

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS  
A PARTIR DE AMIDO COM QUITOSANA PARA APLICAÇÃO EM  
EMBALAGENS DE ALIMENTOS**

**LARISSA PAIVA VIÉGAS**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO  
CAMPOS DOS GOYTACAZES  
2016

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS  
A PARTIR DE AMIDO COM QUITOSANA PARA APLICAÇÃO EM  
EMBALAGENS DE ALIMENTOS**

**LARISSA PAIVA VIÉGAS**

Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. PhD. Rubén J. Sánchez Rodríguez

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO  
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

2016

## **FICHA CATALOGRÁFICA**

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

**91/2016**

Viégas, Larissa Paiva

Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de amido com quitosana para aplicação em embalagens de alimentos / Larissa Paiva Viégas. – Campos dos Goytacazes, 2016.

74 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2016.

Orientador: Rubén Jesus Sánchez Rodriguez.

Área de concentração: Polímeros e compósitos.

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A  
PARTIR DE AMIDO COM QUITOSANA PARA APLICAÇÃO EM  
EMBALAGENS DE ALIMENTOS**

**LARISSA PAIVA VIÉGAS**

Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Comissão examinadora:

---

Dsc Djalma Souza - UENF/CCT- LAMAV

---

Dsc Marlon de Freitas Abreu - UENF/CCT- LAMAV

---

Dsc. José Nilson França de Holanda - UENF/CCT- LAMAV

---

Dsc. Paulo Sérgio Rangel Cruz da Silva - IMA - UFRJ

“Seu trabalho vai ocupar uma grande parte da sua vida, e a única maneira de estar verdadeiramente satisfeito é fazendo aquilo que você acredita ser um ótimo trabalho. E a única maneira de fazer um ótimo trabalho é fazendo o que você ama fazer. ”

(Steve Jobs)

## AGRADECIMENTOS

A Deus que sempre iluminou meus caminhos e esteve presente em minha vida dando sabedoria, perseverança e força, para a conclusão desta etapa importante em minha caminhada.

Aos meus pais Fernando Antônio Viégas e Penha Adriana Bugini Paiva, pelo apoio nos momentos difíceis, amor e carinho sempre concedidos.

À minha irmã Larinne Paiva Viégas pela paciência, apoio, compreensão e amizade.

Ao professor Rubén Sanchez pela dedicada orientação, sabedoria e agradável convivência e principalmente por acreditar em mim e aceitar ser meu orientador sem mesmo me conhecer.

Às minhas amigas Laura Mara Couto Quintanilha Mothé e Frirlei Cardozo dos Santos pela amizade, paciência, ajuda.

À Tereza Eliggio, pelas análises de Termogravimetria.

Ao Djalma pelas análises de AFM e MEV.

Aos colegas de laboratório pela amizade e boa convivência todos os dias.

Aos professores do Laboratório de Materiais Avançados.

À todos os funcionários do Laboratório de Materiais Avançados.

À empresa INDEMIL, pela doação da fécula de mandioca.

À CAPES pelo apoio financeiro, para a realização deste trabalho.

À UENF pela oportunidade oferecida para a realização deste trabalho.

À banca examinadora pela disponibilidade e por contribuir com meu trabalho.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS -----	iii
LISTA DE TABELAS -----	v
ÍNDICE DE ABREVEATURAS -----	vi
RESUMO -----	viii
ABSTRACT -----	ix
1 Introdução-----	1
1.1 Objetivos -----	3
1.1.1 Geral-----	3
1.1.2 Específicos-----	3
1.2 Justificativa -----	3
2 Revisão Bibliográfica-----	6
2.1 O papel da embalagem de alimentos -----	6
2.2 Blendas Poliméricas -----	10
2.2.1 Miscibilidade das Blendas-----	11
2.3 Filmes poliméricos -----	13
2.4 Amido -----	15
2.4.1 Fécula de Mandioca -----	20
2.5 Quitosana -----	22
2.6 Filmes de amido-quitosana-----	25
3 Materiais e Métodos-----	28
3.1 Materiais-----	28
3.2 Produção dos filmes amido-quitosana -----	28
3.3 Caracterização das blendas formuladas-----	29
3.3.1 Espessura dos filmes-----	29
3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier -	29

3.3.3	Morfologia dos filmes	30
3.3.4	Propriedades de transporte	31
3.3.4.1	Permeabilidade a 30°C	33
3.3.5	Propriedades térmicas e composição dos filmes	34
3.3.6	Difração de raio-X (DRX)	35
3.3.7	Propriedades mecânicas	35
4	Resultados e Discussão	37
4.1	Filmes formulados	37
4.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	38
4.2.1	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	41
4.3	Difração de Raio X (DRX)	44
4.4	Morfologia dos filmes	45
4.4.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
4.4.2	Microscopia de Força Atômica (MFA)	48
4.5	Propriedades de transporte	51
4.6	Propriedades térmicas e composição dos filmes	54
4.6.1	Análise termogravimétrica (TGA)	54
4.7	Propriedades termomecânicas por DMA	57
5	Conclusão	60
6	Sugestões para trabalhos futuros	62
7	Referências Bibliográficas	63



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: PRINCIPAIS APLICAÇÕES DOS BIOPOLÍMEROS NO BRASIL (LANCELLOTTI, 2010). -----	8
FIGURA 2: PROPRIEDADES GERAIS NECESSÁRIOS PARA MATERIAIS DE EMBALAGEM DE ALIMENTOS (ADAPTADO JONG ET AL., 2013). -----	9
FIGURA 3: GRÁFICO DEMONSTRATIVO DA CLASSIFICAÇÃO DE COMPATIBILIDADE DE MATERIAIS EM RELAÇÃO ÀS PROPRIEDADES. -----	13
FIGURA 4: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE FILMES POR CASTING (LAKISS ET AL., 2008). -----	14
FIGURA 5: POTENCIALIDADES DO AMIDO NO BRASIL (ADAPTADO SOUZA E FIALHO, 2003). -----	16
FIGURA 6: ESTRUTURA QUÍMICA DA AMIOSE (A) E AMILOPECTINA (B) (ARAÚJO, 2014). -----	17
FIGURA 7: PRODUÇÃO DE BIOPOLÍMERO EM TODO O MUNDO (IMBRE E PUKÁNSZKY, 2013).-----	21
FIGURA 8: ESTRUTURAS A. QUITINA; B. QUITOSANA (KUMAR, 2000). -----	23
FIGURA 9: EQUIPAMENTO INFRAVERMELHO (FTIR)-----	29
FIGURA 10: EQUIPAMENTO INFRAVERMELHO (FTIR) COM ACESSÓRIO ATR. -----	30
FIGURA 11: SISTEMA TIPO “COPO DE PAYNE” UTILIZADO PARA MEDIDAS DE PERMEABILIDADE. -----	31
FIGURA 12: EQUIPAMENTO HALOGEN MOISTURE ANALYZER MODELO HR73 DA METTLER TOLEDO. -----	32
FIGURA 13: REPRESENTAÇÃO DO SISTEMA UTILIZADO NA DETERMINAÇÃO DE PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA (AUTORIA PRÓPRIA). -----	33
FIGURA 14: EQUIPAMENTO TGA-Q5000 TA INSTRUMENTS. -----	34
FIGURA 15: EQUIPAMENTO QDSC2000 TA INSTRUMENTS. -----	35
FIGURA 16: EQUIPAMENTO DMA Q800 TA INSTRUMENTS. -----	36
FIGURA 17: FILMES FORMULADOS (A) AMIDO, (B) QUITOSANA, (C) AMIDO:QUITOSANA (50:50), (D) AMIDO:QUITOSANA (25:75), (E) AMIDO:QUITOSANA (75:25).-----	38
FIGURA 18: ESPECTROS ATR DOS FILMES DE AMIDO E QUITOSANA E SUAS MISTURAS.-----	39

FIGURA 19: ESQUEMA SIMPLIFICADO DA INTERAÇÃO ENTRE AMIDO E QUITOSANA (AUTORIA PRÓPRIA).-----	41
FIGURA 20: DSC DOS FILMES DE AMIDO, QUITOSANA E SUAS MISTURAS NO PRIMEIRO AQUECIMENTO. -----	42
FIGURA 21: DSC DOS FILMES NO SEGUNDO AQUECIMENTO. -----	43
FIGURA 22: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X PARA FILMES DE AMIDO, QUITOSANA E AMIDO:QUITOSANA. -----	44
FIGURA 23: MEV DA FRATURA DOS FILMES (A) AMIDO, (B) QUITOSANA, (C) AMIDO:QUITOSANA (75:25), (D) AMIDO:QUITOSANA (50:50), (E) AMIDO:QUITOSANA (25:75) COM AUMENTOS DE 400 E 1000X. -----	47
FIGURA 24: IMAGEM TOPOGRÁFICA DE MFA DE FILME (A) AMIDO, (B) QUITOSANA, (C) AMIDO:QUITOSANA (75:25), (D) AMIDO:QUITOSANA (50:50), (E) AMIDO:QUITOSANA (25:75). -----	51
FIGURA 25: TG DOS FILMES.-----	55
FIGURA 26: DTG DOS FILMES.-----	55
FIGURA 27: MÓDULO DE ARMAZENAMENTO OBTIDO POR DMA. -----	57
FIGURA 28: TAN DELTA DOS FILMES. -----	58

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1: VENDAS DE EMBALAGENS POR SEGMENTOS DE USUÁRIOS: PARTICIPAÇÃO EM 2010 E PROJEÇÕES PARA 2015 (WALLIS; WEIL; MADI, 2012).-----	6
TABELA 2: CONTEÚDO DE AMIOSE E AMILOPECTINA DE DIVERSAS FONTES (BOBBIO E BOBBIO, 2003).-----	18
TABELA 3: TEMPERATURA DE GELATINIZAÇÃO DE AMIDOS DE DIFERENTES FONTES (DENARDIN E SILVA, 2008).-----	19
TABELA 4: ESPESSURA DOS FILMES FORMULADOS.-----	37
TABELA 5: ATRIBUIÇÃO DAS BANDAS CARACTERÍSTICAS DA QUITOSANA E DO AMIDO (SERRERO ET AL., 2010).-----	40
TABELA 6: VALORES DE TEMPERATURA E $\Delta H$ ENCONTRADOS NO DSC.-----	42
TABELA 7: PARÂMETROS DE RUGOSIDADE RA (RUGOSIDADE MÉDIA), RQ (RUGOSIDADE RMS).-----	48
TABELA 8: VALORES DE TAXA DE ÁGUA TRANSMISSÃO (TPVA) E PERMEABILIDADE (PVA) VAPOR DE ÁGUA A 30°C PARA OS FILMES.-----	52
TABELA 9: VALORES DE TAXA DE ÁGUA TRANSMISSÃO (TPVA) E PERMEABILIDADE (PVA) VAPOR DE ÁGUA A 50°C PARA OS FILMES.-----	53
TABELA 10: VALORES DE PERMEABILIDADE DE FILMES SINTÉTICOS (CUQ; GONTARD E GUILBERT, 1995).-----	54
TABELA 11: ESTÁGIOS DE PERDA DE MASSA DOS FILMES.-----	56

## ÍNDICE DE SÍMBOLOS

ATR – Reflexão Total Atenuada

MFA – Microscopia de Força Atômica

DMA – Análise dinâmico-mecânica

DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória

DTG – Derivada da Curva de perda de massa em função da temperatura

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PVA – Permeabilidade de vapor de água

PA – Poliamida

PE - Polietileno

PEBD – Polietileno de baixa densidade

PEAD – Polietileno de alta densidade

PET – Polietilenoterftalato

PVC – Policloreto de Vinilo

PP – Polipropileno

PS – Poliestireto

PLA – ácido polilático

PHAs – Polihidroxialcanoatos

Ra – Rugosidade Média

Rq – Rugosidade quadrática média

TGA – Análise termogravimétrica

Tg – Transição vítrea

TPVA – Taxa de transmissão de vapor de água

$\Delta H_f$  – Diferença de entalpia de fusão

Tf – temperatura de fusão

A: área de permeação

Pv: pressão de vapor de saturação da água

HR1: umidade relativa da capsula;

HR2: umidade relativa do ambiente

$\Delta G$ : variação da energia livre de Gibbs;

$\Delta H$ : variação da entalpia

$\Delta S$ : variação da entropia

## RESUMO

As embalagens são predominantemente a base de polímero, isto se dá pela sua disponibilidade, baixo custo, dentre outros fatores. Entretanto, a vida útil desse material é curta, ocasionando acúmulos que prejudicam o meio ambiente. Assim se faz necessária a descoberta de substitutos que sejam biodegradáveis e de fonte renovável, o que seria uma excelente alternativa, especialmente para embalagens descartáveis. O desenvolvimento de filmes biodegradáveis para substituir materiais sintéticos é uma solução encontrada para a indústria de embalagens. A quitosana e amido são polímeros biodegradáveis e biocompatíveis. O presente trabalho objetivou a formulação de filmes de amido com quitosana. Nesse trabalho, os filmes foram desenvolvidos e caracterizados para posterior aplicação em embalagens de alimentos. Os filmes formulados foram caracterizados com o auxílio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia força atômica (MFA), permeabilidade de vapor de água (PVA), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial exploratória (DSC), análise dinâmico-mecânica (DMA). Essas análises realizadas mostram que os filmes têm potencial de utilização futura em embalagens de alimentos já que não houve separação dos dois polímeros por ter ocorrido a interação dos componentes.

Palavras chaves: embalagens de alimentos, filmes, quitosana, amido.

## ABSTRACT

The packages are predominantly based polymer, it is by its availability, low cost, among other factors. However, the life of this material is short, causing buildups that harm the environment. So it is necessary to find substitutes that are biodegradable and renewable source, which would be a great alternative, especially for disposable packaging. The development of biodegradable synthetic film material to replace a solution is found for the packaging industry. The chitosan and starch are biodegradable and biocompatible polymers. This study aimed to formulate starch films with chitosan. In this work, the films were developed and characterized for later use in food packaging. The formulated films were characterized with the aid of scanning electron microscopy techniques (SEM), atomic force microscopy (AFM), water vapor permeability (PVA), infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), thermogravimetry (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA). These analyzes show that the films have potential for future use in food packaging since there was no separation of the two polymers have occurred by the interaction of the components.

Key words: food pakaging, films, starch, chitosan.

## 1 Introdução

O uso de polímeros é cada vez mais importante e têm encontrado aplicações em vários campos. O consumo global atual de plásticos ultrapassa 200 milhões de toneladas, com um crescimento anual de aproximadamente 5%. Alguns polímeros como o polietilenotereftalato (PET), policloreto de vinilo (PVC), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e poliamida (PA) têm sido cada vez mais utilizados como materiais de embalagem devido sua grande disponibilidade, custo baixo e seu bom desempenho mecânico, como à tração e resistência ao rasgamento, a boa barreira ao oxigênio e dióxido de carbono, por exemplo. Contudo, a utilização desses polímeros tem se restringido porque eles não são totalmente reciclados e / ou biodegradáveis gerando alguns problemas ecológicos, portanto é cada vez mais necessário o uso de matérias-primas alternativas (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2011).

Outro fator importante a se considerar é que o petróleo não é renovável, fazendo necessária a descoberta de substitutos que sejam biodegradáveis e de fonte renovável, o que seria uma excelente alternativa, especialmente para embalagens descartáveis (SCHWACH; SIX; AVÉROUS, 2008; PELISSARI *et al.*, 2013).

Assim, a procura de alternativas de fontes renováveis de matérias-primas nas últimas décadas para substituir fontes fósseis está em grande crescimento. Esses materiais biodegradáveis e de fonte renovável são chamados de biopolímeros e geram grandes benefícios ambientais como diminuição da emissão de dióxido de carbono. Além disso, a capacidade de produção mundial destes materiais biodegradáveis apresenta um crescimento dinâmico (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2011).

Conseqüentemente houve um aumento do interesse na utilização desses polímeros para aplicação em embalagens de alimentos, devido ao crescimento da demanda por alimentos ecologicamente corretos. Com isso a indústria de embalagens de alimentos enfrenta alguns desafios que é produzir embalagens de base biológica que combinem a durabilidade da embalagem e o prazo de validade do produto. Este material de base deve manter-se estável e manter as propriedades mecânicas e / ou de barreira e



funcionando corretamente durante o armazenamento do alimento (WEBER, 2000).

O desenvolvimento de biofilmes para substituir materiais sintéticos é uma alternativa encontrada para a indústria de embalagens. Os filmes biodegradáveis podem atender às necessidades atuais, pois estes geralmente são produzidos com materiais biológicos, como polissacarídeos, proteínas, lipídios e seus derivados. A obtenção destes está baseada na dispersão ou solubilização dos biopolímeros em um solvente com acréscimo ou não de aditivos (plastificantes ou agentes de liga) obtendo-se uma solução ou dispersão filmogênica. Após o preparo, estas coberturas devem passar por uma operação de secagem para a formação dos filmes. Porém o maior desafio da utilização desses filmes biodegradáveis é a substituição das embalagens convencionais, mantendo essas mesmas características mecânicas e de barreira (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992; HENRIQUE, CEREDA, SARMENTO, 2008; KESTER e FENNEMA, 1986).

A escolha do material a ser utilizado na formulação dos filmes é muito importante, pois deste dependerão as interações entre os componentes do material, que poderão interferir nas propriedades de barreira e mecânicas dos filmes (BALDWIN e CARRIEDO, 1994). Entre estes, o amido tem se destacado por ser o mais abundante e o de menor custo (MALI *et al.*, 2010; TEIXEIRA, 2007). O amido, no entanto, tem sua aplicação limitada devido a propriedades mecânicas inferiores, ou seja, ele possui alta fragilidade e também alta solubilidade em água. Uma solução para esse problema poderia ser a mistura do amido com outro polímero biocompatível (MATHEW *et al.*, 2006; ZHONG *et al.*, 2011). A quitosana, por exemplo, é um polímero natural e pode melhorar as propriedades físicas e funcionais dos filmes de amido como reduzir a fragilidade e solubilidade em água (VÁSCONEZ *et al.*, 2009).

Considerando-se que a quitosana e amido são polímeros biodegradáveis e biocompatíveis, os filmes nesse trabalho foram desenvolvidos e caracterizados para posterior aplicação em embalagens de alimentos.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Geral**

O trabalho tem como objetivo desenvolver biofilmes a partir da mistura de amido e quitosana caracterizando as propriedades térmica, mecânica, morfológica e de transporte de massa com vista na aplicação na área de embalagens.

### **1.1.2 Específicos**

- Caracterizar a miscibilidade e compatibilidade de misturas amido:quitosana nas seguintes proporções 75:25, 50:50, 25:75;
- Caracterizar a morfologia dos biofilmes e seu impacto nas propriedades de transporte de vapor de água;
- Avaliar as propriedades mecânicas através ensaios dinâmicos, analisando o comportamento viscoelástico em relação a temperatura;
- Fazer o estudo das propriedades térmicas dos filmes para avaliar o comportamento dos filmes com a variação da temperatura.

## **1.2 Justificativa**

O setor de embalagem terá cada vez mais importância para as indústrias de bens de consumo. Com o mercado brasileiro em transformação e contínuo crescimento, as embalagens se destacarão como componente inovador de produtos alimentícios, farmacêuticos, cosméticos, de higiene e limpeza e até 2016, estima-se que a participação do Brasil no mercado mundial aumentará. Esse crescimento tem estimativa de aumento de 6,2%, comparando-se com as vendas em 2011 que foi de vinte e cinco bilhões de dólares (WALLIS; WEIL; MADI, 2012).

Os filmes e/ou revestimentos biodegradáveis, além de serem de fontes renováveis, podem possuir capacidade de transportar aditivos alimentares (por exemplo, aditivos e antimicrobianos. Além disso as preocupações com o meio ambiente e mudanças climáticas são fatores determinantes para

governos, empresas e cientistas encontrarem alternativas ao uso de filmes derivados do petróleo. Polímeros de base biológica podem oferecer contribuições importantes por reduzir os impactos ambientais (SHEN *et al.*, 2009).

Na indústria alimentícia, as embalagens estão se tornando cada vez mais importantes e estão ganhando mais atenção. A quitosana se apresenta como promissor em razão de ser facilmente obtida e ter grande potencial como material de embalagem ativa devido à sua atividade antimicrobiana (LI *et al.*, 2010). O amido, por sua vez, também se encontra de forma abundante e facilmente extraível de raízes, tubérculos e sementes, renovável e biodegradável, considerado um biopolímero de baixo custo, importante na agroindústria (MOJOVIĆ *et al.*, 2006; LATNER *et al.*, 2006; PRIELER e FISCHER, 2009).

Os estudos sobre a produção de películas à base de amido confirmaram o aumento da vida de prateleira de hortaliças frescas e minimamente processados, além disso, os filmes à base de amido apresentam algumas características físicas semelhantes aos polímeros sintéticos: transparente, inodoro, insípido. Portanto, a utilização de amido para desenvolver filmes para embalagens de alimentos tem sido considerada (DURANGO *et al.*, 2006; FAMÁ *et al.*, 2005; FLORES *et al.*, 2007; GARCIA *et al.*, 1998).

Entre os amidos, a fécula de mandioca tem sido amplamente utilizada na formulação de filmes, graças à sua disponibilidade e baixo preço. No entanto, como resultado de má resistência mecânica e alta sensibilidade à humidade, uma combinação de diferentes biopolímeros para a embalagem de alimentos tem sido sugerida (CHIVRAC *et al.*, 2010; FLORES *et al.*, 2007; GÓMEZ-GUILLEN *et al.*, 2008; KAMPEERAPPUN *et al.*, 2007; SOUZA *et al.*, 2012).

O potencial da quitosana para atuar como um conservante de alimentos de origem natural tem sido amplamente relatado em ensaios *in vitro*, bem como através da aplicação direta sobre alimentos (COMA *et al.*, 2003; COMA *et al.*, 2002; DURANGO *et al.*, 2006; HAN *et al.*, 2004; PARK *et al.*, 2004 e RIBEIRO *et al.*, 2007). A fim de melhorar as propriedades físicas e funcionais dos filmes de amido, substâncias hidrofóbicas e / ou compostos

antimicrobianos tem sido proposto (ANKER *et al.*, 2001; AYRANCI E TUNC, 2003; FLORES *et al.*, 2007; GARCIA *et al.*, 2000).

Neste contexto e na ênfase pela contribuição para o desenvolvimento sustentável e a melhoria na qualidade de vida das gerações futuras é que este trabalho foi feito, onde a fécula de mandioca, juntamente com a quitosana, mostram-se uma boa alternativa para a utilização de filmes biodegradáveis para embalagens de alimentos.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 O papel da embalagem de alimentos

As embalagens plásticas atendem a diversos setores, principalmente ao setor alimentício, de higiene e limpeza, cosméticos, farmacêutico e industrial. As embalagens têm como função atrair a atenção, mostrar características, transmitir confiança ao consumidor e produzir uma impressão favorável. A indústria de alimentos, de cosméticos e farmacêutica costumam priorizar o *design*, a funcionalidade e a qualidade das embalagens (CRIPPA *et al.*, 2007).

Na indústria de alimentos os plásticos são amplamente empregados, devido às vantagens em relação à outros materiais, como durabilidade, transparência, boas propriedades de barreira dependendo do material e como pode ser observado na Tabela 1, a maior parcela das vendas na indústria de embalagens é proveniente dos segmentos de alimentos (51%) e bebidas (18%) (WALLIS; WEIL; MADI, 2012).

Tabela 1: Vendas de embalagens por segmentos de usuários: participação em 2010 e projeções para 2015 (WALLIS; WEIL; MADI, 2012).

<b>PARTICIPAÇÃO E CRESCIMENTO POR SEGMENTO</b>		
<b>Segmento</b>	<b>Participação 2010</b>	<b>Crescimento anual estimado 2010-2015</b>
<b>Alimentos</b>	51%	2,8%
<b>Bebidas</b>	18%	2,7%
<b>Farmacêuticos</b>	6%	4,5%
<b>Higiene Pessoal</b>	5%	4,3%
<b>Cosméticos</b>	20%	2,6%

O estudo da indústria brasileira de embalagem, realizado pelo Instituto Brasileiro de Economia (IBRE) / Fundação Getúlio Vargas (FGV) para a ABRE, demonstra que o valor bruto da produção física de embalagens atingirá por volta de R\$ 57,5 bilhões em 2015, um aumento de aproximadamente 9,5% em relação aos R\$ 54,6 bilhões do ano anterior. (ABRE, 2015).

Os polímeros sintéticos são a principal matéria-prima para embalagens. Eles possuem alta estabilidade físico-química e grande durabilidade (ROSA *et al.*, 2001). Além disso, representam aproximadamente 25% de todo material utilizado na indústria de embalagem (JAYASEKARA *et al.*, 2005).

Os polímeros sintéticos por muitos anos tem sido a solução mais prática e econômica devido ao seu baixo custo; alta disponibilidade; boas propriedades mecânicas e resistência contra a água e gordura. Apesar de inúmeras vantagens, os polímeros sintéticos não são totalmente recicláveis nem biodegradáveis e os resíduos podem causar sérios problemas ambientais, por isso a substituição dos polímeros sintéticos por materiais provenientes de fontes renováveis é importante (SIRACUSA *et al.*, 2008).

A maior parte dos descartes diários dos resíduos domiciliares está composta de embalagens. Mesmo que os resíduos domésticos correspondam a pequena parte do lixo mundial, estes são os que mais geram impactos ao meio ambiente (FARRIS *et al.*, 2009). No entanto, a Administração de alimentos e medicamentos (*Food and Drug Administration* – FDA) dos Estados Unidos destaca que, em muitos casos, não é possível a utilização de materiais reciclados na fabricação de novas embalagens para alimentos, uma vez que componentes químicos e aditivos remanescentes do processo de reciclagem podem migrar e afetar a inocuidade do alimento. A dificuldade na eliminação de aditivos e coadjuvantes durante o processo de reciclagem deve-se ao fato deles serem incorporados a matriz polimérica durante a fabricação da embalagem (FDA, 2014).

A produção de embalagens biodegradáveis vem crescendo e encontrar novas soluções de embalagem para explorar vantagens ecológicas dos biopolímeros são importantes. Essa produção tem se mostrado muito promissora para um desenvolvimento mais sustentável (WALDMAN, 2010).

Os biofilmes comestíveis ou degradáveis biologicamente são alternativos que quando entram em contato com diversos tipos de microrganismos, degradam-se rapidamente. Os biofilmes são alternativas viáveis para materiais de embalagens, apresentando a vantagem de não contribuir para a poluição do ambiente (ARVANITTOYANNIS e BILIADERIS, 1999).

No Brasil, as principais aplicações dos polímeros biodegradáveis são nos segmentos de embalagens de alimentos, sacolas, filmes para agricultura e produtos de consumo. A Figura 1 ilustra um gráfico com o percentual das principais aplicações destes polímeros no Brasil (LANCELLOTTI, 2010).

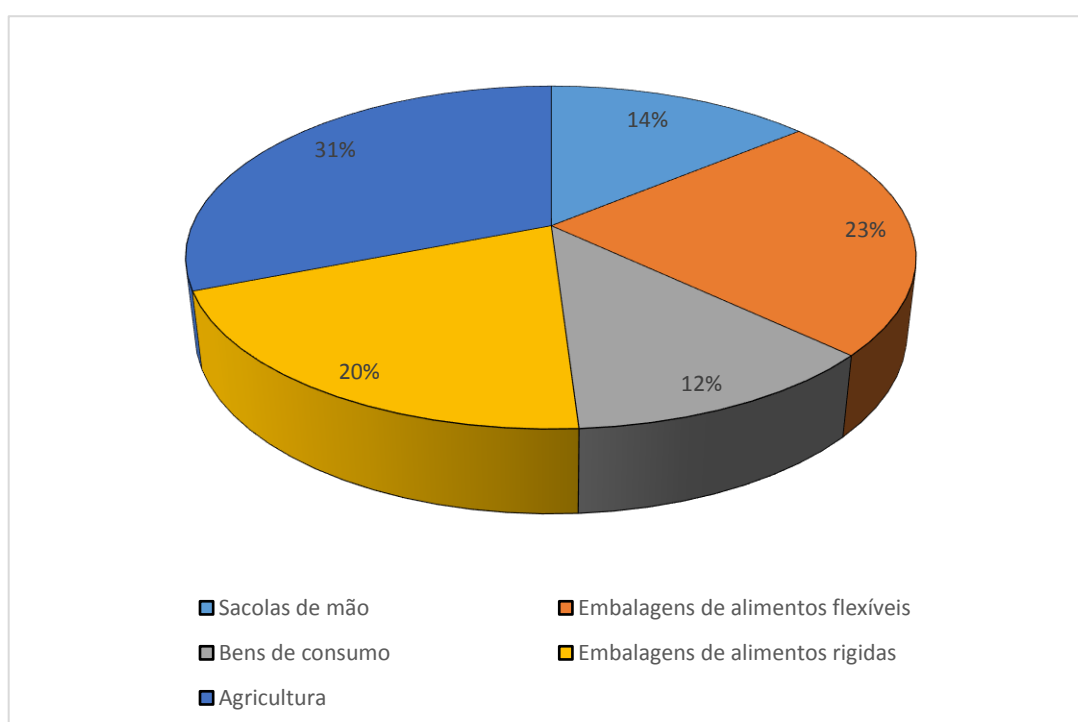


Figura 1: Principais aplicações dos biopolímeros no Brasil (LANCELLOTTI, 2010).

A conservação de alimentos exige, normalmente, tratamentos físicos e químicos para manter ou aumentar o *self life*, assim o uso de embalagens rígidas ou flexíveis são imprescindíveis, visto que esta tem que agir como barreira entre o ambiente externo e o alimento, por isso as embalagens de alimentos estão se tornando cada vez mais importantes na indústria alimentícia (SIRACUSA, *et al.*, 2008).

As embalagens de alimentos além de serem utilizadas como recipiente, também são utilizadas para evitar ou pelo menos diminuir a troca de umidade e gases entre o alimento e o ambiente. Estes tipos de embalagens garantem a qualidade e segurança dos produtos alimentares durante o armazenamento e transporte, além de poderem estender a vida útil dos alimentos, impedindo condições tais como micro-organismos deterioradores, contaminantes químicos, umidade, luz, entre outros. Para realizar tais funções, materiais de embalagem fornecem proteção física e criam condições físico-químicas adequadas para produtos (GONTARD *et al.* 1992, SORRENTINO *et al.*, 2007).

A Figura 2 mostra as principais propriedades necessárias para materiais de embalagens de alimentos.

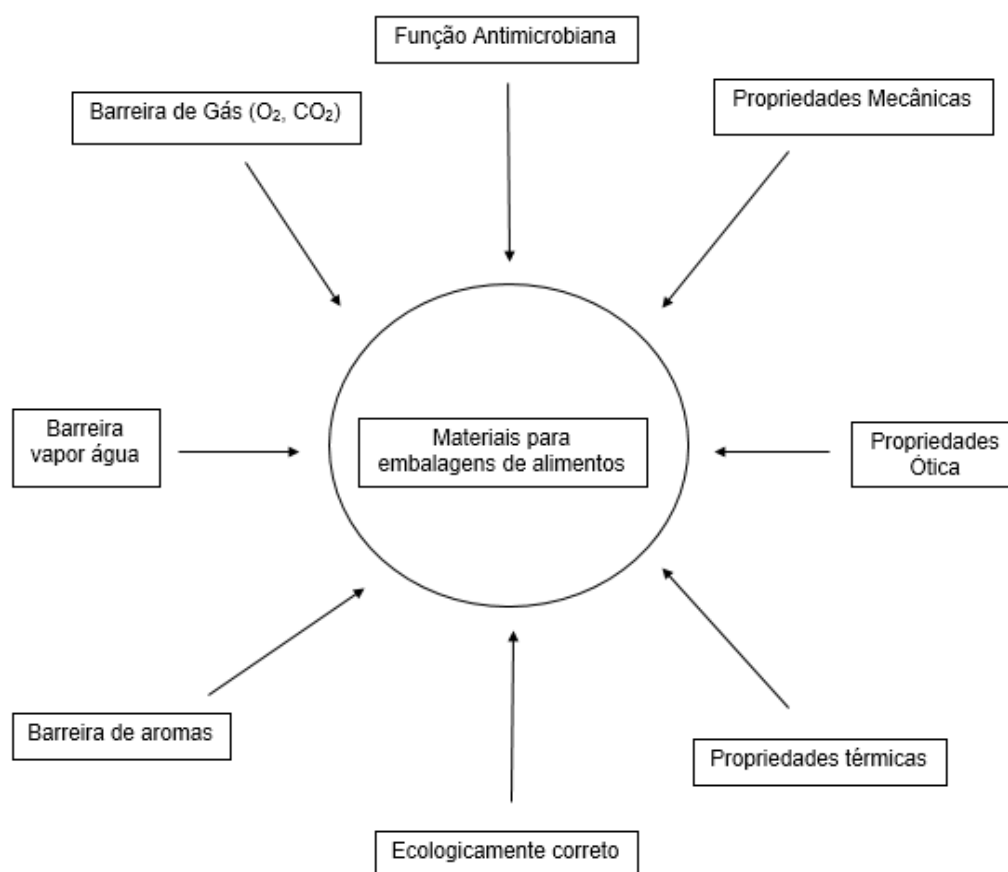


Figura 2: Propriedades gerais necessários para materiais de embalagem de alimentos (Adaptado JONG *et al.*, 2013).



O esforço no desenvolvimento de diferentes tipos de materiais de embalagens tem sido cada vez maior, a fim de melhorar a sua eficácia na manutenção da qualidade dos alimentos (JONG *et al.*, 2013). Biopolímeros estão no centro das atenções, a sua produção e seu uso aumentam continuamente a uma taxa muito elevada. Entretanto, os biopolímeros possuem algumas limitações técnicas que tornam difícil sua processabilidade e seu uso como produto final e as modificações dos biopolímeros como formulação de blendas, compósitos e nanocompósitos podem viabilizar o processamento e uso dos mesmos em diversas aplicações (FECHINE, 2010).

De acordo com Kester e Fennema (1986) uma variedade de polissacarídeos e seus derivados têm sido testados para o potencial uso em filmes. Estes incluem alginato, amidos, pectina e derivados de celulose.

## **2.2 Blendas Poliméricas**

Blenda polimérica, ou simplesmente blenda é o nome dado à mistura física entre dois ou mais polímeros. Esses materiais possuem grande importância, pois obtém-se novos materiais, pela combinação de propriedades de interesse dos polímeros utilizados, com características desejadas e um custo relativamente baixo (WORK *et al.*, 2004). O objetivo da utilização de blendas é melhorar as características físicas, químicas e mecânicas já os componentes das blendas são escolhidos de forma que compensa a deficiência do outro (PELLISSARI *et al.*, 2009).

O interesse por misturas poliméricas tem crescido continuamente durante as últimas décadas. Os setores que mais estão crescendo nessa área são: o automotivo, elétrico e eletrônico, de embalagem, de construção, aeronáutica, e de utensílios doméstico (LUNA *et al.*, 2015).

A modificação de materiais poliméricos é uma excelente tecnologia desenvolvida e é uma alternativa tecnológica para se obter materiais poliméricos com as mais diversas especificações a um custo relativamente baixo por meio de combinações de polímeros com as propriedades de interesse (PAUL e BUCKNALL, 2000).

### 2.2.1 Miscibilidade das Blendas

As blendas podem ser miscíveis, imiscíveis ou parcialmente miscíveis. A miscibilidade entre as misturas é importante no desenvolvimento de um novo material polimérico. Em blendas miscíveis existem interações específicas entre os segmentos dos polímeros, impedindo a separação de fases. Neste caso a determinação de fatores tais como o coeficiente de interação entre os polímeros fornece dados termodinâmicos sobre a miscibilidade entre os componentes da blenda. Um dos requisitos para o sucesso de uma blenda na aplicação final é a qualidade e homogeneidade da mistura polimérica (KOH *et al.*, 1998).

A maior parte das blendas poliméricas é imiscível devido a razões termodinâmicas, podendo ainda apresentar incompatibilidade, resultante da baixa dispersão de uma das fases na matriz e da baixa adesão entre estas (GAN; PAUL, 1994).

Nas blendas miscíveis, os polímeros formam uma única fase e estão intimamente misturados em nível molecular, apresentando somente um valor de T<sub>g</sub> que se encontra entre os valores das T<sub>g</sub>'s dos polímeros puros. Já os componentes das blendas imiscíveis são essencialmente independentes. Este tipo de blenda apresenta um número de fases relacionado ao número de seus componentes. Conseqüentemente, se os componentes individuais da blenda imiscível apresentar transições vítreas, espera-se que as blendas apresentem valores de T<sub>g</sub> praticamente iguais às dos polímeros individuais. As blendas parcialmente miscíveis devem apresentar, então, valores de T<sub>g</sub> relativos aos seus componentes, mas situados entre os valores dos polímeros individuais (SPERLING, 2001).

O critério que controla os aspectos de miscibilidade de sistema polimérico está baseado na equação de energia livre de mistura, também conhecido como equação (Equação 1) de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ). Para que uma blenda polimérica seja termodinamicamente favorável, isto é, blenda miscível, a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) deve ser menor que zero.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

*Equação 1*

Onde:

- $\Delta G$  : variação da energia livre de Gibbs;
- $\Delta H$ : variação da entalpia (Quantidade de energia de cada polímero participante da reação);
- $\Delta S$ : variação da entropia (Associada ao grau de desordem);
- T: temperatura absoluta.

A condição necessária para que a miscibilidade se comprove é  $\Delta G < 0$ . A miscibilidade é favorecida em misturas nas quais os componentes apresentam estruturas químicas similares. Desta maneira, interações intermoleculares tais como: ligações de hidrogênio e forças dipolo - dipolo, favorecem a miscibilidade da mistura (NEWMAN, 1978).

Pode-se concluir que a miscibilidade é influenciada pelos aspectos termodinâmicos da mistura. No entanto, muitos sistemas poliméricos são imiscíveis. Assim surge outro termo muito utilizado em blendas poliméricas que é a compatibilidade. A compatibilidade representa estados de mistura onde as propriedades finais da blenda estão de acordo com os valores desejados. Como demonstrado na Figura 3, as blendas imiscíveis podem apresentar três características (SILVA, 2011):

- Sinergismo: As propriedades atingidas pelas blendas em determinadas composições são superiores às propriedades dos polímeros puros;
- Aditivismo: A adição de um polímero a outro não manifesta alterações nem positivas nem negativas às propriedades das blendas em relação aos polímeros puros;
- Incompatibilidade: As propriedades atingidas pelas blendas em determinadas composições são inferiores às propriedades dos polímeros puros.

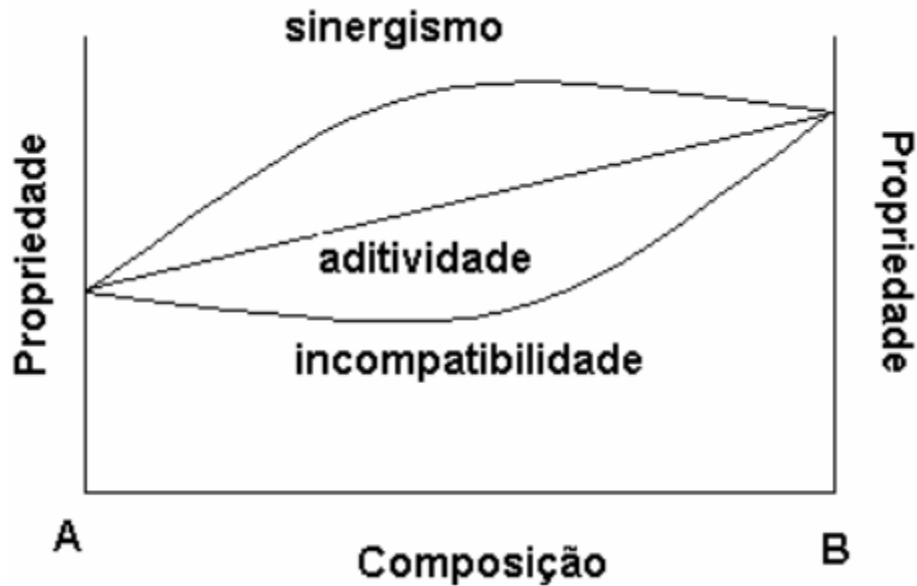


Figura 3: Gráfico demonstrativo da classificação de compatibilidade de materiais em relação às propriedades.

### 2.3 Filmes poliméricos

Os filmes são materiais que apresentam uma espessura fina e são utilizados como barreira a agentes externos, como por exemplo, a umidade, gases e óleos. As propriedades mecânicas e de barreira dos filmes dependem da interação dos componentes do material, por isso a escolha do material é muito importante (BALDWIN e CARRIEDO, 1994).

A transformação da solução filmogênicas em filmes é consequência das interações inter e/ou intramoleculares que ocorrem. As características finais mudam de acordo com a concentração das macromoléculas, tipo de suporte utilizado, condições de secagem e condições ambientais (THARANATHAN, 2003).

A composição dos filmes biodegradáveis apresenta propriedades específicas que se modificam de acordo com o tipo de material utilizado. Que pode ser dividido em três categorias segundo sua composição: polissacarídeos e seus derivados; proteicos e lipídicos. Amidos, alginatos, pectinas, carragenas, ágar e derivados de celulose são polissacarídeos mais utilizados; os proteicos incluem: glúten, proteína isolada de soja, gelatina,

albumina de ovo, já as ceras e ácidos graxos estão na categoria de lipídios mais utilizados (BRAVIN *et al.*, 2006; CHA e CHINNAN, 2004). O amido tem se destacado por ser abundante e o de menor custo e biodegradável (MALI *et al.*, 2010).

Os filmes poliméricos são muito utilizados para embalar alimentos por possuírem baixo custo, boas características mecânicas e de barreira e estarem disponíveis em grande quantidade. Assim a escolha da composição do filme depende do tipo de aplicação desejado (HENRIQUE, 2008).

Existem diversas técnicas para a deposição de filmes como *dip-coating* e *spin-coating* e *casting*. Destaca-se o método de *casting*, pois é a mais empregada em escala laboratorial para formulação de filmes biodegradáveis e mostra bons resultados (MALI *et al.*, 2010).

A técnica de *casting* é baseada no espalhamento da solução precursora da amostra sobre um substrato (geralmente uma placa de vidro).

Após a evaporação total do solvente utilizado, o filme é formado sobre a superfície do substrato. A evaporação do solvente pode ser acelerada por aquecimento (AMBROSI *et al.*, 2008).

O procedimento de preparação de um filme por *casting* está resumido na Figura 4.

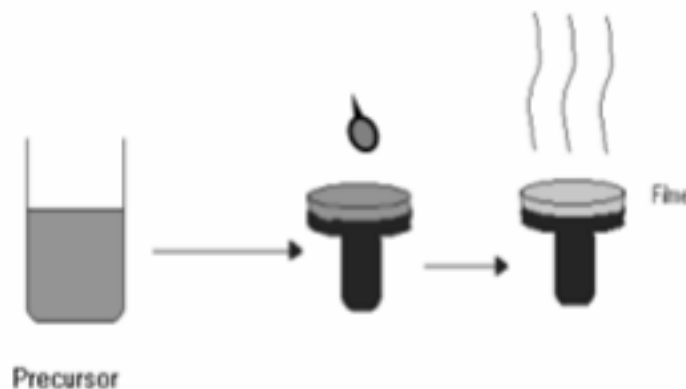


Figura 4: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por *casting* (LAKISS *et al.*, 2008).

Nessa técnica, a espessura do filme exige bastante atenção, visto que a ela é diretamente dependente da viscosidade da solução. No caso de soluções muito viscosas (fluidos de Bingham), a solução deve ser espalhada com algum equipamento para controlar a espessura da solução no suporte. Já em soluções diluídas, o controle da espessura ocorre através do conhecimento da gramatura do material obtido. Esta técnica exige um controle rigoroso da forma do suporte e do nível da estufa para evitar diferenças na espessura provocadas por desníveis durante a secagem.

A espessura influencia diretamente as propriedades mecânicas e a permeabilidade ao vapor de água (CARVALHO, 1997; SOBRAL, 2000; MALI *et al.*, 2004; GALDEANO, 2007). Quanto maior a espessura de um filme maior a permeabilidade ao vapor de água. Isso pode ser explicado teoricamente pela a lei de difusão de Fick e a lei de sorção de Henry, a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) de um filme plástico sintético varia com o inverso da sua espessura, enquanto que a permeabilidade ao vapor de água (PVA) deve ser constante (CUQ *et al.*, 1996).

## 2.4 Amido

Dentre os polissacarídeos de reserva dos vegetais podem ser encontrados os amidos ou féculas. Segundo a Legislação Brasileira: “Amido é o produto amiláceo extraído das partes aéreas comestíveis dos vegetais (sementes, por exemplo.). A fécula é o produto amiláceo extraído das partes subterrâneas comestíveis dos vegetais (tubérculos, raízes e rizomas) ” (BRASIL, 1978). Em relação às propriedades gerais, denomina-se simplesmente amido (CEREDA, 2001).

O amido é um polissacarídeo natural biodegradável, amplamente disponível e de fácil obtenção. Constitui a mais importante reserva de nutrição de todos os vegetais superiores, encontrado principalmente em sementes, tubérculos, rizomas e bulbos (BOBBIO e BOBBIO, 2003).

O amido é abundante e possui baixo custo, havendo grande interesse industrial em função de suas propriedades funcionais. O uso de amidos em processos industriais é muito difundido no Brasil, Figura 5 (CEREDA, 2001).

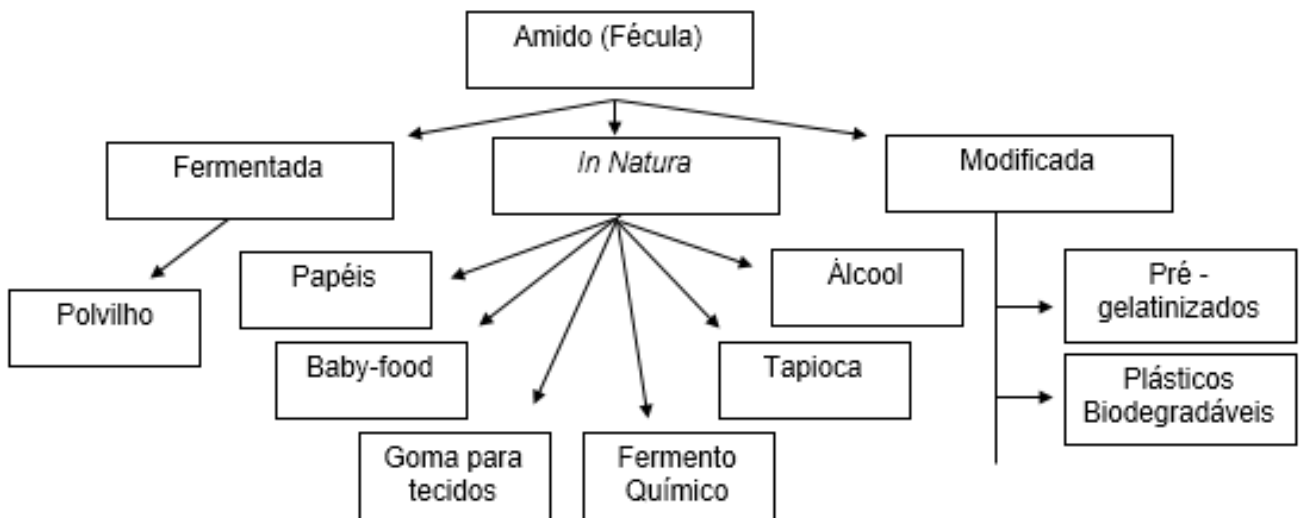


Figura 5: Potencialidades do amido no Brasil (Adaptado SOUZA e FIALHO, 2003).

Quimicamente o amido é composto de elementos de carbono, hidrogênio e oxigênio. Encontra-se armazenado sob a forma de grânulos e apresenta um certo grau de organização molecular, o que confere um caráter parcialmente cristalino, ou semicristalino, com graus de cristalinidade que variam de 20 a 45% dependendo da origem botânica (YOUNG, 1984).

O amido é formado por dois tipos de polímeros de glicose, a amilose e a amilopectina, com estruturas e funcionalidade diferentes. A amilose é um polímero linear composto por unidades de *D*-glicose ligadas por ligações  $\alpha$ -(1→4), com grau de polimerização de 200 a 3000, dependendo da fonte do amido. A amilopectina é um polímero altamente ramificado, com unidades de *D*-glicose ligadas através de ligações  $\alpha$ -(1→4) e ramificações em  $\alpha$ -(1→6) (BOBBIO e BOBBIO, 2003). Variações nas proporções entre estes componentes e em suas estruturas e propriedades podem resultar em grânulos de amido com propriedades físico-químicas e funcionais muito diferentes, que podem afetar as suas aplicações industriais.

A estrutura da amilose e amilopectina é mostrada na Figura 6.

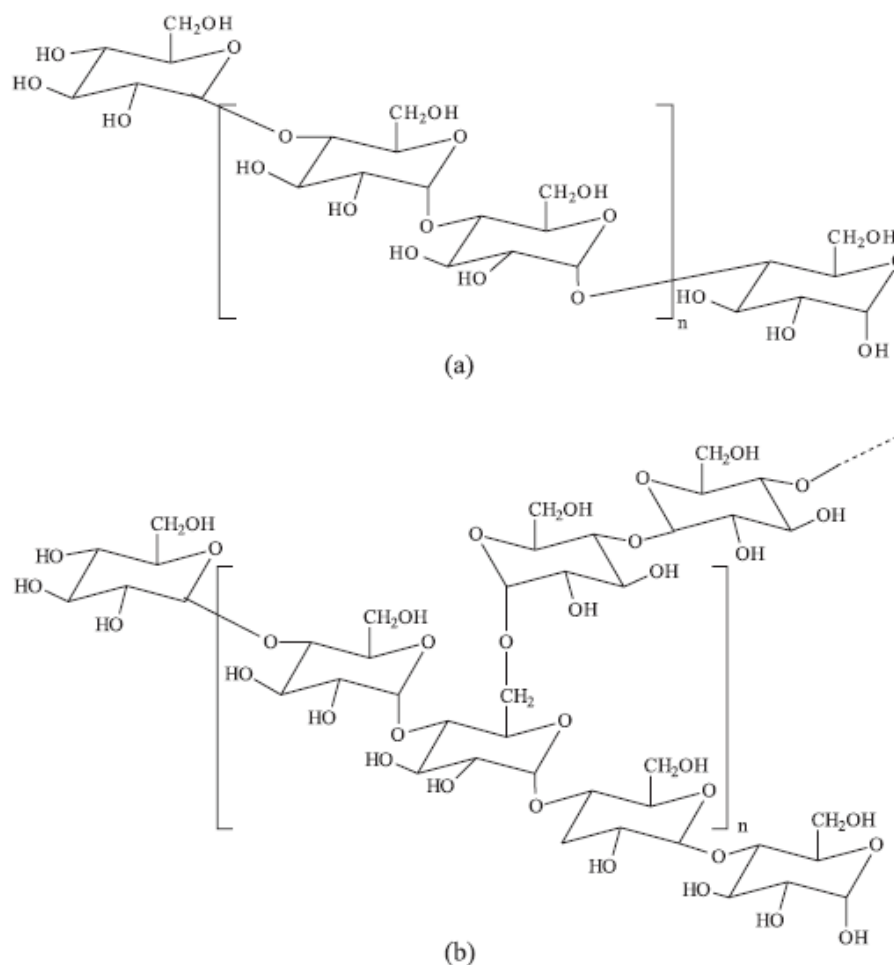


Figura 6: Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b) (ARAÚJO, 2014).

A amilose é menos organizada (amorfa), com densidade que permite a penetração da água entre suas camadas e amilopectina, a fração mais organizada (cristalina) dos grânulos, mais densa, confere maior resistência à penetração da água e ação enzimática; ambas ligadas entre si por pontes de hidrogênio e envoltas por uma matriz protéica (EZEQUIEL, 2002).

A viscosidade e o poder de geleificação é influenciada pelas proporções de amilose e amilopectina (CEREDA, 2001).

A Tabela 2 mostra as proporções de amilose e amilopectina de amidos de diferentes fontes.



Tabela 2: Conteúdo de amilose e amilopectina de diversas fontes (BOBBIO e BOBBIO, 2003).

<b>Fontes de Amido</b>	<b>Teor de Amilose (%)</b>
Arroz ceroso*	0
Milho ceroso*	0
Milho	25
Arroz	16
Batata doce	18
Mandioca	18
Batata	18
Banana	21
Trigo	24
Ervilha	30
Milho com alto teor de amilose	80
<b>*Amido contendo só amilopectina</b>	

Além da amilose e amilopectina, o grânulo de amido apresenta compostos nitrogenados, lipídeos, proteínas e minerais, sendo que os dois polissacarídeos são responsáveis por aproximadamente 98% da massa do amido (base seca) (FENNEMA *et al.*, 2010).

Outro fator importante na caracterização do amido é o tamanho e a forma dos grânulos que são próprios da planta de origem, podendo influenciar no rendimento industrial e nas aplicações tecnológicas. Esses grânulos são armazenados pelas plantas em suas sementes, raízes ou em seus vasos condutores, com diâmetros granulares que variam de 2 a 100 micrômetros e formas esféricas, ovais, poliédricas, dentre outras (MOORTHY, 2002).

O processo de formação de gel, em que o grânulo pode ser submetido, consiste no aquecimento de uma solução de amido-água até uma determinada temperatura dependendo da fonte do amido. A ruptura das estruturas cristalinas do grânulo de amido acontece e simultaneamente absorve água e intumescer irreversivelmente, adquirindo tamanho maior que o original. A amilose encontrada no interior dos grânulos é liberada durante

e após a gelatinização, formando uma fase contínua de gel ao redor destes grânulos, resultando em um aumento da viscosidade. Quando a temperatura é reduzida à ambiente logo após a gelatinização do amido, ocorre um rearranjo das moléculas por ligações de hidrogênio, fator que favorece a recristalização, o que é chamada de retrogradação. Nesse processo, há liberação de moléculas de água anteriormente ligadas às cadeias de amilose, esse fenômeno é denominado sinérese (BOBBIO e BOBBIO, 2003).

A gelatinização ocorre em uma faixa de temperatura diferente para cada fonte de amido (Tabela 3).

*Tabela 3: Temperatura de gelatinização de amidos de diferentes fontes (DENARDIN e SILVA, 2008).*

<b>Amido</b>	<b>Milho</b>	<b>Trigo</b>	<b>Arroz</b>	<b>Batata</b>	<b>Mandioca</b>
T (°C)	62-72	58-64	68-78	59-68	49-75

A aplicação do amido na produção de filmes se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e na sua capacidade para formar filmes. As moléculas de amilose, devido sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para formar pontes de hidrogênio entre as hidroxilas de polímeros adjacentes após a gelatinização. Assim ocorre diminuição de volume e a afinidade do polímero pela água é reduzida, o que permite ao amido gelatinizado formar filmes estáveis e flexíveis (DIAS, 2008; WURZBURG, 1986).

As principais fontes de amido comercial são milho, trigo, arroz, batata e mandioca. O preço é baixo, mas as suas propriedades mecânicas são inferiores além de ser sensível à água, assim a melhoria destas características é de grande importância. Em todos estes casos, no entanto, as misturas devem oferecer um desempenho semelhante ou melhor do que o material de partida (IMRE e PUKÁNSZKY, 2013).

### 2.4.1 Fécula de Mandioca

A mandioca (*Manihot esculenta*) é uma planta da família da *Euphorbiceae*, originária do Brasil, mais especificamente da região da bacia tropical do Amazonas e difundida para outros países das Américas do Sul e Central (ALLEM, 1994).

A produção de mandioca cresceu 35% entre os anos de 1990 e 2013 (ABAM, 2014). Segundo dados do Instituto Brasileiro de Economia (IBRE), o Brasil é o maior produtor de mandioca do continente, com 24 milhões de toneladas, destaca-se o Paraná como o maior produtor (ABAM, 2014). Com base nos dados da organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação – FAO - a produção mundial de mandioca continua com um ritmo de crescimento expressivo, passando de 99,1 milhões de toneladas em 1970 para 229,5 milhões de toneladas em 2010.

A produção de mandioca tem sido dirigida tanto para consumo direto quanto para indústria de transformação, onde é utilizada na elaboração de diversos produtos como fécula, farinha de mesa, rapas, farinha de raspas e polvilho azedo (CEREDA, 2001). Essa valorização deve-se a suas múltiplas aplicações, que vão da culinária até o uso industrial, como é o caso da fécula, que é obtida das raízes da mandioca, após descascamento, centrifugação, concentração e secagem (LADEIRA e PENA, 2011).

A Figura 7 representa a produção de biopolímero em todo o mundo de acordo com o tipo de polímero (IMBRE e PUKÁNSZKY, 2013), indicando que o amido e suas misturas, ácido polilático e vários tipos de polihidroxialcanoatos (PHAs) são de alta importância entre os polímeros de base biológica e biodegradáveis. A produção de polímeros convencionais, tais como PE ou PET com base em recursos renováveis também apresenta importância. Estes não são biodegradáveis, mas seu desempenho é o mesmo que o dos seus polímeros convencionais, assim, bio-base pode apresentar uma alternativa viável, se eles se tornarem custo competitivo futuro.

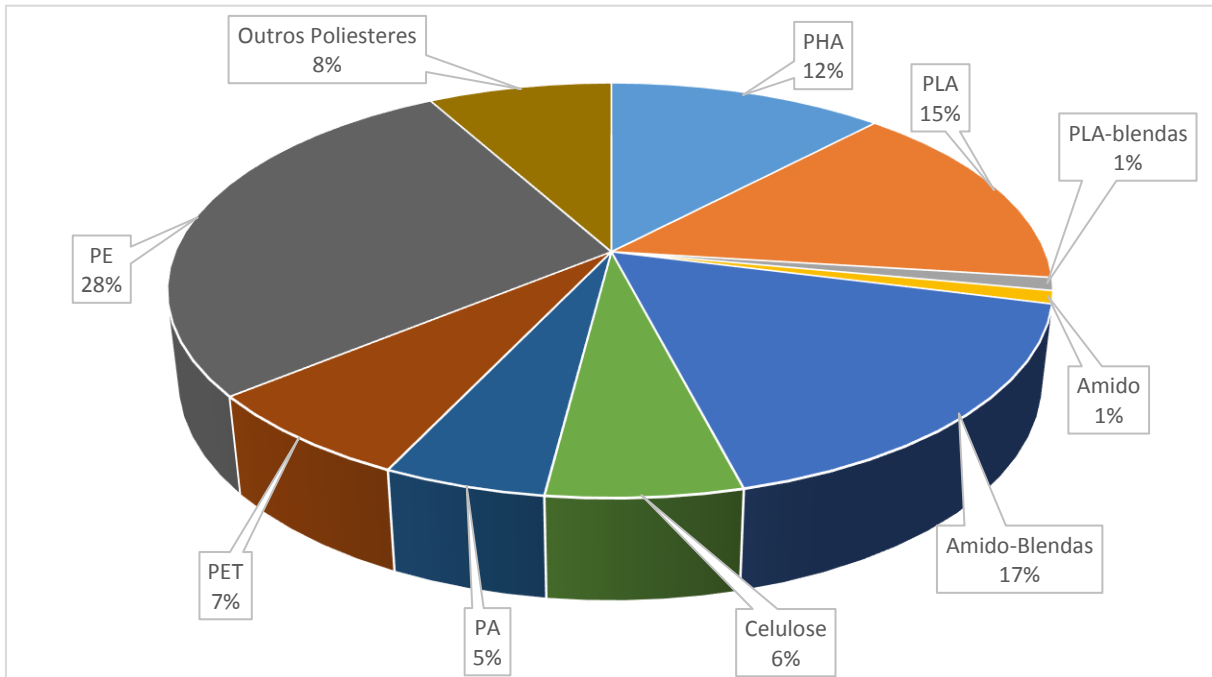


Figura 7: Produção de biopolímero em todo o mundo (IMBRE e PUKÁNSZKY, 2013).

Devido ao baixo custo, fácil obtenção e esse material possuir propriedades filmogênicas, a produção de filmes destinadas a embalagens biodegradáveis tem sido relevante (SILVA *et al.*, 2013). É muito comum o desenvolvimento de filmes a partir de amido de milho e inhame, devido ao teor de amilose que favorece a capacidade de formação de filmes (FREITAS *et al.*, 2004; MALI *et al.*, 2004). No entanto, a fécula de mandioca vem sendo bastante estudada por pesquisadores brasileiros para a produção de embalagens biodegradáveis (VICENTINI e CEREDA, 1997; VICENTINI e CASTRO; CEREDA, 1999; HENRIQUE e CEREDA, 1999; OLIVEIRA e CEREDA, 2003; SHIMAZU, MALI e GROSSMANN, 2007; ALVES *et al.*, 2007).

A obtenção do filme de fécula de mandioca baseia-se no princípio da geleificação do amido, que ocorre aproximadamente a 70°C, com excesso de água. A fécula gelificada que se obtém, quando resfriada, forma películas devido às suas propriedades de retrogradação (SILVA, 2007). Atualmente, inúmeras alterações químicas nas cadeias amiláceas permitiram o desenvolvimento de amidos modificados que possuem características físico-

químicas distintas do amido nativo, como melhor solubilidade e menor temperatura de gelatinização (BOBBIO e BOBBIO, 2003).

As propriedades físicas dos filmes de amido podem mudar significativamente com alterações de formulação, temperatura e umidade relativa durante os ensaios de caracterização (MALI *et al.*, 2010). As propriedades mecânicas dependem da formulação e filmes de amido sem plastificante são resistentes e elásticos (MALI *et al.*, 2004, MALI *et al.*, 2005).

Os filmes de amido possuem alta permeabilidade ao vapor de água, por isso os filmes de amido são indicados para o uso em embalagens de vegetais frescos (SOBRAL, 2000).

Os filmes de amido são sensíveis às condições de armazenamento, dependendo das condições de secagem e armazenamento dos filmes a amilose e amilopectina podem continuar recristalizando (MALI *et al.*, 2010).

A utilização comercial de filmes de amido ainda é muito limitada devido ao processo de produção. Alguns filmes de amido de milho já são comercializados na Europa em produtos de confeitarias e ainda para fins não alimentícios como saco de lixo a base de amido de milho e trigo. Em escala industrial, o MATER-BI comercializa filme de amido de milho, batata e trigo, produzido na Itália pela NOVAMONT, e que já é empregado comercialmente em sacos de lixo e outras aplicações. O Paragon comercializa filme com amido de batata, ácido polilático e polihidroxi-alcanoato produzido pela AVEBE na Holanda para embalagens de alimentos (MALI *et al.*, 2010).

## 2.5 Quitosana

A quitina é um dos polissacarídeos mais abundante na natureza, é o principal componente do exoesqueleto de crustáceos e insetos e também está presente nas paredes celulares de alguns fungos. A quitina, tem uma aplicação muito limitada devido a baixa solubilidade resultantes da existência de fortes ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas. A quitosana é um derivado da quitina. Quitina e quitosana são copolímeros constituídos por unidades *N*-acetil-*D*-glicosamina e *D*-glicosamina. Esses

polímeros são atóxicos, biodegradáveis, biocompatíveis e produzidos por fontes naturais renováveis (AZEVEDO *et al.*, 2007).

A quitosana é obtida a partir da quitina de exoesqueleto de crustáceos por meio da desacetilação, podendo também estar naturalmente presente em alguns fungos, como aqueles pertencentes aos gêneros *Mucor* e *Zygomycetes* (KAFETZOULOS *et al.*, 1993).

A Figura 8 abaixo representa a estrutura química da quitina e da quitosana.

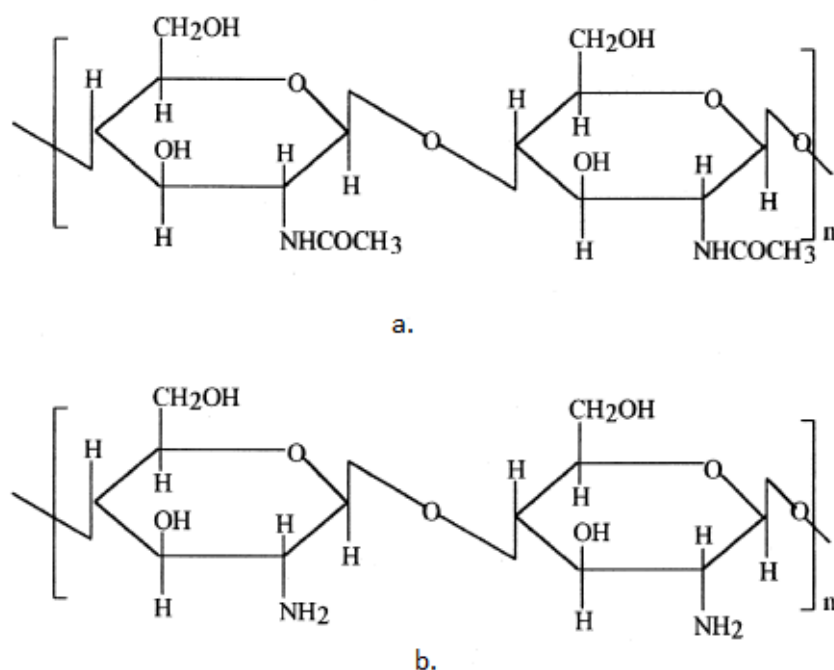


Figura 8: Estruturas a. quitina; b. quitosana (KUMAR, 2000).

De acordo com o grau médio de desacetilação podem-se obter diversas quitosanas variando-se, assim, suas propriedades físico-químicas, como solubilidade e viscosidade. A quitosana com elevado grau de desacetilação é muito difícil de se obter, pois, à medida que o grau de desacetilação aumenta, a possibilidade de degradação do polímero também aumenta (SILVA, *et al.*, 2006).

A quitosana é insolúvel em água, mas é possível solubilizá-la em soluções aquosas de ácidos orgânicos como ácido acético. No estado sólido, é um polímero semicristalino, natural, de baixo custo e seu peso molecular vai depender do grau de desacetilação e da fonte utilizada para

produção. A quitosana tem grande importância econômica e ambiental. As carapaças de crustáceos são resíduos abundantes e rejeitados pela indústria pesqueira, que em muitos casos as consideram poluentes. Sua utilização reduz o impacto ambiental causado pelo acúmulo nos locais onde é gerado ou estocado (GOOSEN, 1996).

Recentemente, muita atenção tem sido dada à quitosana como um polissacarídeo em potencial. Assim pesquisas por novas aplicações com quitina e quitosana têm aumentado em diversas áreas. Algumas das principais áreas de aplicação da quitosana são: agricultura (mecanismos defensivos e adubo para plantas), tratamento de água (floculante para clarificação, remoção de íons metálicos, polímero ecológico e redução de odores), indústria alimentícia (fibras dietéticas, redutor de colesterol, conservante para molhos, fungicida e bactericida, recobrimento de frutas), indústria de cosméticos (esfoliante para a pele, tratamento de acne, hidratante capilar, creme dental) e biofarmacêutica (imunológico, antitumoral, hemostático e anticoagulante) (AZEVEDO *et al.*, 2007).

O filme de quitosana é considerado como material biofuncional. Em alimentos é utilizado como revestimento comestível para prolongar a validade e preservar a qualidade dos alimentos frescos (GOY *et al.*, 2009).

A quitosana é um polímero versátil e biodegradável promissor para a embalagem de alimentos. Além de possuir um imenso potencial para embalagens, devido à sua atividade antimicrobiana e não-toxicidade. Essas propriedades antibacterianas inerentes e a capacidade de formação de película de quitosana fazem dela uma escolha ideal para o uso como um material antimicrobiano biodegradável de embalagem que pode ser usado para melhorar a capacidade de armazenamento de alimentos perecíveis (DUTTA *et al.*, 2009).

Tem sido provado de forma convincente que filmes de quitosana apresentam boa atividade antimicrobiana, que pode ajudar a prolongar o prazo de validade dos alimentos. Esta ação é devida a capacidade de ligar-se às moléculas de água, inativar enzimas microbianas e absorver os nutrientes usados pelos micro-organismos (DEVLIEGHERE, VERMEULEN, DEBEVERE, 2004; VILLADIEGO *et al.*, 2005).

## 2.6 Filmes de amido-quitosana

A aplicação do amido para a formação dos filmes é limitada devido a propriedades mecânicas ruins, ou seja, uma alta fragilidade e também a sua alta solubilidade em água. (MATHEW *et al.*, 2006). Uma solução para superar estes inconvenientes é a mistura do amido com outro polímero biodegradável. A quitosana é um polímero biodegradável que pode ser utilizada com o objetivo de melhorar as propriedades físicas e funcionais dos filmes de amido (VÁSCONEZ *et al.*, 2009).

A modificação do amido é uma alternativa para obter materiais com maior estabilidade às condições de armazenamento. Alguns pesquisadores têm relatado a necessidade de tratamentos especiais como a adição de fibras, minerais e componentes hidrofóbicos (óleos vegetais, monoglicerídeos, dentre outros) para melhorar a resistência à tração, flexibilidade e resistência ao contato com a água (ANDERSEN *et al.*, 2001; LAWTON; SHOGREN; TIEFENBACHER, 1999, 2004; SOYKEABKAEW; SUPAPHOL; RUJIRAVANIT, 2004). No entanto, MALI e colaboradores (2010) salienta a grande tendência na pesquisa e desenvolvimento das embalagens de amido voltada para a combinação de amido com outros polímeros.

Tripathi e seus colaboradores comprovaram a inibição do crescimento de *E. coli*, *S. aureus* e *B. Subtilis* em filmes de amido com quitosana.

Devlieghere, Vermeulen e Debevere observaram o efeito antimicrobiano de filmes formulados pelo método de dip coating em frutas e verduras. Foi comprovado o efeito antimicrobiano dos filmes de quitosana. Nas análises, os alimentos testados obtiveram validade de 4 a 12 dias maior do que os alimentos que não receberam o filme.

Em um trabalho utilizando fécula de mandioca, quitosana e glicerol foi revelado que o glicerol aumenta a flexibilidade e a opacidade dos filmes amido:quitosana, no entanto diminui a permeabilidade dos filmes. A quitosana também aumentou a flexibilidade e a opacidade e diminuiu a permeabilidade dos filmes (PELLISSARI *et al.*, 2012).



Em um estudo feito por LOPEZ *et al.* (2014) filmes de amido de milho com quitosana apresentaram um aumento na cristalinidade devido a alteração entre as cadeias, devido a interação entre os grupos hidroxilas do amido e grupos amina da quitosana. Nesse mesmo estudo a mostrou que a quitosana reduziu a permeabilidade ao vapor de água dos filmes a base de amido.

Chillo e seus colaboradores analisaram propriedades mecânicas dinâmicas de filmes de quitosana com fécula de mandioca e glicerol. A adição de quitosana ao filme de amido fez com o Tan delta diminuísse e a adição de glicerol fez com que o Tan Delta aumentasse.

Zong e Xia em 2008 fizeram análises mecânicas em filmes de fécula de mandioca e quitosana e concluíram que a adição de amido aumenta a permeabilidade de água e gases, contudo os filmes ficam mais frágeis. Além disso ocorreu a solubilização entre os componentes.

De acordo com Bangyekan e seus colaboradores a quitosana e amido possuem boa interação e a adição de quitosana diminui a permeabilidade de água dos filmes e melhora as propriedades mecânicas. O glicerol também melhora as propriedades mecânicas e diminui a permeabilidade a água.

Os dois componentes formadores do filme são biocompatíveis (MATHEW; BRAHMAKUMAR; ABRAHAM, 2006) e possuem propriedades antimicrobianas comprovadas. Assim existe grande potencial para o desenvolvimento de embalagens de alimentos com amido e quitosana.

Souza *et al.*, (2012) elaborou filmes de amido de mandioca adicionados de nanopartículas de argilas consideraram a mistura como uma alternativa interessante para a elaboração de embalagens biodegradáveis. No entanto, os autores sugerem mais estudos para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira.

Observando os resultados obtidos por esses pesquisadores o amido como um biopolímero natural, além do seu carácter biodegradável, seria uma alternativa promissora para o desenvolvimento de novos materiais de embalagem de alimentos devido à sua combinação atraente de disponibilidade e preço. A formulação de blendas amido:quitosana podem ser consideradas como uma alternativa viável, mas há poucos estudos que

comprovem a eficácia térmica, mecânica e microbiológica da utilização desse tipo de embalagens em alimentos.

### **3 Materiais e Métodos**

#### **3.1 Materiais**

- O amido foi doado pela empresa INDEMIL Indústria e Comércio LTDA; Rodovia PR 218, Km 372, Paranavaí-PR;

- Quitosana comprada na Sigma-Aldrich, Brasil, com grau de desacetilação em torno de 80 %, e massa molecular média de  $161 \times 10^4$  g/mol;

- Ácido Acético comprado pela Vetec Química Fina Ltda.; Grau de Pureza: P.A.; Usado como recebido.

#### **3.2 Produção dos filmes amido-quitosana**

As soluções de quitosana foram preparadas com a dispersão de 2g de quitosana em 100 mL de solução aquosa de ácido acético (1,0% v/v). Depois de dissolvida, a solução de quitosana foi filtrada à vácuo para remoção da fração insolúvel.

A fécula de mandioca foi diluída em água destilada. A solução (2% p/v) foi preparada com a dispersão de 2g de amido em 100 mL água destilada. Essa solução de amido foi gelatinizada a 75°C por 1h e a resfriada a 25°C.

As películas foram obtidas pelo método de casting. Foi feita a mistura de soluções de quitosana e amido em diferentes proporções. As soluções filmogênicas foram vertidas em placa de Petri de 90mm de diâmetro e deixadas secar em estufa a 45°C até completa evaporação do solvente.

As composições das soluções de amido:quitosana foram estudados quanto seguintes proporções: 100:0; 75:25; 50:50; 25:75; 0:100.

### 3.3 Caracterização das blendas formuladas

#### 3.3.1 Espessura dos filmes

Foi determinada com micrômetro digital em cinco pontos diferentes. Foi feita a média de todas as leituras para assim encontrar a espessura do filme.

#### 3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A análise de FTIR foi realizada com o objetivo de examinar as possíveis interações entre os componentes dos filmes. Os espectros infravermelho foram analisados na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com 100 varreduras utilizando a técnica de Reflexão Total Atenuada (ATR) com o intuito de obter maior resolução no espectro.

O equipamento de infravermelho é mostrado na Figura 9 e o sistema ATR mostrado na Figura 10.



Figura 9: Equipamento infravermelho (FTIR)



Figura 10: Equipamento infravermelho (FTIR) com acessório ATR.

### 3.3.3 Morfologia dos filmes

A superfície dos filmes foi analisada com auxílio da técnica de Microscopia de Força Atômica.

Essa microscopia foi utilizada para obter imagens de superfície dos filmes com o intuito de avaliar a dispersão e interação dos componentes. As imagens foram obtidas em um MFA Multi mode Nano scope II scanning probe microscope Veeco Instruments, disponível na Unidade de caracterização térmica e superficial da UENF/CCT/LAMAV-SEPOL, operando a uma temperatura ambiente de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  usando o modo de contato intermitente (*tapping*). Os filmes foram cortados em quadrados e colocados em um porta amostra. Foi determinada a rugosidade dos filmes a partir da diferença de altura da superfície dos filmes. As medidas foram fornecidas pelo equipamento de MFA.

As regiões de fratura dos filmes formulados foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), permitindo conhecer a morfologia com vista ao estudo da permeabilidade dos filmes ao vapor da água. Após a preparação das amostras, empregando fita adesiva de carbono e recobrimento com camada de ouro, mediante a técnica de “Sputtering”, as imagens foram obtidas no MEV SSX550 Shimadzu. Micrografias da superfície de fratura criogênica com aumentos de 400x e 1000x foram feitas.

### 3.3.4 Propriedades de transporte

Num frasco (Figura 11) tipo copo de Payne desenvolvido no próprio grupo de pesquisa, foi colocada aproximadamente 0,5 g de água e, em seguida, fechado hermeticamente através de um lacre de alumínio e colocado na balança termogravimétrica Halogen Moisture Analyzer modelo HR73 da Mettler Toledo (Figura 12) que registrou a perda de massa devido a passagem vapor de água através do filme em função do tempo isotermicamente.

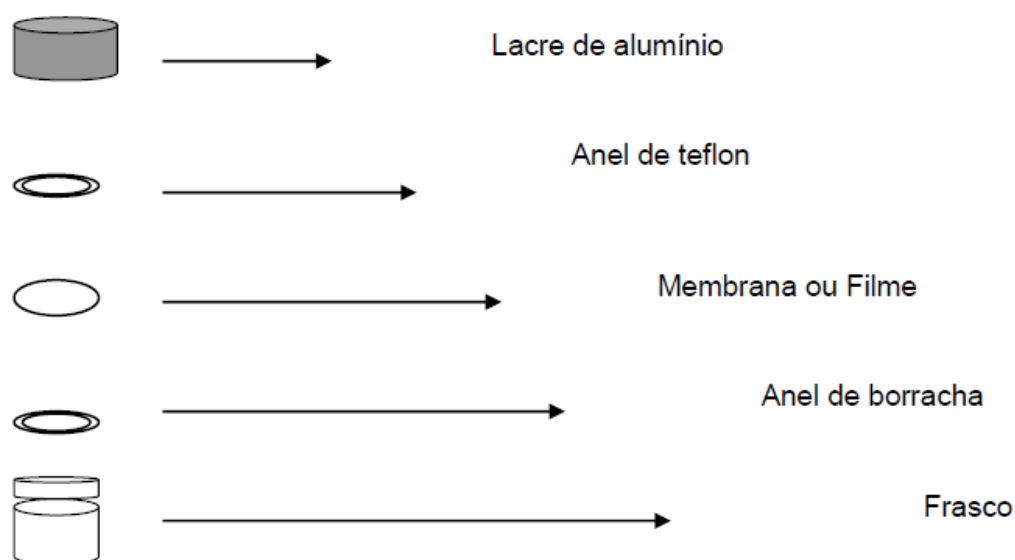


Figura 11: Sistema tipo “copo de Payne” utilizado para medidas de permeabilidade.



Figura 12: Equipamento Halogen Moisture Analyzer modelo HR73 da Mettler Toledo.

Os experimentos de permeabilidade por gravimetria foram realizados utilizando-se como permeante água destilada, na temperatura de 50°C. Um gráfico de perda percentual de massa em função do tempo foi obtido, e o coeficiente de permeabilidade determinado conforme as Equação 2 e Equação 3.

$$TPVA = \frac{m}{t} \cdot \frac{1}{A} \quad \text{Equação 2}$$

$$PVA = \frac{TPVA \cdot e}{P_v (HR1 - HR2)} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

$m/t$ : coeficiente angular de perda de massa em função do tempo;

A: área de permeação,

$P_v$ : pressão de vapor de saturação na temperatura 30°C ou 50°C,

HR1: humidade relativa da capsula;

HR2: humidade relativa do ambiente.

TPVA: taxa de permeabilidade de vapor de água

PVA: permeabilidade de vapor de água

### 3.3.4.1 Permeabilidade a 30°C

A permeabilidade dos filmes foi avaliada com auxílio de uma técnica gravimétrica (norma ASTM E96) para o vapor da água.

Os filmes foram aplicados em célula de permeação, utilizando anel de silicone, de modo a garantir que a migração de umidade ocorra exclusivamente através do filme.

As células com os filmes vedados contendo água destilada foram colocadas em dessecador com sílica, conforme a Figura 13.

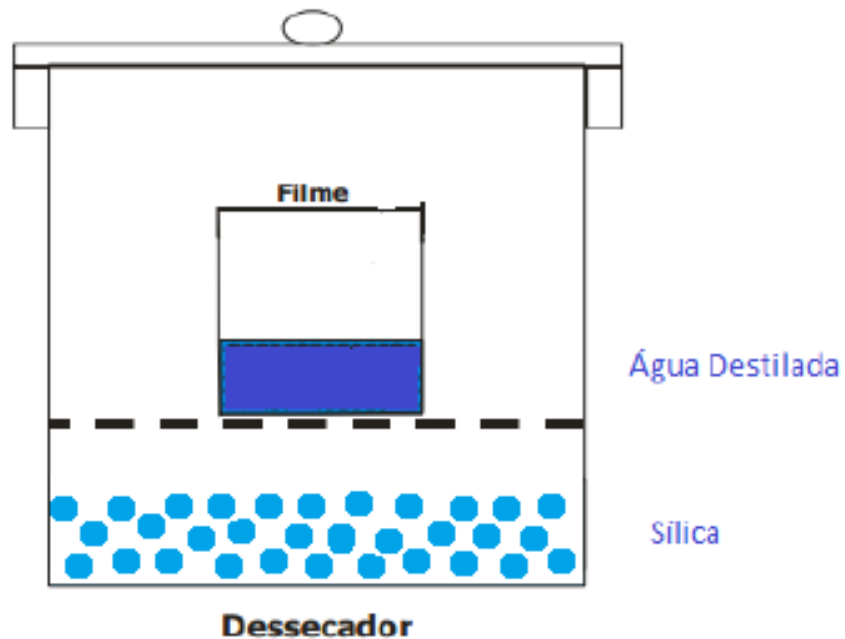


Figura 13: Representação do sistema utilizado na determinação de permeabilidade ao vapor d'água (autoria própria).



O peso da célula foi determinado em balança analítica a cada hora. O valor da permeabilidade foi calculado pela utilização das Equação 2 e Equação 3.

### 3.3.5 Propriedades térmicas e composição dos filmes

Com o auxílio da Unidade de Caracterização Térmica e Superficial presente no prédio dos Laboratórios de Materiais Avançados no Setor de Polímeros (LAMAV/SEPOL/UENF) foi realizado o estudo das propriedades térmicas dos filmes desenvolvidos.

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento TGA-Q5000 TA Instruments (Figura 14), sob fluxo de nitrogênio de 50mL/min numa faixa de temperatura de 30 a 830°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

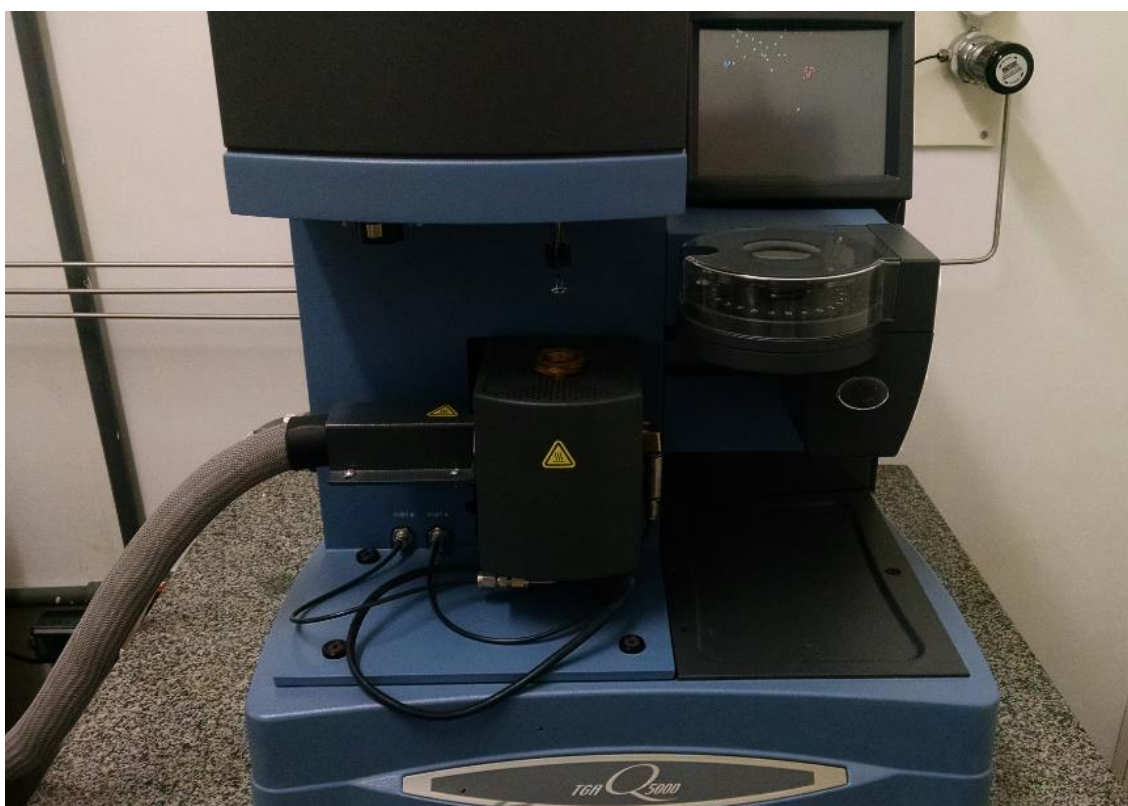


Figura 14: Equipamento TGA-Q5000 TA Instruments.

A Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) foi realizada com o equipamento QDSC2000 TA Instruments (Figura 15).

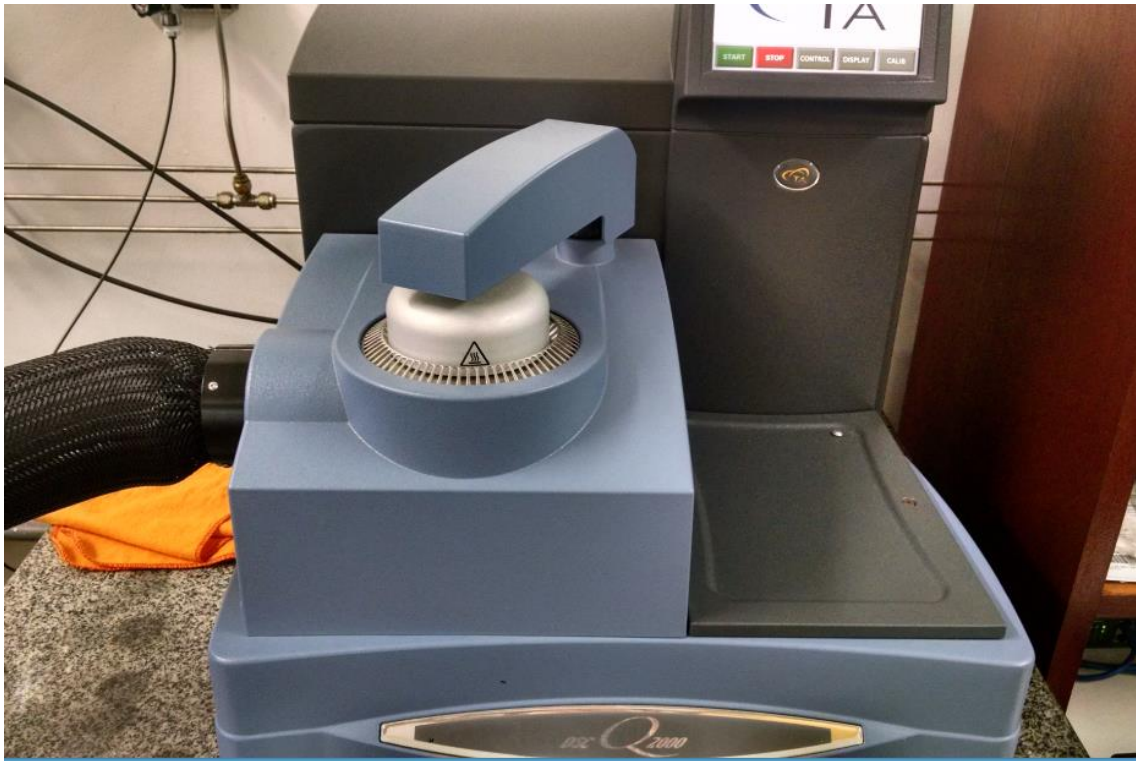


Figura 15: Equipamento QDSC2000 TA Instruments.

### 3.3.6 Difração de raio-X (DRX)

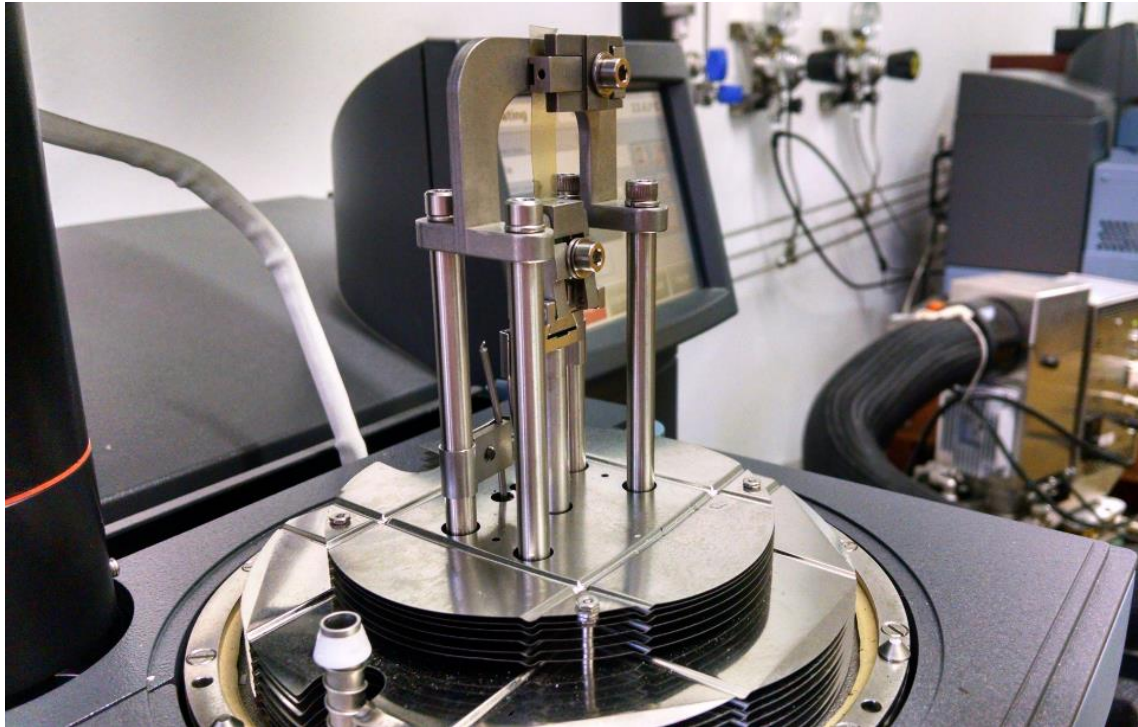
A cristalinidade dos filmes de fécula de mandioca, quitosana e suas misturas foi determinada por difração de raios X. Foi utilizado um sistema XRD 7000 da Shimadzu, utilizando radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$ ) e filtro de Ni, na faixa de  $2^\circ < 2\theta < 70^\circ$  com velocidade de varredura  $1^\circ/\text{min}$ .

### 3.3.7 Propriedades mecânicas

O estudo das propriedades mecânicas dos filmes formulados assim como a relação da morfologia destes e a miscibilidade das fases com as propriedades mecânicas foi estudada com auxílio da técnica de Análise Dinâmico-Mecânico (QDMA, TA Instruments).

O teste de análise dinâmico-mecânico fornece informações a respeito do comportamento visco elástico do sistema.

A análise dinâmico-mecânica foi realizada na unidade de caracterização térmica DMA Q800 TA Instruments (Figura 16) com variação de  $-90^{\circ}\text{C}$  a  $110^{\circ}\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



*Figura 16: Equipamento DMA Q800 TA Instruments.*

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Filmes formulados

As espessuras dos filmes são mostradas na Tabela 4 e são relativas aos filmes formulados (Figura 17).

Todas as películas macroscopicamente ficaram homogêneas, lisas, sem bolhas, rachaduras que podem influenciar nas propriedades mecânicas, térmicas e permeabilidade. Além de serem transparentes e de fácil remoção dos moldes.

*Tabela 4: Espessura dos filmes formulados.*

	<b>Espessura (mm)</b>
<b>Amido</b>	0,085 ± 0,005
<b>Quitosana</b>	0,120 ± 0,010
<b>Amido: Quitosana (75:25)</b>	0,095 ± 0,005
<b>Amido: Quitosana (50:50)</b>	0,105 ± 0,010
<b>Amido: Quitosana (25:75)</b>	0,125 ± 0,010

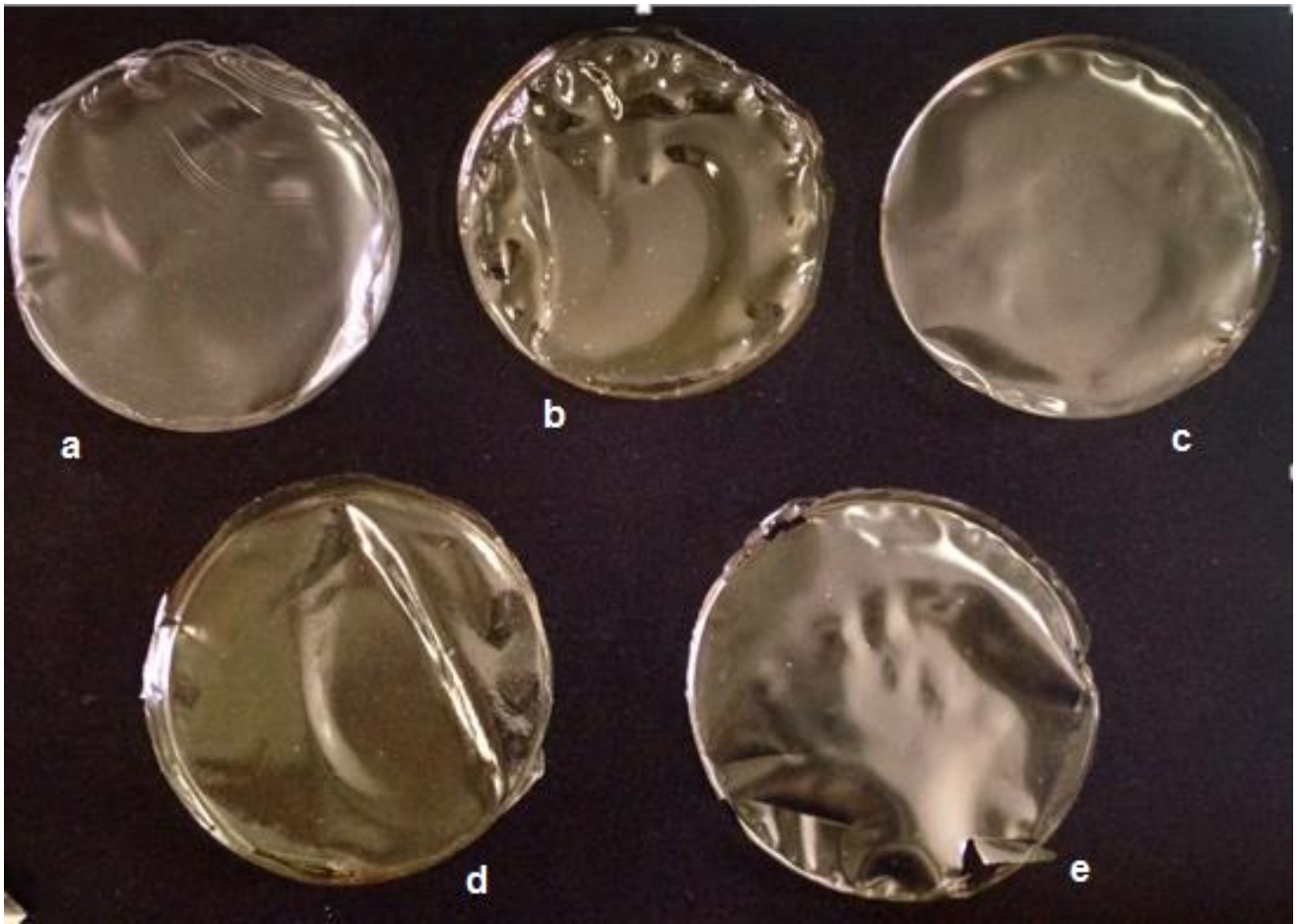


Figura 17: Filmes formulados (a) amido, (b) quitosana, (c) amido:quitosana (50:50), (d) amido:quitosana (25:75), (e) amido:quitosana (75:25).

#### 4.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Para caracterizar a presença de grupos químicos nos filmes obtidos foi realizada análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR) usando o modos de ATR (reflexão total atenuada) já que cada grupo absorve em uma frequência característica de radiação na região infravermelha.

O espectro de infravermelho dos filmes de amido, quitosana e suas respectivas blendas são mostrados na Figura 18.

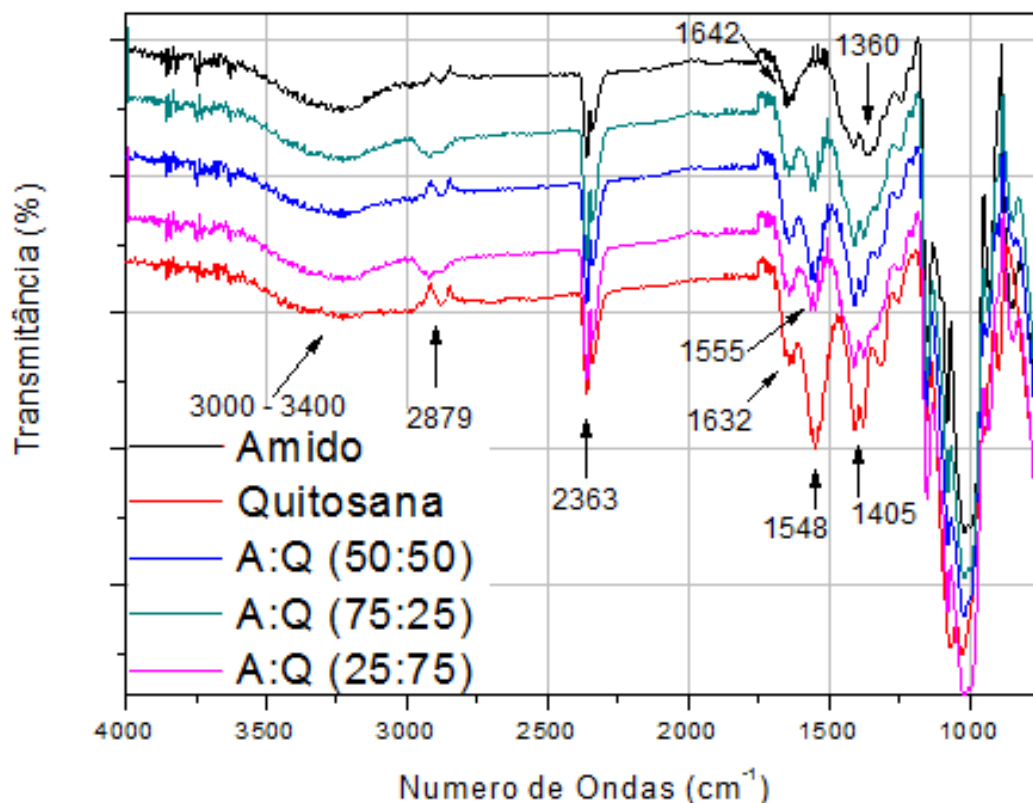


Figura 18: Espectros ATR dos filmes de amido e quitosana e suas misturas.

Para o filme de amido na região de 3000-3400  $\text{cm}^{-1}$  foi devido a presença de ligações O-H. O pico de 2.879  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a ligações C-H, enquanto o pico em 2.363  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuído a ligações O-H. Observando-se o espectro da película de quitosana, a região de 3000-3400  $\text{cm}^{-1}$  também foi devido a ligações O-H, enquanto o sinal em 1.548  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao grupo N-H e o pico a 1.632  $\text{cm}^{-1}$  foi devido ao grupo C=O.

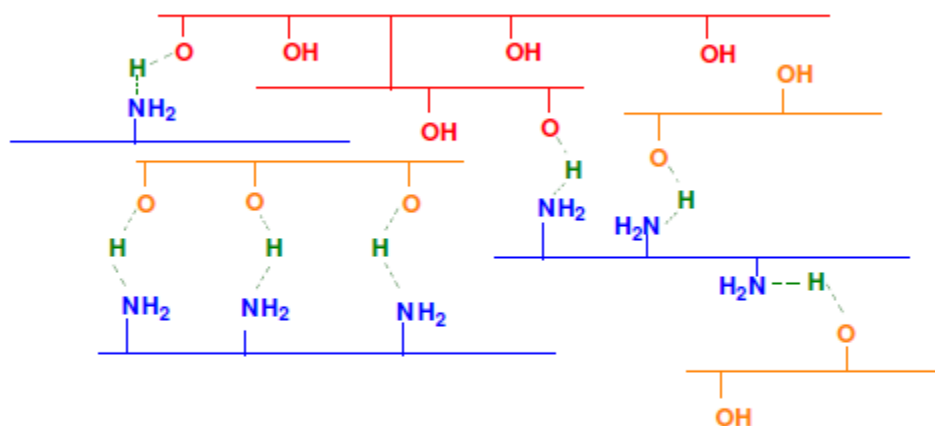
Quando os componentes são misturados e as misturas físicas apresentam interações os picos nos espectros são deslocados. Pode-se observar que os picos relacionados com o grupo hidroxilo do amido (1360  $\text{cm}^{-1}$ ) e grupo amino da quitosana (1548  $\text{cm}^{-1}$ ) se deslocam, portanto, ocorre a interação desses grupos nas misturas. Este fenômeno apontou que as interações se encontram presentes entre o grupo hidroxilo tanto da amilose quanto da amilopectina, com os grupos amino da quitosana. Essas

variações também foram encontradas por SERRERO e colaboradores (2010) e a Tabela 5 mostra algumas dessas bandas encontradas por esses pesquisadores.

*Tabela 5: Atribuição das bandas características da quitosana e do amido (SERRERO et al., 2010).*

<b>Número de onda</b>	<b>Atribuição à quitosana</b>	<b>Atribuição ao amido</b>
<b>3700 – 3100</b>	O-H e N-H	O-H
<b>2880 – 2930</b>	C-H	C-H
<b>1655</b>	Amida	
<b>1640</b>	O-H da água	O-H da água
<b>1624 – 1524</b>	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	
<b>1455</b>		CH <sub>2</sub>
<b>1420 – 1320</b>		C-H
<b>1413 - 1385</b>	CH <sub>2</sub>	
<b>1385</b>	C-H	
<b>1240 e 1202</b>	O-H	O-H
<b>1190 – 960</b>	C-O	C-O

A Figura 19 representa como pode estar ocorrendo as interações entre o amido e a quitosana, tendo em vista que a interação ocorrem entre os grupos aminos da quitosana e grupos hidroxila do amido.



**Amilopectina, Quitosana, Amilose, Ligações hidrogênio.**

Figura 19: Esquema simplificado da interação entre amido e quitosana (Autoria própria).

#### 4.2.1 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

O estudo da miscibilidade da mistura de fécula de mandioca e quitosana com auxílio da calorimetria exploratória (DSC) (Figura 20) complementa a análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

O DSC basicamente foi direcionado a fase cristalina já que as variações da capacidade calorífica e conseqüentemente a transição vítrea não foi possível detectá-la em todas as misturas estudadas.



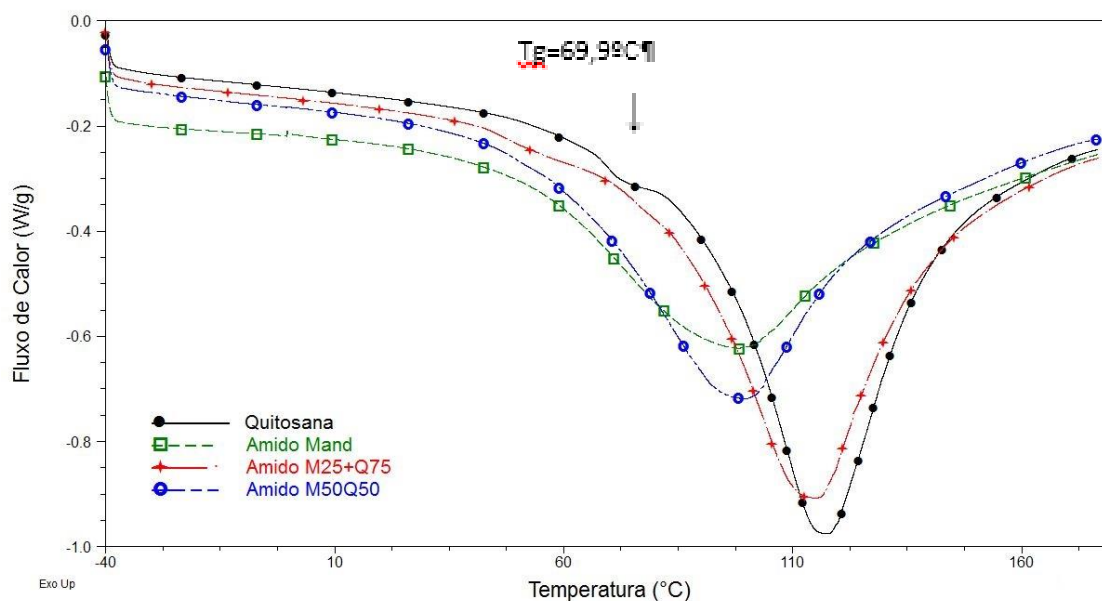


Figura 20: DSC dos filmes de amido, quitosana e suas misturas no primeiro aquecimento.

Na Figura 20 relativa ao primeiro aquecimento das amostras dos filmes se observa a transição vítrea da quitosana a 69,6 °C e de forma menos definida na blenda AM25-Q75 a 46°C o que denota a interação entre as fases sem chegar a confirmar a miscibilidade parcial ou total visto que não foi possível registrar a temperatura de transição vítrea do amido.

O pico endotérmico observado nos polímeros puros assim como nas blendas denota as características semicristalinas (Tabela 6) destes materiais.

Tabela 6: Valores de temperatura e  $\Delta H$  encontrados no DSC.

Amostras	Tpico (°C)	Tonset	$\Delta H$ (J/g)
Amido	98,2	50,8	300,9
Quitosana	117,5	89,8	398,7
AM50-Q50	99,4	59,5	357,3
AM25-Q75	115	83	400,5

A cristalinidade dos filmes de amido é afetada com a presença da quitosana. Pode-se observar que a entalpia de fusão encontrada do filme amido foi 300,9J/g e do filme de quitosana foi observado um valor de 398,7J/g. Quando se adiciona quitosana nos filmes, as entalpias de fusão aumentam.

As entalpias de fusão estão relacionadas aos cristais formados nos filmes. Assim os filmes que possuem quitosana tentem a ter maior cristalinidade, por isso a necessidade de maior energia para fundi-los.

Observa-se uma maior cristalinidade na quitosana que apresentou o maior calor de fusão comparado aos filmes de amido puro, o que está de acordo com as características de maior rigidez observada nestes filmes. A presença do amido nas blendas com a quitosana (Tabela 6) diminui a formação da fase cristalina relativa a quitosana e aparentemente inibe a cristalização do amido.

O DSC não é ideal para se observar transições vítreas de filmes de amido (Figura 21). BILIADERES, 1992; CHINACHOTI, 1996 e MAURICE *et al.*, 1985) consideraram também que o DSC pode não ser adequada para o estudo de transições vítreas desse material.

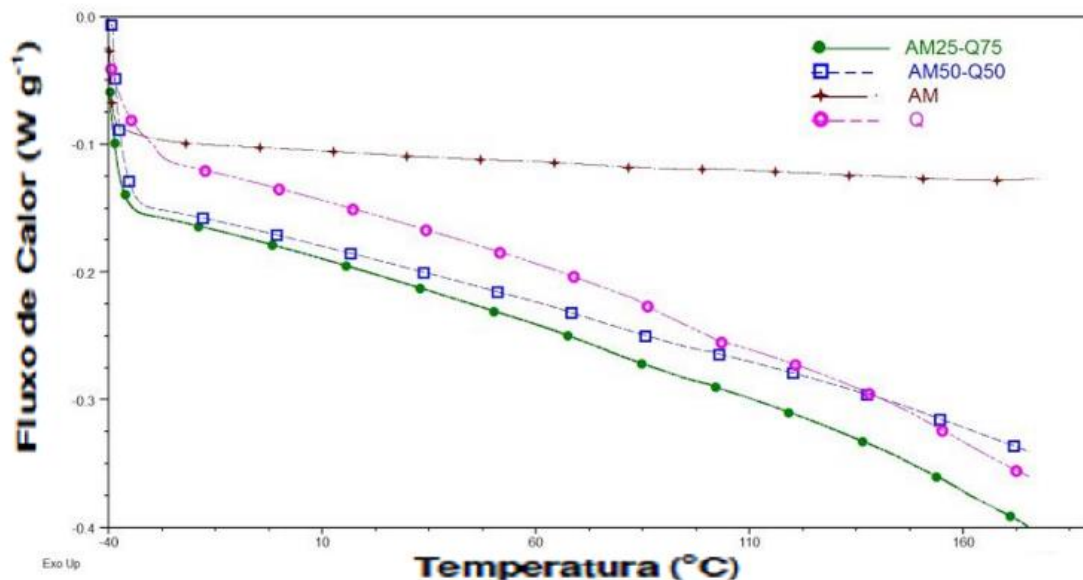


Figura 21: DSC dos filmes no segundo aquecimento.

### 4.3 Difração de Raio X (DRX)

Difratogramas de raios-X dos filmes de amido, quitosana e amido/quitosana são apresentados na Figura 22.

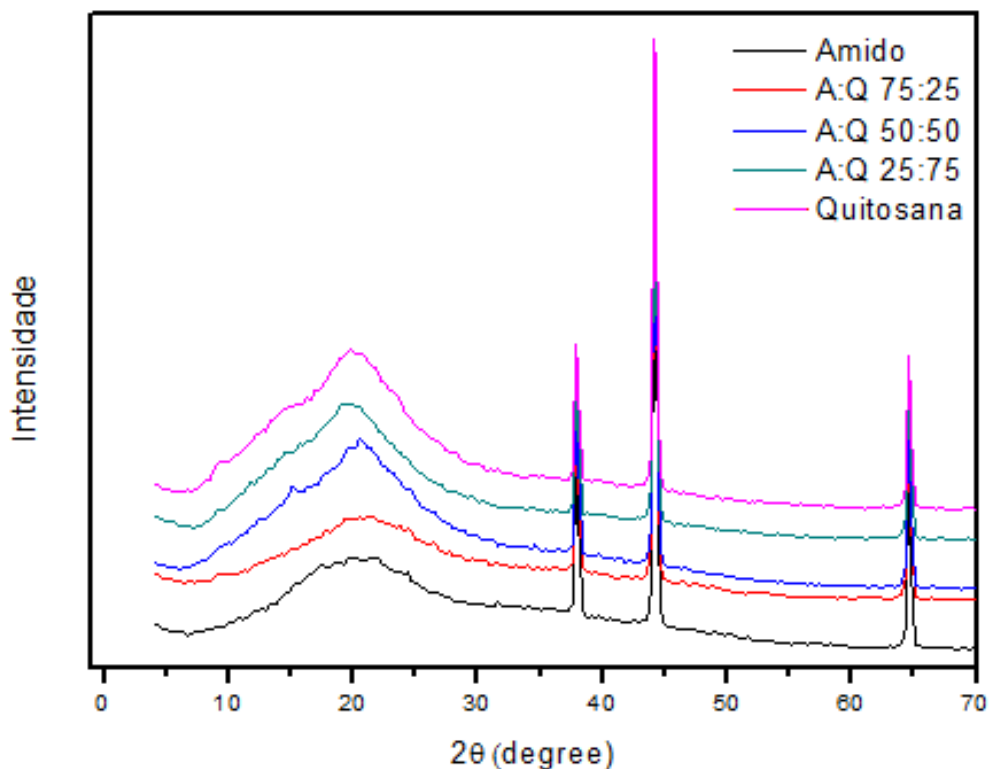


Figura 22: Difratogramas de raios-X para filmes de amido, quitosana e amido:quitosana.

Nunthanid *et al.* (2001) e Xu *et al.* (2005) encontraram picos de cristalização nos difratogramas de raio-X de filmes de quitosana a  $2\theta=20^\circ$  o que pode também ser observado no resultado encontrado por esse trabalho.

Fécula de mandioca que não sofreram gelatinização possuem padrão tipo A, segundo e Charoenkul *et al.* (2011), onde os picos aparecem em  $2\theta = 15, 17, 18$  e  $23^\circ$  e segundo DENARDIN e SILVA (2008) a estrutura cristalina da fécula de mandioca gelatinizada é de padrão tipo B, onde a intensidade de refração ocorre a  $2\theta=20^\circ$ . Esse padrão é composto por uma unidade básica de cadeias que são empacotadas em um arranjo hexagonal, onde a unidade celular tem duas duplas hélices no sentido anti-horário, alinhadas e arranjadas em paralelo. Esse perfil de estrutura cristalina é menos ordenado já que a estrutura cristalina do amido é definida pela

quantidade de amilose e a quantidade desse composto na fécula de mandioca é em torno de 17%. Quando as moléculas de amido são aquecidas em excesso de água, a estrutura cristalina é rompida, quando o gel é resfriado e a água é eliminada as estruturas de amilose e amilopectina se reorganizam, mas a cristalinidade será modificada e menor, por isso o pico de cristalinidade observado no filme de amido é menos definido.

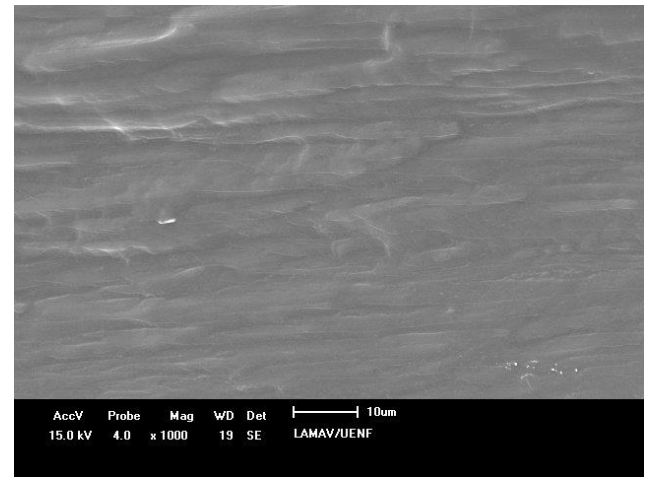
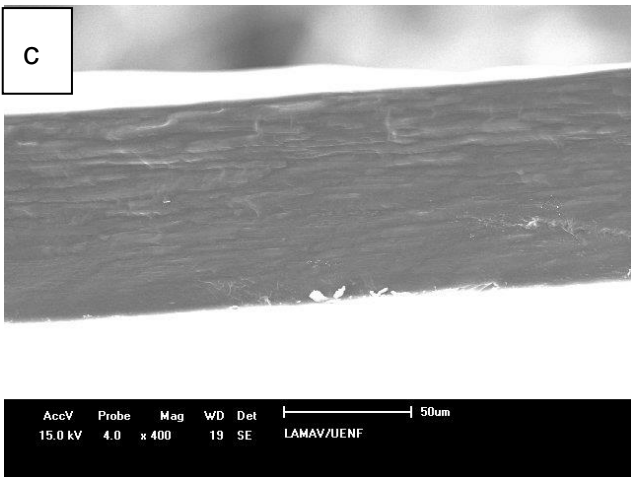
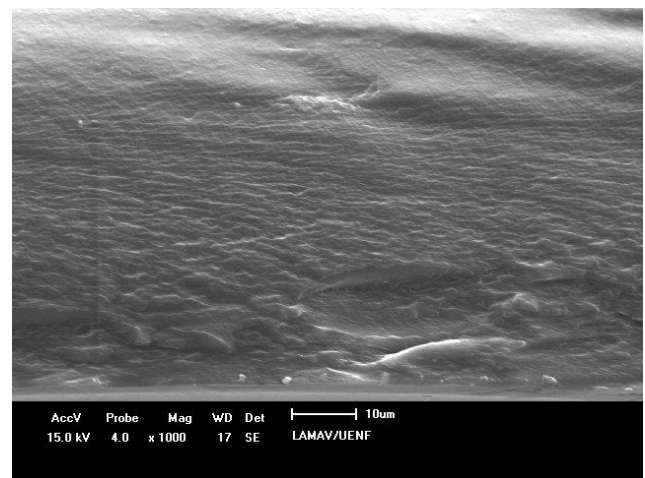
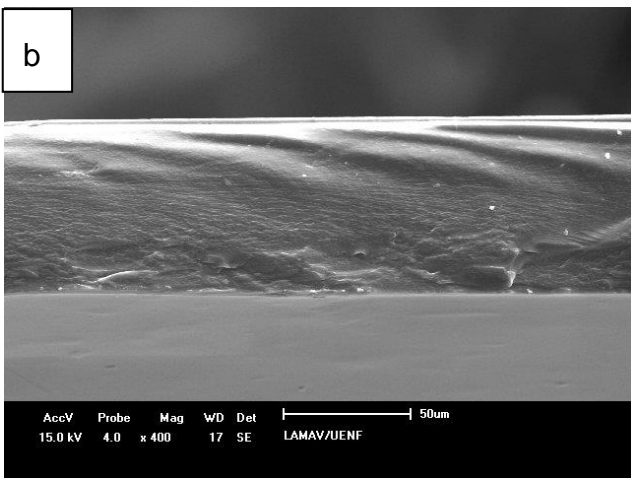
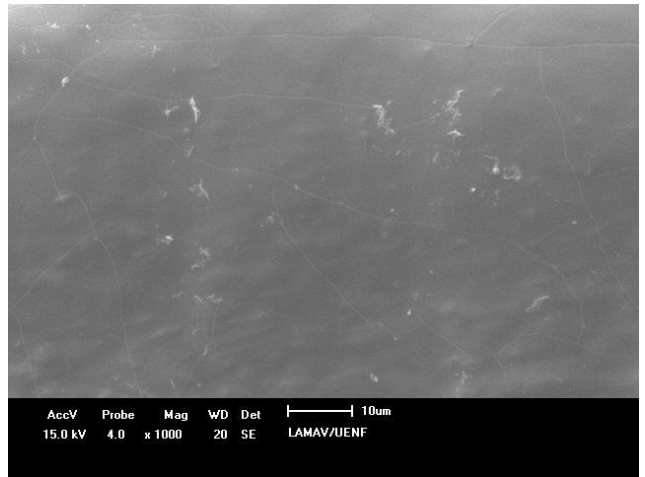
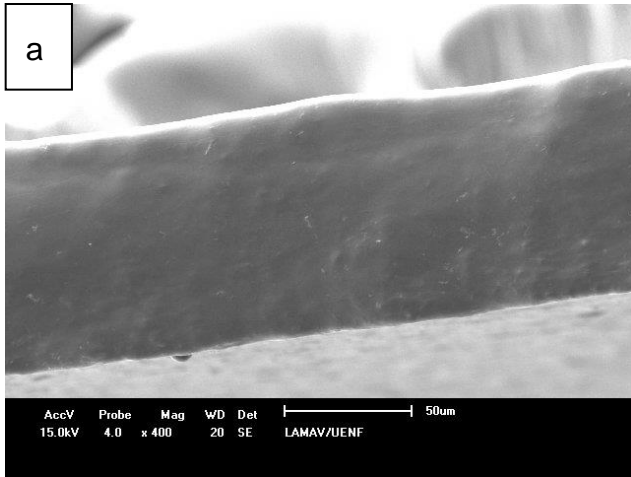
Assim quando se analisa o difratograma obtido para o filme de fécula de mandioca, observa-se que ocorreu uma perda na ordem estrutural do amido com mudança nos picos de cristalização. Os picos característicos do padrão de difração do amido desapareceram, e aparece somente um pico em aproximadamente  $2\theta = 20^\circ$ . Isso ocorre porque o grânulo de amido quando aquecido em excesso de água, sofre inchamento com consequente ruptura e a ordem estrutural desaparece, provocando mudanças ou perda na cristalinidade dos mesmos (SOEST E VLIEGENTHART, 1997).

Quando a quitosana é acrescentada os picos de cristalização são modificados e ficam mais definidos, mostrando que a quitosana influencia no aumento da cristalinidade dos filmes isso pode ser observado também com o aumento da entalpia de fusão observado por DSC.

#### **4.4 Morfologia dos filmes**

##### **4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A microestrutura de fratura dos filmes (Figura 23) foi estudada de modo a observar a possível formação de poros que pode ser formado pelo método de *casting* quando a temperatura e pressão não são controladas.



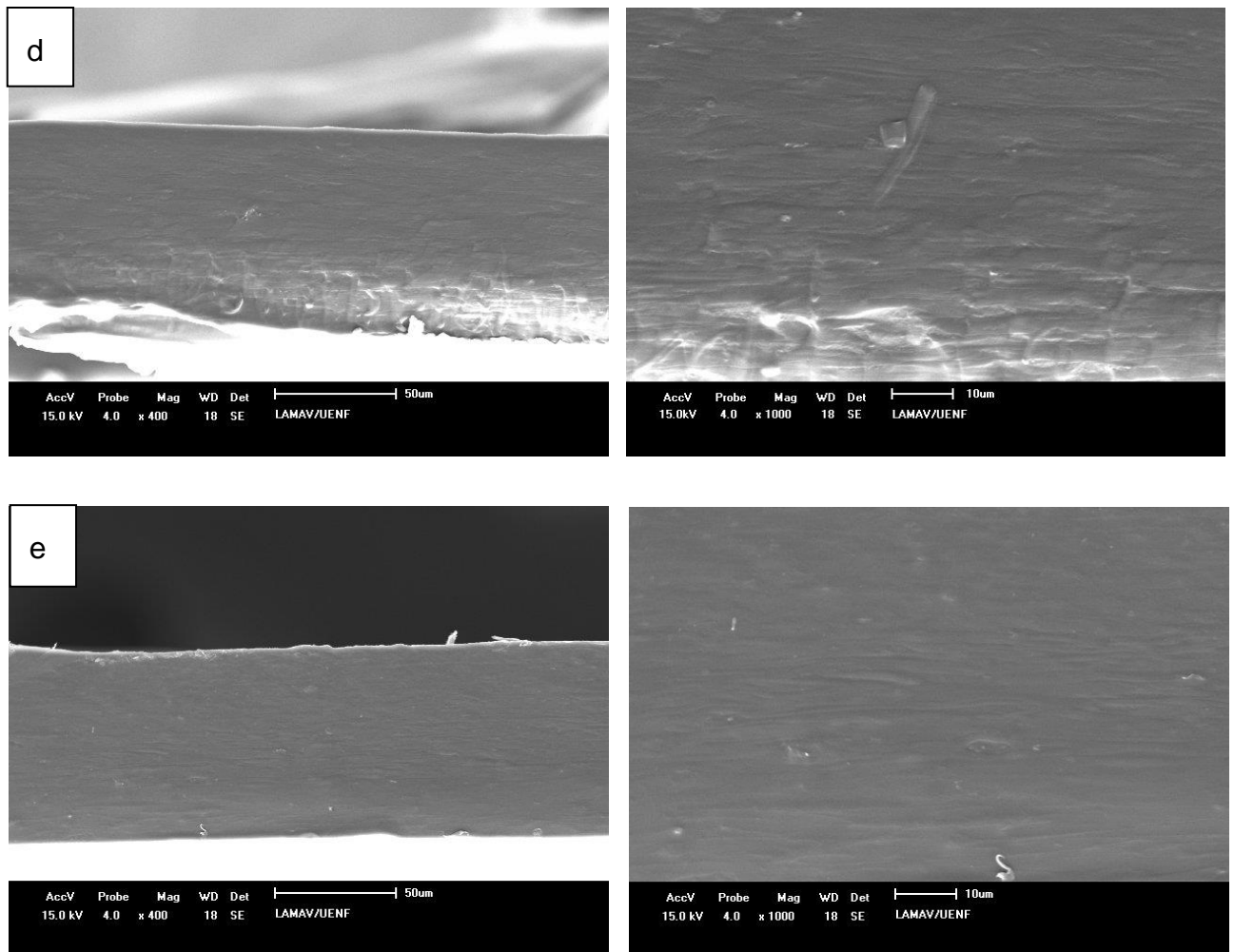


Figura 23: MEV da fratura dos filmes (a) amido, (b) quitosana, (c) amido:quitosana (75:25), (d) amido:quitosana (50:50), (e) amido:quitosana (25:75) com aumentos de 400 e 1000x.

Os filmes exibiram uma estrutura compacta, densa e ordenada, sem poros, o que sugere que a fécula de mandioca e a quitosana são provavelmente polímeros miscíveis, estando coerente com os resultados encontrados na Calorimetria Diferencial e Exploratória (DSC) e a análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Devido à ausência de poros, a permeabilidade dos filmes tende a ser reduzida, visto que a estrutura dos filmes é mais compacta.

A estrutura interna uniforme dos filmes sugere que a fécula de mandioca e a quitosana não tendem a segregar-se.

Esta boa miscibilidade de quitosana e amido também foi observado por Bonilla e colaboradores (2013) quando se trabalhou com misturas de quitosana e amido de trigo. Mathew e Abraham (2008) também encontraram uma boa miscibilidade molecular entre estes dois polímeros.

A presença de pequenos fragmentos de material provavelmente foi causada pela fratura filme do filme.

#### 4.4.2 Microscopia de Força Atômica (MFA)

As imagens de AFM pelo método de contato intermitente produziram informações sobre a superfície características das superfícies dos filmes densos.

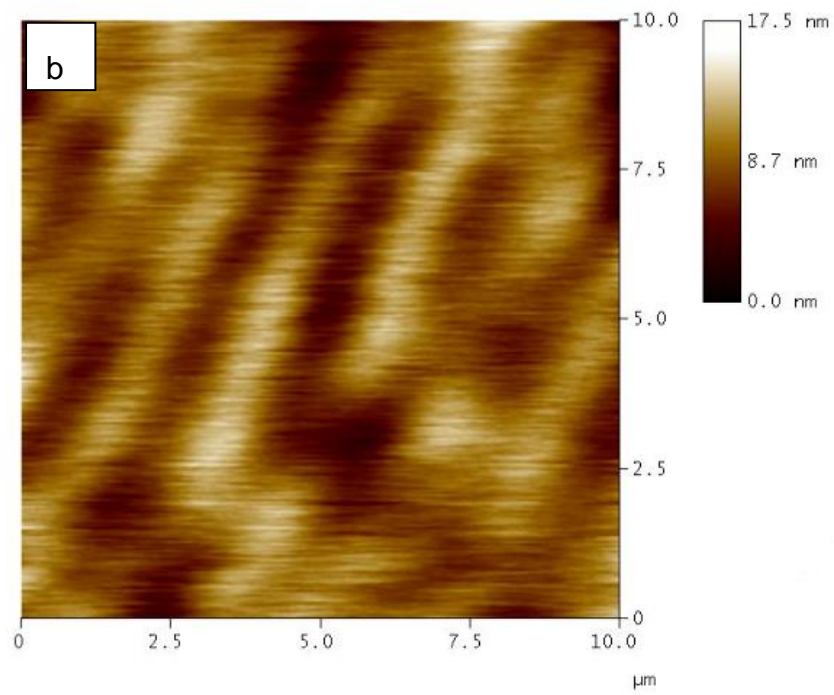
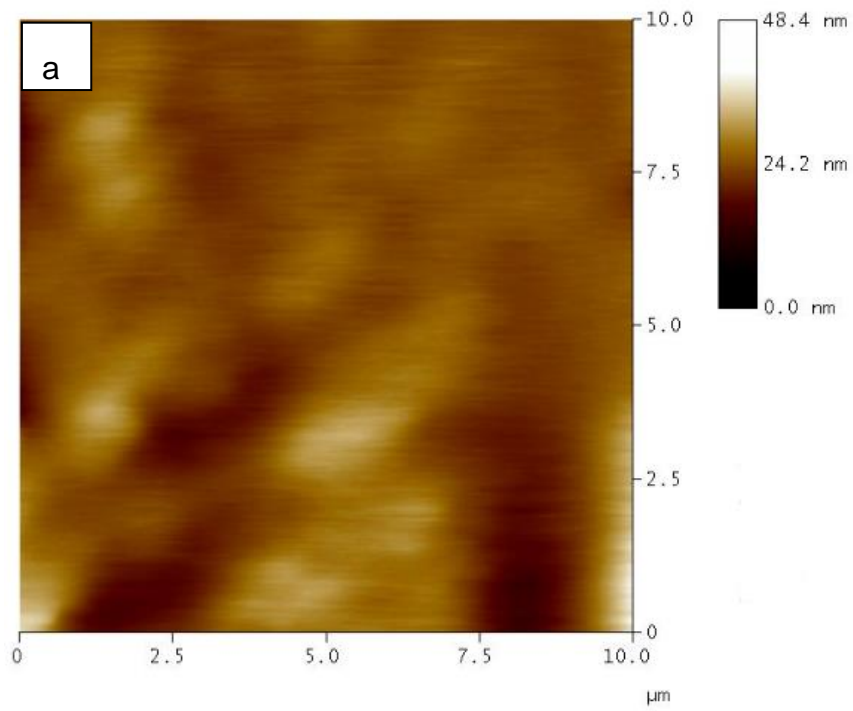
Verificou-se que a rugosidade dos filmes em relação ao filme de amido aumentou com a adição de quitosana (Tabela 7).

Os filmes de quitosana puros obtiveram superfície mais lisa e apresentaram os menores valores de rugosidade.

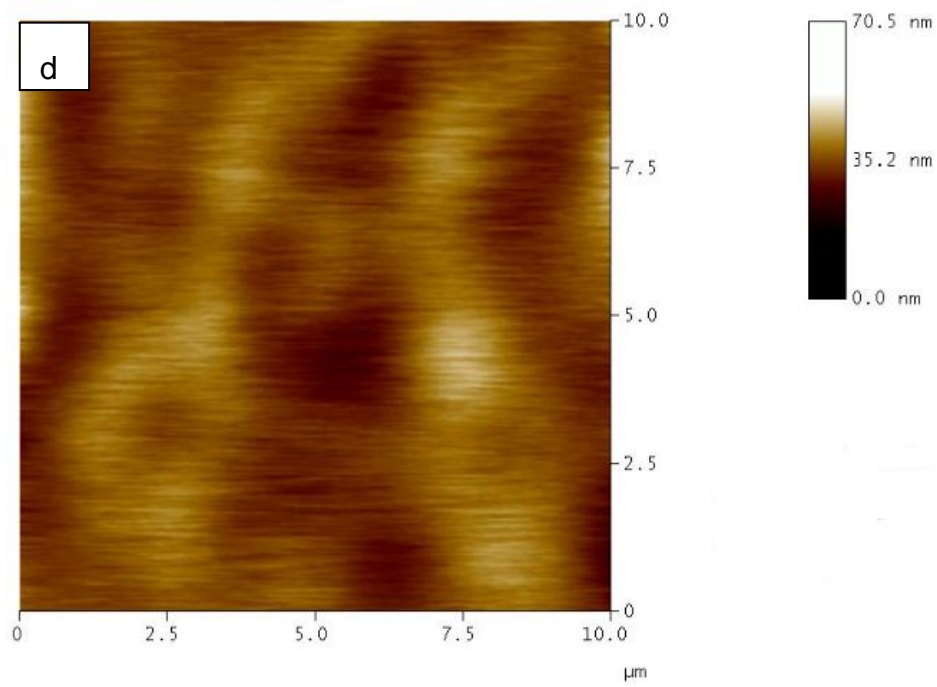
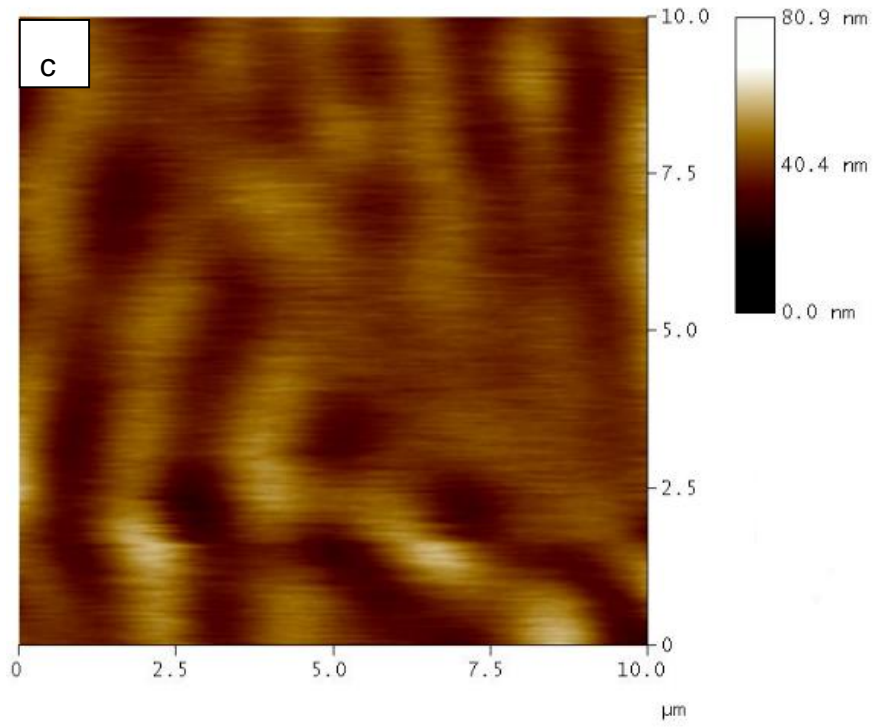
As imagens topográficas são mostras na Figura 24.

Tabela 7: Parâmetros de rugosidade Ra (rugosidade média), Rq (rugosidade RMS).

	<b>Ra (nm)</b>	<b>Rq (nm)</b>
<b>Amido</b>	2,160	3,009
<b>Amido:Quitosana (75:25)</b>	3,849	4,878
<b>Amido:Quitosana (50:50)</b>	2,622	6,218
<b>Amido:Quitosana (25:75)</b>	4,949	6,218
<b>Quitosana</b>	1,631	2,016







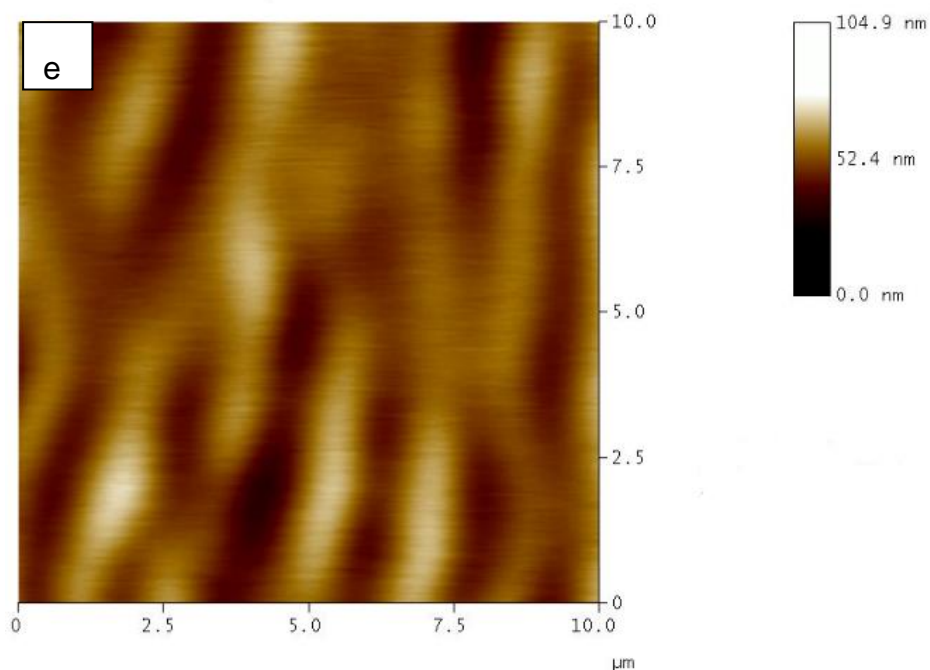


Figura 24: Imagem topográfica de MFA de filme (a) amido, (b) quitosana, (c) amido:quitosana (75:25), (d) amido:quitosana (50:50), (e) amido:quitosana (25:75).

Todos os filmes observados obtiveram boa integridade estrutural e sem poros ou fissuras.

O amido tem alta capacidade de reter umidade do ambiente. Essa capacidade de retenção de água das moléculas de amido pode ter efeito significativo sobre as imagens observadas dos filmes de amido.

Outro fator que pode ter influenciado a diferença de altura dos filmes é a pouca dissolução da amilose após a gelatinização, ou seja, a pouca dissolução da amilose aumenta a altura. Como pode se observar os filmes de quitosana possuem a menor variação topográfica.

#### 4.5 Propriedades de transporte

As propriedades de barreira são características importantes para filmes produzidos com polissacarídeos para saber se é possível a utilização em determinada finalidade, no caso embalagens de alimentos.

A taxa de permeabilidade de vapor de água foi determinada para saber a influência da quitosana nos filmes de amido.

A permeação do vapor de água e a taxa de permeação de vapor de água foi calculado pelas Equação 2 e Equação 3. Os valores calculados estão correlacionados na

Tabela 8 e Tabela 9, referentes a temperatura 30°C e 50°C respectivamente.

*Tabela 8: Valores de taxa de água transmissão (TPVA) e permeabilidade (PVA) vapor de água a 30°C para os filmes.*

<b>Filme</b>	<b>Espessura (mm)</b>	<b>TPVA (g h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>)</b>	<b>PVA (g h<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>)x 10<sup>-8</sup></b>
<b>Amido</b>	0,085 ± 0,005	13,58	0,20
<b>Quitosana</b>	0,120 ± 0,010	2,69	0,080
<b>Amido:Quitosana (75:25)</b>	0,095 ± 0,005	10,61	0,20
<b>Amido:Quitosana (50:50)</b>	0,105 ± 0,010	11,46	0,20
<b>Amido:Quitosana (25:75)</b>	0,125 ± 0,010	4,81	0,10

Os filmes de amido possuem uma permeabilidade maior do que os filmes de quitosana, isso porque a interação do amido com as moléculas de água é maior. Conforme se adiciona quitosana nas blendas há uma tendência na diminuição da permeabilidade dos filmes. O mesmo foi encontrado por outros autores (PELLISSARI *et al*, 2009; SHEN *et al.*, 2010).

Tabela 9: Valores de taxa de água transmissão (TPVA) e permeabilidade (PVA) vapor de água a 50°C para os filmes.

<b>Filme</b>	<b>Espessura (mm)</b>	<b>TPVA (g h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>)</b>	<b>PVA (g h<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>)x 10<sup>-8</sup></b>
<b>Amido</b>	0,085 ± 0,005	95,54	1,20
<b>Quitosana</b>	0,120 ± 0,010	89,17	1,60
<b>Amido:Quitosana (75:25)</b>	0,095 ± 0,005	70,06	1,00
<b>Amido:Quitosana (50:50)</b>	0,105 ± 0,010	57,32	0,90
<b>Amido:Quitosana (25:75)</b>	0,125 ± 0,010	76,43	1,40

As taxas de permeabilidade em temperatura de 50°C aumenta como é esperado, mas tendência da quitosana diminuir a permeabilidade dos filmes se mantem.

A umidade relativa do ambiente pode ter influenciado o comportamento fora do esperado da blenda amido:quitosana (25:75), que era a redução da taxa de permeabilidade, comparado com a blenda amido:quitosana (50:50).

Observa-se nas duas temperaturas que existe uma influência da espessura do filme na permeabilidade, por isso é normalizado ao realizar os cálculos.

Valores de permeabilidade de filmes sintéticos encontrados por CUQ; GONTARD e GUILBERT (1995) estão listados na Tabela 10.

Tabela 10: Valores de permeabilidade de filmes sintéticos (CUQ; GONTARD e GUILBERT, 1995).

Tipo de filme	Temperatura (°C)	Espessura (mm)	Umidade relativa (%)	Permeabilidade ao vapor de água x 10 <sup>-8</sup> (g m <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> )
PEBD	38	0,025	95 – 0	0,0173
PEAD	38	0,025	97 – 0	0,0043
Folha de alumínio	38	0,025	95 – 0	0,00001040

Comparando-se os valores encontrados na literatura de filmes sintéticos, pode-se observar que as permeabilidades encontradas em filmes de polissacarídeos são maiores que encontrada nos filmes sintéticos.

As altas permeabilidades sugerem o uso desses filmes em alimentos frescos como verduras e vegetais já que esse tipo de alimento necessita de uma troca maior de vapor de água.

## 4.6 Propriedades térmicas e composição dos filmes

### 4.6.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas (TGA) e suas derivadas (DTG) são apresentadas nas Figura 25 e Figura 26 respectivamente.

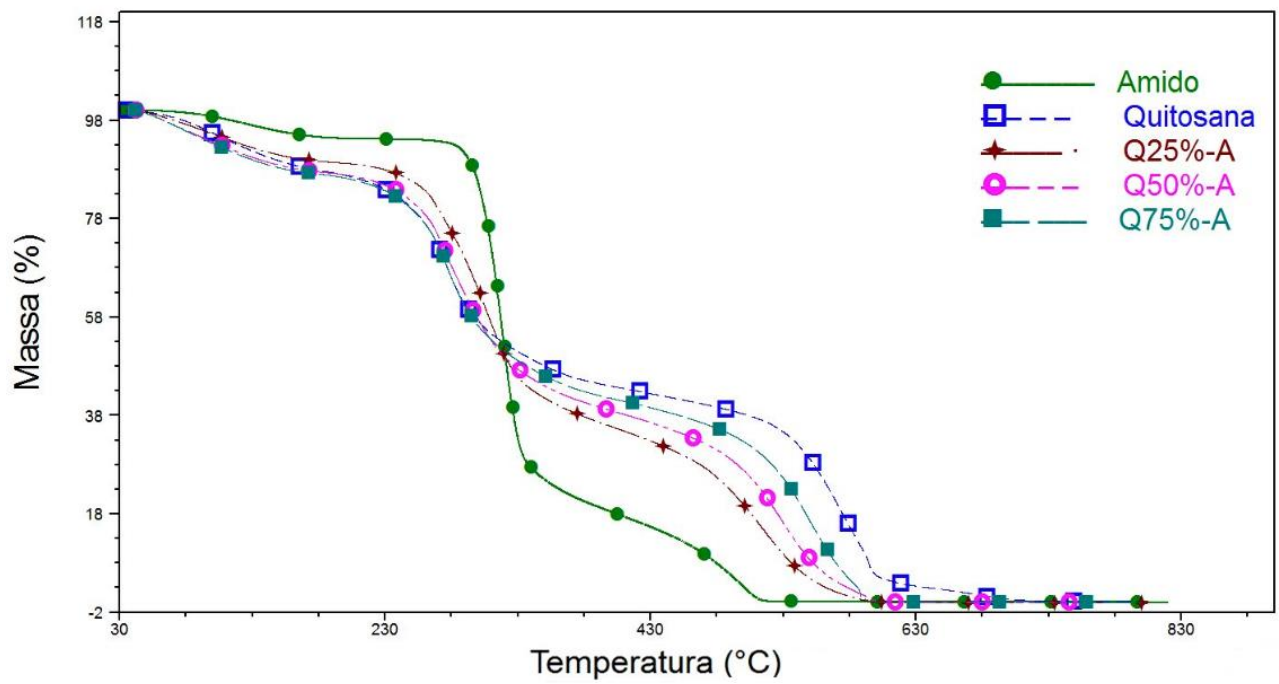


Figura 25: TG dos filmes.

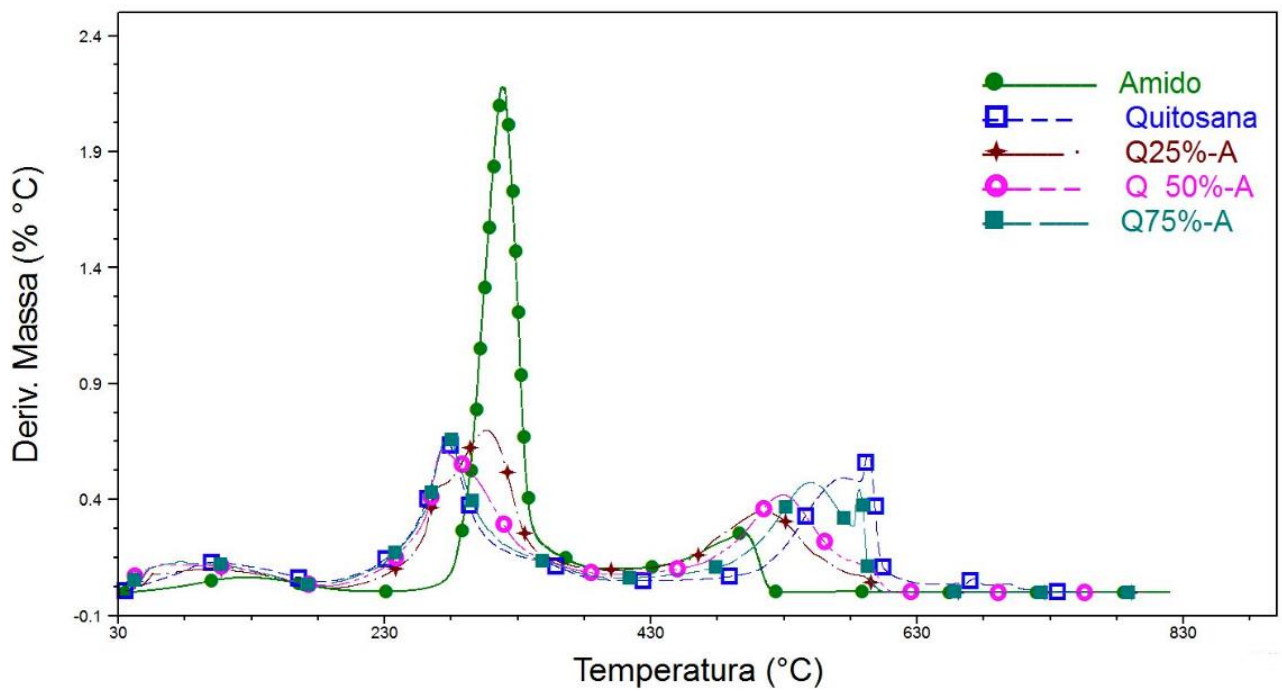


Figura 26: DTG dos filmes.

A perda de massa dos filmes foi observada em três estágios como mostra a Tabela 11.

Tabela 11: Estágios de perda de massa dos filmes.

Tipo de filme	Perda (%)	Perda (%)	Perda (%)
	1º estágio	2º estágio	3º estágio
	(90 – 100°C)	(230 – 430°C)	(430 – 630°C)
<b>Amido</b>	7	72,5	20,5
<b>Quitosana</b>	12	37,5	50,5
<b>Amido: Quitosana (75:25)</b>	17	50	33
<b>Amido: Quitosana (50:50)</b>	17	42,5	40,5
<b>Amido: Quitosana (25:75)</b>	17	40	43

O primeiro estágio está relacionado com a perda de umidade dos filmes que ocorre entre 90 e 100°C. O filme de amido perdeu 7% da massa original referente água. O filme de quitosana perdeu 12% de umidade. Assim conforme se adiciona quitosana ao filme de amido a porcentagem de umidade aumenta. Isso pode ser devido a maior dificuldade de se eliminar água dos filmes que contém quitosana.

O segundo estágio corresponde a decomposição inicial dos polissacarídeos e ocorre entre 230°C e 430°C para todos os filmes. No filme de amido o pico foi observado em 320°C, onde ocorre a maior perda de massa. Os filmes de amido são mais resistentes ao início da perda nesse estágio, mas quando se inicia a degradação a perda de material corresponde a 72,5% e é maior do que nos outros filmes.

No filme de quitosana a porcentagem de perda de massa no segundo estágio é de 37,5%. Conforme se adiciona quitosana ao amido a perda de

massa diminui, mostrando que a quitosana possui uma estabilidade térmica maior.

O terceiro e último estágio corresponde a degradação total dos materiais. O filme de amido se degrada em uma temperatura de 530°C, já o filme de quitosana a degradação ocorre a uma temperatura de 600°C. Logo quando se adiciona quitosana ao amido, as blendas conseqüentemente tornam-se mais estáveis e se degradam a uma temperatura maior.

#### 4.7 Propriedades termomecânicas por DMA

As curvas de módulo de armazenamento e Tan Delta em relação a temperatura são apresentadas na Figura 27 e Figura 28.

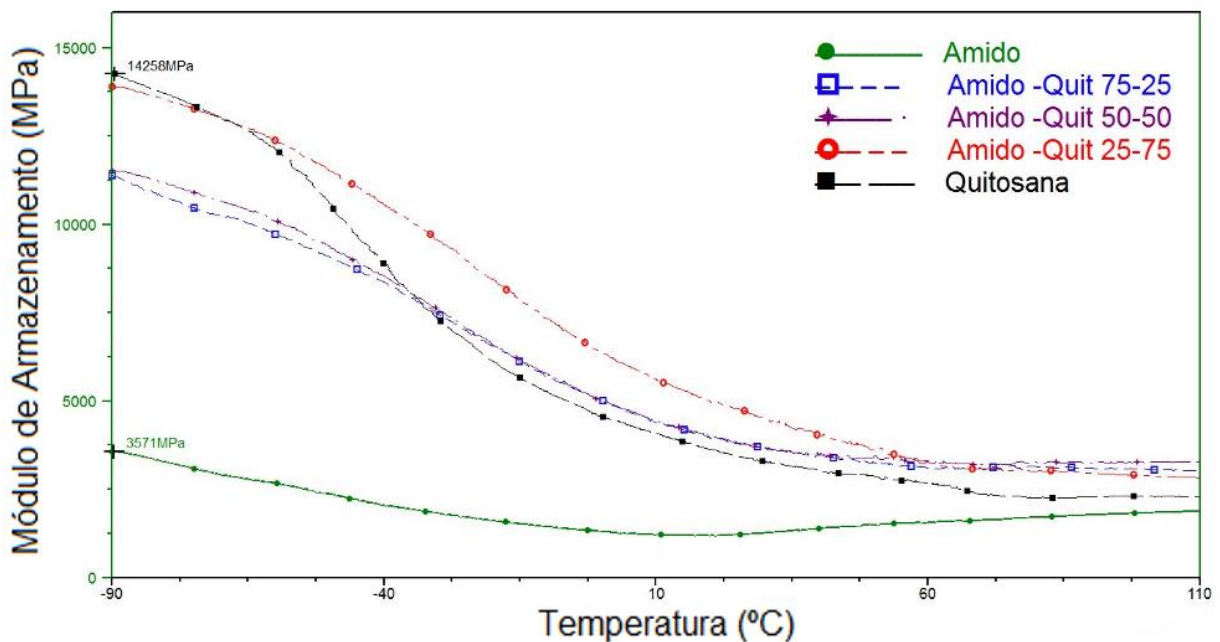


Figura 27: Módulo de armazenamento obtido por DMA.



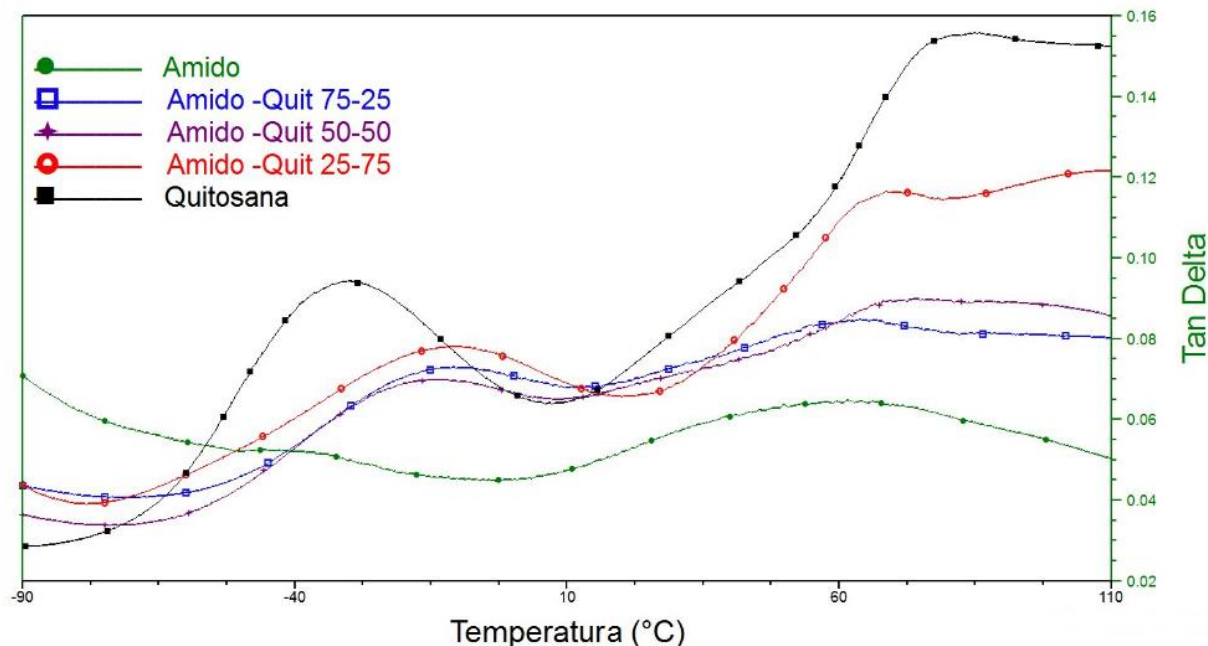


Figura 28: Tan Delta dos filmes.

A temperatura de transição do vítrea ( $T_g$ ) do amido e produtos a base de amido é uma das propriedades térmicas importantes, mas a medição da  $T_g$  por DSC é difícil uma vez que a alteração de capacidade de calor é geralmente mais fraca do que a dos polímeros convencionais, por exemplo, o calor de fusão do polipropileno é de cerca de 80 kcal / g (MILLER, 1989), ao passo que do amido é apenas cerca de 0,95 cal / g (Liu *et al.*, 2006 e Lund, 1984).

Assim alguns investigadores (Biliaderis, 1992, Chinachoti, 1996 e Maurice *et al.*, 1985) consideraram que a DSC pode não ser adequado para estudar a  $T_g$  do amido, porque a capacidade de calor de transição é muito fraca e frequentemente é mascarada pelo pico endotérmico de gelatinização. O DMA foi feito para entender a contribuição de transições e propriedades dos filmes. A viscoelasticidade das películas foi monitorizada em função da temperatura.

Uma vez que o módulo de armazenamento é uma medida da energia armazenada elasticamente, e o módulo de perda é uma medida da energia perdida, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de uma amostra pode ser

definida como a temperatura que corresponde a uma diminuição do módulo de armazenamento ou a valores máximos de perda módulo e Tan Delta durante uma varredura.

O módulo de armazenamento da quitosana é maior do que os filmes de amido, ou seja, filmes de quitosana armazenam maior energia do que filmes de amido. Assim pode-se concluir pelo módulo de armazenamento que filmes de amido são mais frágeis já que armazenam menos energia. A quitosana modifica os filmes de amido, fornecendo maior flexibilidade e deixando os filmes de amido menos frágeis.

O gráfico de Tan Delta mostra as transições do material. Os picos maiores são referentes a movimentação de muitos segmentos da cadeia. Ele caracteriza a Tg, em que o material passa do estado vítreo para o estado borrachoso. No filme de amido, esse pico pode ser observado em 50°C, já no filme de quitosana esse pico pode ser observado a -40°C. Assim com a mistura da quitosana no amido observou-se a diminuição da temperatura nesses picos.

A temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente sugere que esses filmes são razoavelmente flexíveis à essa temperatura e que a quitosana influenciou na diminuição da temperatura de transição vítrea dos filmes de amido.

## 5 Conclusão

Foi possível a preparação de filmes puros e blendas de amido e quitosana. Esse estudo é importante para o planejamento de novos materiais na utilização de embalagens de alimentos.

A partir da técnica FTIR foi possível identificar os principais grupos funcionais presentes nos filmes puros e nas blendas. Comparando-se com filmes de amido e quitosana puro, observou-se que ocorreu interação da quitosana e amido. Essa interação pode ser observada no grupo amino da quitosana e hidroxilo da amilose e amilopectina presentes no amido.

As análises de microscopia eletrônica evidenciaram a formação de filmes com estruturas homogêneas e densos. As análises de AFM mostraram que filmes de quitosana são menos rugosos que filmes de amido, por esse motivo a permeabilidade dos filmes de quitosana são menores que a permeabilidade dos filmes de amido.

A termogravimetria mostrou a influência térmica da quitosana nas blendas. Os filmes de quitosana e os filmes com adição de quitosana foram mais estáveis e se degradaram a uma temperatura maior.

Não foi possível a determinação das Tgs por DSC, o pico da transição vítrea pode ter se sobreposto ao pico endotérmico de fusão. Os picos de fusão foram bem definidos e a entalpia de fusão dos filmes de quitosana e das blendas foram maiores comparados aos filmes de amido.

Os difratogramas de DRX mostraram que os filmes de amido possuem picos de cristalização menores do que amidos não gelatinizados, mostrando que a água modifica a estrutura cristalina desses filmes. Quando compara-se com filmes de quitosana observa-se que esses filmes possuem picos de cristalinidade mais definidos. Portanto, os filmes de amido sofrem modificação e os picos de cristalização ficam mais definidos com a adição de quitosana.

As análises de DMA forneceram informações importantes. Filmes de quitosana possuem maior módulo de armazenamento, assim são menos

frágeis comparados aos filmes de amido que armazenam menos energia. Picos nos gráficos de Tan Delta nos fornece as informações das Tgs dos filmes formulados. Pôde-se perceber a influência da quitosana na diminuição da Tg do filme de amido.

Observando todos os resultados, filmes de amido com quitosana tem potencial para utilização em embalagens de alimentos, pois ocorreu a interação entre os polímeros e os filmes.

Visto que as permeabilidades encontradas foram relativamente altas, esse tipo de filme é ideal para alimentos frescos, como frutas, verduras, legumes que exigem altas permeabilidades, não podendo ser utilizados em alimentos secos pois a alta permeabilidade afetaria a qualidade do alimento.

## 6 Sugestões para trabalhos futuros

Em estudos iniciais os filmes têm potencial em utilização em embalagens de alimentos, mas algumas outras análises seriam importantes para comprovação da utilização desse tipo de embalagens para alimentos:

- Analisar a capacidade antibacteriana dos filmes em testes *in vitro* com micro-organismos patogênicos;
- Fazer análise de biodegradação dos filmes;
- Utilizar os filmes em alimentos específicos e analisar a qualidade do alimento durante o prazo de validade;

## 7 Referências Bibliográficas

- ABAM - Associação Brasileira de Produção de Fécula de Mandioca. Disponível em: <http://www.abam.com.br/estatisticas-producao.php>. Acessado em: janeiro/2015.
- ABRE (Associação Brasileira de Embalagens). Disponível em: <http://www.abre.org.br/setor/estudo-macroeconomico-da-embalagem-abre-fgv/>.Acessado em: janeiro/2016.
- ANDERSEN P. J.; ONG, S.; CHRISTENSEN, B. J.; HODSON, S. K. Compositions and methods for manufacturing starch-based compositions. USA: Patent n. 6.168.857, 2001.
- ALLEM, A. C. The origin of *Manihot esculenta crantz* (Euphorbiaceae). *Genet. Resour. Crop. Ev.*, Dordrecht, v. 41, nº 3, p.133-150, 1994.
- ALVES, V.D.; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M. V. E. Effects of glycerol and amylose enrichment on cassava starch films properties. *Journal of Food Engineering*, Essex, v. 78, n. 2, p. 941-946, 2007.
- AMBROSI, A.; MORRIN A.; SMYTH, M.R.; KILLARD, A.J. The application of conducting polymer nanoparticle electrodes to the sensing of ascorbic acid; *Analytica Chimica Acta*, v.609, p.37-43, 2008.
- ANKER, M.; BERNTSEN, J.; HERMANSSON, STADING, A.M. M. Improved water vapor barrier of whey protein films by addition of an acetylated monoglyceride. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 3, p. 81–92, 2001.
- ARAÚJO, G. K. P. Desenvolvimento de Filmes Biodegradáveis de Amido Incorporados com Extrato De Própolis. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2014.
- ARVANITTOYANNIS, I.; BILIADERIS, C.G. Physical properties of polyol-plasticized edible blends made of methyl cellulose and soluble starch. *Carbohydrate Polymers*, v.38, p.47-58, 1999.

- AVELLANEDA, C. O., AEGERTER M. A., PAWLICKA A.; Caracterização de filmes finos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com propriedades electrocrômicas. Química Nova, v.3, p.365-367, 1998.
- AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; LIA FOOK, M. V.; COSTA, A. C. F. M. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.2.3, p.27-34, 2007.
- AYRANCI, E.; TUNC; S. A method for the measurement of the oxygen permeability and the development of edible films to reduce the rate of oxidative reactions in fresh foods. Food Chemistry, v. 80, p. 423–431, 2003.
- BALDWIN, E. A.; CARRIEDO, M. O. Edible coatings and films to improve food quality. Lancaster (USA): Technomic Publishing Co, 1994.
- BANGYEKAN, C.; AHT-ONG, D.; SRIKULKIT, K. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. Carbohydrate Polymers, v.63, p.61–71, 2006.
- BILIADERIS, C.G. Structures and phase transitions of starch in food systems. Food Technology, v. 46, p. 98–145, 1992.
- BOBBIO, A. P.; BOBBIO, F. O. Introdução a Química de Alimentos. 3ª ed. São Paulo: Livraria Varela, 2003.
- BRASIL, Resolução nº 12/78 da comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Aprova as normas técnicas especiais do Estado de São Paulo, revistas pela CNNPA, relativas a alimentos e bebidas. Diário oficial da República federativa do Brasil, Brasília, jun. 1978.
- BRAVIN, B.; PERESSINI, D.; SENSIDONI, A. Development and application of polysaccharide-lipid edible coating to extend shelf life of dry bakery products. Journal of Food Engineering, v.76, p.280-290, 2006.
- CARVALHO, R. M. Desenvolvimento e caracterização de biofilmes à base de gelatina. Campinas, 1997, 128p. Dissertação Mestrado Engenharia de Alimentos – Universidade de Campinas. Campinas.
- CEREDA, M. P. Propriedades gerais do amido, agricultura (Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas). São Paulo: Fundação Cargil, v.1, p.13-204, 2001.

- CEREDA, M. P. Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca. São Paulo: Fundação Cargill, v.4, p. 210-217, 2001.
- CHA, D.S.; CHINNAN, M.S. Biopolymer-based antimicrobial packaging: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v.44, p.223-237, 2004.
- CHAROENKUL, N. et al. Physicochemical characteristics of starches and flours from cassava varieties having different cooked root textures. *LWT - Food Science and Technology*, v. 44, n. 08, p. 1774-1781, out. 2011.
- CHILLO, S.; FLORES, S.; MASTROMATTEO, M.; CONTE, A.; GERSCHENSON, L.; NOBILE, M.A. Influence of glycerol and chitosan on tapioca starch-based edible film properties. *Journal of Food Engineering* v.88, p.159-168, 2008.
- CHINACHOTI, P. Characterization of thermomechanical properties in starch and cereal products. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 47, p. 195–213, 1996.
- CHIVRAC, F.; ANGELLIER-COUSSY, H.; GUILLARD, V.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. How does water diffuse in starch/montmorillonite nanobiocomposite materials. *Carbohydrate Polymers*, v. 82, p. 128–135, 2010.
- COMA, V.; DESCHAMPS, A.; MARTIAL-GROS A. Bioactive packaging materials from edible chitosan polymer — Antimicrobial activity assessment on dairy-related contaminants. *Journal of Food Science*, v.68 p. 2788–2792, 2003.
- COMA, V.; MARTIAL-GROS A.; GARREAU, S.; COPINET, A.; SALIN, F.; DESCHAMPS, A. Edible antimicrobial films based on chitosan matrix. *Journal of Food Science*, v.67, p. 1162–1169, 2002.
- CRIPPA, Agnaldo; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. Desempenho de Filmes Multicamadas em Embalagens Termoformadas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, nº 3, p. 188-193, 2007.



- CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Functional properties of myofibrillar protein – based biopackaging as affected by film thickness. *Journal of Food Science*, Chicago, v. 61, n. 3, p. 580- 584, 1996.
- DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.39, n.3, outubro 2008. p.945-954.
- DEVLIEGHERE, F.; VERMEULEN A.; DEBEVERE, J. Chitosan: antimicrobial activity, interactions with food componentes and applicability as a coating on fruit and vegetables. *Food Microbiology* v. 21, p. 703–714, 2004.
- DEBEAUFORT, F; QUEZADA-GALLO, J.A.; VOILLEY, A. Edible Films and Coatings: Tomorrow’s Packaging: a Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v.38, nº 4, p.299-313, 1998.
- DIAS, A. B. Desenvolvimento e Caracterização de filmes biodegradáveis obtidos de amido e de farinha de arroz. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico (CTC). Florianópolis, 2008.
- DURANGO, A.M.; SOARES, N.F.F., ANDRADE, N.J. Microbiological evaluation of an edible antimicrobial coating on minimally processed carrots. *Food Control*, v. 17, p. 336–341, 2006
- DUTTA, P.K.; SHIPRA TRIPATHI; MEHROTRA, G.K, JOYDEEP DUTTA. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. *Food Chemistry* v.114, p.1173–1182, 2009.
- EUROPEAN BIOPLASTICS. *Plastics - The Facts 2011* An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2010.
- EZEQUIEL, J.M.B. Efeito da extrusão e da umidade na digestibilidade do milho. In: *Anais XIII e XIV Semana de Seminários da Universidade de Uberaba*. Uberaba: Editora Universidade de Uberaba, 2002.
- FAMÁ, L.; ROJAS, A.M.; GOYANES, S.; GERSCHENSON, L.N. Mechanical properties of tapioca–starch edible films containing sorbates. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, v.38, pp. 631–639, 2005.

- FAO- Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura. Disponível em: <https://www.fao.org.br/>. Acessado em: março/2015.
- FARRIS, S.; SCHAICH, K. M.; LIU, L.S.; PIERGIOVANNI, L.; YAM, K. L. Development of polyion-complex hydrogels as an alternative approach for the production of bio-based polymers for food packaging applications: a review. *Trends in Food Science & Technology*, v.20, p. 316-332, 2009.
- FDA. Recycled Plastics in Food Packaging. Disponível em: <http://www.fda.gov/Food/IngredientsPackagingLabeling/PackagingFCS/RecycledPlastics/ucm093435.htm>. Acessado em: dezembro/2014.
- FECHINE, G. J. M. A Era dos Polímeros Biodegradáveis. *Plástico Moderno*, nº423, 2010.
- FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K.L. *Química de Alimentos*. 4ªed. Porto Alegre. Livraria Artmed, 2010.
- FLORES, S.; FAMÁ, L.; ROJAS, A.M.; GOYANES, S. L.; GERSCHENSON. Physical properties of tapioca–starch edible films: Influence of filmmaking and potassium sorbate. *Food Research International*, v. 40, p. 257–265, 2007.
- FLORES, S.; HAEDO, A.S.; CAMPOS, C.; GERSCHENSON L. Antimicrobial performance of sorbates supported in a tapioca starch edible film. *European Food Research and Technology*, v.225, p. 375–384, 2007.
- FREITAS, R.A.; PAULA, R.C.; FEITOSA, J.P.A.; ROCHA, S.E.; SIERAKOWSKI, M.R. Amylose contents, rheological properties and gelatinization kinetics of yam (*Discorea alata*) and cassava (*Manihot esculenta*) starches. *Carbohydrate polymers*, v.55, n.1, p.3-8, 2004.
- GALDEANO, M. C. Filmes e laminados biodegradáveis de amido de aveia com diferentes plastificantes, produzidos por *casting* e extrusão. 2007. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina.
- GAN, P. P.; PAUL, D. R. Phase Behavior of Blends of Styrene/Maleic Anhydride Copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 54, n. 3, p. 317-331, 1994. DOI: 10.1002/app.1994.070540306

- GARCIA, M.; MARTINO, M.; ZARITZKY N. Plasticized starch based coatings to improved strawberry (*Fragaria ananassa*) quality and stability. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v.46, p. 3758–3767, 1998.
- GARCIA, M.; MARTINO, M.; ZARITZKY N. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. *Journal of Food Science*, v.65, p. 941–947, 2000.
- GÓMEZ-GUILLEN, M; PEREZ-MATEOS, M; GÓMEZ-ESTACA, E; LOPEZ-CABALLERO, E.; GIMENEZ, B.; MONTERO, P. Fish gelatina: a renewable material for developing active biodegradable films. *Trens in Food Science and Technology*, v.20, p.3-16, 2008.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Edible wheat gluten films: Influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *Journal of Food Science*, v.57, p.190–195, 1992.
- GOOSEN, M. E. A. Applications of chitin and chitosan. Technomic Publishing Company, Lancaster, 1996.
- GOY, R. C.; BRITTO, D.; ASSIS, O. B. G. A Review of the antimicrobial activity of chitosan. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, nº 3, p. 241-247, 2009.
- HAN, C.; ZHAO, Y.; LEONARD, S.W.; TRABER, M.G. Edible coating to improve storability and enhance nutritional value of fresh and frozen strawberries (*Fragaria x Ananassa*) and raspberries (*Rubus ideaus*). *Postharvest Biology and Technology*, v. 33, p. 67–78, 2004.
- HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* nº 28, v.1, p.231-240, 2008.
- HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P. Utilização de biofilmes na conservação pós-colheita de morango (*Fragaria ananassa* Duch). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 19, n. 2, p. 231-233, 1999.
- IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B. Compatibilization In Bio-Based and Biodegradable Polymer Blends. *European Polymer Journal* v.49, p.1215-1233, 2013.

- JAYASEKARA, R.; HARDING, I.; BOWATER, I.; LONERGAN, G. Biodegradability of selected range of polymers and polymer blends and standard methods for assessment of biodegradation. *Journal of Polymer and the Environment*, v.13, nº 03, p.231-251, 2005.
- JONG-WHAN, R.; HWAN-MAN, P; CHANG-SIK, H. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, v.38, p.1629-1652, 2013.
- KAFETZOULOS, D.; MARTINOV, A.; BOURIOTIS, V. Chitin Enzymology; Muzzarelli, R. A. A. *European Chitin Soc: Ancona*, 1993.
- KAMPEERAPAPPUN, P.; AHT-ONG, D.; PENTRAKOON, D.; SRIKULKIT, K. Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. *Carbohydrate Polymers*, v. 67, p. 155-163, 2007.
- KESTER, J. J.; FENNEMA, O. R. Edible films and coating: a review. *Food Technology*. V.40, nº 12, p.47-59, 1986.
- KOH, K. A.; KIM, J. H.; LEE, D. H.; LEE, M.; JEONG, H. M. *Eur. Polymers*, v.34, p. 1229, 1998.
- KUMAR, M.N.V. R. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers* v.46, p.1 –27, 2000.
- LADEIRA, T. M. S.; PENA, R. S. Propriedades físico-químicas e tecnológicas dos polvilhos azedos de três cultivares de mandioca. *Alim. Nutr. Araraquara*, v.22, nº4, p.631-640, 2011.
- LAKISS, L., KECHT J., de WAELE V., MINTOVA S.; Copper-containing nanoporous films; *Superlattices and Microstructures*, v.44, p.617-625, 2008.
- LANCELLOTTI, A. *Bioplastics in Brazil: Beyond the Green Speech*. Frost & Sullivan. 2010.
- LATNER, K.; O'KRAY, C.; JIANG, J. CHINA, Peoples republic of bio-fuels an alternative future for agriculture. *Foreign Agricultural Service*, 2006.
- LAWTON, J. W.; SHOGREN, R. L.; TIEFENBACHER, K. F. Effect of batter solids and starch type on the structure of baked starch foams. *Cereal Chemistry*, London, v. 76, n. 5, p. 682-687, 1999.

- LAWTON, J. W.; SHOGREN, R. L.; TIEFENBACHER, K. F. Aspen fiber addition improves the mechanical properties of baked cornstarch foams. *Industrial Crops and Products*, Amsterdam, v. 19, n .1, p. 41-48, 2004.
- LI, J.; ZIVANOVIC, S.; DAVIDSON, P. M.; KIT, K. Characterization and comparison of chitosan / PVP and chitosan / PEO blend films. *Carbohydrate Polymers*. v. 79, p. 786 - 79, 2010.
- LIU, H.; YU, L.; XIE, F.; CHEN, L. Gelatinização do amido de milho com diferentes teores de amilose / amilopectina. *Os Polímeros de hidratos de carbono*, v.65, p. 357-363, 2006.
- LOPEZ, O.; GARCIA, M. A.; VILLAR, M. A.; GENTILI, A.; RODRIGUES, M. S.; ALBERTENGO, L. Thermo-compression of biodegradable thermoplastic corn starch films containing chitin and chitosan. *Food Science and Technology*, v. 57, p. 106. 2014.
- LUNA, C. B. B; SILVA, D. F. D.; BASÍLIO, S. K. T.; ARAÚJO, E. M.; SILVA, A. L.; BEZERRA, A. F. C. Desenvolvimento de Blendas Poliméricas visando a Tenacificação dos Polímeros: Uma revisão. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, Londrina, v. 36, n. 1, p. 67-80, 2015.
- LUND, D.B. Influence of time, temperature, moisture, ingredients and processing conditions on starch gelatinization. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v.20, p. 249–273, 1984.
- MALI, S.; KARAM, L. B.; RAMOS, L.P.; GROSSMANN, M.V.E. Relationships among the composition and physicochemical properties of starches with the characteristics of their films. *Carbohydrates polymers*, v.52, p. 7720-7725, 2004.
- MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., GARCÍA, M. A., MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, Barking, v. 56, n. 2, p. 129-135, 2004.
- MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., GARCÍA, M. A., MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. Mechanical and thermal properties of yam starch films. *Food Hydrocolloids*, Oxford, v. 19, n. 1, p. 157-164, 2005

- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Revisão. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. Semina: Ciências Agrárias, Londrina, v. 31, nº 1, p. 137-156, 2010.
- MAURICE, T.J.; SLADE, L.; SIRETT, R.R.; PAGE, C.M. Polysaccharide-water interactions- Thermal behavior of rice starch. D. Simatos, S.L. Multon (Eds.), Properties of water in foods, Nilhoff Dordrecht, Netherlands, p. 211–227, 1985.
- MATHEW, S.; BRAHMAKUMAR, M.; ABRAHAM, T. E. Microstructural Imaging and Characterization of the Mechanical, Chemical, Thermal, and Swelling Properties of Starch–Chitosan Blend Films. Biopolymers, v. 82, p.176–187, 2006.
- MATHEW, S; BRAHMAKUMAR, M; ABRAHAM, T. M. Microstrutural imaging and characterization of the mechanical, chemical, termal and swelling properties of starch-chitosan blends films. Biopolymer, v.82, p.176-187, 2006.
- MILLER, R.L. Crystallographic dados para vários polímeros. J. Brandrup, Immergut EH (Eds.), and book de Polímeros (VI), Wiley Press, Nova Iorque, pp. 1-208, 1989.
- MOJOVIĆ, L.; NIKOLIĆ, S.; RAKIN, M.; VUKASINOVIĆ, M. Production of bioethanol from corn meal hydrolyzates, Fuel, v.85, n.12-13, p.1720-1755, 2006.
- MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T.; SELKE, S. E.; HARTE, B. R.; HINRICHSEN, G. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction. In: MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.
- MOORTHY, S. N. Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches: a review. Starch/Starke, v.54, p.559-592, 2002.
- NEWMAN, S. Rubber Modification of Plastics. In: Paul, R.R. & Newman, S. Polymer blend. New York: Academic, 1978.
- OLIVEIRA, M. A. O.; CEREDA, M. P. Pós-colheita de pêssegos (*Prinus persica* L. Bastsch) revestidos com filmes a base de amido como alternativa

à cera comercial. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 23, n. 1, p. 28-33, 2003.

- PAUL, D.R.; BUCKNALL, C.B.; *Polymer blends*. New York: Wiley; 2000.
- PARK, S.I.; DAESCHEL M.A.; ZHAO Y. Functional properties of antimicrobial lysozyme–chitosan composite films. *Journal of Food Science*, v.69, p. 215–221, 2004.
- PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain banana (*Musa paradisiaca*). *Food Hydrocolloids*, v. 30, p. 681-690, 2013.
- PELISSARI, F. M.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; PINEDA, E. A. G. Antimicrobial, mechanical, and barrier properties of cassava starch–chitosan films incorporated with orégano essential oil. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, v.57, p.7499-7504, 2009.
- PELISSARI, F. M.; YAMASHITA, F.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E.; GROSSMANN, M. V. E. Constrained mixture design applied to the development of cassava starch–chitosan blown films. *Journal of Food Engineering* v.108, p.262-267, 2012.
- PRIELER, S.; FISCHER, G. *Agricultural by-products associated with biofuel production chains*, 2009.
- RIBEIRO, C.; VICENTE, A.A.; TEIXEIRA, J.A.; MIRANDA, C. Optimization of edible coating composition to retard strawberry fruit senescence. *Postharvest Biology and Technology*, v. 44, p. 63–70, 2007.
- ROSA, D.S.; FRANCO, B.L.M.; CALIL, M.R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.61, nº 2, p. 82-88, 2001.
- SCHWACH, E.; SIX, J.; AVEROUS, L. *Biodegradable blends based on starch and poly (lactic acid): comparison of different strategies and estimate of compatibilization*, Springer, Science Business Media, LLC, 2008.
- SERRERO, A; TROMBOTTO, S.; CASSAGNAU, P; BAYON, Y; GRAVAGNA, P.; MONTANARI, S; DAVID, L. *Polysaccharide gels based on*

chitosan and modified starch: structural characterization and linear viscoelastic behavior. *Biomacromolecules*. v. 11, p. 1534-1543, 2010.

- SHEN K.; HAUFE J.; PATEL, M.K. Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. Final report of Utrecht University to European Bioplastics; 2009.

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

- SILVA, D. F. Desenvolvimento de Blendas de Poliamida 6/Composto de Borracha Reciclada. 2011. 89f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB.

- SILVA, H. S. R. C.; SANTOS, K. S. C. R.; FERREIRA, E. I. Quitosana: Derivados Hidrossolúveis, Aplicações Farmacêuticas e Avanços. *Quim. Nova* v.29, nº 4, p.776-785, 2006.

- SILVA, W. A.; PEREIRA, J.; CARVALHO, C. W. P.; FERRUA, F. Q. *Ciênc. Agrotecnologia*, v.31, 2007.

- SILVA V.W.; BIFANI, M. Ihl; SOBRAL, P.J.A.; GUILLÉN, M.C.G. Structural properties of films and rheology of film-forming solutions based on chitosan and chitosan-starch blend enriched with murta leaf extract. *Food Hydrocolloids* v.31, p.458-466, 2013.

- SIRACUSA, V.; ROCCULI, P.; ROMANI, S.; DALLA ROSA, M. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*, v.19, p.634-643, 2008.

- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; *Principios de Análisis Instrumental*. Espanha. Concepción Fernández Madrid, 5ªed, 1992.

- SPERLING, L. H. *Polymeric multicomponent materials: an introduction*. New York: John Wiley & Sons, 2001.

- SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 35, n. 6, p. 1-14, 2000.



- SOEST, J. J. G. V.; Vliegenthart, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. *Trends in Biotechnology*, v. 15, n. 06, p. 208- 213, jun. 1997.
- SOUZA, A.C.; BENZE, R. FERRÃO, E.S.; DITCHFIELD, C. COELHO, A.C.V.; TADINI, C.C. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. *LWT - Food Science and Technology*, v. 46. P. 110-117, 2012.
- SOUZA, L. S.; FIALHO, J. F. Cultivo da Mandioca para a Região do Cerrado. Embrapa Mandioca e Fruticultura. *Sistemas de Produção*, v. 8, p.1678-8796, 2003.
- SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; VITTORIA, V. Potential perspectives of bio nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, v.18, p.84-95, 2007.
- SOYKEABKAEW N.; SUPAPHOL P.; RUJIRAVANIT R. Preparation and characterization of jute and flax reinforced starch-based composite foams. *Carbohydrate Polymers, Barking*, v. 58, n. 1, p. 53-63, 2004.
- TEIXEIRA, E. M. Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos. Tese de Doutorado em Físico-Química, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2007.
- THARANATHAN, R.N. Biodegradable films and composite coating: past, presente and future. *Trends in Food Science and Technology*. V. 14, p. 71-78, 2003.
- TRIPATHI, S.; MEHROTRA, G. K.; DUTTA, P. K. Chitosan based antimicrobial films for food packaging applications. *Polymers*, v.93, p.1–7, 2008.
- VÁSCONEZ. M.B.; FLORES, S.K.; CAMPOS, CA.; ALVARADO, J.; GERSCHENSON, L.N. Antimicrobial activity and physical properties of chitosan-tapioca starch based edible films and coating. *Food Research International*, v.42, p.762-769, 2009.

- VICENTINI, N. M.; CASTRO, T. M. R.; CEREDA, M. P. Influência das películas de fécula de mandioca na qualidade pós-colheita de frutos de pimentão (*Capsicum annuum* L.). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 19, n. 1, p. 127-130, 1999.
- VICENTINI, N. M.; CEREDA, M. P. Utilização de películas de fécula de mandioca natural e modificada na conservação pós-colheita de frutos de pepino (*Cucumis sativus* L.). In: WORKSHOP SOBRE BIOPOLÍMEROS. *Anais...* Pirassununga, 1997, p. 89-93.
- VILLADIEGO, A.M.D.; SOARES, N.F.F.; ANDRADE, N.J.; PUSCHMANN, R.; MINIM, R.P.V.; CRUZ, R. Filmes e Revestimento Comestíveis na Conservação de Produtos Alimentícios. *Revista Ceres*, v. 52, p 221-244, 2005.
- WALDMAN, M., Desafios dos resíduos sólidos domiciliares. *Ciência Ambiental - Dialogando para um mundo melhor*, 2010.
- WALLIS, G; WEIL, D; MADI, F. C. L. *Brasil pack trends 2020*, 1ª edição – Campinas: ITAL, 2012.
- WEBER, C. J. *Biobased Packaging Materials for the Food Industry: Status And Perspectives*, 2000.
- WORK, W.J.; HORIE, K.; HESS, M.; STEPTO, R.F.T. Definitions of terms related to polymers blends, composites and multiphase polymeric materials. *Pure of Applied Chemistry*, v.76, p.1985-2007, 2004.
- WURZBURG, O. B. Cross – linking starches. In: Wurzburg, O. B. *Modified starches: properties and uses*. Boca Raton: CRC Press, p.41-53, 1986.
- YOUNG, H. Fractionation of starch. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. (Ed.). *Starch chemistry and technology*. 2.ed. Orlando, USA: Academic Press, p. 249-283, 1984.
- ZHONG, Q.P.; XIA, W.S. Physicochemical Properties of Chitosan-Based Films. *Food Technol. Biotechnol.* v.46, p.262–269, 2008.
- ZHONG, Y.; SONG, X.; LI, Y. Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starch-chitosan composite films as a function of acid solvent types. *Carbohydrate polymers*, v.84, p.335-342, 2011.