; GERSCHENSON, L. N.; JAGUS, R. J. Effect of Natamycin on Physical Properties of Starch Edible Films and Their Effect on *Saccharomyces cerevisiae* Activity. **Food Bioprocess Technology**, n. 235, p. 3124–3133, 2013.

RESA, C. P. O.; JAGUS, R. J.; GERSCHENSON, L. N. Effect of natamycin , nisin and glycerol on the physicochemical properties , roughness and hydrophobicity of tapioca starch edible films. **Materials Science & Engineering C**, v. 40, p. 281–287, 2014.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, p. 184, 2007.

ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioca-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 620–628, 2008.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. DE. Poli (Tereftalato de Etileno), PET : Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese , Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** v. 19, p. 121–132, 2009.

RODRIGUES, J. S. **Estudo da corrosão de revestimentos de zinco-ligas obtidos por imersão a quente sobre aços baixo-carbono**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

ROQUE, V. R. **Desenvolvimento de recobrimento orgânico contendo solidago chilensis como inibidor natural de corrosão para aplicação em embalagens de alimentos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2015.

ROQUETE, A. P. J. **Avaliação das propriedades capacitivas de recobrimentos de sol-gel aplicados sobre alumínio anodizado.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2015.

SADEGH-HASSANI, F.; MOHAMMADI NAFCHI, A. Preparation and characterization of bionanocomposite films based on potato starch/halloysite nanoclay. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 67, p. 458–462, 2014.

SAKANAKA, L. S. **Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA).** Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

SÁNCHEZ-RIVERA, M. M. et al. Partial characterization of banana starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, n. 1, p. 50–56, out. 2005.

SANGSEETHONG, K.; TERMVEJSAYANON, N.; SRIROTH, K. Characterization of physicochemical properties of hypochlorite- and peroxide-oxidized cassava starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 446–453, 2010.

SANTOS, A. P. DOS. **Extração e caracterização do amido do fruto-do-lobo (*Solanum lycocarpum* St . Hil) e elaboração de filmes biodegradáveis.** dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) - Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2009.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; CORRÊA, G. E. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades.** 3. ed. Brasil: CETEA/ITAL, p. 138–228, 2002.

SEVERO, M. G.; MORAES, K. DE; RUIZ, W. A. Modificação Enzimática da Farinha de Arroz Visando a Produção de AMido Resistente. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 345–350, 2010.

SHACKELFORD, J. F. **Introdução a ciência dos materiais para engenheiros.** São Paulo: Editora Pearson Prentice Hall, 6 Ed. 2008

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. E. V. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Ciência de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 79–88, 2007.

SHIRAI, M. A. et al. Características físico-químicas e utilização em alimentos de amidos modificados por tratamento oxidativo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 2, p. 239–247, 2007.

SHIRAI, M. A. GROSSMANN, M. V. E.; MALI, S.; YAMASHITA, F.; GARCIA, P. S.; MÜLLER, C. M. O. Development of biodegradable flexible films of starch and poly(lactic

acid) plasticized with adipate or citrate esters. **Carbohydrate polymers**, v. 92, n. 1, p. 19–22, 30, 2013.

SILVA, E. M. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de pinhão**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

SILVA, G. DE O. et al. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 1, p. 188–197, 2006.

SILVA, R. D. A.; PETTER, C. O.; SCHNEIDER, I. A. H. Avaliação da perda da coloração artificial de ágatas. **Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 3, p. 477–482, 2007.

SILVA, R. F. **Nanocompósitos de poliolefinas e argila aniônica organofuncionalizada com ácido cinâmico**. 92 p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

SILVA, R. M. et al. Características físico-químicas de amidos modificados com permanganato de potássio / ácido láctico e hipoclorito de sódio / ácido láctico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 66–77, 2008.

SOTHORNVIT, R. et al. Tensile properties of compression-molded whey protein sheets: Determination of molding condition and glycerol-content effects and comparison with solution-cast films. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 855–860, 2007.

TAJIK, S. et al. Soluble soybean polysaccharide: a new carbohydrate to make a biodegradable film for sustainable green packaging. **Carbohydrate polymers**, v. 97, n. 2, p. 817–24, 12, 2013.

TALJA, R. A. et al. Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 3, p. 288–295, 2007.

TALJA, R. A. et al. Effect of type and content of binary polyol mixtures on physical and mechanical properties of starch-based edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 269–276, 2008.

THE, D. P. et al. Biopolymer interactions affect the functional properties of edible films based on agar, cassava starch and arabinoxylan blends. **Journal of Food Engineering**, v. 90, n. 4, p. 548–558, 2009.

VANIER, N. L. et al. Physicochemical, crystallinity, pasting and morphological properties of bean starch oxidised by different concentrations of sodium hypochlorite. **Food Chemistry**, v. 131, n. 4, p. 1255–1262, 2012.

WASILKOSKI, C. M. **Caracterização do polietileno de baixa densidade através da técnica de análise dinâmico-mecânica e comparação com a análise por impedância**

dielétrica. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

WU, Y. et al. Effect of agar on the microstructure and performance of potato starch film. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 2, p. 299–304, 2009.

ZAMUDIO-FLORES, P. B. et al. Films Prepared with Oxidized Banana Starch: Mechanical and Barrier Properties. **Starch - Stärke**, v. 58, n. 6, p. 274–282, 2006.

ZAVAREZE, E. D. R. **Extração e Tratamentos Hidrotérmicos de Amido de Arroz**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2009.

ZAVAREZE, E. D. R.; Pinto, V. Z.; Klein, B.; El Halal, S. L. M.; Elias, M. C.; Prentice-Hernández, C.; Dias, A. R. G. Development of oxidised and heat-moisture treated potato starch film. **Food chemistry**, v. 132, n. 1, p. 344–50, 1 2012.

ZHOU, Y. et al. Effect of sucrose on dynamic mechanical characteristics of maize and potato starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 2, p. 239–243, 2009.