

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MOLECULARES

REJANE DIAS PEREIRA MOTA

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
BIODEGRADAVEIS ATRAVÉS DE BLENDAS POLIMÉRICAS DE
AMIDO DE LÍRIO-DO-BREJO (*Hedychium coronarium*) E DE
AMIDO DE FRUTO-DO-LOBO (*Solanum lycocarpum St. Hill*)**

Dissertação sob a orientação do
Prof^o Dr. Diego Palmiro Ramirez
Ascheri como obtenção do título
de Mestre em Ciências
Moleculares.

AGOSTO – 2009

ANÁPOLIS – GOIÁS

Catálogo na Fonte

Biblioteca UnUCET – UEG

Jerusa da Silva Alves Guimarães – CRB 1/1938

Mota, Rejane Dias Pereira.

M917e

Elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis através de blenda polimérica de amido de lírio do brejo (*Hedychium coronarium*) e de amido de fruto-do-lobo (*Solanum lycocarpum* st. Hill). – Anápolis - Goiás. / Rejane Dias Pereira Mota – Anápolis: Universidade Estadual de Goiás, Curso de Mestrado em Ciências Moleculares, 2009.

100 p. il. ; 31 cm. – (Dissertação / Universidade Estadual de Goiás, Curso de Mestrado em Ciências Moleculares)

1. Amido 2. *Hedychium coronarium* 3. *Solanum lycocarpum* 4. Plastificante 5. Blandas poliméricas.

CDU 542.9

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
BIODEGRADAVEIS ATRAVÉS DE BLENDAS POLIMÉRICAS DE
AMIDO DE LÍRIO-DO-BREJO (*Hedychium coronarium*) E DE
AMIDO DE FRUTO-DO-LOBO (*Solanum lycocarpum* St. Hill)**

Dissertação apresentada ao corpo docente do Programa de Mestrado em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Data: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Diego Palmiro Ramirez Ascheri

Orientador



Prof. Dr. Guilherme Roberto de Oliveira

Membro da banca



Prof.ª Dr.ª Maria Ássima Bittar Gonçalves

Membro da banca

ANÁPOLIS – GOIÁS

**Aos meus pais, marido,
irmãs e sobrinhos, pessoas que
tanto amo...**

AGRADECIMENTOS

À Embrapa Agroindústria de Alimentos do Rio de Janeiro, em especial, Dr. Carlos Wanderlei Piler de Carvalho e sua equipe, que nos auxiliaram em algumas análises.

À Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange e Universidade Estadual de Goiás pela disposição dos laboratórios. Aos técnicos dos laboratórios da UEG e do SENAI.

Ao professor Dr. Diego, meu orientador, pela paciência, compreensão e auxílio na realização deste trabalho.

A todos os professores que contribuíram para minha formação acadêmica, em especial, professor Dr. Guilherme, professora Dra. Assima e professor Dr. Ademir que compuseram minhas bancas de avaliação, e contribuíram para que este trabalho se apresentasse melhor.

Ao meu marido Leonardo, pelo incentivo e apoio.

Aos meus pais, Joaquim e Neli, pela educação que me deram e dedicação para que nunca me faltasse nada.

Às minhas irmãs, Viviane e Luciane, e meus sobrinhos, Felipe e Maria Eduarda, pelos momentos de lazer, distração e conforto.

À minha sogra Vitória que sempre foi otimista, e rezou para que eu concluísse esta etapa.

À Joana, Kenia, Eliane, Marcos e Taciano pelo apoio oferecido.

CURRICULUM VITAE

FORMAÇÃO ACADÊMICA:

- Graduação em Química Licenciatura – Universidade Estadual de Goiás: 2003 – 2006.
- Curso Técnico em Química Industrial – FATEC SENAI Roberto Mange: 2002 – 2004.

ATUAÇÃO PROFISSIONAL:

- Estágio supervisionado nos laboratórios de química – Universidade Estadual de Goiás: 2006.
- Estágio supervisionado nos laboratórios de química – Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange: 2006 – 2007.
- Técnica em Química Industrial – Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange: 2007 – 2008.
- Instrutora de Educação profissional – Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange: 2008 – até os dias atuais.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR:

- Curso de Cristalografia – IUP – Indiana University Of Pennsylvania/USA: 2008.
- Curso de Alimentos e Bebidas – SENAI – Vassouras/RJ: 2008.
- Monitoria em Química Analítica – UEG: 2005.
- Coordenação do Simpósio de Inovação Tecnológica – SENAI: 2008.
- Curso de Extensão de Tecnologia de Amidos – SENAI: 2004.
- Propriedades fisiológicas e nutricionais dos alimentos e Tecnologia das bebidas: Disciplinas do Programa de Mestrado em Ciências e Tecnologia dos alimentos – Universidade Federal de Goiás: 2007.
- Curso de extensão em Indisciplina nossa de cada dia: 2003.
- Curso de extensão em Preparação cosméticas – UEG: 2004.
- Semana de Epidemiologia – Uni Evangélica: 2005.

PUBLICAÇÕES:

- Congresso Nacional de Química: Elaboração de farinha de bagaço de jabuticaba e sua incorporação em biscoitos. Salvador/Ba: 2006.
- Congresso Nacional de Química: Quantificação Espectrofotométrica de flavonóides em cascas de *Raphanus Sativus* (Rabanete). Salvador/BA: 2006.
- Curso de Cristalografia: Modificação Química do amido do lírio-do-brejo. Indiana/USA: 2008.

CURSOS MINISTRADOS:

- Fabricação de Produtos de limpeza – SENAI: 2008.
- Conhecimentos gerais de química e manuseio de reagentes químicos. SENAI: 2007.

ORIENTAÇÕES:

- Trabalhos de conclusão do Curso Técnico em Química Industrial:
 - Quantificação espectrofotométrica de “umbigo” de banana – SENAI: 2007.
 - Elaboração de alimentos funcionais enriquecidos com flavonóides da casca de *Spondias purpurea*. 2006.

RESUMO

ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE BLENDA POLIMÉRICAS DE AMIDO DE LÍRIO DO BREJO (*Hedychium coronarium*) E DE AMIDO DE FRUTO-DO-LOBO (*Solanum lycocarpum* St. Hill)

As indústrias de plásticos por muito tempo procuraram desenvolver materiais que fossem cada vez mais duráveis e resistentes para possuir alta vida útil nas embalagens em geral. Porém, com o tempo foram surgindo preocupações com o meio ambiente, em função do descarte desses materiais que geravam grande acúmulo de lixo. Os polímeros sintéticos levam em média 150 anos para se degradarem. Há algum tempo, ambientalistas e cientistas estão desenvolvendo pesquisas que apostam na substituição dos plásticos convencionais por plásticos biodegradáveis e fotodegradáveis. Assim, uma nova tecnologia vem revolucionando o mercado de descartáveis: é o amido termoplástico, que é um filme biodegradável produzido a partir do amido. O amido é uma matéria-prima de grande abundância, barata e oriunda de diversas fontes. Neste trabalho estudaram-se as características de duas fontes amiláceas pouco exploradas do cerrado goiano: amido de fruto-do-lobo (AFL) e amido de lírio-do-brejo (ALB), e posteriormente elaboraram-se filmes biodegradáveis com estes amidos, isolados ou associados, contando com a adição de glicerol que agiu como plastificante. Esses filmes biodegradáveis elaborados foram analisados segundo sua espessura, solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água, além do seu comportamento mecânico, térmico e sua biodegradação. Os amidos apresentaram composição química, tamanho, formato dos grânulos e temperaturas de empastamento diferentes. Os filmes biodegradáveis apresentaram espessura variada decorrente do processo *casting* de elaboração, e da concentração de glicerol; a solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água (P_{va}) foram maiores à medida que se incrementou o glicerol. Os filmes de baixa, média e alta (P_{va}) foram selecionados para as análises mecânicas, térmicas e de biodegradação. Também observou-se o efeito do glicerol nas propriedades mecânicas, houve uma diminuição da tensão em MPa e aumento da deformação em porcentagem dos filmes biodegradáveis elaborados em função do aumento da concentração de glicerol. A biodegradação dos filmes, utilizando o teste Sturm, ocorreu em aproximadamente 7 dias nas condições analisadas, com presença de alta umidade e húmus. Verificou-se que em geral o tipo de amido (AFL e ALB) não influenciou tanto nas características analisadas dos filmes, mas sim, a concentração de glicerol.

Palavras chaves: *Hedychium coronarium*, *Solanum lycocarpum*, plastificante, blendas poliméricas.

ABSTRACT

The plastics industry for a long time sought to develop materials that were more durable and resistant to possess high life in packaging in general. But with time were emerging concerns about the environment, depending on the disposal of materials that generate large accumulation of trash. The synthetic polymer takes on average 150 years to degrade. Some time environmentalists and scientists are developing research that focus on the replacement of conventional plastics by biodegradable plastics and photodegradable. Thus, a new technology is revolutionizing the market for disposables: is the thermoplastic starch, a biodegradable film produced from starch. The starch is a raw material in abundance, cheap and come from various sources. In the present study is the characteristics of two sources of starch little explored Goiás's Cerrado: starch fruit-of-wolf (AFL) and starch of lily-of-swamp (ALB), and later produced films and subsequently produced is biodegradable films with these starches, isolated or associated, with the addition of glycerol, which acted as a plasticizer. These biodegradable films produced were analyzed according to their thickness, solubility in water and permeability to water vapor, in addition to their mechanical behavior, and their thermal degradation. The starch present chemical composition, size, shape and temperature of the granules of impaste different. The biodegradable films showed thickness varied due to the casting process of preparation and concentration of glycerol, the solubility in water and permeability to water vapor (P_{aw}) were higher as it increased the glycerol. The films of low, medium and high (P_{aw}) were selected for mechanical analysis, thermal and degradation. Also observed the effect of glycerol on the mechanical properties, a decrease of tension in MPa and increasing the strain in percentage of biodegradable films made according to the increasing concentration of glycerol. The biodegradation of films using the Sturm test, occurred in approximately 7 days under the conditions examined, with the presence of high humidity and humus. It was found that in general the type of starch (AFL and ALB) did not influence both the characteristics of the films analyzed, but the concentration of glycerol.

KEYWORDS: *Hedychium coronarium*, *Solanum lycocarpum*, plasticizer, polymer blends.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 POLÍMEROS	3
2.1.1 Polímeros Biodegradáveis	5
2.1.2 Blendas Poliméricas	9
2.2 AMIDO.....	11
2.2.1 Amilose.....	13
2.2.2 Amilopectina.....	14
2.2.3 Algumas propriedades do amido: gelatinização e retrogradação ...	16
2.2.4 Viscosidade da pasta: Analisador Rápido de Viscosidade (RVA) ...	18
2.3 LÍRIO-DO-BREJO (<i>Hedychium coronarium</i>)	20
2.4 FRUTO-DO-LOBO (<i>Solanum lycocarpum</i> St. Hil.)	22
2.5 ELABORAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS	25
2.5.1 Plastificantes	28
2.5.2 Permeabilidade ao vapor de água.....	31
2.5.3 Comportamento mecânico dos filmes biodegradáveis	33
2.5.4 Comportamento térmico	38
2.5.4.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	38
2.5.5 Biodegradação dos filmes: Teste de <i>Sturm</i>	43
2 MATERIAL E MÉTODOS	44
2.1 COLETA DAS MATÉRIAS-PRIMAS	44
2.1.1 Fruto-do-lobo.....	44
2.1.2 Lírio-do-brejo	44
2.2 EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO AMIDO	45
2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS	45
2.3.1 Composição centesimal	45
2.3.2 Microscopia óptica	45
2.3.3 Propriedades de pasta	46

2.4 ELABORAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS	46
2.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	47
2.5.1 PROPRIEDADES FÍSICAS	47
2.5.1.1 Aparência, transparência e microscopia óptica	47
2.5.1.2 Espessura (ϵ)	47
2.5.1.3 Solubilidade em água (S)	48
2.5.1.4 Permeabilidade ao vapor de água (P_{va})	49
2.5.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	50
2.5.2.1 Tensão, deformação e módulo de Young	50
2.5.3 PROPRIEDADES TÉRMICAS	51
2.5.3.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	51
2.5.4 TESTE DE BIODEGRADAÇÃO	52
2.5.4.1 Teste de <i>Sturm</i>	52
2.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA	53
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS	55
3.1.1 Composição centesimal	55
3.1.2 Microscopia óptica	56
3.1.3 Propriedades de pasta	57
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	59
3.2.1 PROPRIEDADES FÍSICAS	59
3.2.1.1 Aparência, transparência e microscopia óptica	59
3.2.2 Efeito do amido versus o glicerol na espessura, teor de água, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água	61
3.2.2.1 Espessura (ϵ)	64
3.2.2.2 Solubilidade em água	66
3.2.2.3 Permeabilidade ao vapor de água (P_{va})	69
3.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	72
3.3.1 Tensão, deformação e Módulo de Young	72
3.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS	77
3.4.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	77
3.5 TESTE DE BIODEGRADAÇÃO	80
3.5.1 Teste de <i>Sturm</i>	80

4 CONCLUSÕES	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
APÊNDICES	97

LISTA DE ABREVIATURAS

AFL – amido de fruto-do-lobo.

ALB – amido de lírio-de-brejo.

ASTM – *American Society for Testing and materials.*

C – capacidade calorífica.

c – calor específico.

Cp – CentiPoise = 10^{-2} , é uma viscosidade dinâmica que não está relacionada a densidade.

DSC – calorimetria diferencial de varredura.

ε - espessura.

G – glicerol.

PHB – poli-hidroxi-butirato.

PE – polietileno.

PS – poliestireno.

P_{va} – permeabilidade ao vapor de água.

RVA – analisador rápido de viscosidade.

S – solubilidade em água.

T_c – temperatura de cristalização.

T_g – temperatura de transição vítrea.

T_m – temperatura de fusão ou *melting*.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Tempo de decomposição de alguns materiais.....	6
TABELA 2 – Características dos diversos grânulos de amido.....	13
TABELA 3 – Proporções de ALB, AFL e de G.....	47
TABELA 4 – Composição química das matérias-primas utilizadas	55
TABELA 5 – Matriz do planejamento e resultados experimentais da espessura, teor de água, solubilidade e permeabilidade obtidos dos filmes biodegradáveis em função da concentração de glicerol e amido do fruto-do-lobo (AFL)	62
TABELA 6 – Resumo da análise de variância aplicada à espessura (ϵ), solubilidade (S) e permeabilidade ao vapor de água (P_{va}) dos filmes biodegradáveis de mistura de amidos extraídos do fruto-do-lobo e dos rizomas do lírio-do-brejo e glicerol	63
TABELA 7 – Relação dos filmes biodegradáveis selecionados e suas respectivas Pva.....	72
TABELA 8 – Resultados dos testes mecânicos realizados	73
TABELA 9 – Propriedades mecânicas de vários filmes elaborados por outros autores	74
TABELA 10 – Temperaturas de transições vítreas dos filmes analisados	78

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Representação esquemática da degradação de uma cadeia polimérica.....	8
FIGURA 2 – Representação estrutural do amido.....	12
FIGURA 3 – Estrutura da amilose: (a) unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α 1,4; e (b) Estrutura helicoidal da macromolécula da amilose.....	14
FIGURA 4 – Estrutura da amilopectina: (a) unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α 1,4 e com pontos de ramificação α 1,6; e (b) estrutura supramolecular da amilopectina.....	15
FIGURA 5 – (a) Suposta organização das moléculas de amilose e amilopectina; (b) Moléculas de amilose e amilopectina no amido.....	15
FIGURA 6 – Curva do tempo versus viscosidade, típica do RVA.....	19
FIGURA 7 – Curva de empastamento típica de RVA apresentando os parâmetros comumente medidos e viscosidade em unidade RVU.....	19
FIGURA 8 – Flor do lírio do brejo.....	20
FIGURA 9 – <i>H. coronarium</i> (<i>Hedychium coronarium</i>): (a) flores, folhas, hastes e rizomas; (b) caules e rizomas.....	22
FIGURA 10 – Fruta-de-lobo (<i>Solanum lycocarpum</i> St. Hil.): (a) Flores, folhas e hastes; (b) Fruto na árvore; (c) Interior do fruto.....	23
FIGURA 11 – Conversão dos grânulos de amido (neste caso de mandioca) em amido termoplástico com a desestruturação granular e formação de uma fase contínua.....	27
FIGURA 12 – Esquema de formação do filme de amido.....	28
FIGURA 13 – Fórmula estrutural da molécula de glicerol.....	30
FIGURA 14 – Ilustração do teste de permeabilidade ao vapor de água (P_{va}). ..	33
FIGURA 15 – Curvas típicas tensão <i>versus</i> deformação obtidas em ensaios de tração.....	35
FIGURA 16 – Curva característica da relação resistência a tração versus deformação.....	36
FIGURA 17 – Curva obtida em DSC.....	40

FIGURA 18 – Exemplo de uma curva obtida em DSC para plástico.....	41
FIGURA 19 – Representação do cálculo da T_g em gráficos obtidos pelo DSC	41
FIGURA 20 – Ilustração do teste de permeabilidade ao vapor de água (P_{va}): (a) Dessecador onde acondicionou as células de permeação e (b) Célula de permeação	49
FIGURA 21 – (a) Diagrama de uso da Equação 7; (b) Curva de força versus distância obtida em teste de perfuração.....	51
FIGURA 22 – Sistema de reator biorgânico	52
FIGURA 23 – (a) Micrografia e foto do amido dos rizomas do lírio-do-brejo e do (b) amido do fruto-do-lobo	57
FIGURA 24 – Propriedades de pasta dos amidos extraídos dos rizomas do lírio-do-brejo e do fruto-do-lobo	58
FIGURA 25 – Transparência dos filmes biodegradáveis elaborados	59
FIGURA 26 – Micrografias de biofilme elaborados: (a) e (b) apresentam 100 % de amido do fruto-do-lobo (0 % de amido do lírio-do-brejo) com 5 % de glicerol (Aumento: 400x); (c) 100 % de amido de lírio-do-brejo (0 % de amido do fruto-do-lobo) a 10% de glicerol (Aumento: 1000x)	60
FIGURA 27 – Influência do AFL e G na espessura dos filmes biodegradáveis	64
FIGURA 28 – Efeito das porcentagens de amido de fruto-de-lobo e de glicerol sobre a espessura dos filmes elaborados	65
FIGURA 29 – Influência dos fatores principais sobre a solubilidade em água em função da estimativa dos efeitos na significância do modelo	67
FIGURA 30 – Efeito das concentrações de amido de fruto-de-lobo e de glicerol sobre a solubilidade em água	67
FIGURA 31 – Influência dos fatores principais sobre a permeabilidade ao vapor de água em função da estimativa dos efeitos na significância do modelo	70
FIGURA 32 – Superfície de resposta da permeabilidade ao vapor de água dos filmes biodegradáveis elaborados	70
FIGURA 33 – Relação entre tração e deformação.....	76
FIGURA 34 – Termograma obtido para os filmes biodegradáveis a 5%, 15% e 20% de glicerol.....	79

FIGURA 35 – (a) Ilustração do sistema de biodegradação; (b) Kitassato onde foi colocado o filme biodegradável	80
FIGURA 36 – Quantidade de CO ₂ (g) liberado por dia para o filme de média P _{va.}	81
FIGURA 37 – Ganho de peso das células de permeação das amostras de filmes biodegradáveis em função do tempo	97
FIGURA 38 – Termograma do filme com 50% de AFL e 10% de Glicerol representando o comportamento dos filmes durante os ciclos de aquecimento	98
FIGURA 39 – Termograma do filme com 50% de AFL e 20% de Glicerol representando o comportamento dos filmes durante os ciclos de aquecimento	99
FIGURA 40 – Termograma do filme com 100% de AFL e 20% de Glicerol representando o comportamento dos filmes durante os ciclos de aquecimento	100

GLOSSÁRIO

Amido termoplástico – quando o amido é aquecido na presença de água, ocorre o afastamento das cadeias de amilose, ocorrendo a **gelatinização**. Com o resfriamento as cadeias de amilose se aproximam, através da **retrogradação**, organizando-se em uma rede, denominada de amido termoplástico.

Amilopectina – é uma macromolécula ramificada, sendo formada por um esqueleto linear de α -D-glicopiranoses unidas por ligações $\alpha(1 \rightarrow 4)$ e ramificações da ordem de 5 a 6% do peso molecular.

Amilose – é uma macromolécula formada por unidade de glicose na forma cíclica α -D-glicopiranosídica, em conformação do tipo “cadeira”, que é mais estável, unidas por ligações glicosídicas $\alpha(1 \rightarrow 4)$.

Baroplásticos – plástico que com aumento substancial da pressão e marginal da temperatura, fluem através de rearranjos em sua conformação. O estado físico deve ser borrachoso (CANEVAROLO, 2006).

Biodegradação – significa fragmentação, perda das propriedades mecânicas ou modificação química.

Biopolímeros – são os polímeros de origem natural.

Blenda polimérica – A mistura de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reações químicas entre os componentes.

Commodities – são produtos padronizados não diferenciados cujo processo de produção é dominado em todos os países (o que gera uma alta competitividade) e cujo preço não é definido pelo produtor, dada a sua importância para o mercado. É avaliado pela bolsa de valores.

Degradação abiótica – degradação que ocorre devido à ação de agentes, tais como oxigênio, água, luz solar, etc.

Degradação biótica – degradação devido à ação de microorganismos.

Elastômeros – são materiais que apresentam elasticidade em longa faixa, à temperatura ambiente; para apresentar esta característica, os elastômeros normalmente possuem cadeias flexíveis amarradas umas às outras, com baixa densidade de ligação cruzada.

Fibras – englobam macromoléculas lineares orientáveis longitudinalmente, com estreita faixa de extensibilidade, parcialmente reversíveis, termoestáveis, infusíveis em alguns casos e sem alteração substancial das propriedades mecânicas.

Fotodegradação – acontece através da incidência de luz UV do Sol, no material. Este tipo de degradação é bem entendida e muitos plásticos de commodities contêm aditivos para preveni-la.

Frutos de vês – frutos próximos ao estágio de amadurecimento.

Macromoléculas – Quando as moléculas se tornam muito grandes, contendo um número de átomos encadeados superior a uma centena e podendo atingir valor ilimitado, as suas propriedades ganham características próprias e se chamam macromoléculas de elevadas massas moleculares, podendo ou não ter unidades químicas repetidas.

Polímeros – Quando a macromolécula é composta por unidades relativamente simples repetidas várias vezes.

Polímero sintético – polímeros sintetizados a partir do petróleo.

Resina sintética – é a designação comum a certos produtos sintéticos com propriedades semelhantes.

Temperatura de cristalização (T_C) – é acima da temperatura de transição vítrea, quando as moléculas adquirem mais mobilidade, conseguindo se organizar na forma de cristais.

Temperatura de fusão ou *melting* (T_m) – encontrada acima da temperatura de cristalização. Está relacionada a um movimento significativo das cadeias moleculares devido à desestruturação dos cristais pelo aumento da temperatura

Temperatura de transição vítrea (T_g) – o valor máximo da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico, permite que as cadeias da fase amorfa adquiram mobilidade. Abaixo da T_g , o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia em relação outra por mudanças conformacionais. Dessa forma ele está no estado vítreo, onde se apresenta duro, rígido e quebradiço. Acima da T_g as cadeias poliméricas sofrem rotação e movimentos difusionais, estando o polímero no estado elastomérico.

Termoplásticos – fundem por aquecimento e solidificam por resfriamento em um processo reversível e podem sofrer processo de extrusão, laminação e injeção caracterizando, os polímeros lineares ou ramificados.

Termorrígidos ou termofixos – fundem por aquecimento, porém sofrem reação química que causa a formação de ligações cruzadas intermoleculares, resultando numa estrutura reticulada, infusível e insolúvel.

1 INTRODUÇÃO

Até pouco tempo atrás era importante descobrir materiais cada vez mais duráveis para utilização diária no mercado, e dentre estes estavam os plásticos, com grande variedade de aplicações, devido a suas propriedades, versatilidade de uso e preço (HUANG, 1995). Com o tempo observou-se que os plásticos sintéticos, por serem macromoléculas poliméricas, têm uma degradação natural muito lenta. Isso gerou uma grande preocupação com o meio ambiente. Outros fatores observados foram em relação a sua origem não-renovável, a quantidade de resíduos que são gerados para descarte destes plásticos, além da reciclagem consumir grandes quantidades de energia térmica (PARRA *et al.*, 2004).

Os polímeros sintéticos levam em média 150 anos para se degradarem. A consequência direta é que a poluição ambiental está tomando proporções perigosas. Assim, vários países no mundo já reconheceram a necessidade imperiosa de desenvolver restrições ambientais baseadas numa verdadeira política de resíduos não-degradáveis (SEBIO, 2003).

A busca por soluções que levem a um plástico descartável ideal vem mobilizando cientistas e ambientalistas há algum tempo. As pesquisas apostam na substituição dos plásticos convencionais por plásticos biodegradáveis e fotodegradáveis, uma vez que segmentos de mercado que apresentam uma grande conscientização da população pela preservação do meio ambiente, se disponibilizam a pagar a mais por um produto não poluidor, resultando daí ganhos ambientais, econômicos e sociais (RÓZ; GIESSE, 2003). O interesse de manter ou melhorar a qualidade dos alimentos, e ao mesmo tempo reduzir desperdício de embalagens, tem encorajado a exploração de novos materiais de embalagens, como os filmes biodegradáveis à base de recursos renováveis (OLABARRIETA, 2005).

Em face ao contexto atual, uma nova tecnologia vem revolucionando o mercado de descartáveis: é o amido termoplástico, que é produzido a partir do amido. O amido é reserva de alimentos de plantas como o milho, arroz, mandioca, entre outras, ele é encontrado abundantemente na natureza graças ao cultivo extensivo e intensivo de cereais, é renovável, possui custo relativamente baixo, é um importante segmento da economia e pode ser

convertido química, física e biologicamente em compostos úteis à indústria. O amido, sob pressão e temperatura, e na presença de um agente plastificante, pode ser gelatinizado, e sob efeito de cisalhamento se transformar em um fundido. Este material é denominado amido termoplástico (RÓZ; GIESSE, 2003).

O estudo para o emprego do amido termoplástico na substituição do plástico convencional (de origem petroquímica) destinado a algumas aplicações específicas vem ganhando força e recebendo considerável atenção no cenário dos recursos renováveis. Os filmes a base de polissacarídeos (amido, celulose, gomas) são hidrofílicos e provêm uma barreira eficiente aos óleos e lipídios, mas apresentam pouca barreira ao vapor de água (GUILBERT *et al.*, 1997). Observam-se para tais materiais, pequena resistência mecânica e baixa barreira à umidade (VICENTINI *et al.*, 2000), o que inviabiliza seu uso e traz um desafio na substituição às embalagens convencionais.

Existem várias estratégias para melhorar as propriedades, principalmente mecânicas e de barreira, dos filmes biodegradáveis, entre elas, o uso de blendas e a adição de plastificantes (OLABARRIETA, 2005).

O amido do lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*), denominado ALB, e de fruto-de-lobo (*Solanum lycocarpum* St. Hil.), denominado AFL, apresentam-se como materiais promissores para a produção de filmes, principalmente pelos seus altos teores de amilose.

No presente estudo objetivou-se elaborar filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido do lírio-do-brejo e de fruto-de-lobo, em concentrações de ALB/AFL de 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 e 0/100% e com a adição de glicerol (plastificante), denominado G, em 0, 5, 10, 15 e 20% em relação à massa de amido adicionada. Os amidos foram caracterizados quanto a sua composição centesimal, microscopia óptica e propriedades de pasta, e os filmes foram caracterizadas quanto a suas propriedades físicas (aparência, transparência e microscopia óptica), espessura (ϵ), solubilidade em água (S) e permeabilidade ao vapor de água (P_{va}); bem como também suas propriedades mecânicas (tensão, deformação e módulo de Young), e observando-se o comportamento em Calorimetria Diferencial de Varredura, além do teste de biodegradação de Sturm.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 POLÍMEROS

Quando as moléculas tornam-se muito grandes, contendo um número de átomos encadeados superior a uma centena e podendo atingir valor ilimitado, as suas propriedades ganham características próprias e chamam-se macromoléculas de elevadas massas moleculares, podendo ou não ter unidades químicas repetidas. Quando a macromolécula é composta por unidades relativamente simples repetidas várias vezes, ela é denominada polímero (do grego, muitas partes). Portanto, os polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares (MANO, 1999). Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), um polímero é definido como “uma substância composta de moléculas caracterizadas por uma repetição múltipla de uma ou mais espécies de átomos ou grupos de átomos (unidade constitucional), ligadas umas nas outras em quantidades suficientes fornecendo um conjunto de propriedades, que não variam com a adição ou remoção de uma ou algumas das unidades constitucionais”. Segundo Canevarolo (2004), o polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição denominados meros, ligadas por ligações covalentes. O monômero é a matéria-prima para a produção de um polímero. Nem todos os compostos de baixa massa molar geram polímeros, é necessário que cada monômero combine com outros dois monômeros, no mínimo, para ocorrer à reação de polimerização.

Os polímeros que ocorrem normalmente na natureza são chamados de biopolímeros ou polímeros naturais, enquanto que aqueles obtidos por síntese a partir do petróleo são chamados polímeros sintéticos, porém o mesmo princípio básico de tecnologia aplica-se para ambos.

De acordo com o comportamento mecânico, os materiais poliméricos podem ser divididos em três grandes grupos (BILLMEYER, 1984):

- As borrachas ou elastômeros são materiais que apresentam elasticidade em longa faixa, à temperatura ambiente; para apresentar esta

característica, os elastômeros normalmente possuem cadeias flexíveis amarradas umas às outras, com baixa densidade de ligação cruzada.

- Os plásticos são materiais macromoleculares orgânicos usualmente tendo por base, resinas sintéticas ou polímeros naturais modificados que embora sólidos no estado final, em algum estágio de seu processamento podem tornar-se fluidos e moldáveis, por ação isolada ou conjunta de calor e pressão.
- As fibras englobam macromoléculas lineares orientáveis longitudinalmente, com estreita faixa de extensibilidade, parcialmente reversíveis, termoestáveis, infusíveis em alguns casos e sem alteração substancial das propriedades mecânicas.

Através das características tecnológicas de fusão e/ou de solubilidade, os plásticos podem ser agrupados em:

- Termoplásticos que fundem por aquecimento e solidificam por resfriamento em um processo reversível e podem sofrer processo de extrusão, laminação e injeção caracterizando, os polímeros lineares ou ramificados. Eles estão sujeitos a um grau de degradação química que limita o número de reciclagens. São exemplos: polietileno (PE), poliestireno (PS), poliamida (nylon), etc.
- Termorrígidos ou termofixos que fundem por aquecimento, porém sofrem reação química que causa a formação de ligações cruzadas intermoleculares, resultando numa estrutura reticulada, infusível e insolúvel. Não permitem reprocessamento, pois seu formato não pode ser modificado. São exemplos: baquelite (resina de fenol-formaldeído), resina epóxi (araldite), e outros.
- Baroplásticos que com aumento substancial da pressão e marginal da temperatura, fluem através de rearranjos em sua conformação. O estado físico deve ser borrachoso (CANEVAROLO, 2006).

Os materiais termofixos geralmente apresentam melhor resistência à temperatura, estabilidade dimensional, resistência química e propriedades elétricas superiores às dos termoplásticos. Entretanto, seus processos de moldagem são mais caros que aqueles aplicados para os termoplásticos (BLASS, 1988).

2.1.1 Polímeros Biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis constituem um novo campo emergente da ciência e da tecnologia. Um grande número de polímeros biodegradáveis foi sintetizado recentemente sendo que determinados microorganismos e enzimas capazes de degradá-los foram também identificados. Para materiais expostos ao ambiente natural, a biodegradação significa fragmentação, perda das propriedades mecânicas ou modificação química. Desta maneira, observam-se dois modos diferentes de degradação, isto é: degradação abiótica (degradação que ocorre devido à ação de agentes, tais como oxigênio, água, luz solar, etc.) ou degradação biótica (degradação devido à ação de microorganismos) que podem sinergicamente combinar-se em condições naturais para degradar polímeros, induzindo a diferentes graus de degradabilidade, isto é, fragmentação, solubilização, fragilização, pois cada ação isoladamente torna-se difícil. A biodegradação é um processo natural e complexo onde, no meio ambiente, compostos orgânicos pelo intermédio de mecanismos bioquímicos são convertidos em simples compostos mineralizados e redistribuídos, através do ciclo elementar, tal como o do carbono, nitrogênio e enxofre. Resumidamente, a biodegradação é o processo intrínseco pelo qual bactérias, fungos, enfim, microorganismos e suas enzimas, consomem a substância como fonte de alimentos, sem gerar resíduos tóxicos. Em condições normais de umidade, temperatura e pressão, a biodegradação é um processo relativamente rápido sem provocar danos ambientais (SEBIO, 2003).

Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados como naturais e sintéticos. Os polímeros naturais são formados na natureza durante o ciclo de alguns organismos envolvendo processos catalisados por enzimas e crescimento das cadeias por reações de polimerização. A síntese destes materiais envolve processos metabólicos complexos já que a mesma ocorre dentro de células. São exemplos: amido, celulose e quitina, polipeptídios (gelatina) e poliésteres como o PHB (poli-hidroxi-butirato) (CHANDRA *et al.*, 1998).

Já os polímeros sintéticos podem sofrer hidrólise de sua cadeia principal, tais como poliésteres, policaprolactonas, poliamidas, pouretanas, poliuréias e polianidridos, dentre outros.

Existem alternativas utilizadas para os polímeros serem biodegradáveis: são as modificações na estrutura dos polímeros originais, como por exemplo, a inclusão de grupos funcionais na cadeia principal, especialmente grupo éster e carbonila os quais podem sofrer respectivamente, clivagem da cadeia por hidrólise química e clivagem por reações fotoquímicas. Outra alternativa é adicionar polímeros biodegradável aos sintéticos, para que os primeiros sejam degradados por microorganismos, e o segundo fique mais exposto e acelere sua degradação (CHANDRA *et al.*, 1998) .

A crescente preocupação com o desenvolvimento sustentável tem despertado a atenção da indústria para a produção de biopolímeros derivados de recursos agrícolas renováveis. Isso possibilita a produção de novos materiais, a preservação dos recursos não-renováveis, a redução do volume de lixo, que seria completamente degradado e biologicamente compostado no ciclo natural, e a proteção do clima através da redução de CO₂ liberado. Com o advento da conscientização ecológica da sociedade, características como alta resistência e lenta deterioração começaram a ser vistas como inconvenientes, já que tais materiais, quando descartados na natureza, podem levar centenas de anos para serem totalmente destruídos (TABELA 1).

TABELA 1 – Tempo de decomposição de alguns materiais.

Material	Tempo
Jornais	2 a 6 semanas
Embalagens de papel	1 a 4 meses
Pontas de cigarro	1 a 12 anos
Chicletes	5 anos
<i>Nylon</i>	30 a 40 anos
Sacos e copos plásticos	200 a 450 anos
Latas de alumínio	100 a 500 anos
Pilhas	100 a 500 anos
Garrafas e frascos de vidro ou plástico	Indeterminado

FONTE: [Http://WWW.jornaldomeioambiente.com.br/JMA-DenunciasAmbientais.asp](http://WWW.jornaldomeioambiente.com.br/JMA-DenunciasAmbientais.asp) (2006).

Os polímeros biodegradáveis foram desenvolvidos para serem empregados em indústrias de embalagens, em setores agrícolas e de liberação

de fármacos, pois não requerem alta resistência mecânica. Porém os polímeros biodegradáveis possuem desempenho mecânico limitado e alto custo quando comparados com os polímeros não biodegradáveis. Isto se deve à produção pequena e não ao custo do material bruto. Uma exceção a esta limitação é o amido, o qual apresenta alta disponibilidade e renovabilidade. O amido, quando convertido em um material termoplástico, mantém seu caráter biodegradável e constitui uma interessante alternativa para polímeros sintéticos onde longos períodos de usos não se fazem necessários (TEIXEIRA, 2007). Este polímero é relativamente barato e pode ser obtido no mercado com propriedades e custos bem definidos, sendo por esse motivo um dos materiais biodegradáveis que tem recebido maior atenção por parte do meio acadêmico e do setor industrial. A elaboração de amido termoplástico tem sido considerada como uma das opções mais econômicas para a produção de plásticos biodegradáveis (JACOB, 2006).

A estratégia a ser adotada no desenvolvimento dos materiais biodegradáveis, as características específicas desejadas, incluindo disponibilidade e preço final do material, depende da aplicação.

A degradação de polímeros expostos ao ambiente pode acontecer por uma das rotas abaixo, ou uma combinação delas.

a) Biodegradação ou degradação microbiana: ocorre através de enzimas, produzidas por microrganismos, que degradam o polímero em meio aeróbio ou anaeróbio. Se a remoção do polímero do ambiente for completa, sem gerar resíduos tóxicos, ele será considerado 100% biodegradável.

b) Fotodegradação: acontece através da incidência de luz UV do Sol, no material. Este tipo de degradação é bem entendida e muitos plásticos de *commodities* contêm aditivos para preveni-la. A fotodegradabilidade pode ser aumentada pela incorporação de grupos fotoativos na cadeia polimérica (vinil cetonas e monóxido de carbono), ou por aditivos fotoativos. A fotodegradação tem por bem facilitar a biodegradação por incentivar a formação de grupos oxigenados e reduzir a massa molar das cadeias a pequenos fragmentos que podem ser posteriormente biodegradados pelos microrganismos presentes no meio.

c) Erosão ou desgaste ambiental: pode ser promovido pelas variáveis climáticas como correntes de vento, chuvas, solicitação mecânica e

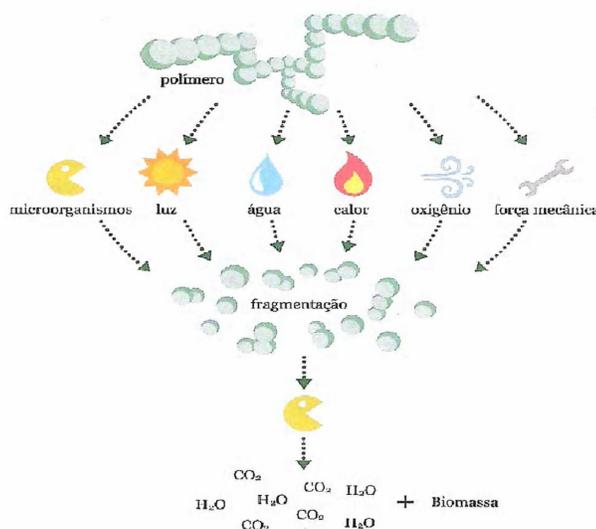
temperatura. Também pode ocorrer por ação de alguns invertebrados e insetos, tais como caracóis e lesmas que povoam nossos jardins. A biodegradação posterior destes fragmentos será muito importante para a sua incorporação no ciclo de vida natural.

d) Degradação química: ataque do polímero por aditivos presentes na sua formulação, como os antioxidantes que promovem reações que levam à deterioração do material.

Em tais casos, oxidação de duplas ligações, presentes em ácidos graxos insaturados, óleos e borrachas de baixa massa molecular, produzem peróxidos os quais se decompõem em radicais altamente reativos. Estes atacam as cadeias e produzem fragmentos menores, que posteriormente poderão sofrer biodegradação em ambiente adequado.

De modo geral, qualquer uma das rotas de degradação acima descritas, ou uma combinação destas, pode ocorrer e contribuir para a degradação de um polímero.

Veja na Figura 1, uma representação esquemática da degradação de uma cadeia polimérica.



FONTE: Innocentini; Mariani (2006).

FIGURA 1 – Representação esquemática da degradação de uma cadeia polimérica

2.1.2 Blendas Poliméricas

A mistura de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reações químicas entre os componentes, é chamada de blenda polimérica, ou simplesmente blenda. A grande atenção dada às blendas poliméricas, tanto do ponto de vista acadêmico, quanto industrial/comercial, é devido à relativa facilidade na obtenção de materiais com propriedades desejadas, sem altos investimentos aplicados no desenvolvimento de novas rotas sintéticas. Dessa maneira, as blendas poliméricas são uma versátil solução 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 (UTRACKI, 1989; ELIAS, 1997).

Cerca de 20% de toda produção de plásticos é referente a misturas poliméricas e um aumento de 10% nos últimos anos indica que, em um futuro próximo, a maior parte dos produtos será fabricada a partir de misturas de dois ou mais componentes (MOTHE; AZEVEDO, 2002).

A obtenção de blendas biodegradáveis de polímeros naturais é um campo fértil e pouco explorado (CAMARGO, 2003).

A interação molecular estabelecida entre as cadeias é predominantemente do tipo secundária (intermolecular). Assim, a separação dos polímeros integrantes da blenda polimérica pode ser feita através de processos físicos, como, por exemplo, solubilização e precipitação fracionadas (CANEVAROLO, 2002).

A produção de blendas, formadas a partir de polímeros biodegradáveis, tem a finalidade de melhorar propriedades físicas, químicas e mecânicas; aumentar a taxa de biodegradação, e reduzir o custo total do material, visto que o alto custo é um dos maiores empecilhos na substituição dos polímeros petroquímicos por polímeros biodegradáveis, na área de embalagens (ISHIAKU *et al.*, 2002).

A mistura de polímeros é uma rota economicamente viável para melhorar as propriedades dos materiais poliméricos existentes. Os componentes da blenda são selecionados de tal maneira que a principal do primeiro polímero compense as deficiências do outro, e vice-versa.

Blendas poliméricas podem ser miscíveis, imiscíveis ou parcialmente miscíveis. A miscibilidade relaciona-se com a capacidade de dois ou mais componentes se misturarem em nível molecular, resultando numa mistura homogênea. Uma forma simples de verificação da miscibilidade pode ser feita através do número e posição das temperaturas de transição vítrea (T_g) do material. A temperatura de transição vítrea de um polímero é a temperatura na qual a amostra passa de um estado vítreo para uma estrutura em que as cadeias têm maior mobilidade (MOTHE; AZEVEDO, 2002). Nas blendas miscíveis, os polímeros formam uma única fase e estão intimamente misturados em nível molecular, apresentando somente um valor de T_g , entre os valores das T_g dos polímeros individuais. Nesse tipo de blenda, os polímeros estão dispersos ao acaso e, interações intermoleculares favoráveis, provavelmente ocorrem entre os dois componentes da blenda.

Já os componentes das blendas imiscíveis são essencialmente independentes. Este tipo de blenda apresenta um número de fases relacionado aos números de seus componentes. Conseqüentemente, se os componentes individuais da blenda imiscível apresentarem transições vítreas, espera-se que as blendas apresentem valores de T_g praticamente iguais às dos polímeros individuais. As blendas parcialmente miscíveis devem apresentar, então, valores de T_g relativos aos seus componentes, mas situados entre os valores dos polímeros individuais (SPERLING, 2001).

O estudo e a obtenção de blendas é uma saída para a modificação das propriedades de materiais poliméricos. As blendas de polímeros miscíveis são materiais que podem apresentar propriedades mecânicas melhores que as de cada um dos polímeros isolados. Entretanto, as blendas com miscibilidade muito baixa apresentam separação de fases e, neste caso, as propriedades vão depender das propriedades de cada fase.

A escolha de um par polimérico para a constituição de uma blenda deve, normalmente, obedecer aos critérios de custo, processabilidade e propriedades em questão. Além destes, é importante que sejam analisados aspectos relacionados à estrutura molecular, morfologia, sistema de solventes, condições de mistura, equipamento e necessidade de aditivos (JACOB, 2006).

Em relação ao ponto de vista tecnológico, as blendas são normalmente classificadas em compatíveis e incompatíveis. Diz-se que é compatível quando

suas propriedades finais apresentam um comportamento aditivo ou sinérgico em relação aos valores apresentados pelos componentes individuais. Já um sistema incompatível é aquele que apresenta valores das propriedades inferiores aos apresentados pelos componentes em separado, tratando-se de um feito antagônico (JACOB, 2006).

Segundo Utracki (1989), há uma variedade de técnicas experimentais que podem ser utilizadas para a preparação e caracterização de blendas poliméricas. As técnicas mais usadas na preparação de blendas são as indicadas abaixo. Sendo que os itens a e b são os mais usados:

a) Dissolução dos polímeros em um solvente apropriado, formando filmes por evaporação do solvente (método *casting*);

b) Mistura mecânica através da fusão dos polímeros e posterior prensagem;

c) Polimerização interfacial;

d) Mistura de látex;

e) Outros.

2.2 AMIDO

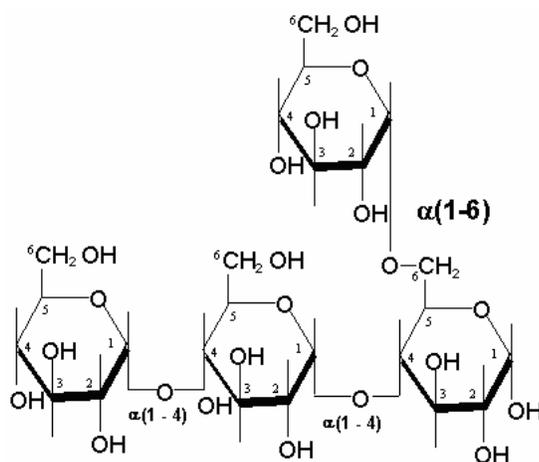
Pela legislação brasileira (BRASIL, 1978), denomina-se amido a fração amilácea encontrada em órgãos aéreos como grãos e frutas, e fécula, a fração amilácea encontrada em órgãos subterrâneos como raízes e tubérculos. A diferenciação não ocorre na composição química, mas sim na origem do produto e em propriedades funcionais e tecnológicas (VEIGA *et al.*, 1994).

O amido é encontrado em uma grande concentração na natureza, e estão presentes principalmente em plantas como os grãos de cereais, tubérculos, raízes e leguminosas (LEONEL; CEREDA, 2002). Amilose e amilopectina são os dois componentes macromoleculares dos grãos de amido que são representados pela fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_x(H_2O)$ (VANDEPUTTE *et al.*, 2003; SANDHU *et al.*, 2004). Os grânulos de amido são estruturas semi-cristalinas compostos de macromoléculas lineares e ramificadas arranjadas na direção radial.

Segundo Granfeldt (1993), os principais fatores que podem interferir no aproveitamento do amido incluem a sua origem botânica, a relação

amilose/amilopectina, o grau de cristalinidade, a forma física e o tipo de processamento, assim como interações ocorridas entre esta substância e outros constituintes do alimento ou do produto industrializado.

Existem amidos derivados do milho, arroz, batata, mandioca, feijão, trigo, e várias outras fontes. Os diferentes amidos apresentam propriedades diferentes e são utilizados na indústria de alimentos com diferentes propósitos, tais como nutricional, tecnológico, funcional e estético. O amido é matéria-prima mais barata e abundante (NELSON; COX, 2006). Veja a fórmula estrutural do amido na Figura 2.



FONTE: Mariani (2005).

FIGURA 2 – Representação estrutural do amido

Atualmente, têm sido utilizados sistemas de análise de imagem, que unem o microscópio óptico ao computador e apresentam como princípio a separação de imagens dentro de áreas pretas e brancas contra um segundo plano. Devido à rapidez, precisão e versatilidade dos sistemas, estes têm sido utilizados em pesquisas na área de amido, principalmente em estudos de forma e tamanho de grânulos, alterações causadas por modificações químicas ou físicas e controle de qualidade de produtos (BECHTEL *et al.*, 1990; GUNASEKARAM *et al.*, 1998).

O amido ocorre sob forma de grânulos que ao microscópio são mais ou menos brilhantes, apresentando forma e dimensões que variam com sua origem (GUILBOT; MERCIER, 1985). Nas células vegetais, os grânulos são formados dentro de estruturas especiais denominadas amiloplastos, envolvidos

por uma matriz protéica, o estroma (FRANCO *et al.*, 2001). O grânulo de amido é formado por dois polímeros de glicose, a amilose e a amilopectina. Os teores variam em função da fonte botânica do amido. A fécula de mandioca apresenta teores em torno de 17-20% de amilose (SARMENTO, 1997; DEFLOOR *et al.*, 1998) e 80-83% de amilopectina (MAMADOU, 1994).

Na Tabela 2 encontram-se as características dos grânulos de amido de diversas fontes.

TABELA 2 – Características dos diversos grânulos de amido

Procedência do Amido	Tipo	Forma do grânulo	Diâmetro do grânulo (µm)
Milho	Cereal	Circular, poligonal	5-26
Batata	Tubérculo	Circular, oval	15-100
Mandioca	Raiz	Circular, poligonal	5-25
Trigo	Cereal	Circular	2-10 e 20-35
Arroz	Cereal	Poligonal, angular	3-8

FONTE: Valdeão; Janson (1996).

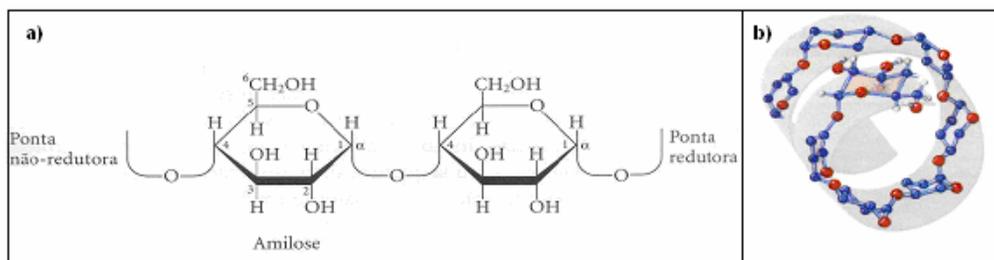
2.2.1 Amilose

A amilose é uma macromolécula formada por unidade de glicose na forma cíclica α -D-glicopiranosídica, em conformação do tipo “cadeira”, que é mais estável, unidas por ligações glicosídicas $\alpha(1 \rightarrow 4)$. As cadeias de amilose apresentam tamanho médio de 10^3 unidades de glicose e consistem de cadeias lineares, com massa molar entre 101-102 Kg/mol (CORRADINI, 2005). É instável em soluções aquosas diluídas formando um retículo através da propriedade de retrogradação. É considerada a fração linear, embora existam evidências de ramificações ou outros tipos de ligações glicosídicas ao longo da cadeia (BILIADERIS, 1991). A amilose apresenta a propriedade de absorver até 25 vezes seu peso em água (FRANCO *et al.*, 2001).

Embora representadas em linha reta, as moléculas de amilose, devido às ligações $\alpha(1 \rightarrow 4)$, assumem um estrutura enrolada em hélices duplas, encerrando cerca de 6 resíduos de glicose a cada passo. Os numerosos

grupos hidroxila ficam voltados para o exterior. Em uma extremidade da cadeia polimérica a unidade terminal de glicose apresenta uma hidroxila primária e duas secundárias, assim como um grupamento aldeído redutor na forma de um hemiacetal interno. Na outra extremidade não redutora, apresenta uma unidade de glicose contendo uma hidroxila primária e três secundárias (WURZBURG, 1986b).

Sabe-se que as ligações glicosídicas na configuração α , conferem à amilose um estrutura helicoidal dentro da qual podem se acomodar átomos de iodo formando um composto de inclusão de cor azul intensa com absorção máxima a comprimentos de onda 620 e 680 nm. Esta reação é usada na determinação quantitativa do teor de amilose, e como indicador da presença de amido (HOOVER, 2001). A estrutura helicoidal explica algumas complexações com outras moléculas (lipídios, álcool, iodo) (IMBERTY *et al.*, 1991). A estrutura da amilose pode ser verificada pela Figura 3.



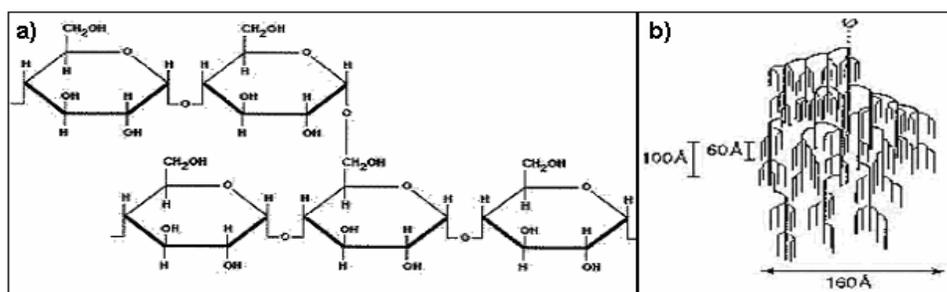
FONTE: a) Mariani (2005); b) Nelson; Cox (2006).

FIGURA 3 – Estrutura da amilose: (a) unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α 1,4; e (b) Estrutura helicoidal da macromolécula da amilose.

2.2.2 Amilopectina

A amilopectina é uma macromolécula ramificada, sendo formada por um esqueleto linear de α -D-glicopiranoses unidas por ligações $\alpha(1 \rightarrow 4)$ e ramificações da ordem de 5 a 6% do peso molecular. As ramificações são cadeias curtas de α -D-glicopiranoses unidas ao esqueleto linear por ligações $\alpha(1 \rightarrow 6)$ e ocorrem entre cada 24 e 30 moléculas de glicose (BILLIADERIS, 1991; NELSON; COX (2006). Essa característica a torna menos susceptível à ação de certas enzimas do que a amilose, o que é fator importante para

explicar a ação de enzimas sobre o amido e sua aplicação em processos industriais (FRANCO *et al.*, 2001). A cadeia de amilopectina possui estrutura ramificada, com massa molar entre 104-106 kg/mol (CORRADINI, 2005), sendo considerada uma molécula biológica volumosa (GUILBOT; MERCIER, 1985). Observe a estrutura da amilopectina na Figura 4.

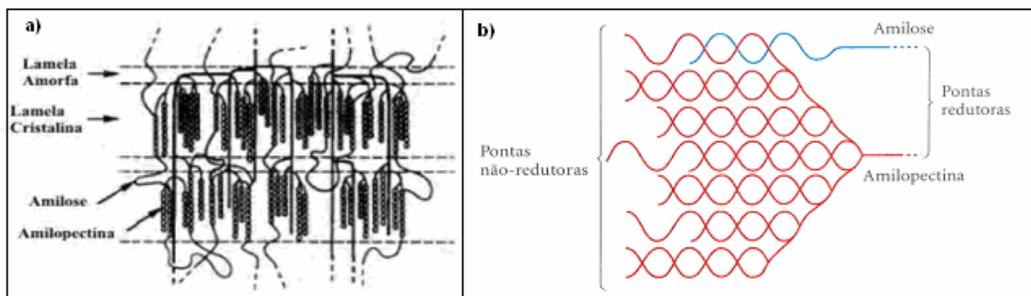


FONTE: (a) Mariani (2005); (b) Van Soest (1997).

FIGURA 4 – Estrutura da amilopectina: (a) unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α 1,4 e com pontos de ramificação α 1,6; e (b) estrutura supramolecular da amilopectina.

A molécula de amilopectina é mais compacta que a de amilose, acarretando menor facilidade de penetração de água e de enzimas, sendo, portanto mais resistente ao processo de hidrólise.

A amilose e a amilopectina são depositadas em camadas sucessivas e se superpõem em redor do núcleo chamado hilo (BILIARDERIS, 1991). Isto confere ao amido um caráter semicristalino, com regiões ordenadas (cristalinas) de amilopectina, e regiões amorfas, da amilose com cadeias poliméricas menos ordenadas (IMBERTY *et al.*, 1991) (FIGURA 5).



FONTE: a) Jenkins; Donald (1995); b) Nelson; Cox (2006).

FIGURA 5 – (a) Suposta organização das moléculas de amilose e amilopectina; (b) Moléculas de amilose e amilopectina no amido.

A cristalinidade dos grânulos de amido é atribuída principalmente a amilopectina e não a amilose, que embora seja linear, apresenta uma conformação que dificulta sua associação regular com outras cadeias. O amido nativo pode ser classificado em três tipos de estruturas cristalinas a partir das diferenças dos difratogramas de raios-X: amidos de cereais como tipo “A”, amidos de tubérculos, de frutas, de milho com alto teor de amilose, como tipo “B” e amidos de vagens e leguminosas como tipo “C”, uma mistura de “A” e “B” (CORRADINI, 2005).

A principal diferença entre as estruturas cristalinas A e B é a densidade da dupla hélice na célula unitária. A estrutura do tipo B é descrita como a união das cadeias em forma de hélices originando uma estrutura hexagonal. No centro desse arranjo são alojadas moléculas de água que conferem a esse tipo de estrutura menor rigidez. A estrutura do tipo A apresenta uma disposição das duplas hélices de forma monoclinica que confere uma estrutura mais rígida (DONALD, 2004; CORRADINI *et al.*, 2005; KATZ; ITALLIE; 1930).

Segundo Galliard e Bowler (1987), no amido extraído há também os componentes menores, que podem ser divididos em três categorias: partículas de material, que são fragmentos de material não amiláceo, componentes de superfície, que são materiais associados à superfície de grânulos e que podem ser removidos por procedimentos de extração que não causem rompimento de estrutura granular e, componentes internos, que são materiais localizados dentro da matriz granular e são inacessíveis à extração sem fragmentação do grânulo. Segundo Biliaderis (1991), o material intermediário apresenta um peso molecular menor que a amilose e uma estrutura levemente ramificada, com grau de ramificação entre a amilose e amilopectina.

2.2.3 Algumas propriedades do amido: gelatinização e retrogradação

Quando o amido é aquecido na presença de água, a estrutura do grânulo torna-se menos ordenada. Tal perda na organização interna ocorre em diferentes temperaturas para diferentes tipos de amidos. Dependendo do amido, se ele for aquecido em água indefinidamente, o grânulo aumenta até que sua estrutura finalmente se desintegre e amilose e amilopectina sejam liberadas na suspensão aquosa. O conteúdo desses polissacarídeos afeta a

arquitetura do grânulo de amido, as propriedades de pasta e a gelificação, os atributos texturais, podendo afetar sua aplicação em alimentos industrializados (THOMAS; ATWELL, 1999).

Esse aquecimento dos grânulos de amido rompem as ligações de hidrogênio presentes nas áreas amorfas, permitindo o entumescimento do grânulo. As ligações fortes, presentes na área micelar, possibilitam que o grânulo permaneça intacto até que estas ligações fortes se rompam em algum ponto. Nessa condição, a expansão dos grânulos torna-se irreversível e a ordem estrutural desaparece, podendo ser caracterizada por uma endoterma obtida através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), pela perda da birrefringência, observada usando-se microscopia de luz polarizada (perda da cruz de malta) e pelo desaparecimento da cristalinidade evidenciada pela difração de raios X (GARCIA *et al.*, 1997). Caso os grânulos continuem a se expandir, amilose é lixiviada para a fase aquosa entre os grânulos, iniciando assim o processo de gelatinização (BILIADERIS, 1991).

Quando a pasta é resfriada a energia cinética diminui, o que permite que as moléculas se associem novamente, tendendo à formação de uma estrutura organizada.

Após a gelatinização, as moléculas de amilose, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para que se formem pontes de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes (retrogradação). Com isso há diminuição de volume e a afinidade do polímero pela água é reduzida, podendo o amido gelatinizado formar filmes estáveis e flexíveis (WURZBURG, 1986; BOBBIO; BOBBIO, 1995).

Dependendo do grau de cristalinidade dentro do material, ocorre, portanto, um aumento da rigidez, da opacidade e o material se torna quebradiço. Em contrapartida, quanto maior o estado amorfo do material polimérico devido à imobilidade das cadeias macromoleculares, mais ele se torna transparente (SEBIO, 2003). O teor de amilose é normalmente responsável pela resistência física da mistura (THOMAS; ATWELL, 1999). Segundo Li e Yeh (2001), aparentemente o inchamento que ocorre no grânulo de amido é uma propriedade da amilopectina. As áreas cristalinas estabelecidas pelas moléculas de amilopectina determinam o início do

inchamento e da gelatinização do amido. A amilopectina no amido gelatinizado forma uma rede que aumenta a viscosidade do produto.

O emprego industrial de amido se deve à sua característica única de poder ser usado diretamente na forma de grânulos, de grânulos intumescidos, na forma dispersa, como filme obtido da secagem de uma dispersão ou após extrusão, depois da conversão a uma mistura de oligossacarídeos ou a glucose, que pode ser isomerizada enzimaticamente para frutose. Dependendo do tipo, o amido pode, entre outras funções, facilitar o processamento, servir como espessante em sopas, caldos e molhos de carne, fornecer sólidos em suspensão e textura, ser ligante em embutidos de carne, estabilizante em molhos de salada, ou ainda proteger os alimentos durante o processamento (CEREDA, 2002). Uma alta viscosidade é desejável para usos industriais, nos quais o objetivo é o poder espessante. Para isso, é necessário o controle da retrogradação no resfriamento.

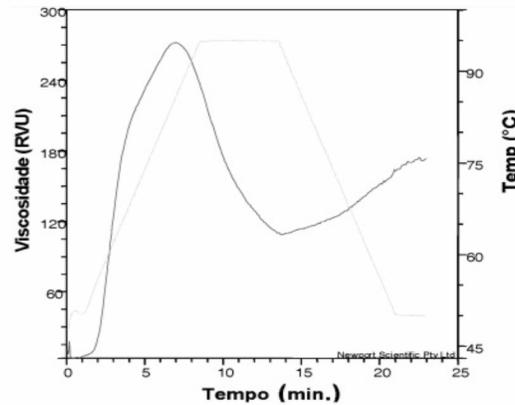
Uma das propriedades mais importantes do amido é a gomificação, que possibilita absorção, no aquecimento, de até 2,5 mil vezes seu peso em água. O aquecimento em excesso de água causa o intumescimento irreversível, porém limitado, dos grânulos, os quais se tornam muito sensíveis a estresses mecânico e térmico ou à acidez do meio. Mas, uma vez resfriado, ou ainda, congelado, os polímeros de amido nativo se reagrupam, liberando água e danificando o gel formado (CEREDA, 2002).

2.2.4 Viscosidade da pasta: Analisador Rápido de Viscosidade (RVA)

Vários tipos de análises são usados para avaliação das propriedades de pasta de amidos, como o viscoamilógrafo, o RVA (analisador rápido de viscosidade) e o DSC (calorimetria diferencial de varredura). Os dois primeiros avaliam as mudanças de viscosidade durante o aquecimento e resfriamento de suspensões de amido e o DSC registra a transição de temperatura durante a gelatinização (OLIVEIRA, 2007).

O RVA registra um pequeno aumento de viscosidade na fase inicial de aquecimento, quando os grânulos começam a inchar e moléculas de baixo peso molecular e amilose começam a ser lixiviadas do grânulo. Um pico de viscosidade é obtido quando a maioria dos grânulos está inchada. Durante o

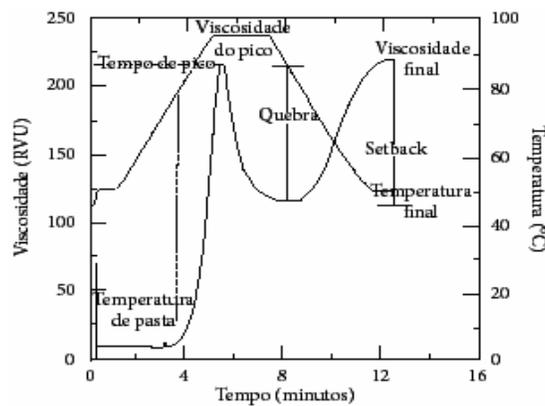
período de temperatura constante, o restante dos grânulos se rompe e a solubilização dos polímeros continua, resultando em queda na viscosidade. No resfriamento, os polímeros começam a se reassociar e novamente um aumento na viscosidade é registrado, e que representa a tendência a retrogradação ou set-back, observe uma curva de RVA na Figura 6. Geralmente quanto maior o teor de amilose maior é essa tendência (PERONI, 2003).



FONTE: Peroni (2003).

FIGURA 6 – Curva do tempo versus viscosidade, típica do RVA.

Medidas numa curva típica de RVA incluem pico de viscosidade, tempo para atingir o pico de viscosidade, quebra e viscosidade final (FIGURA 7) (WHISTLER; BEMILLER, 1997).



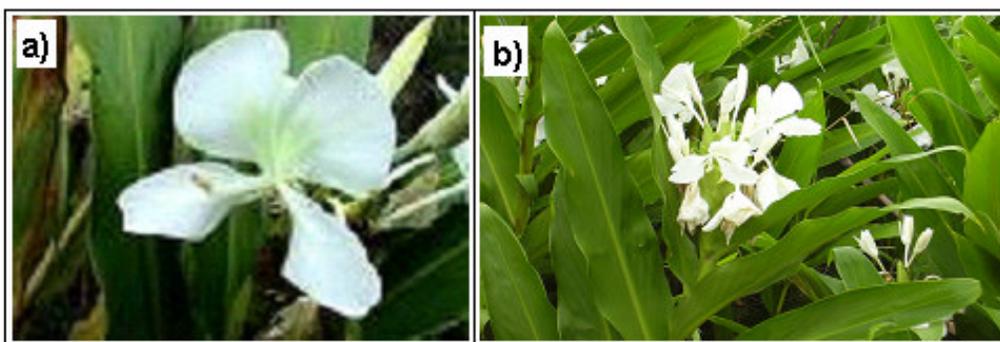
FONTE: Thomas; Atwell (1999).

FIGURA 7 – Curva de empastamento típica de RVA apresentando os parâmetros comumente medidos e viscosidade em unidade RVU.

2.3 LÍRIO-DO-BREJO (*Hedychium coronarium*)

A palavra *Hedychium* vem do grego e significa 'neve doce'. A palavra *coronarium*, do latim 'corona', significa 'coroa'. O lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*) é uma monocotiledônea originária da Ásia (KISSMAN, 1997), mais precisamente na região do Himalaia, é uma macrófita aquática da família Zingiberaceae (SANTOS *et al.*, 2005).

Foi introduzida no Brasil desde 1987, disseminando-se pelo país e, hoje em dia infesta agressivamente baixadas úmidas e pantanosas, margens de lagos, riachos e canais de drenagem, formando densas populações (LORENZI, 1982). A inflorescência é única, terminal, paniculada e com flores brancas vistosas, de arranjo espiciforme, elíptico ou estrobiliforme, com uma seqüência de brácteas parcialmente sobrepostas (KISSMANN, 1997), e extremamente perfumadas, das quais se extrai uma essência para fabricação de perfumes e fornecem néctar para as abelhas (FIGURA 8).



FONTE: www.geocities.com/regismesquita/lac06-1.jpg

FIGURA 8 – Flor do lírio do brejo

O lírio-do-brejo é um rizoma muito comum em toda a zona litorânea (KISSMANN & GROTH, 1991). Em Minas Gerais, ela é citada em várias regiões (CRUZ *et al.*, 2002; FERREIRA & PEDRALLI, 2002). Vegeta em lugares brejosos, a pleno Sol. Cultivada como planta isolada e em conjuntos ou renques. Adequada para margens de lagos e espelhos d'água, é uma planta palustre que pode invadir canais, riachos e outras coleções de água pouco profunda, mas o habitat ideal é o de baixadas úmidas em regiões de

temperatura elevada durante todo o ano. Invasora em solos agrícolas brejosos. Infesta lavouras de cacau e de bananas. Esta espécie recebe os nomes comuns de lírio-do-brejo, jasmim-do-brejo, são-josé e gengibre-branco.

Atualmente vem se estudando o manejo e o controle desta praga (SANTOS *et al.*, 2005), além de contaminações sobre inflorescências e folhas vivas (MAIMONI-RODELLA; CAVALCANTI, 2006). A medicina caseira considera a fécula de seus rizomas antitussígena, antiinflamatória, já na China, o uso pela medicina caseira se dá como anti-reumatismo, tônico, afrodisíaco e antifebril, em outros locais usa-se também para o tratamento de inflamações e dores agudas referentes a reumatismo.

Suas flores são fontes de essências e do extrato etanólico do rizoma foi isolado diterpenos e sesquiterpenos, testados no tratamento de diabetes, como inibidor de 5-lipoxigenase e com efeito inibidor na permeabilidade vascular (LIMA *et al.*, 2005).

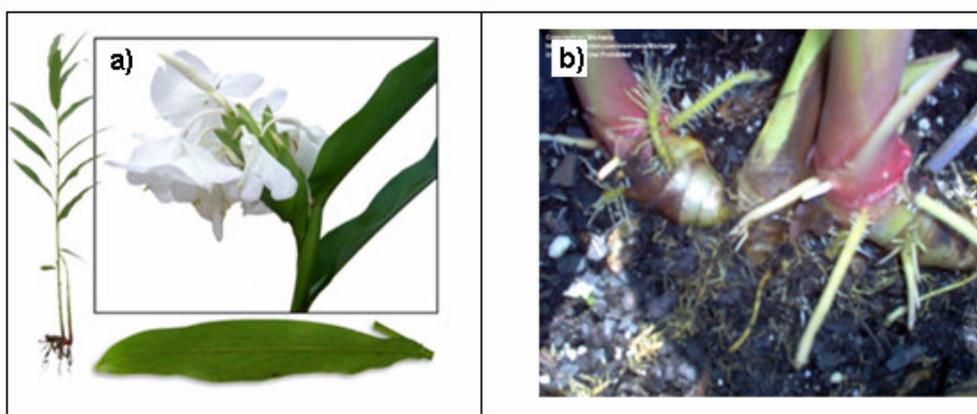
O lírio-do-brejo tem como característica física uma aparência atrativa com porte podendo chegar a medir de 90 cm a 210 cm. Apresenta também, rizoma persistente de onde se origina a parte aérea formada pelo caule simples, cilíndrico e pelas folhas lanceoladas (SANTOS *et al.*, 2005; PIO CORRÊA, 1984).

A reprodução é do tipo sexuada pela produção de flores, frutos e sementes, e assexuada através da formação de hastes aéreas clonais a partir do rizoma. A morte das partes aéreas ocorre após a fase reprodutiva. A floração se inicia no mês de janeiro em meio à estação chuvosa e são abundantes os insetos pilhadores em suas flores. Além disso, o lírio-do-brejo apresenta a renovação de suas partes aéreas e uma produção de matéria orgânica significativa que é utilizada pelas gerações subseqüentes, com crescimento dos brotos jovens onde indivíduos de anos anteriores já feneceram (SANTOS *et al.* 2005).

Esta planta apresenta uma ampla dispersão nos trópicos e subtropicais por propagação de sementes e ou de rizomas. O lírio-do-brejo foi apontado por como uma das 86 plantas exóticas invasoras com grande potencial invasor por causa de sua alta capacidade de proliferação pelos rizomas. Os fragmentos dos rizomas podem se dispersar pela água, através das bacias hidrográficas e formar novas colônias com vários indivíduos de mesma característica genética

(clones) pelo crescimento vegetativo. Por ser uma espécie exótica invasora, causa a redução da população de espécies nativas e perda efetiva da biodiversidade local, sendo este o principal aspecto negativo da planta (SANTOS *et al.*, 2005; LORENZI, 1982). As conseqüências negativas sobre as espécies nativas tornam estas plantas daninhas nos locais onde proliferam (SANTOS *et al.*, 2005).

A forma de cultivo é através da raiz (FIGURA 9b), e é muito consumido principalmente pelas floriculturas para ornamentação, sendo essa uma das suas atividades econômicas, além de ter sido usada para fazer papel, por possuir em sua haste de 43% a 48% de celulose, segundo AGAREZ *et al.* (1994), “não tem uso atual”.



FONTE: MOURA (2008).

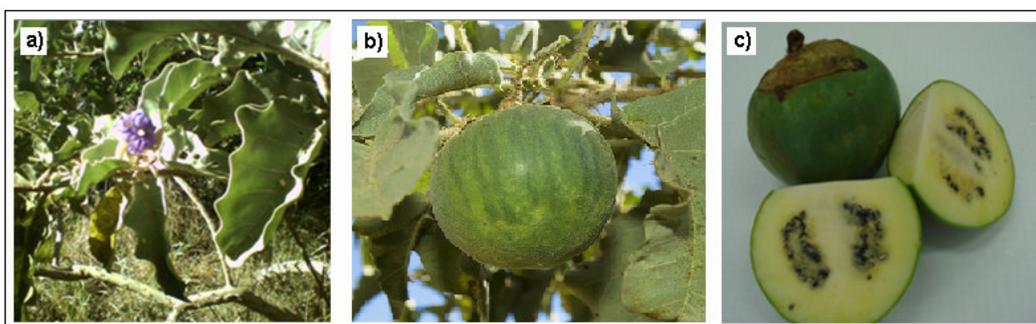
FIGURA 9 – *H. coronarium* (*Hedychium coronarium*). (a) flores, folhas, hastes e rizomas. (b) caules e rizomas.

O lírio-do-brejo apresenta uma ampla utilização, principalmente farmacológica e ornamental, no entanto, apesar do elevado teor de fécula nos rizomas da planta, não se tem na literatura estudos sobre esta fécula, tornando-se necessárias pesquisas sobre esta matéria-prima.

2.4 FRUTO-DO-LOBO (*Solanum lycocarpum* St. Hil.)

Solanum (*Solanum*) significa consolo, alívio, em referência ao efeito de várias espécies do gênero de acalmar a dor e produzir sono; *lyco*= lobo e *carpum*=fruta (*lycocarpum*), fruta de lobo (SILVA, 2005). O *Solanum lycocarpum* St. Hil. é pertencente à família Solanaceae, apresentando em

média 4m de altura, possui comportamento típico de plantas pioneiras em ambientes antropizados e ocupa principalmente áreas degradadas, sendo muito comum a presença em margens de estradas. Essa espécie vegetal é popularmente conhecida como lobeira, cresce e se desenvolve em condições ambientais desfavoráveis, tais como terras ácidas e pobres em nutrientes. É capaz de suportar um clima árido e períodos de seca prolongados, resistindo ainda a ciclos anuais de queimadas feitas pelo homem (CAMPOS, 1994). De acordo com Oliveira Filho & Oliveira (1988), é uma espécie invasora em áreas devastadas pelo homem e em pastagens (FIGURA 10).



FONTE: canalazultv.ig.com.br/galeria/110

FIGURA 10 – Fruta-de-lobo (*Solanum lycocarpum* St. Hil.): (a) Flores, folhas e hastes; (b) Fruto na árvore; (c) Interior do fruto.

As inflorescências produzem de 6 a 13 flores (FIGURA 10a), são agrupadas e do tipo cimeira monocásica helicoidal distribuindo-se por toda copa da planta (OLIVEIRA FILHO; OLIVEIRA, 1988). O pedúnculo da flor é curto, cálice piloso e aculeado que se separa em três segmentos quando a flor se abre. As pétalas das flores são azuis tendendo a violeta, unidas entre si. As anteras formam um cone de cor amarela no centro da flor e juntamente com o estigma são dirigidas para cima (OLIVEIRA FILHO; OLIVEIRA, 1988).

Solanum lycocarpum é andromonóica, ou seja, apresenta no mesmo indivíduo flores hermafroditas e flores funcionalmente masculinas (OLIVEIRA FILHO; OLIVEIRA, 1988). Floresce durante todo o ano, porém com maior intensidade durante a estação chuvosa (OLIVEIRA FILHO; OLIVEIRA, 1988; MOURA, 2004). Estudos comprovam que a espécie se reproduz predominantemente por cruzamento, mas análises genéticas indicam a ausência de mecanismos de incompatibilidade. No entanto, Oliveira Filho e

Oliveira (1988), em estudos com cruzamento controlado em *S. lycocarpum*, apontam mecanismo de auto-incompatibilidade para esta espécie.

O fruto permanece verde mesmo quando maduro (FIGURA 10b); o endocarpo é polposo, amarelo e aromático (FIGURA 10c). Rodrigues (2002) verificou que a velocidade média de maturação dos frutos varia muito ao longo do ano, relatando uma variação média de 47 a 120 dias. As plantas podem apresentar de 40 a 100 frutos, cuja massa por fruto pode variar de 400 a 900 g, com época de colheita de julho a janeiro (SILVA et al., 1994). Quando maduros, os frutos caem no chão, facilitando acesso aos dispersores (RODRIGUES, 2002). As abelhas de grande porte do gênero *Xylocopa* e formigas do gênero *Atta* são consideradas uns polinizadores freqüentes e eficientes (OLIVEIRA-FILHO; OLIVEIRA, 1988).

As principais transformações químicas que ocorrem nos frutos durante o amadurecimento estão relacionadas aos teores de carboidratos, ácidos orgânicos, fenólicos e pectina (CHITARRA & CHITARRA, 1990; AWAD, 1993). Os carboidratos mudam tanto em qualidade quanto em quantidade durante o amadurecimento do fruto. O fruto da lobeira tem uma quantidade significativa de amido e segundo Konishi *et al.* (1991), a degradação do amido é uma das características marcantes durante o processo de amadurecimento, produzindo açúcares redutores e/ou não redutores. Estes açúcares solúveis que contribuem para o sabor adocicado dos frutos maduros (AWAD, 1993). Corrêa *et al.* (2000), estudando o amadurecimento da fruta-de-lobo, encontraram 9,98% de amido na fruta verde e 3,92% no final do amadurecimento.

Marciano (1997), analisando composição química do polvilho da lobeira, encontrou 0,34% de proteína, 0,08% de lipídeo, 14,96% de umidade, 0,03% de cinzas e 38,6 % de amilose.

Produzem numerosas sementes, alta taxa de germinação e rápida emergência (ALMEIDA *et al.*, 1998). As sementes são cinza-escuras, reniformes e achatadas (ALMEIDA *et al.*, 1998). Segundo Rodrigues (2002), existe uma relação positiva entre o número de sementes e a massa dos frutos de lobeira.

O fruto da lobeira é freqüentemente consumido pelo lobo guará (*Chrysocyon brachyurus liliger*), maior canídeo da América do Sul, que ocorre principalmente no Cerrado, e morcegos podem ser possíveis consumidores do

fruto da lobeira (RODRIGUES, 2002). Mas pequenos mamíferos do cerrado também desempenham esta função. O lobo guará pode percorrer até 40 km em uma noite, o que o faz um eficiente promotor de fluxo gênico em longas distâncias. O gado também pode contribuir para a dispersão de sementes, pois há relatos de que estes animais consomem a fruta do lobo, e são conduzidos pelas estradas por vaqueiros; por onde passam podem estar dispersando as sementes.

Nativos da região de ocorrência desta planta utilizam os frutos para fabricação de doces caseiros, geléias, xarope contra asma e polvilho contra diabetes. Esse fruto tem sido utilizado para produção de massas, substituindo o marmelo na preparação da marmelada e afirma-se que, empregado puro, apresenta vantagens no sabor e no poder alimentício (PIO CORRÊA, 1984). A infusão da raiz é utilizada para combater hepatite (ALMEIDA *et al.*, 1998). Esta planta também é utilizada como forrageira, ornamental, e a casca da planta é utilizada na tinturaria por artesões locais (ALMEIDA *et al.*, 1998).

A lobeira é encontrada nas vegetações do tipo campo sujo, cerrado e cerradão (SILVA *et al.*, 1994), cujo período de florada compreende o ano inteiro, porém, com maior intensidade na estação chuvosa (OLIVEIRA FILHO & OLIVEIRA, 1988). A fruta-de-lobo comumente encontrada em vários estados brasileiros, inclusive Goiás, é uma planta com porte arbustivo, muito ramosa e revestida de densos pêlos estrelados, ramos cilíndricos, lenhosos, fistulosos, um pouco tortuosos.

2.5 ELABORAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS

Filmes são estruturas utilizadas para envolver produtos. Quando são completamente degradados por microorganismos são considerados biodegradáveis, sendo chamados de biofilmes. Os biofilmes são materiais de fina espessura, preparados a partir de macromoléculas biológicas, que agem como barreira a elementos externos (umidade, gases e óleos) e conseqüentemente, protege o produto e aumentam sua vida de prateleira. Eles podem também carregar compostos antimicrobianos e antioxidantes (KROCHTA & MULDER-JOHNSTON, 1997).

A elaboração de biofilmes envolve a utilização de diversos componentes, cada qual com sua finalidade específica. Tais formulações são constituídas de pelo menos um agente formador de filme (macromoléculas), solvente (água, etanol, água/etanol, entre outros), plastificante (glicerol, sorbitol, etc.), agente ajustador de pH (ácido acético, NH_4OH , etc.) (BERTAN, 2003). A desnaturação ou a incorporação de aditivos que promovam a formação de ligações cruzadas resultam em maior ordenação molecular, e conseqüentemente, maior coesão e rigidez dos filmes (GUILBERT *et al.*, 1997). A água adicionada à formulação tem duas funções: agente desestruturante do grânulo, com rompimento das ligações hidrogenadas entre as cadeias, e de plastificante. Um aumento na interação entre as cadeias de proteína resulta em filmes com maior rigidez. Por outro lado, apresentam-se menos permeáveis a gases, vapor d'água e líquidos (KESTER; FENNEMA, 1986).

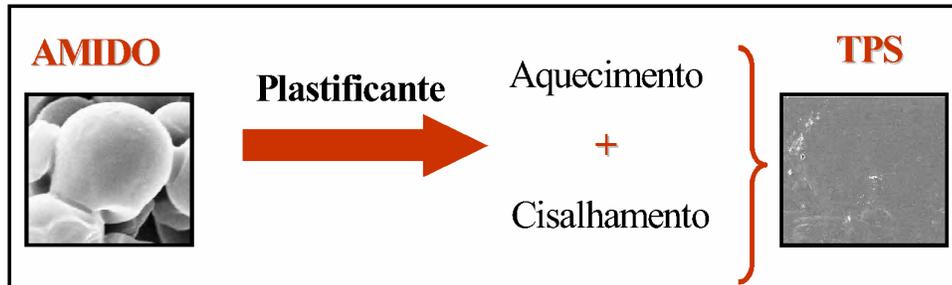
Para atenuar a alta rigidez é necessário adicionar ao filme um plastificante, o qual irá melhorar a flexibilidade do filme agindo como lubrificante, através do aumento da mobilidade das macromoléculas (MILES; BRISTON, 1975). O plastificante pode atuar também como agente de gelificação, bloqueando os centros de atração moleculares polímero-polímero que, geralmente, são de grupos polares. Nesse caso, é necessária a presença de grupos polares na molécula do plastificante.

Os filmes elaborados a partir de polissacarídeos (celulose e derivados, carboidratos e derivados, gomas, entre outros) ou proteínas (gelatina, caseína, farinha de glúten, entre outras) possuem excelentes propriedades mecânicas e ópticas, porém são sensíveis à umidade e apresentam alto coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água. Ao contrário, os filmes compostos de lipídios (ceras, lipídios e derivados, entre outros) apresentam boas propriedades de barreiras ao vapor d'água, mas são opacos e pouco flexíveis (GUILBERT *et al.*, 1989; GALLO *et al.*, 2000).

Cada grupo desses materiais utilizados na formulação dos filmes tem suas vantagens e desvantagens. Dessa forma, muitas coberturas e filmes atualmente são produzidos através da combinação dos mesmos (BALDWIN *et al.*, 1997).

Os filmes biodegradáveis são preparados pelo método "casting", onde a solução aquosa é depositada numa superfície apropriada e secada

posteriormente: a primeira etapa é a solubilização da macromolécula em um solvente (água, etanol, solução de ácido acético e outros), ao qual podem ser incorporados diversos aditivos (plastificantes, agentes reticulantes, etc) como ilustrado na Figura 11; na segunda etapa, a solução filme formadora é espalhada sobre um suporte e, usualmente, submetida à secagem (CUQ; GONTARD; GUILBERT *et al.*, 1997).



FONTE: Teixeira (2007).

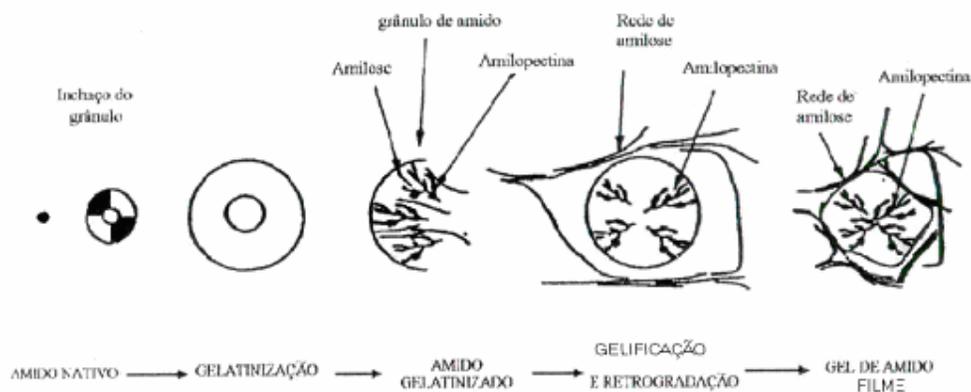
FIGURA 11 – Conversão dos grânulos de amido (neste caso de mandioca) em amido termoplástico com a desestruturação granular e formação de uma fase contínua.

A formação de filmes inicia-se com a formação do gel, envolvendo ligações inter e intramoleculares cruzadas entre cadeias de polímeros, formando uma matriz tridimensional semi-rígida que envolve e imobiliza o solvente utilizado (KESTER; FENNEMA, 1986). O grau de coesão depende da estrutura do polímero, do solvente usado, da temperatura, e a presença de outras moléculas, como os plastificantes (THARANATHAN, 2003).

Segundo Carvalho (1997), independente do processo de produção do biofilme, a transformação da solução filmogênica é resultado de interações intermoleculares, que se traduz em forças estruturais.

A extrusão é outro método bastante utilizado, por ser mais rápido e requerer menor energia na remoção de água que o processo de moldagem, porém o equipamento possui custo bastante elevado. No caso de uso de extrusoras, os filmes a base de amido não precisam da pré-gelatinização, pois serão gelificados na máquina com o aquecimento, resultando em materiais rígidos, com boa resistência à permeabilidade de água (FISHMAN *et al.*, 2000).

Como dito na gelatinização do amido, quando o grânulo de amido é aquecido em excesso de água (60%), as ligações de hidrogênio presentes nas áreas amorfas são rompidas, permitindo o intumescimento do grânulo, iniciando, dessa forma, o processo de gelatinização (BILIADERIS, 1991). As ligações fortes possibilitam que o grânulo permaneça intacto até que se rompam em algum ponto. Nessa condição, a expansão do grânulo torna-se irreversível e a ordem estrutural desaparece (GARCIA *et al.*, 1997). Caso os grânulos continuem a expandir-se, a amilose é lixiviada para a fase aquosa entre os grânulos (BILIADERIS, 1991). Após a gelatinização, as moléculas de amilose, em virtude de sua linearidade, orientam-se paralelamente, aproximando-se suficientemente para formar pontes de hidrogênio entre as hidroxilas de polímeros adjacentes (fenômeno de retrogradação). Ocorre redução do volume livre, diminuindo a afinidade do polímero pela água, podendo o amido gelatinizado formar filmes estáveis e flexíveis conforme esquematizado na Figura 12 (WURZBURG, 1986).



FONTE: Vicentini (2003).

FIGURA 12 – Esquema de formação do filme de amido.

2.5.1 Plastificantes

Plastificantes como o glicerol são capazes de garantir boa qualidade no plástico biodegradável a ser produzido. O plastificante é uma molécula pequena, de baixa volatilidade e de natureza química similar a do polímero usado na constituição do filme. Quando adicionado à solução filmogênica

modifica a organização molecular da rede amilácea aumentando o volume livre na molécula. Como os plastificantes diminuem as forças intermoleculares, a rede torna-se menos densa, melhorando a flexibilidade, extensibilidade e distensibilidade dos filmes (SOTHORNVI; KROCHTA, 2000; CUQ *et. al.*, 1996), seguido por diminuição na resistência mecânica, temperatura de transição vítrea e barreira a gases e vapor de água, o que pode ser explicado pela higroscopicidade do plastificante e sua ação na quebra da rede amilácea umectando assim as interações amido-plastificante e conseqüentemente diminuindo a coesão da molécula além do aumento do volume livre (PASCHOALICK *et al.*, 2003).

O aumento da mobilidade ocorre em função da redução intermoleculares das cadeias poliméricas, ou seja, o plastificante age como lubrificante, permitindo que as macromoléculas movimentem-se livremente (RABELLO, 2000).

Os plastificantes devem obedecer a três funções básicas (RABELLO, 2000):

- 1) Baixar a temperatura de processamento do polímero abaixo da temperatura de decomposição;
- 2) Modificar as propriedades do produto final;
- 3) Modificar as propriedades de processamento.

Os plastificantes geralmente reduzem as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_m). A T_g é o valor máximo da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico, permite que as cadeias da fase amorfa adquiram mobilidade. Além disso, afetam as propriedades mecânicas e físicas, sem alterar a natureza química das macromoléculas. A atuação dos plastificantes nos polímeros envolve além da redução, à neutralização das forças intermoleculares.

As condições requeridas de um plastificante para uma formulação polimérica são:

- a) Ser compatível com o polímero, em escala molecular, para atuar como plastificante;
- b) Ter uma T_g suficientemente baixa, de forma a diminuir eficazmente a T_g do polímero.

Deve existir uma similaridade de forças intermoleculares dos dois componentes. Compostos hidrofílicos como polióis (glicerol, sorbitol e polietileno glicol) são normalmente utilizados como plastificantes na formação de filmes hidrofílicos devido a suas habilidades em reduzir as ligações de hidrogênio ao mesmo tempo em que aumenta os espaços internos (RUTEMBERG; SOLAREK, 1984).

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

Se o polímero a ser plastificado é semicristalino, um plastificante poderia diminuir a temperatura de fusão e também reduzir o grau de cristalinidade na maioria dos casos. O plastificante forma uma blenda compatível com o polímero na fase amorfa e uma pequena quantidade vai para a fase cristalina.

Geralmente, a concentração de plastificante usado na elaboração de filmes varia de 10 a 60 g/100g de matéria seca de polímero, dependendo da rigidez desejável no filme (GUILBERT *et al.*, 1989).

Vários plastificantes vêm sendo utilizados na elaboração de filmes e coberturas. Entre eles, podem ser encontrados mono, di e oligossacarídeos (glicose, sacarose), polióis (glicerol, sorbitol, derivados da glicerina e gliceróis), lipídios (ácidos graxos saturados, monoglicerídeos e derivados de éster, fosfolipídios e surfactantes) (GUILBERT *et al.*, 1989). Em se tratando de filmes de gelatina, os plastificantes mais comumente utilizados são o sorbitol (SOBRAL *et al.*, 2001; SARMENTO, 1999); glicerol (CARVALHO, 2002; YOSHIDA, 2002) e triacetina (FAKHOURI, 2002). Veja a estrutura do glicerol na Figura 13.

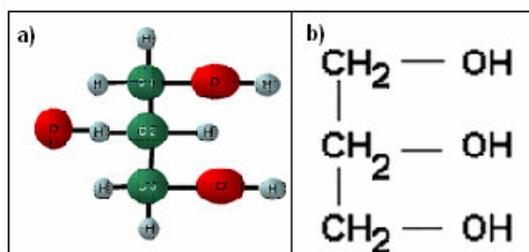


FIGURA 13 – Fórmula estrutural da molécula de glicerol.

Os efeitos do tipo de plastificante, bem como a escolha de sua concentração, são processos complexos, pois o mesmo interfere diretamente nas características do filme a ser obtido, já que, com o aumento da mobilidade da cadeia, os coeficientes de difusão também aumentam, resultando em maior permeabilidade aos gases e ao vapor de água (FAIRLEY *et al.*, 1996).

Alguns lipídios (acetoglicerídeos, ácidos graxos, monoglicerídeos, fosfolipídios) são usados para aumentar a flexibilidade dos filmes poliméricos. Eles são considerados plastificantes, por enfraquecerem as forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas adjacentes, influenciando, desta forma, as propriedades mecânicas dos filmes (CALLEGARIN *et al.*, 1997).

A eficiência de um plastificante pode ser avaliada através de vários parâmetros semi-empíricos como razão de diluição, viscosidade na solução de diluição do polímero no plastificante, depressão na temperatura de transição vítrea, viscosidade de fusão do polímero no plastificante, propriedades elétricas ou mecânicas, o tamanho molecular ou forma do próprio plastificante (BILLMEYER, 1994).

A antiplastificação para materiais à base de amido, ocorre quando são usados como plastificante glicerol e água em pequena quantidade (CHANG *et al.*, 2006). Assim o resultado obtido é contrário aquele desejado do plastificante, ou seja, ao invés de melhorar a flexibilidade, extensibilidade, distensibilidade dos filmes e diminuir a resistência mecânica, causa o detrimento das propriedades desejadas.

2.5.2 Permeabilidade ao vapor de água (P_{va})

A permeabilidade de um soluto através de um filme indica a facilidade com que ele migra de uma face em contato com uma das faces do filme até a fase em contato com uma das fases do filme até a fase em contato com a outra face do filme. Fisicamente, portanto, a permeabilidade, P , é o produto da difusividade pela solubilidade de soluto no filme.

A ASTM (*American Society for Testing and Materials*) E96-95 define a permeabilidade ao vapor de água como a taxa de transmissão de vapor de água por unidade de área através do filme, de espessura conhecida, induzida

por um gradiente de pressão entre duas superfícies específicas, de temperatura e umidade relativa especificada (ASTM, 1990).

Segundo Carulo (2005), o coeficiente de permeabilidade ao vapor de água é definido como a transferência do vapor permeante através de um material. A transferência de água em materiais poliméricos ocorre por difusão molecular. Esse processo envolve três etapas:

1) movimento do permeante para a superfície da estrutura do filme e sua adsorção dentro da matriz polimérica;

2) difusão através dos poros formados pelo movimento da cadeia polimérica do filme ou, na própria fabricação;

3) evaporação a partir da superfície do filme e sua conseqüente dispersão no ar (KESTER; FENNEMA, 1986).

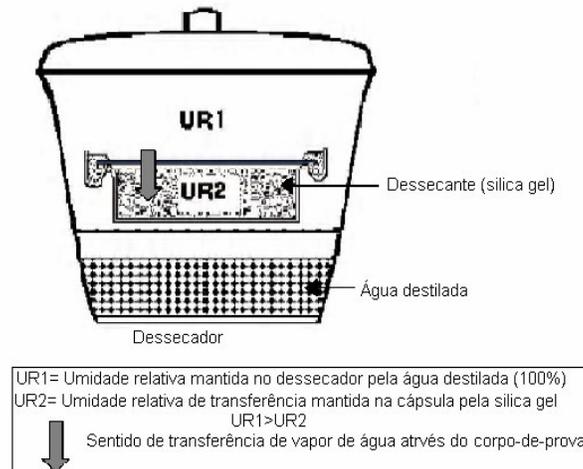
A migração de vapor de água é um dos principais fatores de alteração da qualidade sensorial e da estabilidade da estocagem (KAMPER; FENNEMA, 1986; GONTARD *et al.*, 1994; CHEN *et al.*, 1995).

Diversos fatores podem afetar a permeabilidade ao vapor de água em filmes biodegradáveis, incluindo-se a concentração de plastificante, a morfologia dos filmes, as características das moléculas permeantes, as interações entre cadeias poliméricas e o grau de reticulação (KESTER; FENNEMA, 1986).

O aumento da concentração de plastificante leva a uma elevação da permeabilidade ao vapor de água em virtude do aumento da difusão da água através do filme, ocasionado por sua maior hidrofiliçidade.

Segundo Park e Chinnan (1995), a permeabilidade ao vapor de água pode variar com a espessura dos filmes em virtude de mudanças estruturais causadas pelo inchamento da matriz, o que afeta a estrutura dos filmes e provoca tensões internas que podem influenciar a permeação.

A permeabilidade em filmes pode ser determinada pelo método da célula de diafragma, onde uma célula de permeação contendo um agente dessecante no seu interior (sílica gel) é submetida em condições de umidade controlada dentro de um dessecador (FIGURA 14).



FONTE: Sebio (2003).

FIGURA 14 – Ilustração do teste de permeabilidade ao vapor de água (P_{va}).

A célula de permeação, de peso determinado, contém o filme biodegradável de espessura conhecida na sua parte superior. Com o tempo, o filme biodegradável absorve umidade, assim, é possível medir a permeabilidade ao vapor de água (P_{va}) filme.

2.5.3 Comportamento mecânico dos filmes biodegradáveis

As principais propriedades mecânicas dos filmes são a resistência à tração e a alongação. A resistência à tração é expressa pela tração máxima desenvolvida pelo filme em um teste de tração. A alongação é a habilidade do filme em se estender. Os filmes obtidos devem ser resistentes à ruptura e a abrasão, fazendo com que o produto embalado não perca sua integridade e proteção por manuseio e transporte. Além disso, ele deve possuir flexibilidade o suficiente para se adaptar a eventuais deformações no produto embalado sem dano mecânico (GONTARD *et al.*, 1994).

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são de grande importância e interesse científico e tecnológico, devido aos requisitos e/ou exigências que os diversos polímeros existentes devem atender na maior parte de suas aplicações. Valores de propriedades mecânicas, tais como resistência à tensão, alongação, entre outros, podem servir como base de desempenho

mecânico dos diferentes polímeros, contribuindo para seleção de materiais poliméricos para o projeto de uma peça ou produto (CANEVAROLO, 2004).

Os ensaios de tensão são realizados através da aplicação de uma força ao material sob condições controladas, geralmente deformação a velocidade constante, até a ruptura do material ou até que a tensão ou deformação alcance um valor pré-estabelecido. Durante o experimento, a carga ou tensão suportada pelo material (resposta do material) e a deformação a ele imposta são registrados.

A tensão (σ) é a razão entre a carga ou força de tração (F) e a área de seção transversal inicial do corpo de prova (A) (EQUAÇÃO 1), expressa em Pa.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1)$$

Elongação (L) é o incremento do comprimento entre marcas produzido no corpo de prova pelo carregamento sob tração. Chamado também de extensão e expresso em milímetros.

A deformação (ε) dos filmes é adimensional e é determinada pela equação abaixo:

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) \quad (2)$$

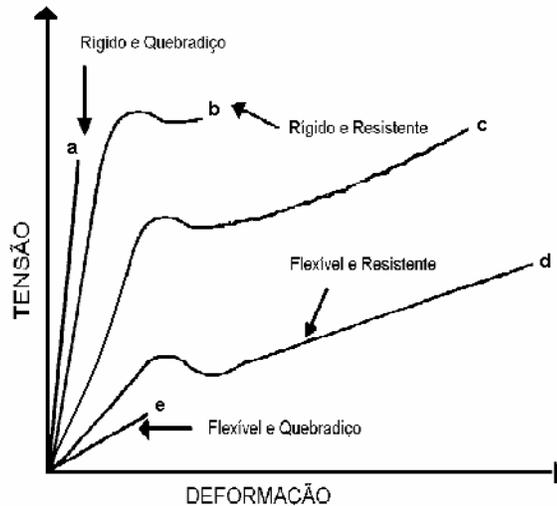
Onde: L e L_0 são os comprimentos de alongação do filme durante o experimento e o comprimento inicial do filme, respectivamente.

O módulo de elasticidade (E) ou módulo de Young é a razão entre a tensão e a deformação correspondente. Expresso em termos de força por unidade de área:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (3)$$

O módulo de elasticidade é tomado como a inclinação da curva tensão *versus* deformação para baixas tensões e deformações (CANEVAROLO, 2004).

A estrutura molecular do polímero é responsável pelo seu comportamento mecânico. Assim, os materiais poliméricos podem ser classificados em termos de rigidez, fragilidade e tenacidade (CANEVAROLO, 2004). Os cinco comportamentos típicos de polímeros em ensaios de tração (FIGURA 15) são:



FONTE: CANEVAROLO (2004).

FIGURA 15 – Curvas típicas tensão *versus* deformação obtidas em ensaios de tração.

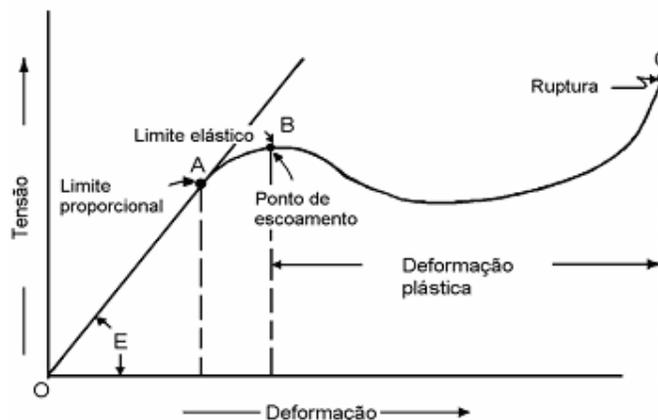
- a) Polímeros com elevado módulo de elasticidade e baixa elongação na ruptura. Ex.: resina fenólica. . Aquele que necessita muita força para atingir a tensão máxima; material forte (ROBERTSON, 1993).
- b) Polímeros com elevado módulo de elasticidade, tensão de escoamento e tensão na ruptura, e moderada elongação na ruptura. Ex.: poliacetais.
- c) Polímeros com elevado módulo elástico, tensão no escoamento, elongação na ruptura e resistência máxima a tração. Ex.: policarbonato.
- d) Polímeros com baixo módulo de elasticidade, baixa tensão de escoamento, porém elevada elongação e tensão no ponto de ruptura. Ex.: polietileno. Necessita de pouca força para atingir o alongamento máximo; material fraco; possuem alta elasticidade (ROBERTSON, 1993).
- e) Polímeros com baixo módulo de elasticidade e tensão no escoamento, e uma elongação no ponto de ruptura de moderada a elevada. Ex.: teflon. Segundo Robertson (1993), denominado de material quebradiço.

A deformação inicial é a da fase amorfa devido à pequena força requerida para o alongamento. A fase amorfa sofre uma orientação das moléculas devido à força aplicada nas duas direções e, no final, as duas fases (cristalinas e amorfas) tendem a estar completamente orientadas, com a contínua aplicação

de força, as lamelas intermoleculares vão ficando mais finas até que ocorra a sua ruptura (PSOMIADOU *et al.*, 1997).

Na segunda parte da curva, ocorre a transição da região elástica para a região plástica, caracterizada inicialmente pelo escoamento do filme e um aumento relativamente grande da deformação, com pequena variação da tensão aplicada. A partir do ponto máximo, a força necessária para deformar o material diminui, este passa a ser plástico e permanentemente deformado. Após o escoamento, o filme passa pela etapa de endurecimento por deformação a frio, até o ponto de tensão máxima aplicada, ocorrendo a ruptura do material. No ponto de ruptura, pode-se medir a máxima força de tensão que o material pode sustentar, e a deformação ou alongamento em relação ao comprimento inicial do filme. Um valor elevado de deformação indica que o material absorve muita energia antes de arrebentar (VICENTINI, 2003; ROBERTSON, 1993; CRIPPA *et al.*, 2006).

Observa-se que inicialmente o material oferece resistência crescente à solicitação de tração, a qual provoca seu alongamento (FIGURA 16).



FONTE: Miltz (1992).

FIGURA 16 – Curva característica da relação resistência a tração versus deformação.

O intervalo inicial (O-A) da curva é uma linha reta (tensão diretamente proporcional à deformação) cuja inclinação (E) representa a rigidez do material, o módulo de elasticidade ou módulo de Young. Neste intervalo o polímero se comporta como um material elástico ideal; isto é, se a tensão for removida, o material voltará imediatamente ao seu comprimento inicial. O ponto A

representa o limite de proporcionalidade do material. De A a B a tensão e a deformação não são mais proporcionais e se a tensão for removida o processo de recuperação é gradual. Na região O-B, diz-se que o material é elástico, ou que apresenta um comportamento elástico, e o ponto B é chamado limite de elasticidade ou ponto de escoamento. Normalmente, a força requerida para deformar a amostra diminui depois do ponto de escoamento (B), neste ponto o material passa a ser plástico, pois uma vez cessada a tensão estará permanentemente deformado. No decorrer deste processo a força novamente aumenta até finalmente a amostra romper no ponto C. A tensão neste ponto de rompimento é normalmente chamada de tensão na ruptura (*tensile strength*) e a correspondente deformação (expressa em porcentagem), deformação na ruptura (*elongation at break*) (MILTZ, 1992).

Se uma grande deformação plástica ocorrer entre o ponto de escoamento (B) e o ponto de ruptura (C), o material é denominado dúctil. Entretanto, se a ruptura ocorrer logo depois do ponto de escoamento, o material é denominado frágil (SEARS *et al.*, 1984). Alguns materiais não parecem ter ponto de escoamento, pois aumentam seu comprimento além do limite elástico ao aumentar a tensão, sem o aparecimento de uma etapa plástica.

Os filmes biodegradáveis elaborados a partir de amido apresentam propriedades mecânicas que são fortemente influenciadas pelo comportamento microestrutural das regiões de amilopectina e amilose (CALLEJA *et al.*, 1999), pelas diferenças na morfologia, propriedades térmicas, estrutura do amido, massa molar, razão amilose /amilopectina (VAN SOEST *et al.*, 1996), além dos parâmetros de processamento como temperatura e pressão, e concentração do plastificante (HULLEMAN *et al.*, 1998).

Lui *et al.* (2001), mostraram que o aumento do conteúdo de glicerol resulta em aumento na ductibilidade, mas por outro lado, diminui a resistência a tração. Essa tendência é verificada por vários autores (YOSHIDA, 2002; MALI, 2002; CUQ *et al.*, 1995; MONTERREY & SOBRAL, 1999).

Contrariamente ao esperado, Teixeira (2007), quando utilizou o amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos, observou que o alongamento da ruptura dos filmes, diminuiu com o aumento do plastificante. A hipótese levantada por este autor para explicar tal fato, foi decorrente da

presença de açúcares na mandioca utilizada. Esse fenômeno é chamado de antiplastificação, onde o filme com plastificante torna-se mais rígido do que o filme original.

O propilenoglicol apresentou um efeito antiplastificante (VICENTINI, 2003) em filme comestíveis a base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita.

Compostos ou solventes de baixa massa molecular, agindo como plastificantes externos, são parte integrante do sistema polimérico onde atuam, aumentando a flexibilidade e a maleabilidade do polímero puro. Entretanto, eles podem atuar como antiplastificantes quando estiverem presente em baixas concentrações, tendo como resultado um polímero mais rígido que o original. Chang *et al.* (2006) estudaram o sistema ternário amido-glicerol-água e chegaram a conclusão que o glicerol age como antiplastificante apenas em sistemas relativamente secos. Lourdin *et al* (1997) sugeriram, através de seus experimentos, que o glicerol pode ter um efeito antiplastificante em filmes de amido de batata com 57% de umidade relativa. A causa deste efeito nos materiais a base de amido ainda não são claramente elucidadas, mas provavelmente a mobilidade molecular tem um papel preponderante nos mecanismos envolvidos.

2.5.4 Comportamento térmico

2.5.4.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês *differential scanning calorimetry*) é uma técnica térmica na qual as diferenças no fluxo de calor na substância e referência são medidas como função da temperatura da amostra enquanto as duas são submetidas a um programa de temperatura controlada. Nesta análise, amostra e referência são colocadas em cápsulas idênticas, posicionadas sobre um disco termoelétrico e aquecidas por única fonte de calor. O calor é transferido para as cápsulas de amostra e referência por meio do disco, com o fluxo de calor diferencial entre ambas as cápsulas sendo controlado por meio de termopares conectados ao disco, uma vez que variação de temperatura, em um dado momento, é proporcional à variação de entalpia, à

capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico (SKOOG, 2002).

Os eventos térmicos que geram modificações em curvas DSC podem ser basicamente, transições de primeira e de segunda ordem. A área contida sob o pico é representativa da variação de entalpia (ΔH) sofrida pela amostra. As transições de primeira ordem apresentam variação de entalpia – endotérmica e exotérmica – e dão origem à formação de picos. Como exemplo de eventos endotérmicos que podem ocorrer em amostras de polímeros, pode-se citar: fusão, perda de massa da amostra (vaporização da água, aditivos ou produtos voláteis de reação ou decomposição), desdessorção e reações de redução. Eventos exotérmicos observados em polímeros podem ser: cristalização, fusão, vaporização, solidificação, reações de polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa, adsorção e outros. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica, juntamente com variações dimensionais e viscoelásticas, porém sem variações de entalpia. Assim essas transições não geram picos nas curvas DSC, apresentando-se como deslocamento da linha base em forma de S. Um exemplo característico é a transição vítrea (T_g) (SKOOG, 2002).

A T_g é o valor máximo da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico, permite que as cadeias da fase amorfa adquiram mobilidade. Abaixo da T_g , o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia em relação outra por mudanças conformacionais. Dessa forma ele está no estado vítreo, onde se apresenta duro, rígido e quebradiço. Acima da T_g as cadeias poliméricas sofrem rotação e movimentos difusionais, estando o polímero no estado elastomérico (CANEVAROLO, 2002). Trata-se de uma transição reversível e caracterizada por uma mudança na capacidade calorífica (C). Em geral, a T_g depende da história térmica do material, do peso molecular das cadeias poliméricas, da presença de plastificantes, do grau de cristalinidade e da composição da amostra (FRENCH, 1984).

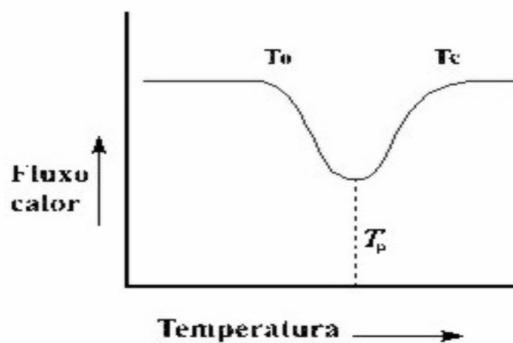
Quando um plastificante é adicionado a um polímero, as interações intermoleculares diminuem e, conseqüentemente, a proximidade entre as cadeias é menor. Desse modo, sob a ação de forças mecânicas o movimento

das cadeias de um polímero é facilitado, uma vez que houve a diminuição da sua T_g , melhorando a sua flexibilidade (SOUZA, 2000).

Estudos realizados por Forssel *et al.* (1997) sobre a plastificação de amido de trigo com água, mostrou um decréscimo da T_g com aumento de água, assim como outros autores (ORFORD *et al.*, 1989; CARVALHO (2002) que relataram a diminuição da T_g usando glicerol como plastificante de amido.

A T_g é o parâmetro mais importante na determinação das propriedades mecânicas de polímeros e no controle da cinética de cristalinização desses materiais (KROGARS, 2003). Através do espectro do termograma gerado da análise de DSC, pode-se determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), como ponto médio de inflexão, e a temperatura de fusão (T_m), como sendo a temperatura do pico endotérmico.

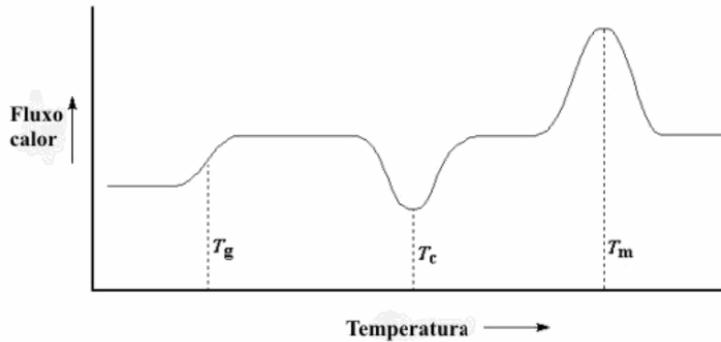
O DSC mede a temperatura inicial (T_0), intermediária (T_p) e de conclusão (T_c), e a entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) (JAYAKODY, 2001) (FIGURA 17).



Fonte: Oliveira (2007).

FIGURA 17 – Curva obtida em DSC

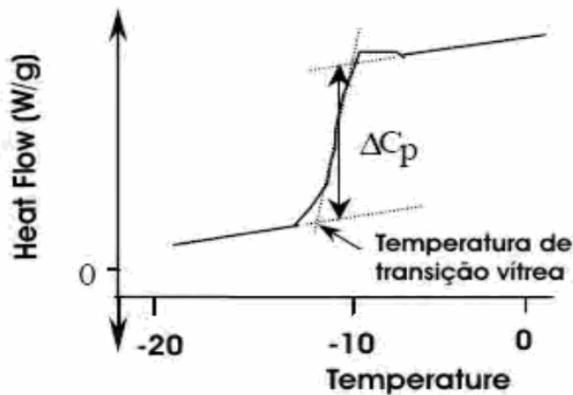
Um gráfico típico de polímeros semi-cristalinos é mostrado na Figura 18. A T_g pode ser percebida nos gráficos por uma mudança muito sutil na linha de base, que só é detectada por equipamentos mais sensíveis, e é quando ocorre uma variação no calor específico (C_p) sem mudança significativa da temperatura (FIGURA 18). Nessa transição não ocorre variação de entalpia (DIFFERENTIAL, s/d), como já foi dito.



FONTE: Macrogalleria (s/d).

FIGURA 18 – Exemplo de uma curva obtida em DSC para plástico.

Uma representação do cálculo da T_g por DSC encontra-se na Figura 19, onde *Heat Flow* equivale ao Fluxo de Calor. Acima da T_g , as moléculas adquirem maior mobilidade e, quando atingem uma determinada temperatura denominada de cristalinização (T_c), elas conseguem se organizar na forma de cristais. Por esse arranjo ser mais estável, as moléculas liberam calor e essa reação é caracterizada por ser exotérmica.



FONTE: Differential (s/d).

FIGURA 19 – Representação do cálculo da T_g em gráficos obtidos pelo DSC.

O aquecimento acima da T_c resulta no surgimento de um pico endotérmico na curva de fluxo de calor, correspondendo à temperatura de fusão ou melting (T_m), que está relacionada a um movimento significativo das cadeias moleculares devido à desestruturação dos cristais pelo aumento da temperatura (DAVANÇO, 2006).

A temperatura de fusão (T_m) cristalina é aquela em que as regiões ordenadas dos polímeros, isto é, onde os cristais se desagregam e fundem. Essa transição é de primeira ordem, é endotérmica, e envolve mudança de estado; acima dessa temperatura, o polímero estará no estado viscoso adequado para a moldagem.

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é usada extensivamente em laboratórios de polímeros, industriais e de pesquisa, para caracterização de materiais, monitoramento e controle de qualidade dos produtos. Uma curva de DSC de um polímero, as velocidades de aquecimento e resfriamento constantes, mostram os seus principais eventos térmicos. Quando se deseja comparar resultados, é conveniente assegurar-se que todas as amostras terão a mesma história térmica; isto pode ser feito através de um procedimento idêntico para todas as amostras (LIU *et al.*, 1991).

Externamente, a razão de amilose/amilopectina, plastificante e/ou conteúdo de água e armazenamento, podem afetar as propriedades mecânicas de filmes de amido através do efeito exercido sobre a T_g e o nível de cristalinidade (MYLLANIREM *et al.*, 2002). Filmes de amilose apresentam melhores propriedades mecânicas que os filmes de amilopectina. O aumento do conteúdo de amilose melhoram as propriedades mecânicas relacionadas à resistência a tração e alongação.

O efeito do plastificante nas propriedades mecânicas de filmes de amidos é difícil de explicar devido ao efeito conjunto do conteúdo de água e de plastificante, isto é, filmes com diferentes conteúdos de plastificantes interagem com diferentes conteúdos de água. Estas interações afetam também a T_g e o grau de cristalinidade. Dessa forma, observa-se que a resistência à tração ou módulo elástico não decresce linearmente e a alongação não aumenta da mesma forma (CHANG *et al.*, 2000; MYLLANIREM *et al.*, 2002). De outro modo, um efeito de antiplastificação pode ser gerado com baixos conteúdos de plastificantes (LOURDIN *et al.*, 1997; GAUDIN *et al.*, 1999; CHANG *et al.*, 2000; MYLLANIREM *et al.*, 2002).

Dentre os plastificantes mais utilizados na elaboração de filmes de amido temos o glicerol e o sorbitol. Gaudin *et al.* (1999) observaram a influência do conteúdo de plastificante utilizando glicerol. Este plastificante apresentou um efeito anti-plastificante com teores de até 15% nos filmes de amido. Já no caso

do sorbitol esta quantidade atinge seu valor crítico em 27%. No entanto, estes casos de anti-plastificação, ainda que reportados na literatura, não apresentam uma clara elucidação, os quais poderiam estar relacionados com o desaparecimento da movimentação molecular na fase amorfa (GAUDIN *et al.*, 2000), devido a fortes ligações de hidrogênio entre cadeias de glicose e plastificante.

A água age como plastificante para abaixar a temperatura de transição vítrea, pois seu baixo peso molecular leva a um grande aumento na mobilidade devido ao aumento no volume livre e diminuição da viscosidade local. Quanto mais água estiver presente, maior a mobilidade dos solutos e mais difícil para eles se transformarem em estados vítreo ou borrachudo.

As propriedades mecânicas e de barreira dos polímeros estão relacionadas com a T_g . Dessa forma, o conhecimento da temperatura de transição vítrea dos filmes comestíveis e/ou biodegradáveis ajuda na escolha das melhores condições de armazenamento, sendo esperado que a permeação a gases e ao vapor de água através dos filmes seja maior acima da T_g , onde as cadeias de polímeros estão em maior movimento (ROGERS, 1985).

2.5.5 Biodegradação dos filmes: Teste de Sturm

A crescente demanda por materiais biodegradáveis tem tornado indispensável o conhecimento completo do processo de biodegradação e o do termo biodegradável. Assim, a reprodução exata do meio natural em escala laboratorial torna-se difícil, sendo necessário o uso de testes padronizados, simulando as condições naturais. Para que determinado material seja considerado biodegradável, este deve passar por teste padronizado, que simulam diversos ambientes, junto com um acompanhamento completo do processo sofrido pelo material, para se verificar o grau de biodegradação em um determinado período.

O teste de “Sturm” foi desenvolvido com base nas normas da ASTM D-5338. Através da implementação destes testes pretende-se padronizar a metodologia de biodegradação, medindo parâmetros como liberação de CO_2 durante a atividade microbiana.

3 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado de janeiro a junho de 2009 usando os laboratórios de Química da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Estadual de Goiás (UnUCET - UEG) e de Reologia da Embrapa Agroindústria de Alimentos do Rio de Janeiro (Embrapa Agroindústria de Alimentos - RJ).

3.1 COLETA DAS MATÉRIAS-PRIMAS

3.1.1 Fruto-do-lobo

Os frutos foram colhidos no perímetro rural do Município de Anápolis, GO (latitude 16° 19' 36" S, longitude 48° 57' 10" O e altitude de 1.017 m). O clima da região caracteriza-se por uma forte sazonalidade, com a presença de uma estação seca e outra bem definida, com média anual de precipitação de 1.500 mm. O solo é classificado como Latossolo Vermelho-Escuro.

Após a colheita e seleção (frutos de vês, com bom aspecto visual), os frutos devidamente embalados em sacos papel foram transportados para o Laboratório de Análise Instrumental da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Estadual de Goiás (UnUCET/UEG) para a extração do amido.

3.1.2 Lírio-do-brejo

Os rizomas do lírio-do-brejo foram obtidos de plantas saudáveis das margens do córrego Restinga da fazenda Mata Taquaral (Orizona-GO). O clima da região é tropical úmido, caracterizado por duas estações bem definidas: a seca quando a precipitação média fica abaixo de 10 mm mensais e a estação úmida com média mensal acima de 250 mm, com uma temperatura média de 22°C. A latitude é de 17°1'51" S, longitude 48°17'45" O e altitude de 1.000 metros acima do nível do mar.

Os rizomas foram selecionados de acordo com o estado de maturação, sendo estes reconhecidos pela cor amarelada quando fisiologicamente

desenvolvidos (maduros). Foram lavados com água corrente, arejados e transportados em sacos de papel para o Laboratório de Análise Instrumental da UnUCET para a extração do amido.

3.2 EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO AMIDO

As matérias-primas, em separado, foram lavadas em água corrente, descascadas, picadas e moídas em moinho de facas tipo “CROPON” (modelo MA580) com malha de 1 mm. O amido foi extraído por peneiragem sucessiva usando peneiras (Marca Bertel) de malhas finas e diâmetros entre 0,149 e 0,044 mm. Utilizou-se uma solução de cinco gramas de metabissulfito de sódio (Marca Synth, Fórmula Molecular: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) por litro de água, numa proporção de 1 kg de fruto por dois litros de solução de metabissulfito para prevenir o escurecimento do amido.

Do amido extraído foram retirados resíduos orgânicos fazendo lavagens sucessivas com uma solução de NaOH a 0,05 mol/L e com álcool etílico absoluto, respectivamente, e posteriormente, este amido foi submetido à secagem em estufa MARCONI MA 030 a 45°C até peso constante. O amido desidratada permaneceu 12 h em dessecador contendo sílica-gel como agente dessecante e em seguida foi reduzida a pó utilizando gral de porcelana e pistilo e, peneirada em peneira de 0,350 mm, obtendo-se assim a amostra seca para análise.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS

3.3.1 Composição centesimal

O amido foi caracterizado quanto ao teor de água, cinzas, fibras, matéria graxa e proteína (AOAC, 2000). O teor de amilose foi determinado segundo a metodologia de WILLIANS, KUZINA e HLYNKA (1970).

3.3.2 Microscopia óptica

Foram tomadas micrografias dos grânulos do amido do rizoma do *H.*

coronarium para avaliação da sua morfologia e análise visual de amido danificado segundo a técnica descrita por Vigneau *et al.* (2000), com modificações. Para este fim, amostras de amido foram coletadas com fio de platina e misturadas, sobre lâmina de vidro, com uma gota de lugol e, posteriormente, coberta com lamínula. As lâminas foram observadas em microscópio óptico LEICA (DME, Wetzlar, Alemanha) e as imagens selecionadas foram analisadas pelo *software* LAS EZ.

3.3.3 Propriedades de pasta

Para a análise da viscosidade, em duplicata, seguiu-se a técnica descrita pelo manual do equipamento utilizado com algumas modificações feitas por ASCHERI *et al.* (2006). Foi utilizado o *Rapid Visco Analyser* (RVA) e suspensões de amido (2,5 g em 25 mL de água), corrigidas para 14 % de umidade (base úmida), foram analisadas de acordo com o seguinte regime temperatura/tempo: 25 e 50 °C por um minuto para ALB (amido de lírio-do-brejo) e AFL (amido de fruto-do-lobo), respectivamente, aquecimento de 50 a 95 °C a uma taxa de 6 °C/min, manutenção da pasta a 95 °C por 5 min. e resfriamento de 95 a 50 °C a uma taxa de 6 °C/min. A viscosidade foi expressa em cP. Do gráfico obtido foram avaliados os seguintes parâmetros: temperatura de empastamento, viscosidade máxima (pico), queda de viscosidade (diferença entre a viscosidade máxima e da pasta mantida a 95 °C por 5 min), viscosidade final e tendência à retrogradação (diferença entre a viscosidade final e da pasta a 95 °C por 5 min).

3.4 ELABORAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS

Os filmes biodegradáveis foram elaborados pelo método de espalhamento, segundo Yang e Paulson (2000), com modificações. As soluções filmogênicas foram preparadas da seguinte forma: dois gramas de amido mais glicerol em 100 mL de água destilada. A proporção de amido do fruto-do-lobo (AFL) e de lírio-do-brejo (ALB) variou de 0/100 a 100/0 % (g AFL/100 g ALB) com intervalos de 25 %, e a concentração do glicerol (G)

variou de 0 a 20 % (mL de glicerol/100 g de amido) com intervalos de 5 %, conforme Tabela 3.

TABELA 3 – Proporções de ALB, AFL e de G.

(%)	ENSAIO	AFL (%)	ALB (%)
0	1	100	0
5	2	75	25
10	3	50	50
15	4	25	75
20	5	0	100

A solução filmogênica foi aquecida em banho-maria com agitação constante até temperatura de 95 °C para que ocorresse a completa gelatinização dos amidos.

Após a gelatinização, 25 g desta solução filmogênica foi adicionada em placas de acrílico de 850 mm de diâmetro, para posterior secagem a 30 °C em estufa de ar forçado (MARCONI MA) por 24 horas. Após a retirada das placas, os filmes foram acondicionados em sacos plásticos até sua posterior utilização.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS

3.5.1 PROPRIEDADES FÍSICAS

3.5.1.1 Aparência, transparência e microscopia óptica

Dos filmes biodegradáveis produzidos foram realizadas análises visuais e táteis, visando utilizar apenas os filmes que fossem homogêneos (avaliação quanto à presença de partículas insolúveis e coloração uniforme), apresentassem continuidade (sem a presença de rupturas ou zonas quebradiças) e possibilitassem o manuseio (facilidade em retirar os filmes da placas). Os filmes que não apresentaram tais características foram descartados (BERTAN, 2003).

Para a análise da transparência se usou um plano de fundo escuro, no qual os filmes biodegradáveis foram colocados para que se visualizasse a passagem de luz através dos filmes segundo método realizado por Sebio (2003).

Foram observados os filmes biodegradáveis em microscópio óptico Leica DME (HEERBRUGG, Germany) e as imagens analisadas pelo *software* LAS EZ (VIGNEAU *et al.*, 2000).

3.5.1.2 Espessura (ϵ)

A espessura dos filmes (ϵ) foi medida com micrômetro digital KIT-B Pantec® ($\pm 0,001$ mm), com sensor de medida de 0,25 mm de diâmetro em doze pontos diferentes, considerando-se a espessura dos filmes como uma média aritmética entre as leituras.

3.5.1.3 Solubilidade em água (S)

A solubilidade em água dos filmes foi determinada segundo o método proposto por Gontard *et al.* (1994). As amostras foram recortadas em discos de 2 cm de diâmetro e determinada sua massa seca em balança analítica, após secagem em estufa de circulação de ar a temperatura de 105°C, por 24 h. As amostras desidratadas foram imersas em erlenmeyer provido de tampa rosca contendo 50 mL de água destilada, e o sistema foi mantido sob lenta agitação mecânica em uma mesa agitadora orbital (TECNAL, TE – 141) na rotação de 50 rpm por um período de 24h, a temperatura ambiente. Após esse período, as amostras não solubilizadas foram submetidas novamente à secagem a 105°C por 24 h, para a obtenção da massa seca final. A solubilidade foi expressa de acordo com a Equação (4):

$$\text{Material Solubilizado (\%)} = \frac{m_{si} - m_{sf}}{m_{si}} \times 100 \quad (4)$$

Onde: m_{si} (em gramas) é a massa seca inicial dos filmes e m_{sf} (em gramas) é a massa seca final dos filmes não solubilizados.

3.5.1.4 Permeabilidade ao vapor de água (P_{va})

A permeabilidade ao vapor de água (P_{va}) dos filmes biodegradáveis foi determinada pelo método gravimétrico de acordo com o procedimento descrito por Souza (2001), com modificações. O Sistema de permeação (FIGURA 20) em um dessecador de 250 mL de diâmetro contendo um frasco de polipropileno com capacidade de 50 mL provido de tampa rosca com furo (2,2 mm de diâmetro) e anel de látex.

O frasco contém sílica gel que foi secado em estufa a 105 °C no seu interior criando um ambiente seco no seu interior (0 % de umidade relativa) a 25 °C. As células de permeação foram colocadas dentro de dessecador contendo água destilada (100% de UR, medidos em Higrômetro Incoterm; $P=3,16746$ kPa a 25°C) (FIGURA 20), com ambiente equilibrado durante 48 horas antes da análise. A massa do sistema (célula+filme) foi determinada em balança semi-analítica (SCIENTECH AS-210) em intervalos de uma hora durante seis horas. As determinações foram realizadas em triplicata.

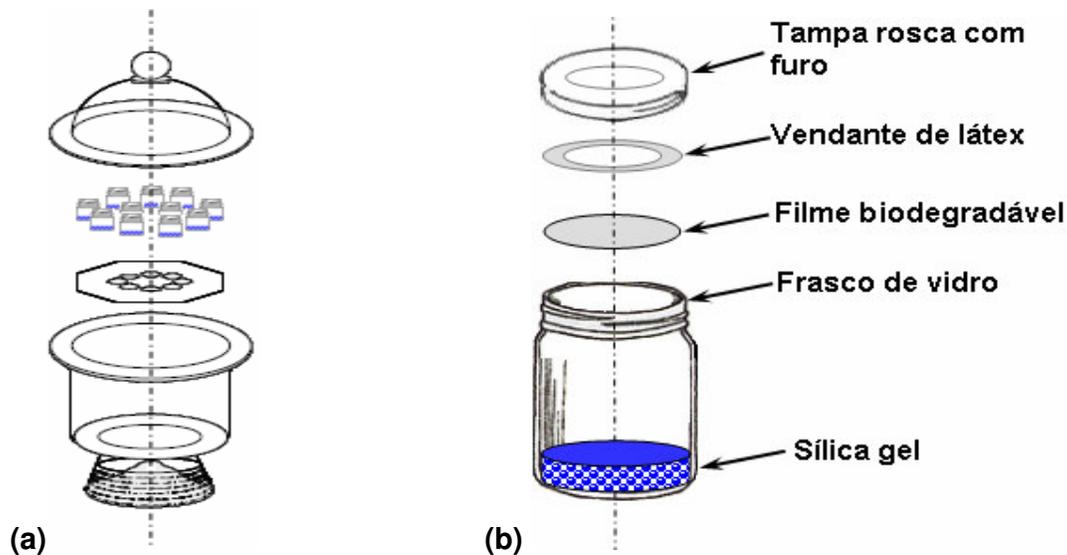


FIGURA 20 – Ilustração do teste de permeabilidade ao vapor de água (P_{va}): (a) Dessecador onde acondicionou as células de permeação e (b) Célula de permeação.

A taxa de permeabilidade ao vapor de água (TP_{va} , em $g\ m^{-2}\ h^{-1}$) e a permeabilidade (P_{va} , em $g\ mm\ h^{-1}\ m^{-2}\ kPa^{-1}$) foram calculadas utilizando as Equações (5) e (6), respectivamente. A relação ganho de massa (g) e tempo (t)

foi calculada por regressão linear dos pontos experimentais da célula de medida para a zona de estado estacionário.

$$TP_{va} = \frac{g}{t A} \text{ (g.m}^{-2}\text{.h}^{-1}\text{)} \quad (5)$$

$$Pva = \frac{g \ \varepsilon}{t A \ \Delta A} \text{ (g.mm.h}^{-1}\text{.m}^{-2}\text{.kPa}^{-1}\text{)} \quad (6)$$

Onde: A é a área exposta do filme, ε é a espessura do filme e ΔP é diferença de pressão entre os dois lados do filme (3,16746 kPa a 25°C).

3.5.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

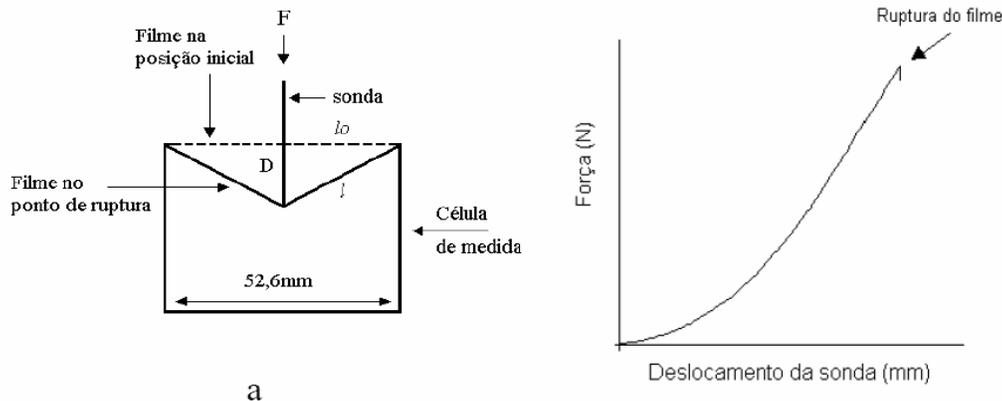
3.5.2.1 Tensão, deformação e módulo de Young

Foram analisados três filmes biodegradáveis: E₈, E₁₈ e E₂₃, escolhidos aleatoriamente considerando-os de menor, média e maior permeabilidade ao vapor de água, respectivamente.

Os testes mecânicos foram realizados de acordo com o método de Gontard *et al.* (1992), em um texturômetro Texture Analyser Model TA-Hdi (SURREY, Inglaterra) equipado com célula de carga de 50 kg, em sala climatizada à 23°C e umidade relativa entre 33-45%. Os filmes de dimensão de 2,0 cm x 1,5 cm foram fixados e perfurados com um cilindro de 2 mm de diâmetro, deslocando-se a 1 mm/s. A força de ruptura (F_r) expressa em N, e o deslocamento (d), expresso em mm, foram obtidos diretamente das curvas de força em função do deslocamento (EQUAÇÃO 7 e FIGURA 21).

$$F_r = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (7)$$

Onde: ΔL é o variação da espessura do filme; L_0 é posição inicial do filme.



FONTE: Vicentini (2003).

FIGURA 21 – (a) Diagrama de uso da Equação 7; (b) Curva de força versus distância obtida em teste de perfuração.

A tensão e a deformação na ruptura e o módulo de elasticidade foram determinados baseando-se no método padrão D 828-95a da *American Society for Testing and Materials* (ASTM D882-80, 1995), com modificações. Os filmes foram cortados em tiras com 3,0 x 1,5 cm e fixados no aparelho. A distância inicial entre as garras foi de 2,0 cm e a velocidade de tração foi de 1 mm/s. A tensão na ruptura, calculada através da relação entre a força e a área de seção transversal inicial do filme, e a deformação na ruptura, considerada como deformação linear, foram determinadas diretamente da curva de tensão contra deformação. O módulo de elasticidade foi calculado como sendo a inclinação da região na curva de tensão em função da deformação.

3.5.3 Propriedades térmicas

3.5.3.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Para análise calorimétrica, de acordo com (WANG *et al.*, 2003), foram separadas amostras da ordem de 5,0 mg, foram pesadas diretamente em cápsulas de alumínio e seladas hermeticamente. Foram analisadas em um calorímetro diferencial de varredura DSC Q200 (TA Instruments, New Castle, EUA), sendo que as amostras foram resfriadas e estabilizadas a -60°C e,

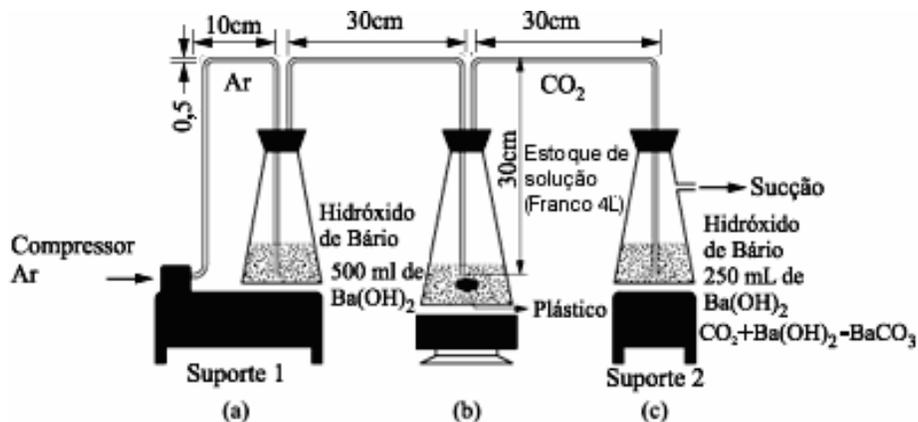
posteriormente, aquecidas a uma taxa de 10 °C/min até 200°C, sob um fluxo de 50 mL de N₂/min.

3.5.4 TESTE DE BIODEGRADAÇÃO

3.5.3.1 Teste de Sturm

Foi analisado o seguinte filme biodegradável: E₁₈, escolhido aleatoriamente considerando-o como o ensaio que apresentou permeabilidade ao vapor de água média.

Para o monitoramento da produção de CO₂ na biodegradação aeróbia dos polímeros em solo compostado, foram montados sistemas similares ao mostrado na Figura 22, um para cada polímero analisado (biofilmes de maior, média e menor permeabilidade ao vapor de água) e um quarto somente com a amostra do composto orgânico (amostra denominada de controle ou "branco"). Em cada uma das montagens, um tipo de polímero em estudo foi colocado no recipiente B (reator), imerso em amostras de composto orgânico com a seguinte proporção: 100 g do húmus, 5 g do polímero e 250 mL de água destilada. Os biofilmes utilizados se apresentavam em pedaços, aumentando a área de contato facilitando assim a ação dos microorganismos sobre os mesmos.



FONTE: Rosa *et al.* (2002).

FIGURA 22 – Sistema de reator biorgânico.

Para se evitar a entrada de dióxido de carbono CO₂ (originário do compressor) no reator, foi colocado no recipiente (a) uma solução contendo 500 mL de água destilada e 2 g de hidróxido de bário, Ba(OH)₂. O hidróxido, uma vez reagindo com o CO₂, garante que o ar introduzido no recipiente B esteja desprovido de dióxido de carbono. No processo proposto, o CO₂ gerado na biodegradação do polímero no recipiente (b), foi coletado no recipiente (c), também contendo solução de Ba(OH)₂, formando carbonato de bário, BaCO₃. Nesse último recipiente, foram acrescentados 250 mL de água destilada com 6 g de hidróxido de bário. O monitoramento do sistema foi realizado durante dez dias a cada 24 horas. A quantidade de CO₂ produzida na biodegradação foi determinada filtrando-se a vácuo o precipitado de carbonato de bário formado, secando-o e pesando-o. Assim, conhecendo a reação química de precipitação que relaciona a quantidade de CO₂ com o carbonato de bário formado, pode-se calcular a quantidade gerada dia-a-dia do gás carbônico liberado na biodegradação (ROSA *et al.*, 2002).



3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

As médias das respostas obtidas foram expressas em valor \pm erro padrão da média (LUNET *et al.*, 2006). O erro padrão da média (EPM) foi calculado de acordo com a Equação (8).

$$\text{EPM} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (Y_i - \bar{Y})^2}{n-1}}}{\sqrt{n}} \quad (8)$$

Onde: n é o número de observações experimentais; Y_i é o i-ésimo valor observado experimentalmente; \bar{Y} é o valor médio das observações experimentais.

Para estudar o efeito da porcentagem de amido e glicerol (G) nas variáveis respostas espessura (ϵ), solubilidade (S) e permeabilidade ao vapor

de água (P_{va}), adotou-se a variável porcentagem de amido do fruto-do-lobo (AFL) nos níveis de 0, 25, 50, 75 e 100 % e a porcentagem do glicerol nos níveis de 0, 5, 10, 15 e 20 %, em um planejamento fatorial 5^2 inteiramente casualizado, com três repetições.

Fazendo uso da análise de variância (ANOVA) ao nível de 5% de probabilidade, uma equação de segunda ordem foi aplicada para explicar a tendência das variáveis respostas (Y), cuja equação geral, de acordo com Khuri e Cornell (1987), mostrada na Equação (9).

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} b_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (9)$$

Onde: Y é a função resposta genérica, x é a variável real, b representa os coeficientes estimados pelos métodos dos mínimos quadrados, sendo sua significância avaliada pelo valor da probabilidade (p), adotando-se um valor de $p \leq 0,05$, para todos os ensaios, e ξ é o erro experimental.

A adequação do modelo polinomial foi avaliada comparando-se a proporção da variação explicada, isto é, pela análise do coeficiente de determinação R^2 e pelo método de seleção para a frente (*forward selection*) até que o valor das somas dos quadrados do erro (SSE) não varie ou até completar os coeficientes do modelo proposto. Os coeficientes da regressão foram escolhidos de acordo com a estimativa dos efeitos representada pelo diagrama de Pareto ($p \leq 0,05$).

Os gráficos de superfície de resposta foram desenhados por meio do modelo matemático proposto mantendo-se a resposta em função do eixo Z, com eixos X e Y representando as variáveis independentes.

Para o desenvolvimento das análises estatísticas foi utilizado o software estatístico Statistic versão 6.0, e para a elaboração dos gráficos foi utilizado o programa Origin versão 5.0.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente trabalho discutiram-se os resultados obtidos da caracterização dos filmes biodegradáveis confeccionados pela mistura de dois amidos nativos do cerrado goiano: fruto-de-lobo e lírio-do-brejo. Sendo estes de fontes botânicas diferentes, supõe-se que possuam forma, tamanho e características tecnológicas diferentes. Inicialmente discutiram-se a composição centesimal, microscopia óptica e propriedade de pasta dos amidos extraídos. Em relação aos filmes biodegradáveis elaborados observaram-se as propriedades físicas (aparência, transparência e microscopia óptica), espessura, solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água; em seguida, discutiram-se as propriedades mecânicas como tensão, deformação e módulo de Young, e a propriedade térmica (DSC). Por último, aplicaram-se os testes de biodegradação para verificar a vida útil dos filmes elaborados.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS

4.1.1 Composição centesimal

De acordo com a Tabela 4, a purificação dos amidos extraídos dos rizomas do lírio-do-brejo e do fruto-do-lobo foi bem sucedida uma vez que possuem baixos teores de outros constituintes químicos e, aproximadamente, 99 % de amido em sua composição.

TABELA 4 – Composição química das matérias-primas utilizadas.

Análises	Composição química (%)	
	Amido do lírio-do-brejo	Amido do fruto-do-lobo
Umidade (b.u.)	6,95 ± 0,04	7,12 ± 0,21
Cinzas (b.s.)	0,50 ± 0,02	0,19 ± 0,01
Extrato etéreo (b.s.)	0,01 ± 0,01	0,07 ± 0,00
Fibra bruta (b.s.)	0,24 ± 0,02	0,03 ± 0,01
Proteínas (b.s.)	0,03 ± 0,01	0,32 ± 0,01
Amido (b.s.)	99,22 ± 0,03	99,39 ± 0,01

Amilose (b.s.)	37,20 ± 1,35	29,16 ± 0,09
b.u. – base úmida		
b.s. – base seca		

O teor de amilose foi de 37,2 %, para ALB (amido de lírio-do-brejo) e de 29,2 % para AFL (amido de fruto-do-lobo). Estes teores foram maiores do que de outras plantas, a exemplo, gengibre, 22,2% (REYES *et al.*, 1982), mandioca, 18,6% (HOOVER, 2001), quinoa, 3,5 a 4,8% (HOOVER, SINNOTT e PEREIRA, 1998) e próximos ou maiores do teor de amilose do arroz, 29,7% (VERWIMP *et al.*, 2004). De acordo com Lacourse e Altieri (1989), amidos com considerável teor de amilose apresentam melhores características para formação de filmes, pois suas estruturas apresentam maior capacidade de reorganização no período de secagem, já que são moléculas lineares, enquanto que a amilopectina são moléculas ramificadas.

4.1.2 Microscopia óptica

Os grânulos dos amidos dos rizomas do lírio-do-brejo e do fruto-do-lobo podem ser visualizados pelas micrografias, obtida pelo microscópio óptico com aumento (1000x) (FIGURA 23). Os grânulos de ALB apresentaram a forma elipsóide, truncada, pentagonal e irregular, diferente aos de gengibre (CEREDA e LEONEL, 2002), porém, parecido com os grânulos de açafrão (MOORTHY, 2002). Ambas espécies mencionadas são da mesma família do lírio-do-brejo, entretanto, os grânulos do AFL possuem formas esféricas.

De acordo com Vieira (2004), o tamanho dos grânulos é um fator que influencia as propriedades funcionais dos amidos, além disto, é um importante parâmetro para se definir etapas do processo de extração deste polissacarídeo. Os diâmetros menor e maior dos grânulos do ALB foram de $21,77 \pm 9,97 \mu\text{m}$ e $49,52 \pm 3,21 \mu\text{m}$, respectivamente; enquanto que o diâmetro médio dos grânulos do AFL foi de $16,56 \mu\text{m}$, muito menor do diâmetro médio dos grânulos do ALB que foi de $35,65 \mu\text{m}$.

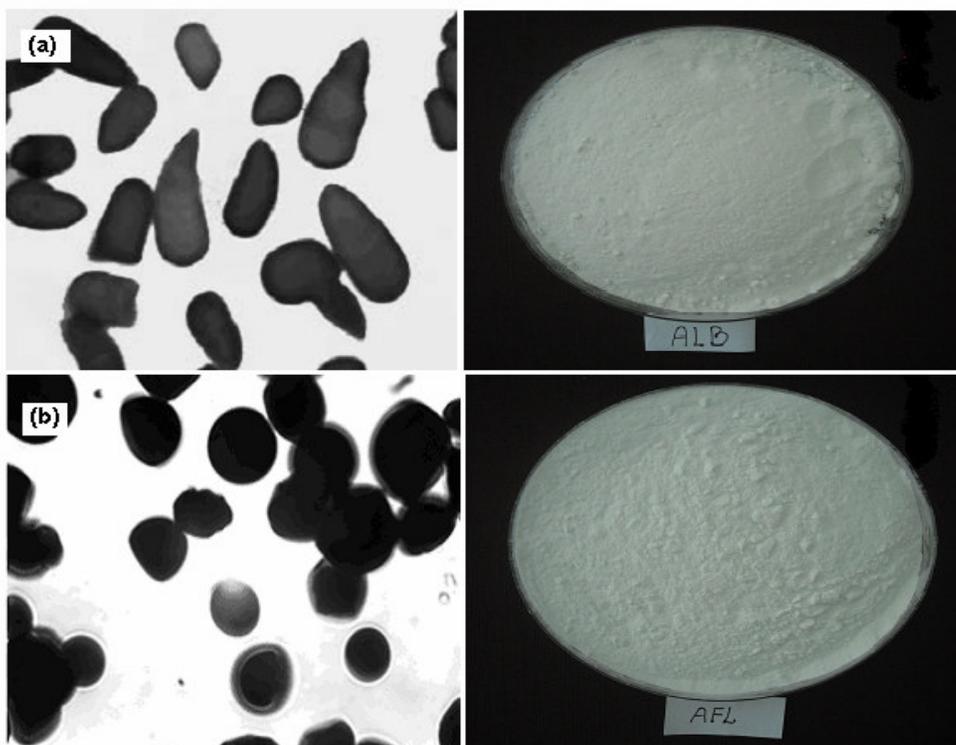


FIGURA 23 – (a) Micrografia e foto do amido dos rizomas do lírio-do-brejo e do (b) amido do fruto-do-lobo.

4.1.3 Propriedades de pasta

Quando os grânulos de amido são aquecidos com excesso de água começam a inchar, tendo-se então, um aumento acentuado na viscosidade. Atingindo o pico máximo os grânulos se quebram e a viscosidade diminui e, após resfriados, ocorre a retrogradação. Esta propriedade é importante na produção de filmes biodegradáveis, pois, permite determinar o tempo e a temperatura da completa gelatinização do amido. O perfil de viscosidade dos ALB e AFL estão descritos na Figura 24.

As temperaturas de empastamento do AFL foram de 69,5°C e as viscosidades máxima, mínima e final foram 4480,5, 3941,0 e 3624,0 cP. Enquanto que o ALB apresentou temperatura de empastamento de 78,7 °C e as seguintes viscosidades: 3506,5, 4507,0 e 6562,5 cP.

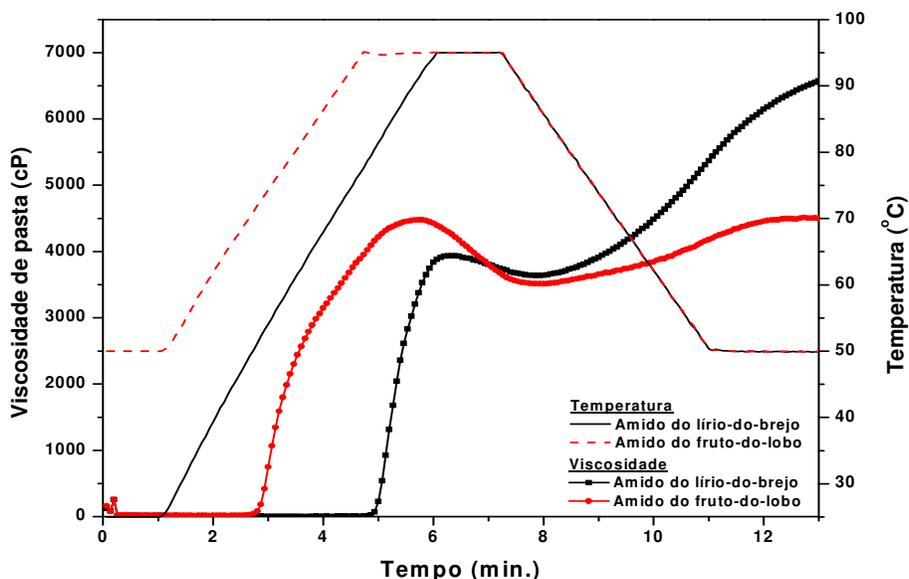


FIGURA 24 – Propriedades de pasta dos amidos extraídos dos rizomas do lírio-do-brejo e do fruto-do-lobo.

O pico de viscosidade foi alcançado num tempo de 5,7 e 6,35 min para AFL e ALB, respectivamente, à 95°C. A forma arredondada do pico indica que ambos amidos possuem grânulos pouco homogêneos, enquanto uns se gelatinizam outros começam a gelatinizar-se. Outras fontes de vegetais como mandioca e batata apresentaram picos agudos de viscosidade máxima além de uma queda acentuada de viscosidade (LEONEL *et al.*, 2002), característico de grânulos que apresentam homogeneidade estrutural e baixa estabilidade da pasta a quente perante a agitação.

A quebra de viscosidade (diferença entre a viscosidade máxima e a viscosidade mínima) do ALB foi menor do que do AFL (434,5 e 856,5 cP, respectivamente), indicando que o ALB possui maior resistência à quebra durante o aquecimento. A tendência à retrogradação (diferença entre a viscosidade final e a viscosidade mínima) foi maior no ALB que foi de 3056 cP enquanto do AFL foi de 883 cP. Provavelmente o alto teor de amilose do ALB foi o responsável pela alta retrogradação, sendo esta uma das mais importantes propriedades indicada pelo alto valor de quebra de viscosidade.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS

4.2.1 PROPRIEDADES FÍSICAS

4.2.1.1 Aparência, transparência e microscopia óptica

Durante a elaboração dos filmes, verificou-se que quando as soluções filmogênicas de amido ficavam em repouso a 30°C, ocorria à formação dos filmes transparentes, o que é explicado pela tendência de se estabelecer ligações intermoleculares, formando um gel. As regiões de tais ligações nos géis aumentam em número durante o período de repouso, tornando a rede mais firme e compacta em diferentes graus, segundo o número, tamanhos e distribuição das regiões micelares.

Os filmes biodegradáveis se apresentaram com boa aparência (FIGURA 25) e de fácil manuseio, permitindo a remoção dos mesmos das placas de acrílico. Possuem boa flexibilidade sendo maior a flexibilidade para filmes elaborados com concentrações maiores de glicerol.



FIGURA 25 – Transparência dos filmes biodegradáveis elaborados.

Observou-se que algumas amostras são translúcidas, enquanto outras são um pouco opacas, pois apresentaram coloração levemente esbranquiçada

e opaca. As características de opacidade, visualmente diferenciadas em algumas amostras, são baseadas no fenômeno de cristalinidade em polímeros como foi observado e afirmado por Sebio (2003) que desenvolveu plástico biodegradável a base de amido de milho e gelatina por extrusão.

Quanto à homogeneidade, nenhum filme apresentou partículas insolúveis visíveis ao olho nu, assim como os filmes de Farro (2008), que elaborou filmes de grãos de quinoa.

A microscopia permite observar as estruturas morfológicas de materiais poliméricos e os efeitos de diversos tratamentos aplicados a esses materiais.

A Figura 26 representa algumas micrografias, e revela a presença de alguns grânulos de amido não gelatinizados ou parcialmente gelatinizados. Meuser *et al.* (1989) observaram as mesmas características em relação à não gelatinização total dos grânulos de amido que deve ser devido a determinados parâmetros do processo considerados brandos, tais como: a temperatura de gelatinização, a concentração de água que pode ter reduzido o efeito de cisalhamento.

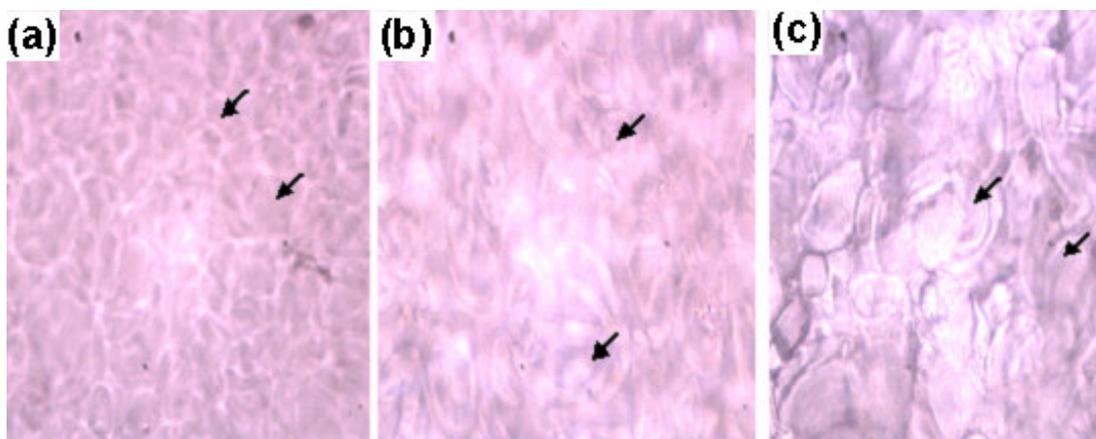


FIGURA 26 – Micrografias dos filmes elaborados: (a) e (b) apresentam 100 % de amido do fruto-do-lobo (0 % de amido do lírio-do-brejo) com 5 % de glicerol (Aumento: 400x); (c) 100 % de amido de lírio-do-brejo (0 % de amido do fruto-do-lobo) a 10% de glicerol (Aumento: 1000x).

Na elaboração de biofilmes, o amido é aquecido até a gelatinização, ocorrendo à lixiviação da amilose para o espaço intergranular, como afirma Conde-Petit *et al.* (1998). Posteriormente, com a secagem do biofilme, as cadeias de amilose tendem a aproximar-se, ocorrendo a retrogradação, que

resulta na união destas amiloses por ligações de hidrogênio (BILIADERIS, 1991). Porém esta união na maioria das vezes não é completa, resultando os denominados “fantasmas” entre os grânulos intumescidos.

Carvalho *et al.*, (2003), afirma que o processo de mistura desempenha uma função importante na morfologia destes compósitos, assim, a agitação manual não produziu boa força de cisalhamento, o que acarretou os “fantasmas” observados entre os grânulos de amido.

Segundo Farro (2008), os filmes biodegradáveis são compostos por amilose entremeada pelos “fantasmas” dos grânulos, que na verdade são cadeias de amilopectina remanescentes na fase líquida, e por grânulos de amido. Estes grânulos caracterizam-se por apresentarem gelatinização incompleta e por não sofrerem desestruturação granular, mesmo em excesso de água, e em temperaturas de aquecimento elevadas (90 °C). Vicentini (2003), em filme comestível a base de fécula de mandioca, também verificou a presença dos “fantasmas”.

4.2.2 Efeito do amido versus o glicerol na espessura, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água

A matriz do planejamento adotado na elaboração dos filmes biodegradáveis a base de uma mistura de amidos extraídos do fruto-do-lobo e dos rizomas do lírio-do-brejo usando como plastificante o glicerol, estão na Tabela 5, assim como os valores médios com os respectivos erros padrão dos resultados experimentais da espessura, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água desses filmes.

Pela Tabela 5, observa-se a tendência dos efeitos que causam as porcentagens de AFL e de glicerol nas variáveis respostas estudadas. A maior espessura foi obtida no ensaio E₂₂ quando se misturaram 25 e 75% de AFL e de ALB, respectivamente, em 20% de glicerol alcançando um valor de 0,208mm de espessura. A menor espessura de 0,076mm, foi detectada em misturas de AFL e de ALB de 0 e 100%, respectivamente, em 0% de glicerol (ensaio E₅). Um valor intermediário de 0,143mm de espessura foi obtido no ensaio E₁₃ correspondendo à mistura de 50% de AFL e 50% de ALB com 10%

de glicerol. Tudo indica que quanto maior a porcentagem do glicerol maior é a espessura dos filmes biodegradáveis estudados.

TABELA 5 – Matriz do planejamento e resultados experimentais da espessura, teor de água, solubilidade e permeabilidade obtidos dos filmes biodegradáveis em função da concentração de glicerol e amido do fruto-do-lobo (AFL)*.

Fatores			Respostas (variáveis dependentes)		
Ensaio	Glicerol (%)	AFL ¹ (%)	Espessura ± EPM (mm)	Solubilidade ± EPM (%)	P _{VA} ² ± EPM
E ₁	0	0	0,095 ± 0,001	10,699 ± 0,116	0,028 ± 0,005
E ₂	0	25	0,089 ± 0,007	12,600 ± 0,105	0,085 ± 0,005
E ₃	0	50	0,088 ± 0,003	32,437 ± 3,307	0,139 ± 0,005
E ₄	0	75	0,083 ± 0,001	31,095 ± 0,362	0,104 ± 0,006
E ₅	0	100	0,076 ± 0,001	10,702 ± 1,745	0,049 ± 0,001
E ₆	5	0	0,082 ± 0,003	19,540 ± 0,257	0,057 ± 0,005
E ₇	5	25	0,117 ± 0,003	18,458 ± 0,403	0,087 ± 0,005
E ₈	5	50	0,139 ± 0,002	25,536 ± 0,873	0,043 ± 0,006
E ₉	5	75	0,110 ± 0,002	14,482 ± 2,104	0,063 ± 0,005
E ₁₀	5	100	0,145 ± 0,002	26,957 ± 2,873	0,038 ± 0,005
E ₁₁	10	0	0,152 ± 0,004	31,344 ± 0,667	0,231 ± 0,050
E ₁₂	10	25	0,151 ± 0,002	29,087 ± 0,194	0,183 ± 0,010
E ₁₃	10	50	0,143 ± 0,002	36,576 ± 0,646	0,019 ± 0,005
E ₁₄	10	75	0,178 ± 0,002	45,415 ± 0,605	0,032 ± 0,005
E ₁₅	10	100	0,152 ± 0,004	28,619 ± 1,379	0,028 ± 0,005
E ₁₆	15	0	0,113 ± 0,003	46,424 ± 0,523	0,151 ± 0,051
E ₁₇	15	25	0,152 ± 0,003	45,878 ± 0,393	0,097 ± 0,005
E ₁₈	15	50	0,131 ± 0,003	32,119 ± 0,118	0,794 ± 0,050
E ₁₉	15	75	0,132 ± 0,011	25,019 ± 1,201	0,018 ± 0,011
E ₂₀	15	100	0,100 ± 0,001	32,040 ± 3,205	0,044 ± 0,006
E ₂₁	20	0	0,158 ± 0,003	62,758 ± 0,357	1,583 ± 0,031
E ₂₂	20	25	0,208 ± 0,003	47,168 ± 1,311	0,056 ± 0,009
E ₂₃	20	50	0,149 ± 0,005	53,894 ± 1,657	1,263 ± 0,029
E ₂₄	20	75	0,142 ± 0,004	38,255 ± 2,147	0,101 ± 0,009
E ₂₅	20	100	0,150 ± 0,006	32,737 ± 0,302	2,093 ± 0,053

* Média de três repetições.

¹ Amido de fruto-do-lobo.

² P_{VA} = permeabilidade ao vapor de água (g mm m⁻² h⁻¹ kPa⁻¹).

EPM = Erro padrão da média.

As mesmas observações podem ser vistas para as análises da solubilidade e permeabilidade dos filmes biodegradáveis, embora alguns valores experimentais não correspondam aos valores máximos e mínimos, no entanto, segue mesma tendência, isto é, para o ensaio E_5 e E_{22} se obtiveram valores menores e maiores do teor de água, solubilidade e permeabilidade, sendo estes na mesma seqüência de 10,702 e 47,168% e 0,049 e 0,056g mm $m^{-2} h^{-1} kPa^{-1}$, respectivamente.

Para verificar os efeitos que causam os fatores AFL e G nas variáveis ϵ , S e P_{va} dos filmes biodegradáveis estudados, se aplicou uma ANOVA e os resultados estão resumidos na Tabela 5. Nesta tabela constatou-se que para as variáveis ϵ e S, houve uma interação entre os fatores AFL x G ($p < 0,05$), indicando que a variação de ϵ e S depende do efeito sinérgico das porcentagens de amido e do plastificante. As variações de P_{va} dependem isoladamente da porcentagem de glicerol e da porcentagem de amido, respectivamente ($p < 0,05$).

TABELA 6 – Resumo da análise de variância aplicada à espessura (ϵ), solubilidade (S) e permeabilidade ao vapor de água (P_{va}) dos filmes biodegradáveis de mistura de amidos extraídos do fruto-do-lobo e dos rizomas do lírio-do-brejo e glicerol.

Fator	ϵ		S		P_{va}	
	QM	F	QM	F	QM	F
AFL	0,000	4×10^{-4} n.s.	368,306	6,814 **	2×10^{-3}	0,010**
AFL ²	0,012	23,223 **	180,768	3,344 **	0,302	1,755**
G	0,131	300,735 **	7.394,821	136,8027 **	4,147	24,080**
G ²	0,012	28,118 **	56,028	1,037 **	2,134	12,393 **
AFL x G	0,002	7,657 **	1.662,331	30,753 **	0,062	0,361 **
R ²	0,096		0,070		0,041	

QM – médias dos quadrados

F – razão de variância. Decompõe a variação total do experimento em variações entre e dentro de tratamentos.

* = significativo ao nível de 5% de probabilidade.

** = significativo ao nível de 1% de probabilidade.

n.s. = Não-significativo.

4.2.2.1 Espessura (ϵ)

Por meio do gráfico de Pareto (FIGURA 27) pode ser observado a influência das porcentagens de amido e do plastificante na espessura dos filmes biodegradáveis. Apenas o efeito linear da porcentagem de AFL não foi significativo ($p > 0,05$). Embora a porcentagem de G possua a maior influência na variação da espessura, o seu efeito não seria o mesmo sem o efeito quadrático da porcentagem do amido utilizada, assim, na análise da variação da espessura considera-se apenas a interação destas variáveis independentes e, portanto, a equação polinomial gerada fica sendo como:

$$\text{Espessura (mm)} = 7,35 \times 10^{-2} - 7 \times 10^{-6} \text{ AFL}^2 + 7,47 \times 10^{-3} \text{ G} - 1,71 \times 10^{-4} \text{ G}^2 - 1,5 \times 10^{-5} \text{ AFL} \times \text{G} \quad (10)$$

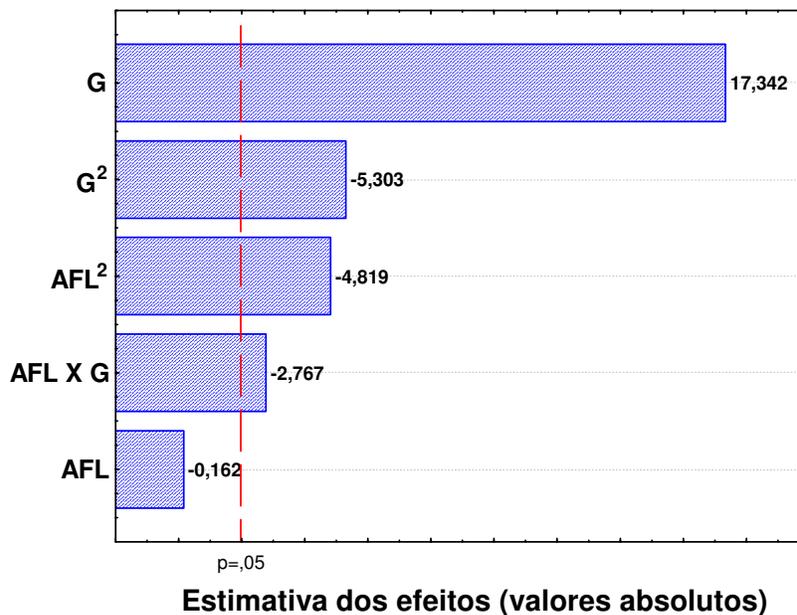


FIGURA 27 – Influência do AFL e G na espessura dos filmes biodegradáveis.

Pelo gráfico de superfície de resposta gerada pela Equação 10 (FIGURA 28) pode-se observar que independentemente do efeito da porcentagem do amido, a espessura do filme biodegradável aumenta com o aumento da porcentagem do plastificante utilizado.

O controle da espessura dos filmes é importante para se avaliar a uniformidade desses materiais, a repetibilidade da medida de suas propriedades e a validade das comparações entre filmes. Conhecendo-se a espessura é possível obter informações sobre a resistência mecânica e as propriedades de barreira ao vapor d'água do material (OLIVEIRA *et al.*, 1996).

Essa variação nas espessuras dos filmes biodegradáveis é decorrente do processo *casting*, onde os biofilmes são secos em suportes, gerando filmes não homogêneos de espessuras diferentes dependendo da massa aplicada (MONTERREY-QUINTERO, 1998; SOBRAL *et al.*, 2000; MALI, 2002). Além do mais, usou-se amido de duas fontes amiláceas diferentes (fruto-do-lobo e lírio-do-brejo) que possuem grânulos de tamanhos diferentes, o lírio-do-brejo possui forma poliédrica irregular com tamanho médio de 38,2 μm , enquanto que o fruto-do-lobo possui formas esféricas com tamanho de 16,59 \pm 3,68 μm .

Observou-se que à medida que se adicionou o glicerol, aumentou-se a espessura, pois como foi colocada a mesma quantidade de solução filmogênica nas placas para a formação dos filmes com as diferentes formulações, filmes com maior teor de plastificante, que continham maior teor de sólidos secos apresentaram a maior espessura (SHIMAZU *et al.*, 2007).

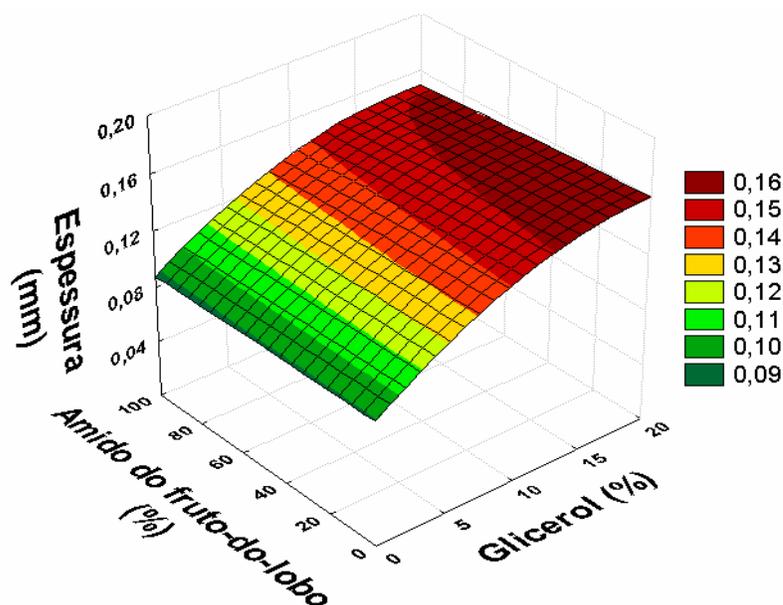


FIGURA 28 – Efeito das porcentagens de amido de fruto-de-lobo e de glicerol sobre a espessura dos filmes elaborados.

Para Bertan (2003), que desenvolveu filmes de gelatina, ácidos graxos e breu branco, as espessuras variaram entre 0,068 mm \pm 0,005 (gelatina e triacetina) a 0,072 mm \pm 0,005 (gelatina, triacetina, blenda de ácidos graxos e breu branco 10%). Essa diferença deveu-se ao aumento da quantidade de matéria seca por superfície, depois da adição dos ácidos graxos. Comportamento semelhante foi observado por Fakhouri (2002), onde a adição de ácido graxos aos filmes de gelatina e triacetina causou um aumento na espessura (0,019 para 0,068 mm).

4.2.2.2 Solubilidade em água

A quantificação da absorção de água é importante de se determinar, pois a água pode interferir nas propriedades mecânicas e promover instabilidade dimensional dos filmes.

A Figura 29 mostra o diagrama de Pareto onde se observa a influência dos efeitos lineares das porcentagens de amido e de glicerol e a interação destes na variação da solubilidade dos filmes ($p \leq 0,05$). O maior efeito linear e positivo foi exercido pela variação de G seguido pelos efeitos negativos da interação de AFL x G e da AFL.

De acordo com a significância dos efeitos observados no gráfico de Pareto da Figura 29, o modelo polinomial gerado fica:

$$\text{Solubilidade (\%)} = 10,447 + 0,274 \text{ AFL} + 1,932 \text{ G} - 0,019 \text{ G} \times \text{AFL} \quad (11)$$

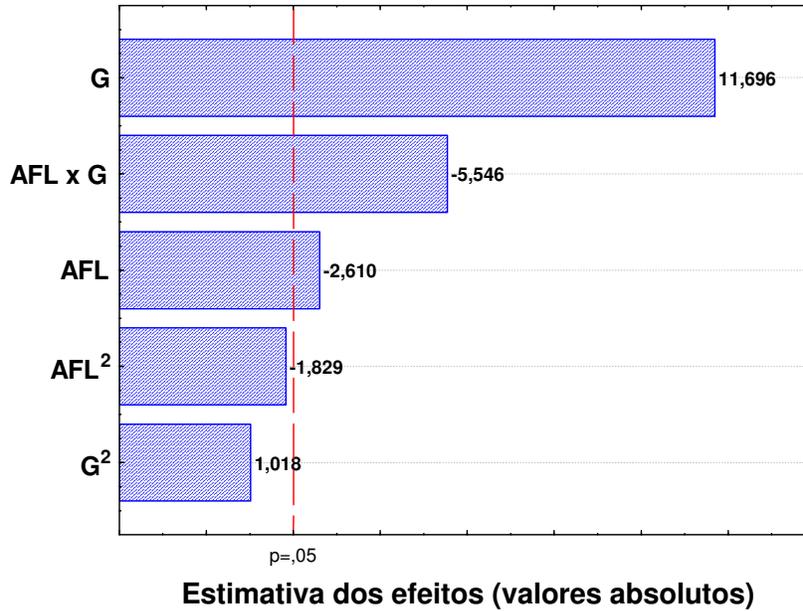


FIGURA 29 – Influência dos fatores principais sobre a solubilidade em água em função da estimativa dos efeitos na significância do modelo.

No gráfico de superfície de resposta da Figura 30 observa-se a tendência da solubilidade dos filmes biodegradáveis em função das porcentagens de amido do fruto-do-lobo e de glicerol.

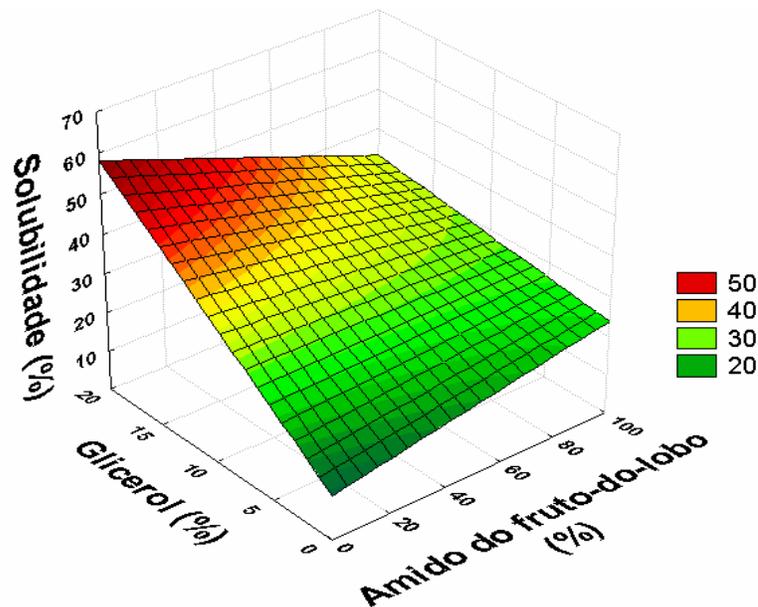


FIGURA 30 – Efeito das concentrações de amido de fruto-de-lobo e de glicerol sobre a solubilidade em água.

Devido à interação significativa entre AFL x G, a Figura 30 mostra duas porções bem diferenciadas da variação da solubilidade dos filmes. Uma porção

está definida entre 0 e 10% de glicerol em que a solubilidade aumenta com o aumento da interação AFL x G e a outra porção está definida por porcentagens de glicerol acima dos 10%, em onde se observa o aumento da solubilidade com a diminuição da interação AFL x G.

Como pode ser verificado na Tabela 5, a menor solubilidade em água foi de $10,699 \pm 0,116\%$ para o E₁ que possui 0% de AFL, 100% de ALB e 0% de glicerol, enquanto que a maior solubilidade em água foi de $62,758 \pm 0,357 \%$ para o ensaio E₂₁ que possui 0% de AFL, 100% ALB e 20% de glicerol. Assim, ocorreu um aumento da solubilidade em água à medida que aumentou-se o glicerol, discordando de Blácido (2006), que elaborou filmes de amaranto com glicerol e verificou que um aumento da concentração de glicerol provocou uma diminuição da solubilidade do filme, variando de 35,3 e 77,1% de solubilidade. Já Farro (2008), quando elaborou filmes biodegradáveis derivados de grãos de quinoa, observou que a solubilidade será tanto maior quanto maior for o valor do nível do glicerol utilizado na solução filmogênica, devido ao caráter hidrofílico do glicerol.

Segundo Mali (2002), no trabalho de filmes de amido de cará e glicerol como plastificante, estes apresentaram uma solubilidade média de 25%. Já para os filmes biodegradáveis elaborados com amido de fruto-do-lobo e lírio-do-brejo, a solubilidade média foi de 36%.

Para Bertan (2003) a solubilidade dos filmes em água está diretamente relacionada aos seus componentes, ou seja, com a hidrofiliicidade /hidrofobicidade e estrutura. Este autor encontrou o menor valor de solubilidade em água de 8,84%, e o maior valor 21, 80% para os filmes de amido de milho e gelatina feitos por extrusão. A baixa solubilidade observada pelo autor demonstra que o plastificante ficou protegido na matriz polimérico servindo de ponte de ligação entre as cadeias moleculares mesmo que a sua presença provocou alguns graus de desintegração devido ao enfraquecimento das interações.

O plastificante utilizado pode influenciar na capacidade de absorção de água, tornando o material plastificado mais hidrofóbico que o original (RÓZ, 2004). O amido termoplástico pode ser empregado na confecção de embalagens para alimentos, porém estes filmes devem possuir alta estabilidade frente à absorção de água, pois naturalmente os alimentos

possuem certa umidade, o que poderia levar a alteração das propriedades físicas do amido termoplástico e do alimento condicionado. Percebe-se que em muitas situações, conforme aumenta a massa molar do plastificante diminui a quantidade de água que o amido termoplástico absorve (RÓZ, 2004).

Do ponto de vista industrial, quando os filmes possuem baixo índice de solubilidade, é possível projetar um grande potencial de aplicação para material biodegradável, desencadeando uma desintegração gradativa do filme extrusado à medida que as concentrações de glicerol e de gelatina aumentam (BERTAN, 2003). No caso dos filmes biodegradáveis de fruto-do-lobo e lírio do brejo a solubilidade foi alta; para Batista (2004) em determinadas aplicações, essa alta solubilidade pode ser altamente desejável. Por exemplo, em produtos semi-prontos destinados ao preparo sob cozimento torna-se importante o uso de um material comestível que se desintegre totalmente ao entrar em contato com água (GUILBERT; BIQUET, 1989).

4.2.2.3 Permeabilidade ao vapor de água (P_{va})

Observou-se que o ganho de peso das células de permeabilidade evoluiu linearmente desde o início dos ensaios até o fim dos mesmos (APÊNDICE 1). A permeação ocorreu, portanto, em regime permanente, ou seja, a quantidade de moléculas do permeante adsorvida do lado externo da amostra devido à ação de um gradiente de concentração, passou por dessorção do lado interno da amostra de biofilme. Este fato também foi observado por SEBIO (2003).

Na Tabela 5 encontram-se os valores obtidos para permeabilidade ao vapor de água. A Figura 31 mostra a influência dos fatores principais e suas interações na permeabilidade ao vapor de água dos filmes biodegradáveis em função da estimativa dos efeitos. Como pode ser verificado somente a concentração de glicerol linear e glicerol quadrático influenciaram na permeabilidade ao vapor de água em função da estimativa dos efeitos na significância do modelo de $\leq 0,05$ de significância.

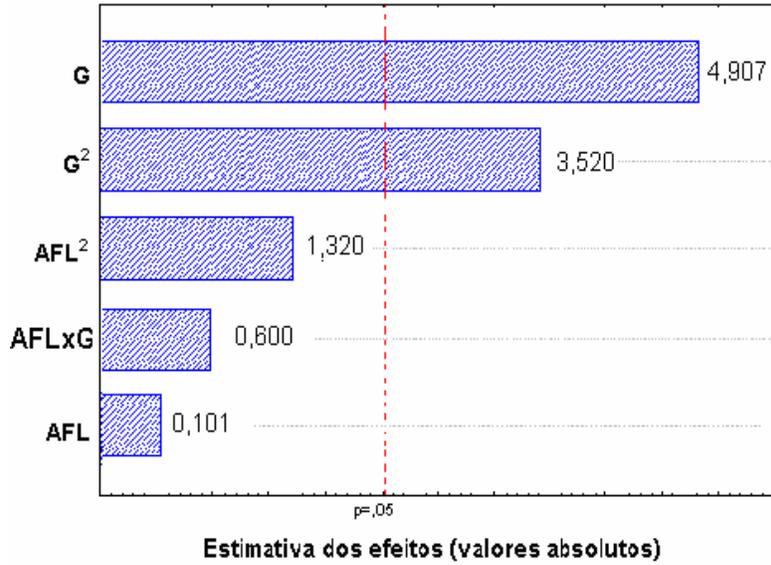


FIGURA 31 – Influência dos fatores principais sobre a permeabilidade ao vapor de água em função da estimativa dos efeitos na significância do modelo.

A análise dos efeitos do gráfico dessa Figura 31 permitiu remodelar a equação da regressão a fim de ajustá-la ao modelo, eliminando os fatores não significativos e obtendo a Equação 12 a seguir:

$$P_{va} \text{ (g mm m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ kPa}^{-1}) = 0,290 - 0,065 G + 0,005 G^2 \quad (12)$$

Esta Equação 12 permitiu criar a superfície de resposta da Figura 32.

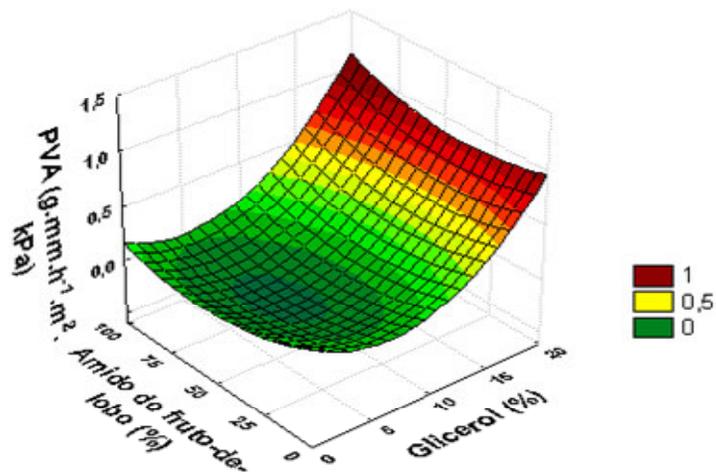


FIGURA 32 – Superfície de resposta da permeabilidade ao vapor de água dos filmes biodegradáveis elaborados.

Os filmes elaborados com 20% de glicerol, em geral, apresentaram-se com maior permeabilidade ao vapor de água, isto se deve ao caráter hidrofílico do glicerol. O filme que apresentou maior P_{va} ($2,095 \text{ g mm h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$) foi o E₂₅ que possui 20% de glicerol, 100% de AFL e 0% de ALB. Já o de menor P_{va} ($0,018 \text{ g mm h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$) foi o E₁₅ que possui 15% de glicerol, 75% de AFL e 25% de ALB.

Segundo Cuq *et al.* (1995) a permeabilidade observada para filmes biodegradáveis de amido: acetato celulose foi de $9,210 \text{ g mm h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$, enquanto que filmes de proteína de soja apresentou permeabilidade de $1,492 \text{ g mm h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ a 25°C e 100 % de umidade relativa.

Observa-se que em geral os filmes biodegradáveis apresentaram valores altos de permeabilidade de vapor de água, principalmente quando comparados com valores obtidos para filmes sintéticos, como por exemplo, o polietileno de alta densidade que apresentou P_{va} de $0,00079 \text{ g mm h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$, a 38°C e 97% UR (Cut *et al.*, 1995). Deve-se tomar cuidado com as comparações, pois as condições de análise (espessura, temperatura, pressão, umidade relativa) são variáveis para diferentes trabalhos.

Segundo Park e Chinnam (1995) a permeabilidade ao vapor de água pode variar com a espessura dos filmes devido a mudanças estruturais causadas pelo inchamento da matriz hidrofílica, o que irá afetar a estrutura do filme e provocar tensões internas que influenciam na permeação. A permeabilidade ao vapor de água (a 25°C) dos filmes de gelatina e tricetina foi de $0,29375 \text{ g mm h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$, a $0,068 \text{ mm}$ de espessura, enquanto que para os filmes de AFL e ALB, a permeabilidade em geral foi maior, o que pode ser explicado pelo fato dos últimos filmes apresentarem maior espessura. Ao estudar filme de proteínas do leite Chen (1995) verificou relação entre a permeabilidade ao vapor d'água e a espessura. O aumento da permeabilidade ao vapor de água em função do aumento da espessura também foi observado por Sobral (1999), onde a P_{va} dos filmes de gelatina bovina e suína aumentaram linearmente com a espessura dos filmes.

Os filmes a base de polissacarídeos são altamente hidrofílicos, o que resulta em pobre barreira ao vapor de água (BATISTA, 2004). Similar a permeabilidade ao vapor de água, a solubilidade é um indicativo da hidroflicidade do filme.

Assim como no presente trabalho, Bertan (2003) observou que o aumento do coeficiente da permeabilidade ocorreu enquanto incrementava-se o plastificante, pois o glicerol sendo um plastificante de moléculas menores tem a sua entrada facilitada na rede polimérica formada pelo amido e a gelatina através dos espaços intermoleculares. Conseqüentemente a rede se torna densa, com aumento de volume, facilitando a difusão das moléculas do permeante. Arvanitoyannis *et al.*, (1997), trabalhando com a mistura de gelatina em amido solúvel observou que o aumento da concentração de plastificante quer seja água ou os polióis (glicerol, sorbitol, açúcar), resultou em valores elevados de P_{va} .

Para as análises mecânicas e térmicas foram selecionados os filmes que apresentaram maior (E_{23}), média (E_{18}) e menor (E_8) P_{va} conforme a Tabela 7, enquanto que para o teste de biodegradação usou-se o filme de P_{va} média (E_{18}).

TABELA 7 – Relação dos filmes biodegradáveis selecionados e suas respectivas P_{va} .

Tratamento	Amido de fruto de fruto-de-lobo (%)	Glicerol (%)	P_{va} ($g.mm.h^{-1}.m^{-2}.kPa^{-1}$)
E_8	50	5	$0,043 \pm 0,006$
E_{18}	50	15	$0,794 \pm 0,050$
E_{23}	50	20	$1,263 \pm 0,029$

4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

4.3.1 Tensão, deformação e Módulo de Young

O comportamento mecânico de um dado material é caracterizado pela resposta que o mesmo apresenta quando submetido a tensões ou deformações (JACOB, 2006). Quando uma tensão é exercida sobre um corpo sólido, este tenderá a sofrer uma deformação (SEBIO, 2003). Os resultados

obtidos do filmes biodegradáveis de amido de fruto-de-lobo e lírio-do-brejo encontram-se na Tabela 8.

TABELA 8 – Resultados dos testes mecânicos realizados.

Tratamentos	Espessura média (mm)	Tensão (MPa)	Deformação Máxima (%)	Módulo de Young (MPa)	Força máxima (N)	Distância ruptura (mm)
E ₈ * 5%	0,077	21,513	2,995	14,684	48,434	1,198
E ₁₈ * 15%	0,0989	0,541	31,678	1,265	17,495	12,671
E ₂₃ * 20%	0,1092	0,995	19,205	2,822	7,034	7,682

* – equivale aos filmes elaborados com 50% de AFL e 50% de ALB

Em geral os filmes produzidos por polímeros naturais apresentam baixa resistência mecânica, principalmente quando comparados com polímeros sintéticos, então foi necessário conhecer esses parâmetros de tensão, deformação e módulo de Young. Normalmente, uma alta resistência mecânica é requerida, mas os valores de deformação devem ser ajustados de acordo com a aplicação (CALLEGARIN *et al.*, 1997).

O teste de perfuração, que serve para medir a força necessária para se romper o corpo de prova de um filme, mostra uma diminuição da força de ruptura (N) em todos os casos, com o aumento da concentração de G. Então, à medida que aumentou a concentração G, houve uma diminuição da tensão (MPa) e da deformação (%) nos testes mecânicos realizados. O G dentro da matriz do filme atua como plastificantes reduzindo as forças intermoleculares e diminuindo a mobilidade das cadeias poliméricas, melhorando a flexibilidade do filme (GONTARD *et al.*, 1993).

Na Tabela 9, encontram-se resultados observados por vários autores na elaboração de diferentes filmes biodegradáveis. Neste presente trabalho, a tensão encontrada (21,513 MPa, 0,541 MPa e 0,995 MPa) está próxima dos valores observados por esses autores, considerando que a medida que aumentou-se a quantidade de glicerol, houve a diminuição da tensão aplicada. A presença de plastificante reduz as interações através da solvatação de sítios ativos polares, resultando em uma menor densidade de energia coesiva e conseqüentemente diminui o valor da tensão (LIM *et al.* 1999). O G reduz as forças de ligação entre as moléculas em sistemas de baixa umidade,

aumentando flexibilidade e diminuindo a resistência dos filmes (MALI *et al.*, 2005).

TABELA 9 – Propriedades mecânicas de vários filmes elaborados por outros autores

Material	Tensão (MPa)	Deformação (%)	Referências
Farinha de amaranto com glicerol (22,5%)	0,3 - 3	3,4 - 37	TAPIA <i>et al.</i> (2005)
Gelatina com misturas de glicerol e sorbitol	7 – 48	2 – 18	THOMAZINE <i>et al.</i> (2005)
Queratina com glicerol (1-9%)	2 – 17	-	MOORE (2006)
Amido com PVA, reticulado com bórax	15 – 30	-	SREEDHAR <i>et al.</i> (2005)
Amido de milho com PVA e ácido cítrico	5 -20	-	PARK <i>et al.</i> -2005
Amido (70% amilose) reticulado com epícloridrina	15 - 50	-	RIOUX <i>et al.</i> – (2002)

FONTE: Elizondo (2007).

Segundo Yoshida (2002), o tamanho, o número de carbonos na cadeia e o número de grupos hidroxila funcionais nas moléculas de plastificante influenciam as propriedades mecânicas, favorecendo a ligação com moléculas de água, que atua como plastificante na matriz filmogênica, aumentando a porcentagem de alongação e diminuindo a tensão na ruptura. Mali (2002) também observou aumento na deformação ao aumentar o incremento de glicerol, sendo que o aumento de 1,3 para 2% de glicerol aumentou a deformação de 1,47 para 2,82% em filmes com 3,3 g/100g de água para fécula de cará.

No caso do glicerol, o tamanho pequeno da sua molécula facilita a sua inserção no meio das cadeias dos biopolímeros exercendo conseqüentemente maior influência nas propriedades mecânicas desses. Os grupos polares (-OH) ao longo das moléculas dos plastificantes desenvolvem as interações tipo plastificante-polímero em substituição às interações polímero-polímero nos biopolímeros (SEBIO, 2003).

O efeito negativo do glicerol sobre a força na ruptura foi observado em filmes de inhome estudados por Mali *et al* (2005). O efeito positivo do glicerol na deformação dos filmes hidrofílicos foi observado por outros autores (CUQ *et al.*, 1995; PARRIS *et al.*, 1995; MONTERREY & SOBRAL, 1999).

Blácido (2006) observou que maiores forças de ruptura foram obtidas na faixa de mais baixa concentração de G (19,52 a 22%) independente da temperatura estudada.

Diferenças na espessura e a heterogeneidade apresentada pelos filmes biodegradáveis dão lugar a respostas diferentes com relação aos testes mecânicos. Mali (2002) demonstrou que esta variabilidade (nos testes mecânicos) podem ser controladas pela obtenção de uma espessura constante, porém como já afirmado, a obtenção de filmes pelo processo *casting* não permite uniformidade completa das espessuras, assim as análises mecânicas foram realizadas em filmes de espessuras diferentes, como pode ser visualizado na Tabela 7. Em estudos realizados com biofilmes de gelatina de couro bovino e também gelatina de pele suína, Sobral (1999) constatou que a força na ruptura, a permeabilidade ao vapor de água e a cor desses filmes aumentaram linearmente com o aumento da espessura.

Pela Figura 33, observa-se um estado inicial materializado pela fase elástica e em seguida, o comportamento viscoelástico com um acréscimo não linear em função da deformação (SEBIO, 2003), principalmente para os ensaios com 15 e 20% de glicerol. Segundo Sebio (2003), quando uma tensão é exercida sobre um corpo sólido, este tenderá a sofrer uma deformação. A razão entre a tensão aplicada e a deformação ocorrida define o módulo do material. Observa-se que o perfil da curva da Figura 33 segue perfeitamente o comportamento dos materiais poliméricos sob efeito de Tensão-Deformação.

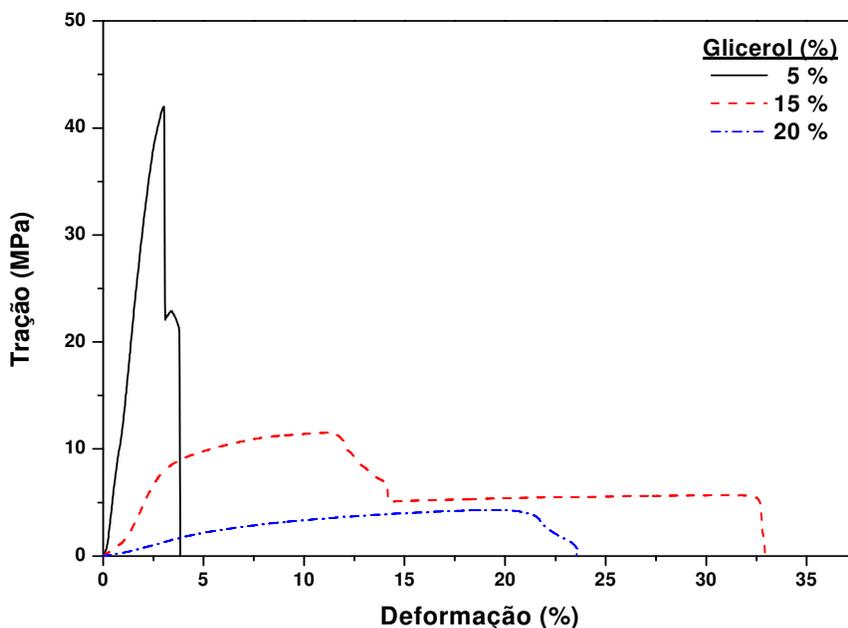


FIGURA 33 – Relação entre tração e deformação.

Pela Figura 33 pode-se verificar que os filmes elaborados com 5% de glicerol apresentou maior tensão e menor deformação, enquanto que os filmes com 20% de plastificante apresentou menor tensão e maior deformação, o que pode ser explicado pelo incremento de plastificante.

A presença de plastificantes diminui a densidade das interações polímero-polímero aumentando a mobilidade das cadeias tornando os filmes menos resistentes e mais deformáveis (CUQ *et al.*, 1997b).

Em termos práticos, o módulo de elasticidade (ou de Young) é um indicador da rigidez do material, sendo que quanto maior o módulo, mais rígido é o material. O módulo de elasticidade é expresso em MPa ou N/m² (ASTM D882-00, 2001). Desta forma, o filme com 5% de glicerol apresentou maior módulo de elasticidade, sendo mais rígido, enquanto que o filme com 15% de glicerol apresentou menor módulo de Young, sendo portanto, mais flexível. O filme com 20% de glicerol apresentou maior módulo de Young do que o filme com 15%, discordando do esperado, porém, este fato pode ser explicado pelo efeito antiplastificante do glicerol. Dependendo da concentração de glicerol em que são empregados, podem causar um efeito chamado antiplastificante, isto é, ao invés de aumentar a flexibilidade e hidrofobicidade, podem causar um efeito contrário (GAUDIN *et al.*, 1999; 2000).

No entanto, estes casos de anti-plastificação, ainda que reportados na literatura, não apresentam uma clara elucidação, os quais poderiam estar relacionados com o desaparecimento da movimentação molecular na fase amorfa (GAUDIN *et al.*, 2000), devido a fortes ligações de hidrogênio entre cadeias de glicose e plastificante.

4.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS

4.4.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Segundo Canevarolo (2002), a T_g é o valor máximo da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico, permite que as cadeias da fase amorfa adquiram mobilidade. Abaixo da T_g , o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia em relação outra por mudanças conformacionais. Dessa forma ele está no estado vítreo, onde se apresenta duro, rígido e quebradiço. Acima da T_g as cadeias poliméricas sofrem rotação e movimentos difusionais, estando o polímero no estado elastomérico.

Nos termogramas obtidos pela calorimetria diferencial de varredura (DSC), a temperatura de transição vítrea (T_g) é uma transição de segunda ordem, representada pela mudança na linha de base decorrente da variação do calor específico sem mudança significativa de temperatura, ou variação de entalpia. Neste trabalho, os resultados da determinação da temperatura de transição vítrea dos filmes analisados encontram-se na Tabela 10. Essa determinação ocorreu na segunda corrida de aquecimento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ de forma a remover a história térmica do filme para evidenciar a transição vítrea. A transição vítrea dos filmes analisados ocorreu à temperatura abaixo da fusão do gelo da água, por volta de -10°C , não sendo possível verificar diferença de fases entre o amido e o glicerol (que apresenta uma transição em torno de -70°C) que constituem o filme biodegradável. Devido à heterogeneidade da estrutura molecular do filme de amido em alguns casos, não ficou muito clara a visualização da transição vítrea, principalmente no primeiro aquecimento, o que pode ser resultante no processo *casting* de obtenção dos filmes que proporciona maior cristalização das amostras.

TABELA 10 – Temperaturas de transições vítreas dos filmes analisados.

Amostra de filme	T _g (°C)				
	0% G	5% G	10% G	15% G	20% G
50% de AFL	-10,55	-9,75	-9,24	-10,78	-12,90
0% de AFL	-9,37	-10,05	-9,68	-10,27	-12,01

Observa-se que o filme biodegradável elaborado com 10% de G e 50% de AFL apresentou maior T_g (-9,24 °C) o que pode ser confirmado no Apêndice 2 com os gráficos de análise dos termogramas obtidos. Enquanto que os filmes elaborados com 20% de G tanto para 50% de AFL quanto para 0% de AFL, apresentaram menores T_g (-12,90°C e -12,01, respectivamente) (TABELA 9 e APÊNDICE 2). Este fato pode ser explicado pelo incremento de plastificante, que diminuem as interações intermoleculares, aproximando as cadeias, facilitando a movimentação e conseqüentemente diminuindo a T_g e aumentando a flexibilidade. Marshall e Petrie (1980) reportaram que o abaixamento do valor de T_g pode ser atribuído ao aumento do efeito plastificante, porque após a fusão dos cristais, o plastificante inicialmente interligado nas regiões cristalinas é então redistribuído através da matriz amorfa, abaixando conseqüentemente a T_g.

Acima da T_g as moléculas adquirem mais mobilidade, atingindo a temperatura de cristalização (T_c) onde as moléculas se organizam na forma de cristais. Por esse arranjo ser mais estável, as moléculas liberam calor caracterizando um pico exotérmico, que não foi muito definido na Figura 34. Neste gráfico escolheu-se três amostras de filmes biodegradáveis de amidos com mesma concentração de fruto-de-lobo, com variação apenas da concentração de glicerol, para caráter comparativo. Observa-se que não foi possível verificar uma curva de formação cristalina, mas por volta de 120°C (FIGURA 34) houve fusão da região cristalina, observado na primeira corrida de aquecimento e confirmado pela inexistência de um pico negativo na segunda corrida do ciclo e aquecimento.

Vale lembrar que em polímeros sintéticos, onde ocorre homogeneidade molecular é fácil a visualização de eventos térmicos tais como formação cristalina (T_c), temperatura de fusão ou *melting* (T_m) das regiões cristalinas e

temperatura de transição vítrea (T_g). Em misturas poliméricas (polímeros que exibem clara transição e biopolímeros como amido) é possível observar a influência e um ou outro desses parâmetros que definem o comportamento do polímero com o aquecimento controlado.

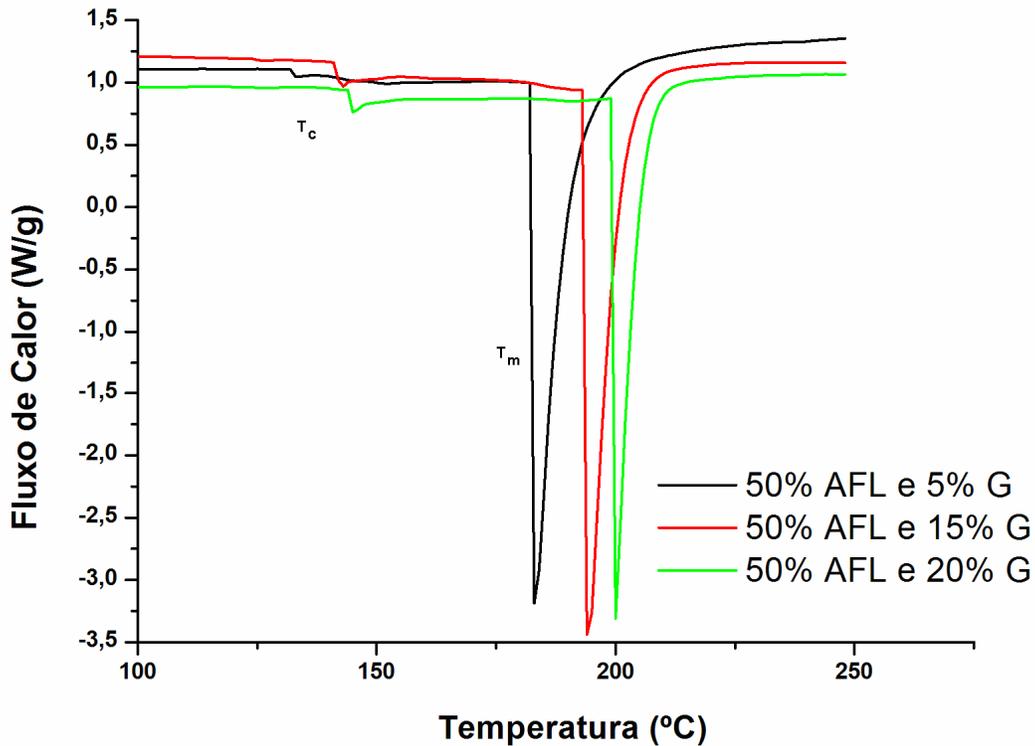


FIGURA 34 – Termograma obtido para os filmes biodegradáveis a 5%, 15% e 20% de glicerol.

Em materiais parcialmente cristalinos, o aquecimento acima da T_c , resulta no surgimento de um pico endotérmico na curva de fluxo de calor, correspondendo à temperatura de fusão ou *melting* (T_m), sendo esta uma transição de primeira ordem (FERRY, 1980), onde há desestruturação dos cristais pelo aumento da temperatura. A T_m é onde os cristais se desagregam e fundem, passando para o estado viscoso. Esta T_m é verificada pelo termograma obtido. Assim verifica-se que a T_m foi menor para os filmes que apresentaram menor concentração de G, o que pode ser explicado pela sua maior cristalinidade quando comparado com os filmes que possuem mais glicerol.

Tanto a T_g como a T_m estão relacionadas a um movimento significativo das cadeias moleculares, isto é, uma relaxação primária (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

4.5 TESTE DE BIODEGRADAÇÃO

4.5.1 Teste de Sturm

Primeiramente realizou-se o branco, onde o húmus sem o filme biodegradável foi colocado no sistema de biodegradação para quantificar a liberação de gás carbônico da matéria orgânica presente no húmus (FIGURA 35a).

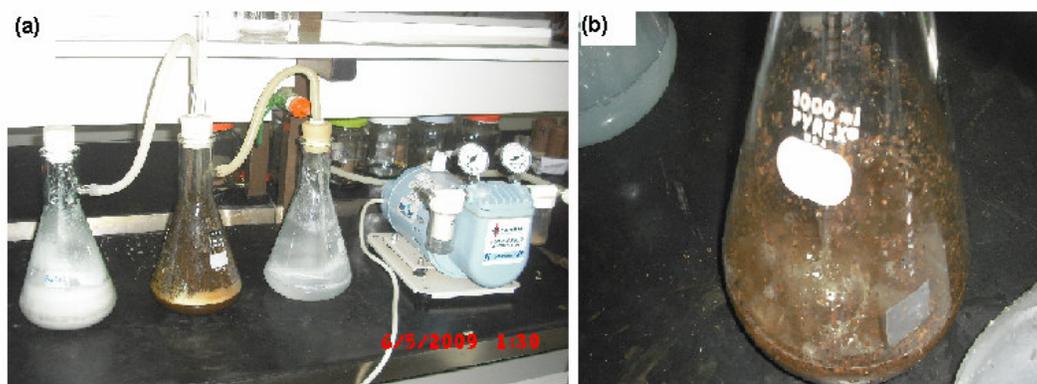


FIGURA 35 – (a) Ilustração do sistema de biodegradação; (b) Kitassato onde foi colocado o filme biodegradável.

Quando colocou-se o filme biodegradável de P_{va} média (E_{18}) (FIGURA 35b), foi verificada uma liberação crescente de CO_2 a medida em que os dias se passaram, com posterior declínio a partir do 4º dia, conforme Figura 19. O gás carbônico foi quantificado em função da quantidade de carbonato de bário que era formado; este precipitado era filtrado, seco, pesado, e através da reação de precipitação, calculava-se a quantidade de CO_2 que foi gerada para resultar àquela quantidade de CO_2 .

A partir do sétimo dia de análise não foi observado macroscopicamente a presença dos filmes no sistema, o que pôde concluir que o mesmo já havia sido degradado (FIGURA 36). O filme biodegradável apresentou degradação

rápida, pois as condições analisadas foram de alta umidade, em função da adição de água na análise.

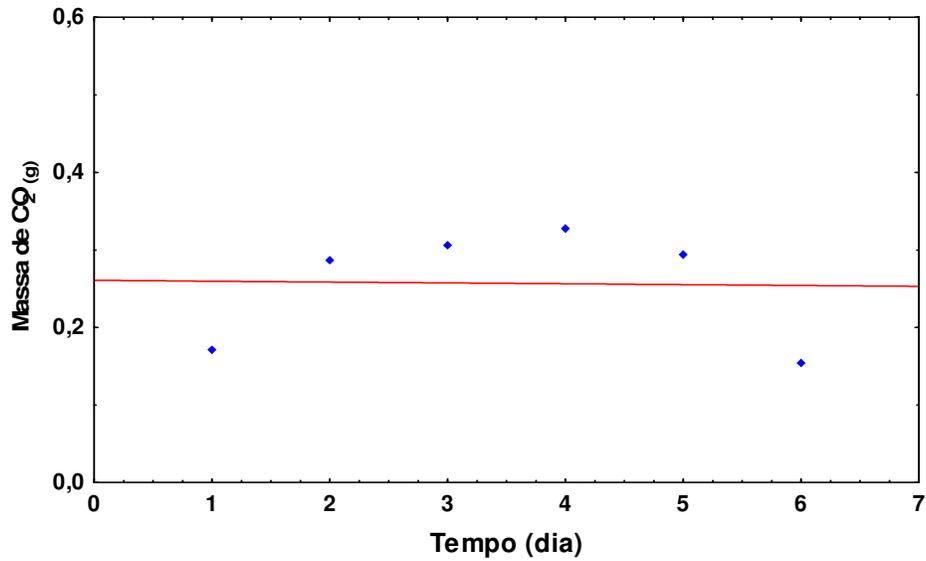


FIGURA 36 – Quantidade de CO₂ (g) liberado por dia para o filme de média P_{va}.

Nessas condições Rosa *et al.* (2002) verificou que em 52 dias não houve completa biodegração de poli- β - (hidroxibutirato), poli- β - (hidroxibutirato–CO-valerato) e poli- ϵ -(caprolactona) que são polímeros sintéticos.

5 CONCLUSÕES

O ALB e o AFL é uma boa fonte amilácea, já que apresentaram mais de 99% de amido. O ALB apresentou 37,2% de amilose, grânulos com forma elipsóide, truncada, pentagonal e irregular, com tamanho médio de 35,65 μm . Enquanto que o AFL apresentou 29,25 de amilose, formas esféricas, com tamanho médio de 16,56 μm .

A temperatura de empastamento do ALB foi de 78,7 °C, e do AFL foi de 69,5°C. Assim, o AFL atingiu primeiro o pico de viscosidade, porém o ALB foi quem apresentou maior tendência a retrogradação, pois possui maior teor de amilose. A retrogradação ocorre após a gelatinização, quando as moléculas de amilose, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para que se formem pontes de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes.

Em relação às características dos filmes biodegradáveis, observou-se, em geral, uma boa transparência dos mesmos e nas micrografias a presença de “fantasmas” decorrentes da gelatinização incompleta dos amidos usados. A espessura foi variada nos filmes, decorrente do processo de elaboração (*casting*) e da concentração crescente de G. Verificou-se que a concentração de G foi quem exerceu mais efeito no teor de água, solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água dos filmes, aumentando essas propriedades com o aumento da concentração deste plastificante. Estima-se que essa relação é em decorrência do caráter higroscópico do G. Acreditava-se que as fontes amiláceas oriundas de plantas diferentes iam interferir muito nas propriedades dos filmes, porém observa-se que a concentração de G foi quem surtiu maior efeito.

Nas propriedades mecânicas, houve uma diminuição da tensão e da deformação com o aumento de G, pois quanto mais G mais maleável e flexível se tornaram os filmes, assim apresentavam maior deformação. Àqueles que possuíam baixa concentração de G eram mais secos e não flexível, por isso, requeria uma alta tensão para rompê-los.

Em relação ao comportamento térmico dos filmes, observou-se que àqueles filmes elaborados com maior concentração de G, apresentaram menor

temperatura de transição vítrea e maior temperatura de fusão, o que favorece sua utilização em substituição aos plásticos convencionais, pois apresentaram capacidade elastomérica significativa.

Foi verificado uma alta degradação dos filmes elaborados nas condições analisadas, principalmente, quando comparados com plásticos sintéticos. A alta solubilidade em água é a explicação por esta biodegradação rápida. Esta alta solubilidade sugere a aplicação destes filmes como coberturas comestíveis ou como cápsulas de medicamentos que precisam desintegrar totalmente ao entrar em contato com a água.

De uma forma geral, os filmes elaborados com material biodegradável adquiriram grande importância, visto que reduzem naturalmente o resíduo plástico do ambiente, além de proporcionarem benefícios como: desenvolvimento de tecnologias sustentáveis para o futuro; conservação de recursos fósseis; redução na dependência de importação de matérias-primas, incentivo ao cultivo de recursos renováveis; uso de sobras e resíduos da produção de alimentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGAREZ, F.V.; PEREIRA, C.; ATÍDIO, C. **Botânica: Taxionomia, morfologia e reprodução dos angiospermae: Chaves para determinação das famílias**. 2 ed, Rio de Janeiro: Âmbito Cultural, 1994. p. 233.

ALMEIDA, S.P.; PROENÇA, C.E.B.; SANO, S.M.; RIBEIRO, J.F. **Cerrado: Espécies vegetais úteis**. Planaltina: EMBRAPA – CPAC. 1998. p. 464.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM**. Standard test methods for tensile properties of thin plastics sheeting (D 882-00). In: _____. Annual book of ASTM Standards, Philadelphia. ASTM, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM**. Standard test methods for tensile properties of thin plastics sheeting (D 882-80). In: _____. Annual book of ASTM Standards, Philadelphia. ASTM, 1995.

ARVANITTOYANNIS, I.; PSOMIADOU, E.; NAKAYAMA, A.; AIBA, S.; YAMAMOTO, N. Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols, part 3. **Food Chem.**, V. 60 (4), p. 503-604. 1997.

ASCHERI, D.P.R.; ANDRADE, C.T.; CARVALHO, C.W.P.; ASCHERI, J.L.R. Obtenção de farinhas mistas pré-gelatinizadas a partir de arroz e bagaço de jabuticaba: efeito das variáveis de extrusão nas propriedades de pasta. **B. CEPPA**, Curitiba, v.24, n.1, p.115-144, 2006.

ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the association of official agriculture chemists**. 17th ed. Washington: AOAC, 2000. 1094 p.

ASTM Designation D 5338 – 98^e, **Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions**, 1998.

ASTM E 96-95. Standard test method for water vapor transmission of materials. **Annual Books Of ASTM Standards**, p. 785-792, 1995.

AWAD, M. **Fisiologia pós-colheita de frutos**. São. Paulo: Nobel, 1993. 114p.

BALDWIN, E. A. et al. Improving storage life of cut apple and potato with edible coating. **Postharvest Biology and Technology**, v. 9, n. 2, p. 151-163, 1997.

BATISTA, Juliana Alves. **Desenvolvimento, caracterização e aplicações de biofilmes a base de pectina, gelatina e ácidos graxos em bananas e sementes de brócolos**. Campinas, 2004. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição). Faculdade de Engenharia de Alimentos, da Universidade Estadual de Campinas.

BECHTEL, D.B.; ZAYAS, I.; KANETKAU, L.; POMERAIZ, Y. Size-distribution of weath starch granules during endosperm development. **Cereal Chem.**, v.67, n.1, p.S9-63, 1990.

BERTAN, Larissa Canhadas. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes ativos à base de polímeros de fontes renováveis e sua aplicação no acondicionamento de pães de forma**. Campinas, 2008. Tese (Doutorado em

Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, da Universidade Estadual de Campinas.

BERTAN, Larissa Canhadas. **Desenvolvimento e caracterização de filmes simples e compostos a base de gelatina, ácidos graxos e breu branco**. Campinas, 2003. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição). Faculdade de Engenharia de Alimentos, da Universidade Estadual de Campinas.

BILIADERIS, C.G.; The structure and interactions of starch with food. *Can. J. Physiol. Pharmacol.* V. 69, p. 60-78. 1991.

BILLMEYER, Jr. F. W. **Textbook of Polymer Science**. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1984.

BLÁCIDO, Délia Rita Tapia. **Filmes a base de derivados do amarantho para uso em alimentos**. Campinas, 2006. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, da Universidade Estadual de Campinas.

BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 2 ed., 1. Reimpr. São Paulo: Varela, p.151, 1995.

BRASIL. Resolução nº12/78 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, jul. 1978.

CALLEGARIN, F.; GALLO, J. Q.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A. Lipids and biopackaging. **Journal of the American Oil Chemists Society**. Chicago, v.74, n.10, p.1183-1192, 1997.

CALLEJA, F. J.B.; RUEDA, D. R.; SECALL, T.; BAYER, R. K.; SCHLIMMER, M. Influence of processing methods on starch properties. **Journal of Macromolecular Science Physics** B38, n.4, p. 461-469, 1999.

CAMARGO, F. A. **Obtenção, caracterização e estudo de biodegradação de blendas de poli(3-hidroxibutirato-co-valerato)/(phbv) com lignina de bagaço de cana de açúcar**". Dissertação de Mestrado em Engenharia Agrícola. Faculdade de Engenharia Química. Campinas: 2003.

CAMPOS, J. M. **O eterno plantio: um reencontro com a natureza**. São Paulo: Pensamento, 1994. 250 p.

CANALAZULTV. Disponível em: <http://canalazultv.ig.com.br/>. Acesso dia 14 de novembro de 2008,

CANEVAROLO Jr., S. V.; **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, Artliber: São Paulo, 2004.

CANEVAROLO, S. V. **Ciências dos Polímeros**. São Paulo, Artliber Editora Ltda, 2002. 183p.

CARULO, M. F. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes ativos contendo sorbato de potássio, feitos de alginato de cálcio e ácidos graxos**. Dissertação de mestrado. Faculdade de engenharia Química. Campinas: 2005.

CARVALHO, A. F. de. **Compósitos de amido e fibras de celulose. preparação, caracterização e estudo do efeito dos teores de plastificante e reforço.** São Carlos, USP, 2002. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

CARVALHO, R. A. **Elaboração e caracterização de filmes à base de gelatina modificada enzimática e quimicamente.** Campinas, 2003, 227 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

CARVALHO, R.A. de. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes a base de gelatina.** 1997. 128p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos)—Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

CEREDA, M.P. **Propriedades gerais do amido.** São Paulo, Fundação Cargill, 221 p. (Série: Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino-americanas, v. 1, 2002.

CEREDA, M.P.; LEONEL, M. Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos.** v.22, n.1, p. 65-69, 2002.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. **Prog. Polym. Sci** 23:1273-1335, 1998.

CHANG, Y. P.; CHEAH, P.B.; SEOW, C.C. Plasticizing-antiplasticizing effects of water on physical properties of tapioca starch films in the glassy state. **Food Sci.**, v.65, n.3, p.44S- 451, 2000.

CHANG, Y. P.; KARIM, A. A.; SEOW, C. C.; **Food Hydrocolloids** 2006, 20, 1.

CHEN, Y.;FRINGANT, C.; RINAUDO, M. Molecular characterization of starch by SEC: dependence of the performances on the amylopectin content. **Carbohydrate Polymers**, v.33, p.'73-'78, 1995.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B.: **Pós-colheita de frutos e hortaliças - fisiologia e Manuseio.** Lavras: ESAL/FAEP, 1990. 320p.

CONDE-PETIT, B.; ESCHER, F. Complexation induced changes of rheological properties of starch systems at different moisture levels, **Journal of Rheology**, v.39, n.6, p1497-1518, 1998.

CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, C. E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. **Estudo Comparativo de Amidos Termoplásticos Derivados do Milho com Diferentes Teores de Amilose.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* 15(4): p. 268-73. 2005.

CORRÊA, A. D.; ABREU, C. M. P. de.; SANTOS, C. D.; RIBEIRO, L. J. **Determinação de alguns constituintes químicos de interesse nutricional da fruta-de-lobo (Solanum lycocarpum St.Hil.).** *Ciências e Agrotécologia,* Lavras, v. 24, n. 1, p. 130-135, jan./mar. 2000.

CRIPPA, A.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. **The influence of the thermoforming process on co-extruded plastic films for sausage packaging.** In: WORLD POLYMER CONGRESS - Macro 2006, 41st International Symposium on Macromolecules, Rio de Janeiro, 2006. Anais

CRUZ, G.V.; TORRES, J.A.; MARTÍN-POLO, M.O. Temperature effect on the moisture sorption isotherms for methylcellulose and ethylcellulose films. **J Food Eng.** V. 49 (1), p. 91-94. 2002.

CUQ, B.; AYMARD, C.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Edible packaging films based on fish myofibrillar proteins: formulation and functional properties. **Journal of Food Science.** Chicago, v.60, n.6, p.1369-1374, 1996.

CUQ, B.; AYMARD, C.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Edible packaging films based on fish myofibrillar proteins: formulation and functional properties. **Journal of Food Science.** Chicago, v.60, n.6, p.1369-1374, 1995.

CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizers. **1 Agric. Food Chem.**, v.45, n.3, p.622-626, 1997. Retirar b do 1997.

CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Edible films and coatings as active layers. In: ROONEY, M.L. (Ed.). **Active food packagings.** Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995a. p.III-142.

DAVANÇO, Taciana. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes à base de gelatina, triacetina, ácido esteárico ou ácido capróico e surfactantes.** Campinas, 2006. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição). Faculdade de Engenharia de Alimentos, da Universidade Estadual de Campinas.

DEFLOOR, 1.; DEHING, 1.; DELCOUR, J.A. Physico-chemical properties of cassava starch. **Starch/Starke**, v.50, n.2-3, p.58-64, 1998.

DIFFERENTIAL Scanning Calorimetry. First and Second Order Transitions in Polymers. Disponível: <http://www.colby.edu/chemistry/PChem/lab/DiffScanningCal.pdf>. Acesso em 04/07/2007.

ELIAS, H.G., “**An Introduction to Polymer Science**”, VCH, Weinheim (1997).

ELIZONDO, Nadiarid Jiménez. **Propriedades mecânicas e de barreira, solubilidade e microestrutura de filmes de farinha de amaranto modificada com epicloridrina ou misturada com poli(vinil álcool).** Campinas, 2007. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição). Faculdade de Engenharia de Alimentos, da Universidade Estadual de Campinas.

FAIRLEY, P.; MOMAHAN, F.J.; GERMAN. Interfacial interactions in edible emulsion films from whey protein isolate. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 11, n.3, p.245-252, 1996.

FAKHOURI, F. M. **Coberturas comestíveis aplicadas na preservação de goiabas in natura (Psidium guajava L.).** Campinas, 2002. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição). Faculdade de Engenharia de Alimentos, da Universidade Estadual de Campinas.

FAKIROV, S., SHIELDS, R.J. e BHATTACHARYYA, D., Oxygen permeability analysis of microfibril reinforced composites from PE/PET blends. **Composites: Part A**, V. 39, p. 940-949, 1997.

FARRO, Patrícia Cecília Araújo. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de derivados do grão de quinoa (*Chenopodium quinoa willdenow*) da**

variedade "real". Campinas, 2008. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, da Universidade Estadual de Campinas.

FISHMAN, M.L.; COFFIN, D.R.; KONSTANCE, C.I.; ONWULATA. Extrusion of pectin /starch blends plasticized with glycerol. **Carbohydrate Polymers**. v.41, p. 317-325, 2000.

FORSSEL, P. M.; MIKKILA, J. M.; MOATES, G. K.; PARKER, R. Phase and glass transition behavior of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v.34, p.275-282, 1997.

FRANCO, C.M.L.; DAIUTO, E.R.; DEMIATE, I.M.; CARVALHO, L.J.C.B.; LEONEL, M.; CEREDA, M.P.; VILPOUX, O. F.; SARMENTO, S.B.S. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargil, 2001. V.1, 224p. (Cultura de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas).

FRENCH, D. Organization of starch granules. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. Starch. **Chemistry and technology**. 2.ed. San Diego, Academic Press, 1984. cap.8, p.249-274.

GALLIARD, T.; BOWLER, P. Morphology and composition of starch. In: GALLIARD, T. **Starch: Properties and potencial**. Chischester: John Wiley & Sons, cap. 3, p.55 - 78, 1987.

GALLO, J. A. Q. et al. Lipid hydrophobicity, physical state and distribution effects on the properties of emulsion-based edible films. **Journal of Membrane Science**, v. 180, n. 8, p. 37-46, 2000.

GARCIA, V.; COLONNA, P.; BOUCHET, B.; GALLANT, D.J. Structural changes of cassava starch granules after heating at intermediate water contents. **Starch/Stärke**, v.49, n.5, p.171-179, 1997.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; LE BOTIAN, D.; LIARI, J. L.; COLONNA, P.; **J. Cereal Sci.** 1999, 29, 273.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; FORSELL, P.M.; COLONNA, P. Antiplasticisation and oxygen permeability of starch-sorbitol films. **Carbohydr. Polym.** V. 43, p. 33-37. 2000.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapor permeability and other physical properties. 123 **International Journal of Food Science and Technology**. Oxford, v.29, n.1, p.39-50, 1994.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**. V. 58(1), p. 206-211. 1993.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **J. Food Sci.** V. 57 (1), p. 190-199. 1992.

GRANFELDT YE, DREWS AW, BJÖRCK IME. Starch bioavailability in arepas from ordinary or high amylose corn: concentration and gastrointestinal fate of resistant starch in rats. **J Nutr** 1993; 123:1676-84

GUILBERT, S. Technology and application of edible protective films. In **Food Packaging and Preservation**. M. Mathlouthi (Ed), Elsevier Applied Science Publishers, Ltd, New York, p. 371-394, 1986.

GUILBERT, S.; BIQUET, B. Les films et enrobage comestibles. In: BUREAU, G.; MULTON, J. L. **L'EMBALLAGE des denrées alimentaires de grande consommation**. Technique et documentation. France, Lavoisier, Paris, p.320, 1989.

GUILBERT, S.; GONTARD, N.; GOSSIS, L. G. M. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. **Food Science & Technology - Lebensmittel Wissenschaft & Technologie** 29(1,2): 10-17, 1997.

GUILBOT, A.; MERCIER, C. Starch. In: ASPINALL, G. O. **The Polysaccharides**. Orlando: Academic Press INC., 1985 v.3, cap. 3, p. 209-282

GUNASEKARAN, S.; COOPER, T.M.; BERLAGE, A.O. Evaluation quality factors of corn and soybeans using a computer vision system. *Trans. Aia. Soc. Agric. Eng.*, v.31, n.4, p.1264-1271, 1998.

HOOVER, R.; Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 3, p. 253-267, 2001.

HOOVER, R.; SINNOTT, A. W.; PERERA, C. Physicochemical characterization of starches from amaranthus cruentus grains. **Starch/stärke**, v.50, p. 456-463, 1998.

<http://www.pslc.ws/macrogcss/crystal.html>. Acesso em 06/06/2007. Differential Scanning Calorimetry . Disponível em <http://pslc.ws/mactest/dsc.htm>. Acesso em 02/07/2007.

<http://www.jornaldomeioambiente.com.br/jma-denunciasambientais.asp> 2006

HUANG, S. J.; *J. Mat. Sci. - Pure Appl. Chem*, A 32, 493. 1995.

HULLEMAN, S. H. D.; JANSSEN, F. H. P.; FEIL, H. The rule of water during plasticization of native starches. *Polymer*, v. 39, n. 10, p. 2043-2048, 1998.

IMBERTY, A.; BULEON, A.; TRAN, V.; PERES, S. Recent advances in knowledge of starch structure. **Starch/Stärke**, v. 43, n.10, p.375-384, 1991.

INNOCENTI-MEI, L. H.; MARIANI, P. D. S. C. Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis PADs. 2005. 27p. Disponível em: <<http://www.feq.unicamp.br/~dtp/EDPs.pdf>>. Acesso em: 28 de set. de 2006.

ISHIAKU, U.S.; PANG, K. W.; LEE, W. S.; ISHAK, Z. A. MOHD. Mechanical properties and enzymic degradation of thermoplastic and granular sago starch filled poly(ϵ -caprolactone). **European Polymer Journal**, v.38, p.393-401, 2002.

IUPAC, **INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY**.

JACOB, Ricardo Frascischetti. **Estudo das propriedades das blendas de amido termoplástico e látex natural**. São Carlos, 2006. Tese (Doutorado em Ciências – Físico-químicas). Instituto de Química de São Paulo da Universidade de São Paulo.

JAYAKODY, J.A.L.P. **The effect of acid hydrolysis on granular morphology and physicochemical properties of native cereal starch granules** . Newfoundland, Canada, 2001. 141p. Thesis (Master of Science). Department of Biochemistry. Memorial University of Newfoundland.

JENKINS, P. J.; DONALD, A. M. The influence of amylose on starch granule structure. *Int. J. Biol. Macromol* . v. 17, n°6, p. 315-321, 1995.

KATZ, J. R; VAN ITALLIE, T. B. "Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. V. Alle Stärkearten haben das gleiche Retrogradationspektrum". *Z. Physikal Chem.* 150: p. 90-99. 1930.

KESTER, R.; FENNEMA, O. R. Edible Films and Coatings: A Review. *Food Technology*, v. 40, p. 47-59, 1986.

KHURI , A. I. & CORNELL, J. A. **Response Surface: Designs and Analysis**. Marcel Dekker, 1987.

KISSMAN, K. G. & Groth, D. **Plantas infestantes e nocivas**. Basf, São Paulo. Tomo II. 798 p. 1991.

KISSMANN, K.G. 1997. **Plantas infestantes e nocivas**. v.1. 2a ed. Basf Brasileira, São Paulo.

KONISHI, Y.; KITAZATO, S.; ASANO, R. *et al.*. Polymorphism of acid and neutral α -glucosidases in banana pulp: changes in apparent and affinity to Con A of the enzymes during ripening. *Agricultural Biological Chemistry*, Tokyo, v. 55, n.4, p.1089-1094, 1991.

KROCHTA, J. M.; MULDER-JOHNSTON, C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technol.*, v.51, n.2, p.60-74, 1997

KROGARS, K. **Aqueous-based amylose-rich maize starch solution and dispersion: a study on free films and coatings**. Helsinki, 2003. 46p. Academic Dissertation. Faculty of Science of the University of Helsinki.

LACOURSE, N.L.; ALTIERI, P.A. Biodegradable shaped products and method of preparation thereof. *European Patente* 0.376.201, 1989.

LEONEL, M., CEREDA, M.P. Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas. *Ciência e Tencologia de Alimentos*. v.22, n.1, p. 65-69, 2002.

LI, J. Y.; YEH, A. I. Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling Power for various satrches. *Journal of Food Engeneering*, v.50, p.141-148, 2001.

LIM, L-T, MINE, Y.; TUNG, M. A. Barrier and tensile properties of transglutaminase cross-linked gelatin films as affected by relative humidity, temperature and glycerolcontent. *Journal of Food Science*, Chicago, v.64, n.4, p.616-622, 1999.

LIMA, J.E. F.W.; SILVA, E.M. **Estimativa da produção hídrica superficial do brasileiro**. In: SCARIOT, A.; SOUSA-SILVA, J.C.; FELFILI, J.M. (Ed.). Cerrado: ecologia, diversidade e conservação. Brasília: MMA, 2005. cap. 2, p. 63-72.

LIU, H.; LELIEVRE, J.; AYOUNG-CHEE, W. A study of starch gelatinization using differential scanning calorimetry X-ray, and birefringence measurements. **Carbohydr. Res.**, v.210, 79-87. 1991.

LORENZI, H. 1982. **Plantas daninhas do Brasil: terrestres, aquáticas, parasitas, tóxicas e medicinais.** H. Lorenzi, Nova Odessa.

LOURDIN, D.; COIGNARD, L.; BIZOT, H.; COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. **Polymer**, v. 38, n. 21, p. 5401-5406, 1997.

LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001.

LUI, H.; RAMSDEN, L.; CORKE, H. Physical properties of cross-linked and acetylated normal and waxy rice starch. **Starch**, v.51, n.7, p.249-252, 2001.

LUNET, N.; SEVERO, M.; BARROS, H. Desvio Padrão ou Erro Padrão. Arquimed: Vol. 20, Nº ½. **2006.**

MACROGALLERIA. Polymer Crystallinity Disponível em: MAIMONI-RODELLA, R.; CAVALCANTI, L. H. Myxomycetes sobre inflorescências e folhas vivas de lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium* Koenig, Zingiberaceae): registro de um novo substrato. **Revista Brasil. Bot.**, V.29, n.2, p.331-333, abr.-jun. 2006.

MALI, S. **Produção, caracterização e aplicação de filmes plásticos biodegradáveis a base de amido de cará.** 2002. 150p. Londrina, 2002. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Londrina.

MALI, S. **Produção, caracterização e aplicação de filmes plásticos biodegradáveis a base de amido de cará.** 2002. 150p. Londrina, 2002. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Londrina.

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

MAMADOU, S. **Etude du procédé defabrication de barquettes a base de produits amylopectines expanses, application au manioc.** 1994. 53p. Diplôme d'études approfondies (D.E.A.) en génie des procédés option agro-alimentaire-L'Ecole Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires (E.N.S.I.A.), Massy, 1994.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia.** São Paulo, Edgard Blucher Ltda, 1999. 197p.

MARSHALL & PETRIE (1980)

MARCIANO, C. S. **Efeito do amido da fruta da lobeira (*Solanum lycocarpum* St. Hil) no controle da diabetes Mellitus.** 1997. 86 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

MARIANI, P. D. S. C. **Estudo da biodegradação da blenda de poli (s - caprolactona) e amido modificado em meios sólido e líquido.** Dissertação de

Mestrado em Engenharia Química. Faculdade de Engenharia Química. Campinas: 2005.

MEUSER, F.; WITTIG, J.; HUSTER, H.; OELDE, W. Effect of high pressure disintegration of steeped maize grits on the release of starch granules from the protein matrix. **Starch/Stärke**, Weinheim v.41, no 4, p. 225-232, 1989.

MILES; D.C.; BRISTON, J.H. **Tecnologia dos polímeros**. Editora de Universidade de São Paulo e Editora Polígono S.A, 573p., 1975.

MONTERREY-QUINTERO E.S.; SOBRAL P.J.A. Caracterização de Propriedades Mecânicas e Óticas de Biofilmes à Base de Proteínas Miofibrilares de Tilápia do Nilo Usando uma Metodologia de Superfície-Resposta. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 19, n. 2, p. 294-301, 1999.

MONTERREY-QUINTERO, E. S. **Caracterização físico-química de proteínas miofibrilares e elaboração de biofilmes**. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da USP, Pirassununga. 1998.

MOORTHY, S.N. Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches: a review. **Starch/stärke**, v.54, n.12, p.559-592, 2002.

MOTHE, C. G.; AZEVEDO, A. D.; *Análise Térmica de Materiais*, 1^o ed., Edico Comercial Ltda.: São Paulo, 2002.

MOURA, T.M. Biologia reprodutiva e estrutura genética populacional em lobeira do Cerrado (*Solanum lycocarpum* St. Hil.) no município de Morrinhos - GO. 2004. 83p. Monografia (Graduação em Ciências Biológicas) - Universidade Estadual de Goiás, Morrinhos. 2004.

MYLLÄRINEN, P.; PARTANEN, R.; SEPPÄLÄ, J.; FORSELL, P. Effect of glicerol on behaviour of amylose and amylopectin films. **Carbohydrate polymers** , v. 50, n° 4, p.355-361, 2002.

NELSON; COX 2006 LENHINGER, A. L. **Princípios de Bioquímica**. 4 ed. São Paulo: Sarvier, 2006.

OLABARRIETA, I. **Strategies to improve the aging, barrier and mechanical properties of chitosan, whey and wheat gluten protein films**. Tesis de Doutorado. Department of Fibre and Polymer Technology, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2005.

OLIVEIRA FILHO, A. T.; OLIVEIRA, L. C. A. **Biologia floral de uma população de *Solanum lycocarpum* St Hil. (solanaceae) em Lavras, MG**. Revista Brasileira de Botânica, São Paulo, v. 11, n. 1/2, p. 23-32, dez. 1988.

OLIVEIRA, L. M. de; ALVES, R. M. V.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; PADULA, M.; GARCIA, E. E. C. ; CAOLTRO, L. Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis. Campinas: centro de Tecnologia de Embalagem /ITAL, 1996, 216P.

OLIVEIRA, T. M. **Desenvolvimento e avaliação de filme biodegradável de polietileno incorporado de amido de grão-de-bico (*cicer arietinum* L.)**. Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Viçosa: 2007.

ORFORD, P. D.; PARKER, R.; RING, S. G.; SMITH, A. C. Effect of water as a diluent on the glass transition behavior of malto-oligosaccharides, amylose and amilopectin. *International Journal of Biological Macromolecules*, v.1 1, p. 91- 96, 1989.

PARK, H. J.; CHINNAN, M. Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials. **Journal of Food Engineering**. Oxford, v.25, n.4, p.497-507, 1995.

PARRA, D.F.; TADINI, C.C; PONCE, P.; LUGÃO, A.B. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. **Carbohydrate**. 2004.

PASCHOALICK, T. M.; GARCIA, F. T.; SOBRAL, P. J. A.; HABITANTE, A. M. Q. B. Characterization of some functional properties of edible films based on muscle proteins of Nile Tilapia. **Food Hydrocolloids**, v. 17, n. 4, 419-427, 2003.

PEDRALLI, G. ; FERREIRA, F. A. . **Florística, diversidade e aspectos ecológicos das macrófitas aquáticas em dois trechos de 1ª ordem dos córregos da Lapa e Tripuí**, Ouro Preto, MG.. In: 53o Congresso Nacional de Botânica, 2002, Recife, PE. Resumos do 53o Congresso Nacional de Botânica. Recife, PE : UFPE/SBB, 2002.

PERONI, F. H. G. **Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas**. Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" Campus de São José do Rio Preto, 2003.

PIO CORRÊA, M. **Dicionário das plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas**. Vol.IV, Rio de Janeiro: Imprensa nacional. Ministério da Agricultura, Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal, 1984.

PSOMIADOU, E.; ARVANITOYANNIS, I.; YAMAMOTO, N. Edible films made from natural resources; microcrystalline cellulose (MCC), methylcellulose (MC) and corn starch and polyols-Part2. **Carbohydr. Polym.**, v.31,n.4,p.193-204, 1997.

RABELO, M. Aditivação de polímeros. São Paulo, Artliber Editora Ltda, 2000. 242p.

REYES, F. G. R. et.al. Characterization of starch from ginger root (*Zingiber officinale*). **Starch/stärke**, v. 34, n. 2, p. 40–44, 1982.

ROBERTSON, G.L. Food Packaging . Principles and Practice. New York: Marcel Dekker, Inc., 1993, 676p.

ROGERS, C E Permeation of gases and vapors in polymer. In: **Polymer Permeability**.

ROSA, D. S.; CHUI, Q. S. H.; FILHO, R. P.; AGNELLI, J. A. M. Avaliação da biodegradação de poli- β - (hidroxibutirato), poli- β - (hidroxibutirato –CO-valerato) e poli- ϵ - (caprolactona) em solo compostado. **Ciência e Tecnologia**, vol.12, n. 004. Associação Brasileira de Polímeros.São Carlos: 2002

RÓZ, A. L. **Preparação e caracterização de amidos termoplásticos**. São Carlos, 2004. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais). Área interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo.

RÓZ, A. L.; GIESSE, R. O futuro dos plásticos: Biodegradáveis e fotodegradáveis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia, ABPol**, v. 13, nº 4. São Paulo: 2003.

RUTEMBERG, M.W.; SOLAREK, D. Starch derivatives: production and uses. In: WHISTLER, R.L.; BEMILLER, J.M.; PASCHALL, E.P. (Ed.). **Starch: chemistry and technology**. 2nd ed. New York: Academic Press, 1984. p. 313-314.

SANTOS, S. B.; PEDRALLI, G.; MEYER, S. T. Aspectos da fenologia e ecologia de *Hedychium coronarium* (Zingiberaceae) na estação ecológica do Tripuí, Ouro Preto – MG. *Planta Daninha*, v.23, n.2, p. 175-180, 2005.

SANTOS, S. B.; PEDRALLI, G.; MEYER, S. T. **Aspectos da fenologia e ecologia de *Hedychium coronarium* (Zingiberaceae) na estação ecológica do Tripuí**, Ouro Preto – MG. *Planta Daninha*, v.23, n.2, p. 175-180, 2005.

SARMENTO, S.B.S. **Caracterização da fécula de mandioca *(Manihot esculenta C.)* no período de colheita de cultivares de uso industrial**. 1997. 162p. Tese (Doutorado/Alimentos e Nutrição Experimental)-Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

SARMENTO, S.B.S.; REIS, M.M.; FERREIRA, M.M.C.; CEREDA, M.P.; PENTEADO, M.V.C.; ANJOS, C.B. dos. Análise quimiométrica de propriedades físicas, físico-químicas e funcionais de féculas de mandioca. **Braz. 1 Food Technol.**, v.2, n. 1/2, p.131 -137, 1999.

SEARS, F.; ZEMANSKY, M.W.; YOUNG, H.D. **Física. mecânica dos fluidos, calor, movimento ondulatório**. 2.ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1984. v.2, 510p.

SEBIO, L. **Desenvolvimento de plástico biodegradável a base de amido de milho e gelatina pelo processo de extrusão: avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira**. 2003. 158 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSANN. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Ciências Agrárias**, Londrina, v. 28, n. 1, p. 79-88, jan./mar. 2007.

SILVA JUNIOR, M.C. **100 Árvores do Cerrado: Guia de campo**. Brasília, Rede sementes do Cerrado, 2005. 278p.

SILVA, A.P. da; EVANGELISTA, R.M.; CEREDA, M.P. **Utilização de películas de amido na conservação pós-colheita de banana**. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE RAIZES TROPICAIS, 1, CONGRESSO BRASILEIRO DE MANDIOCA, 9, 1996, SãoPedro. Anais Botucatu: Centro de Raízes e Amidos Tropicais, Universidade Estadual Paulista, 1994. n.137.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª ed. São Paulo: Bookman, 2002.

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

SOBRAL, P. J. A. **Proteínas de origem animal na tecnologia de biofilmes**. Tese de Livre docência. Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 158p. 2000.

- SOBRAL, P.J.A.; HABITANTE, A.M.Q.B. Phase transitions of pigskin gelatin. **Food Hydrocolloids**, v.15, 377-382, 2001.
- SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J.M. Plasticizer effect on oxygen permeability of β -lactoglobulina films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 12, p. 6298- 6302, 2000.
- SOUZA, R. C. R. ; ANDRADE, C. T.; **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 2000, 10, 24.
SOUZA, S M A. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis biodegradáveis a base de proteínas miofibrilares bovina**. Campinas, 2001, 207p, Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos,
- SPERLING, L. H.; **Polymeric Multicomponent Materials** — An introduction, 1. ed., John Wiley & Sons: New York, 2001.
- TEIXEIRA, E. M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. Tese de doutorado. Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos: 2007.
- THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science and Technology**, v. 14, n. 3, p. 71-78, 2003.
- THOMAS, D.J.; ATWELL, W.A. **Starches**. Saint Paul: Zagan Press, p.93, 1999 (Zagan Press Handbook Series). Universidade Estadual de Campinas.
- UTRACKI, LA, **Polymer and blends: thermodynamics and rheology**”, 1 ed., Hanser Publishers, New York (1989).
- VALDEJÃO, R. G.; JANSON, J. A. Propriedades dos amidos e suas aplicações básicas na indústria papelreira. **O papel**, agosto, p.50-61, 1996.
- VAN SOEST, J. J. G.; BENES, K.; DE WIT, D.; VLIEGENTHART, J. F. G. The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch. **Polymer**, v.37, n.16, p.3S43-3SS2, 1996.
- VANDEPUTTE, G. E. *et al.* Rice Starch. I. Structural aspects provide insight into crystallinity characteristics and gelatinisation behavior of granular starch. **Journal of Cereal Science**. v. 38, p. 43-52, 2003.
- VEIGA, P.; VILPOUX, O.; CEREDA, M.P. **Possíveis usos da fécula de mandioca: critérios de qualidade**, p. 25. Botucatu: Centro de raízes e amidos tropicais – Universidade Estadual Paulista, 1994.
- VERWIMP, T., VANDEPUTTE, G. E., MARRANT, K., DELCOUR, J. A. isolation and characterization of rye starch. **Journal of cereal science**, v. 39, n. 11, p. 85–90, 2004.
- VICENTINI, N. M.; CEREDA, Marney Pascoli ; HENRIQUE, C. M. ; OLIVEIRA, M. Á. ; FERRAZ, M. V. . Characterization of edible films of cassava starch by electron microscopy. **Brazilian Journal Of Food Technology**, Campinas, v. 3, p. 91-95, 2000.
- VICENTINI, Nívea Maria. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis a base de fécula de mandioca para usos em pós-colheita**. Botucatu, 2003. Tese (Doutorado em Agronomia). Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP.

VIGNEAU, E.; LOISEL, C.; DEVAUX, M.F.; CANTONI, P. Number of particles for the determination of size distribution from microscopic images. **Powder Technology**, v.107, n.3, p.243-250, 2000.

WANG, X. L.; YANG, K. K.; WANG, Y .Z. Properties of starch blends with biodegradable polymers. **Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews**, [S. I.], v. C43, p. 385- 409, 2003.

WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N. **Carbohydrate Chemistry for food scientists**. Saint Paul: AACC, 1997.

WILLIAMS, P.C., KUZINA, F.D., HLYNKA, I. A rapid colorimetric method for estimating the amylose content of staches and flours. **Cereal Chemistry**, St. Paul, 47, 1970.

WURZBURG, O.B. **Modified starches: properties and uses**. Boca Raton: CRC,

YANG, L.; PAULSON, A. T. Mechanical and water vapour barrier properties of edible gellan films. **Food Research Internacional**, Canada, v. 33, n. 7, p. 563-570, 2000.

YOSHIDA, C. M. P. **Aplicação de concentrado protéico de soro de leite bovino na elaboração de filmes comestíveis**. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 227p. 2002.

APÊNDICES

Apêndice 1 – Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

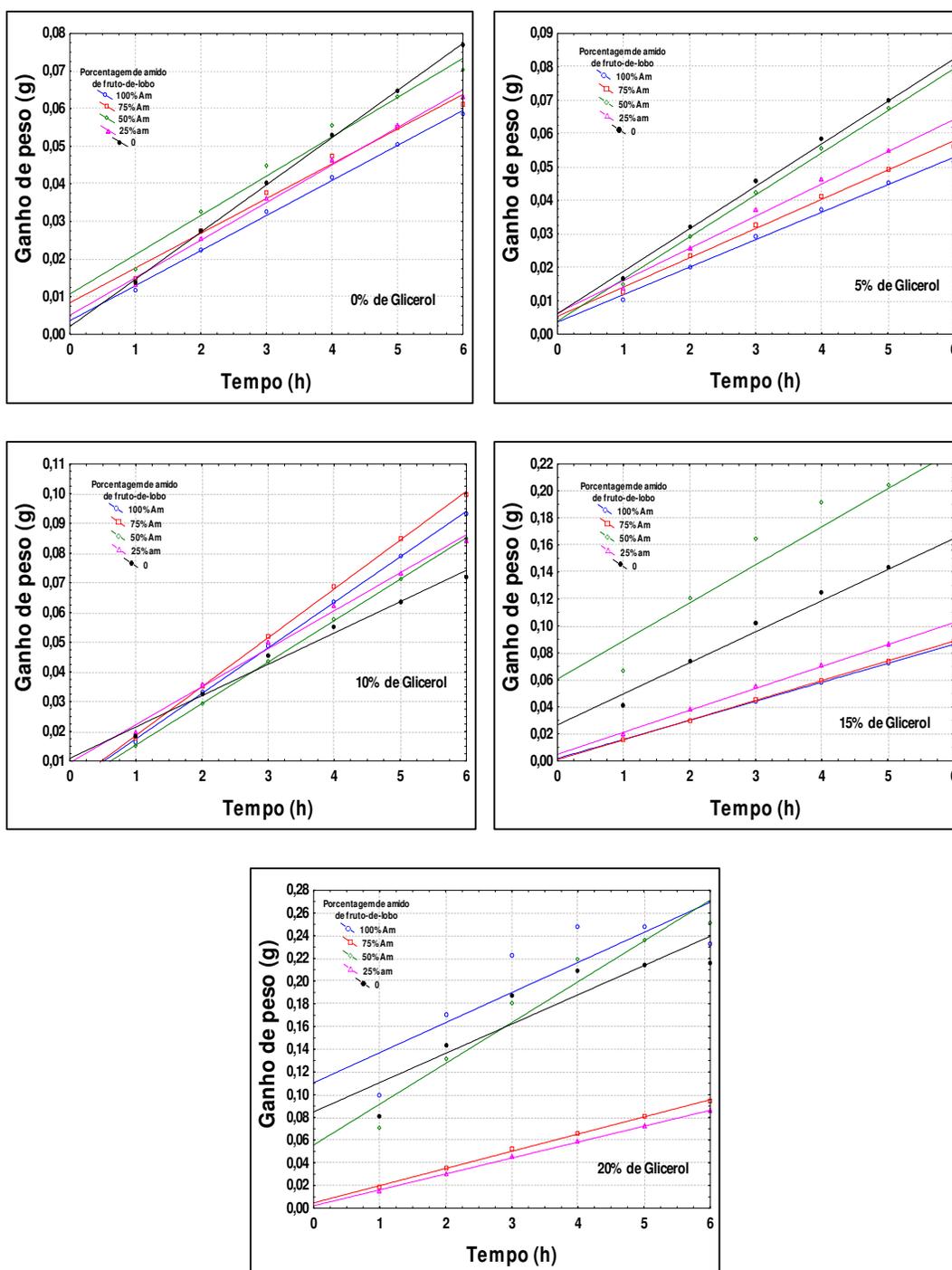


FIGURA 37 – Ganho de peso das células de permeação das amostras de filmes biodegradáveis em função do tempo.