

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE AMIDO DE
MILHO ETÉRIFICADO COM PLASTIFICANTE GLICEROL, SORBITOL
E POLI (ÁLCOOL VINÍLICO)

Francine Suélen Isotton

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE AMIDO DE
MILHO ETÉRIFICADO COM PLASTIFICANTE GLICEROL, SORBITOL
E POLI (ÁLCOOL VINÍLICO)

Francine Isotton

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias com a orientação da Prof^a Dr^a Mára Zeni Andrade e a co-orientação da Prof^a Dr^a Camila Baldasso.

Caxias do Sul – 2013
Francine Suélen Isotton

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

I85d Isotton, Francine Suélen

Desenvolvimento e caracterização de filmes de amido de milho eterificado com plastificante glicerol, sorbitol e poli (álcool vinílico) / Francine Suélen Isotton. 2013.
f. : il. ; 30 cm.

Apresenta bibliografia.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2013.
Orientação: Prof^ª. Dr.^a Mára Zeni Andrade; Co-orientação: Prof^ª. Dr.^a. Camila Baldasso.

1. Plásticos a base de amido. 2. Desenvolvimento sustentável. 3. Amido de milho. I. Título.

CDU 2.ed. : 662.552

Índice para o catálogo sistemático:

1. Plásticos a base de amido	662.552
2. Desenvolvimento sustentável	502.131.1
3. Amido de milho	664.25

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária

Carolina Machado Quadros – CRB 10/2236.

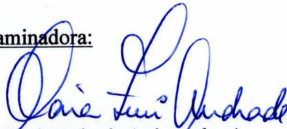
DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE AMIDO DE
MILHO ETERIFICADO COM PLASTIFICANTE GLICEROL, SORBITOL E
POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)


Francine Suélen Isotton

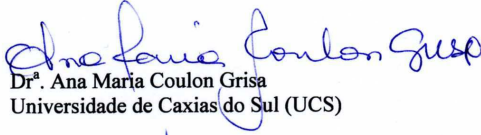
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

Caxias do Sul, 27 de Maio de 2013.


Banca Examinadora:

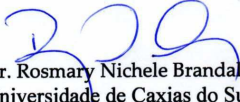

Dr.^a Mára Zeni Andrade (orientadora)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dr.^a Camila Baldasso (co-orientadora)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dr.^a Ana Maria Coulon Grisa
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dr. Hermene da Silva Barud
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP)


Dr.^a Luciani Tatsch Piemolini Barreto
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dr. Rosmary Nichele Brandalise
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Dedicatória

*Aos meus pais Gilberto e Salete,
por tornarem mais esta etapa possível.*

AGRADECIMENTOS

À professora Mára Zeni Andrade, minha orientadora, pela orientação e disponibilidade prestada durante este trabalho.

À professora Camila Baldasso, minha co-orientadora, pela orientação, dedicação, incentivo e amizade.

Aos professores membros da banca examinadora.

À professora Ana Grisa, pelo incentivo e ajuda desde o primeiro momento.

À professora Rosmary Brandalise pela ajuda, colaboração e conversas animadas.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias e a todos os professores do PGEPROTEC pela ajuda, pelos ensinamentos, pelos momentos bons e divertidos em sala.

Ao Laboratório de Polímeros.

A todos os meus amigos do LPQM... Pati, Lu, Cami, Bina, Celso e demais amigos, impossível citar todos!

Às gurias do LQUI, Tina, Fabi, Rose e Sônia, por disponibilizarem tudo (e mais um pouco).

Ao meu bolsista Guilherme por toda sua dedicação, empenho, ajuda e colaboração neste trabalho e também pela sua amizade.

À minha bolsista Natália, por sua ajuda e empenho neste trabalho e pela amizade.

A todos os amigos e colegas de mestrado que tornaram meus dias mais felizes. À Joce, por estar sempre ao meu lado, nos momentos bons, mas também nos momentos de raiva e nos cálculos de termodinâmica. À Nessa, pela ajuda e por ganhar uma amiga, além de uma colega. À Ale pelos momentos “chorar de rir”. Ao Lucas pela ajuda e pela amizade. Ao Matheus pela ajuda e (sempre) disponibilidade. A Tati por me aturar em todos os momentos “desabafo”.

A todas as pessoas que sempre acreditaram no meu potencial e sempre me incentivaram.

Ao meu namorado, Van, pelo amor, pela ajuda e por estar sempre comigo, tornando meus dias especiais.

À minha irmã que não me ajudou em nada, mas também do seu jeito, em tudo.

Aos meus pais pelo amor incondicional, incentivo e apoio na realização dos meus sonhos.

A Deus sempre.

Muito obrigada!

RESUMO

O amido de milho, matéria prima abundante no território brasileiro, é uma alternativa interessante na produção de filmes degradáveis, devido ao aumento da consciência a respeito da preservação ambiental pelo fato de ser de origem vegetal, biodegradável, ter baixo custo e ser de fácil manuseio. No entanto, algumas propriedades dos filmes degradáveis, deixam a desejar quando comparadas aos filmes sintéticos. Por isso, faz-se necessário a incorporação de plastificantes a estes, assim como adaptações do processamento de polímeros convencionais para adequar a metodologia utilizada na formação dos filmes. Dentro deste contexto, efeito dos plastificantes glicerol, sorbitol e poli (álcool vinílico) nas propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas, de permeabilidade ao vapor de água e gases, e na umidade de equilíbrio nos filmes de amido de milho eterificado foram investigados variando em três níveis as concentrações dos plastificantes (15, 20 e 25% m/m). Micrografias por MEV apresentaram os filmes densos e homogêneos, com irregularidades de acordo com o plastificante utilizado. Propriedades mecânicas dos filmes foram influenciadas pelo tipo de plastificante utilizado no processo, sendo que os filmes com glicerol apresentaram baixos valores de resistência á tração na ruptura, porém alta deformação, comparado aos filmes com demais plastificantes. Os filmes não apresentaram permeabilidade aos gases CO₂, N₂ e O₂ nas pressões de 1 a 3 bar. Os filmes com plastificante glicerol apresentaram maior permeabilidade ao vapor de água devido ao seu caráter hidrofílico acentuado. Medidas de ângulo de contato também foram determinadas para caracterizar a hidrofilia dos filmes, sendo que os filmes de amido de milho eterificado com plastificante PVA apresentaram menor ângulo de contato e, portanto, maior molhabilidade. Dados de umidade de equilíbrio em função da atividade de água mostraram que os filmes apresentam comportamento semelhante, e que podem ser ajustados ao modelo de GAB.

PALAVRA-CHAVE: amido de milho; glicerol; sorbitol; poli (álcool vinílico); plastificantes.

ABSTRACT

Corn starch, raw materials abundant in Brazil, is an interesting alternative for the production of degradable films, due to increased awareness of the environmental preservation because it is of plant origin, biodegradable, have low cost and easy handling . However, some properties of degradable films, fall short when compared to synthetic films. Therefore, it is necessary to incorporate these plasticizers as well as adaptations of conventional polymer processing to adjust the methodology used in the film formation. In this context, the effect of plasticizers glycerol, sorbitol, and poly (vinyl alcohol) in mechanical, thermal, morphological, permeability to water vapor and gases and equilibrium moisture content in the films of etherified maize starch were investigated by varying three the concentration levels of plasticizers (15, 20 and 25% w / w). SEM micrographs showed dense and homogeneous films with irregularities according to the plasticizer used. Mechanical properties of the films were influenced by the type of plasticizer used in the process, and the films with glycerol showed low values of tensile strength at break, however high deformation, compared to other films with plasticizers. The films showed no permeability to CO₂, N₂ and O₂ at pressures between 1 and 3 bar. The films with plasticizer glycerol showed higher permeability to water vapor due to its hydrophilic character pronounced. Contact angle measurements were also determined to characterize the hydrophilicity of the films, and the films of corn starch etherified with PVA plasticizer showed lower contact angle and therefore greater wettability. Equilibrium moisture data as a function of water activity showed that the films exhibit similar behavior, and that can be adjusted to the GAB model.

KEYWORD: corn starch, glycerol, sorbitol, poly (vinyl alcohol); plasticizers.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	OBJETIVO GERAL.....	20
2.1	Objetivos Específicos	20
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	21
3.1	Amido.....	21
3.1.1	Amilose.....	23
3.1.2	Amilopectina.....	24
3.2	Propriedades do amido	25
3.2.1	Cristalinidade.....	25
3.2.2	Gelatinização	26
3.2.3	Retrogradação	27
3.3	Amido Modificado	28
3.4	Filmes a base de amido.....	29
3.5	Plastificantes.....	30
3.6	Filmes de amido de milho eterificado com plastificantes	32
3.7	Propriedades dos filmes.....	33
3.7.1	Propriedades mecânicas.....	33
3.7.2	Propriedades Térmicas.....	35
3.7.3	Propriedades de barreira	36
3.7.4	Morfologia	37
3.7.5	Ângulo de Contato	38
3.7.6	Solubilidade em água.....	39
3.7.7	Isotermas de sorção.....	40
4	MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1	Materiais	46

4.2	Preparação dos filmes	46
4.3	Caracterização do amido e dos filmes	47
4.3.1	Teor de amilose.....	48
4.3.2	Teor de umidade	48
4.3.3	Densidade e espessura	48
4.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Óptica	49
4.3.5	Permeabilidade ao vapor de água	49
4.3.6	Permeabilidade a gases	51
4.3.7	Propriedades Mecânicas	51
4.3.8	Análise Térmica.....	52
4.3.8.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	52
4.3.8.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	52
4.3.9	Ângulo de Contato	53
4.3.10	Solubilidade em água.....	53
4.3.11	Isotermas de sorção.....	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1	Caracterização do amido	56
5.2	Gelatinização	58
5.3	Morfologia dos filmes	65
5.4	Densidade e espessura dos filmes.....	69
5.5	Solubilidade.....	70
5.6	Resistência à tração e deformação na ruptura dos filmes.....	71
5.7	Análise térmica.....	73
5.7.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	73
5.7.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	78
5.8	Permeabilidade dos filmes.....	78
5.8.1	Permeabilidade ao vapor de água	79

5.8.2	Permeabilidade aos gases CO ₂ , N ₂ e O ₂	82
5.9	Ângulo de Contato.....	82
5.10	Isotermas de sorção	83
5.10.1	Ajuste dos dados experimentais.....	85
6	CONCLUSÕES.....	91
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Morfologia dos grânulos de diferentes amidos (4500x).	21
Figura 2: Estrutura do amido.	22
Figura 3: Estrutura química da amilose	23
Figura 4: Conformação helicoidal da amilose	24
Figura 5: Estrutura química da amilopectina	25
Figura 6: Grânulo de amido sob luz polarizada	26
Figura 7: Representação esquemática da reação de eterificação do amido	29
Figura 8: Estrutura molecular do glicerol.....	31
Figura 9: Estrutura molecular do sorbitol.....	31
Figura 10: Estrutura molecular do poli (álcool vinílico) (PVA).	32
Figura 11: Curvas de tensão <i>versus</i> deformação obtidas em ensaios de tração para polímeros.	35
Figura 12: Exemplo de uma curva de gelatinização obtida em DSC	36
Figura 13: Gota do líquido sobre uma superfície sólida	38
Figura 14: (a) ângulo de contato formado entre a gota do líquido e a superfície maior que 90° e (b) ângulo formado entre a gota e a superfície menor que 90°	39
Figura 15: Zonas características de uma isoterma de sorção de água em um material biológico	41
Figura 16: Fluxograma representando as etapas de preparação dos filmes de.....	46
Figura 17: Copo de <i>Payne</i>	50
Figura 18: Sistema de permeação de gases com (1) cela plana de permeação na posição perpendicular, com diâmetro de 4,6 cm, (2) cela de permeação, (3 e 4) manômetros, (5) fluxímetro de análise da saída dos gases permeantes.....	51
Figura 19: Micrografia (MEV) dos grânulos de amido de milho regular com aumento de 1000x (a) e 4500x (b).	57
Figura 20: Micrografia (MEV) dos grânulos de amido de milho eterificado com aumento de 1000x (a) e 4500x (b).	57
Figura 21: Micrografia (MO) durante o processo de gelatinização do amido de milho eterificado a 30°C (20x).	59
Figura 22: Micrografia (MO) durante o processo de gelatinização do amido de milho eterificado a 40°C (20x).	59

Figura 23: Micrografia (MO) durante o processo de gelatinização do amido de milho eterificado a 50°C (20x).	60
Figura 24: Micrografia (MO) durante o processo de gelatinização do amido de milho eterificado a 60°C (20x).	61
Figura 25: Micrografia (MO) durante o processo de gelatinização do amido de milho eterificado a 70°C (20x).	61
Figura 26: Micrografia (MO) durante o processo de gelatinização do amido de milho eterificado a 80°C (20x).	62
Figura 27: Micrografia (MO) durante o processo de gelatinização do amido de milho eterificado a 90°C (20x).	63
Figura 28: Termograma de gelatinização do amido de milho eterificado obtido por DSC.....	64
Figura 29: Micrografia (MEV) dos filmes de amido de milho eterificado na presença do plastificante glicerol nas concentrações de 15, 20 e 25% (500x).....	66
Figura 30: Micrografia (MEV) dos filmes de amido de milho eterificado na presença do plastificante sorbitol nas concentrações de 15, 20 e 25% (500x).....	67
Figura 31: Micrografia (MEV) dos filmes de amido de milho eterificado na presença do plastificante PVA nas concentrações de 15, 20 e 25% (500x).....	68
Figura 32: Resistência à tração na ruptura dos filmes de amido de milho eterificado em relação aos plastificantes utilizados nas concentrações (15, 20 e 25%).....	71
Figura 33: Termograma (TG) do amido de milho eterificado e amido de milho regular.....	74
Figura 34: Termograma (TG) do amido de milho eterificado, plastificante glicerol e do filme de amido de milho eterificado com 20% de glicerol.	75
Figura 35: Termograma do amido de milho eterificado, plastificante sorbitol e do filme de amido de milho eterificado com 20% de sorbitol.....	76
Figura 36: Termograma (TG) do amido de milho eterificado, plastificante PVA e do filme de amido de milho eterificado com 20% de PVA.	77
Figura 37: Perfil do fluxo de transporte de vapor de H ₂ O para os filmes de amido de milho eterificado com plastificante (20%) glicerol, sorbitol e PVA.	80
Figura 38: Permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de milho eterificado nas concentrações de 15, 20 e 25%.....	81
Figura 39: Isotermas de sorção de água dos filmes de amido de milho eterificado na presença dos diferentes plastificantes.....	84
Figura 40: Isotermas de sorção dos filmes de amido de milho eterificado na presença de 20% de glicerol.	87

Figura 41: Isotermas de sorção dos filmes de amido de milho eterificado na presença de 20% de sorbitol.	88
Figura 42: Isotermas de sorção dos filmes de amido de milho eterificado na presença de 20% de PVA.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Conteúdo de amilose de diversas fontes de amido	22
Tabela 2: Intervalo de temperatura de gelatinização de alguns amidos	27
Tabela 3: Modelos comumente utilizados na predição das isothermas de sorção de produtos alimentícios e materiais biológicos (umidade de equilíbrio em função da atividade de água).43	
Tabela 4: Codificação e composição dos filmes de amido de milho eterificado com plastificantes	47
Tabela 5: Soluções salinas saturadas utilizadas na determinação das isothermas de adsorção em filmes de amido de milho eterificado com plastificantes com respectivas umidades relativas a 25°C.....	54
Tabela 6: Caracterização dos diferentes amidos utilizados.....	56
Tabela 7: Temperaturas características do processo de gelatinização do amido de milho eterificado	64
Tabela 8: Espessura e densidades dos filmes de amido de milho eterificado com diferentes plastificantes (glicerol, sorbitol e PVA)	69
Tabela 9: Solubilidade em água dos filmes de amido de milho eterificado	70
Tabela 10: Resistência à tração e deformação na ruptura dos filmes de amido de milho eterificado na presença dos diferentes plastificantes.....	72
Tabela 11: Temperaturas de fusão e entalpia de fusão obtidas por DSC para o amido de milho eterificado na presença dos plastificantes glicerol e sorbitol	78
Tabela 12: Valores determinados para os filmes de amido de milho eterificado com diferentes plastificantes, espessuras médias e taxa de permeação de H ₂ O em função do tempo de permeação ao vapor de água.....	79
Tabela 13: Medidas de ângulo de contato da água nos filmes de amido de milho eterificado	83
Tabela 14: Resultado do ajuste dos dados experimentais, obtidos para os filmes de amido de milho eterificado com Gli_20, Sor_20 e PVA_20, para os diferentes modelos estudados.....	86

LISTA DE SIGLAS, TERMOS E ABREVIACÕES

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BET	Modelo de isotermas de Brunauer-Emmet-Teller
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
GAB	Modelo de isotermas de Guggenheim Anderson de Boer
Gli_15	Filme de amido de milho eterificado com 15% de glicerol
Gli_20	Filme de amido de milho eterificado com 20% de glicerol
Gli_25	Filme de amido de milho eterificado com 25% de glicerol
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
PVA_15	Filme de amido de milho eterificado com 15% de PVA
PVA_20	Filme de amido de milho eterificado com 20% de PVA
PVA_25	Filme de amido de milho eterificado com 25% de PVA
RMS	Valor quadrático médio
Sor_15	Filme de amido de milho eterificado com 15% de sorbitol
Sor_20	Filme de amido de milho eterificado com 20% de sorbitol
Sor_25	Filme de amido de milho eterificado com 25% de sorbitol
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão
TGA	Análise termogravimétrica
TPS	Amido termoplástico
P	Densidade
Σ	Tensão (MPa)
F	Força (N)
A	Área (mm ²)
ϵ	Deformação do filme (%)
L	Comprimento de alongação (mm)
ΔH	Entalpia de gelatinização (J.g ⁻¹)
σ	Tensão superficial
X_{eq}	Umidade de equilíbrio
a_w	Atividade de água
A	Constante das isotermas

B	Constante das isothermas
K	Constante das isothermas
K_1	Constante das isothermas
K_2	Constante das isothermas
n_1	Constante das isothermas
n_2	Constante das isothermas

1 INTRODUÇÃO

A busca de matérias-primas para serem utilizadas como alternativas na fabricação de produtos confeccionados a partir dos derivados do petróleo é uma tendência e, ao mesmo tempo, um desafio nos dias atuais. Ao longo dos séculos, o homem vem interferindo gradativamente na natureza, e, conseqüentemente, provocando danos ao meio ambiente, muitas vezes irreversíveis. Devido ao aumento da consciência a respeito da preservação ambiental, estudos vêm sendo realizados com o objetivo de desenvolver polímeros a partir de recursos renováveis: os biopolímeros ou filmes degradáveis (MUSCAT *et al.*, 2012).

Os polissacarídeos mais utilizados na fabricação de filmes degradáveis incluem derivados de amido e celulose, alginatos, pectinas, quitosanas e algumas gomas (LAROTONDA, 2005). Dentre as alternativas investigadas para a fabricação de materiais poliméricos a partir de fontes renováveis, o amido tem atraído atenção, pelo fato de ser de origem vegetal, biodegradável, ter baixo custo e ser de fácil manuseio (ZHANG e HAN, 2006).

Segundo dados do Ministério da Agricultura (MAPA, 2013), o Brasil é o terceiro maior produtor mundial de milho. A primeira ideia é o cultivo do grão para atender ao consumo na mesa dos brasileiros, mas essa é a parte menor da produção. O principal destino da safra são as indústrias de rações para animais.

Devido à abundância desta matéria-prima, o amido de milho torna-se interessante na produção de filmes degradáveis. A estrutura química do amido pode ser alterada por métodos químico, físicos e/ou enzimáticos, com o intuito de melhorar as propriedades inadequadas do amido regular. A modificação química do amido por eterificação é uma alternativa para melhorar propriedades como a viscosidade da solução filmogênica, o comportamento de associação e a estabilidade de vida útil em produtos finais (CUI *et al.*, 2005).

Apesar de possuírem a propriedade de degradabilidade e vantagens quando comparados aos outros filmes, como a diminuição dos custos de produção, a utilização de matéria-prima de fontes renováveis e de substâncias atóxicas na sua fabricação, os polímeros vegetais possuem algumas propriedades mecânicas inferiores aos sintéticos. Para melhorar a flexibilidade e a elasticidade dos filmes poliméricos, faz-se necessário a incorporação de plastificantes a estes, assim como adaptações do processamento de polímeros convencionais para adequar a metodologia utilizada na formação dos filmes. Entre os plastificantes mais utilizados nos filmes de amido, podem-se citar os polióis como o glicerol e o sorbitol e, ainda, o poli (álcool vinílico).

Dentro deste contexto, a elaboração e caracterização de filmes de origem vegetal, a partir de amido de milho eterificado, utilizando plastificantes como aditivos, mostra-se uma alternativa promissora em relação à utilização de polímeros provenientes do petróleo.

2 OBJETIVO GERAL

Desenvolver filmes poliméricos a partir do amido de milho eterificado pela técnica de *casting*, empregando diferentes plastificantes e avaliando a influência destes nas propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e de permeabilidade dos filmes.

2.1 *Objetivos Específicos*

- Desenvolver filmes de amido de milho eterificado com os plastificantes: glicerol, sorbitol e poli(álcool vinílico);
- variar a concentração dos plastificantes nos filmes de amido de milho e determinar a influência de cada plastificante na estabilidade dos filmes;
- relacionar a influência dos plastificantes nos filmes de amido de milho eterificado quanto as propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e de permeabilidade ao vapor de água e a gases;
- determinar a hidrofília dos filmes de amido de milho eterificado com plastificantes;
- avaliar a umidade de equilíbrio do material por meio de isotermas de sorção.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Amido

O amido é composto pelos elementos químicos hidrogênio, oxigênio e carbono, apresentando fórmula molecular $C_6H_{10}O_5$. É um biopolímero presente em sementes, raízes e caules, de diferentes plantas, incluindo milho, arroz, batata e mandioca (GUINESI *et al.*, 2006). Nas diversas espécies vegetais, é encontrado como um carboidrato de reserva e constitui a mais importante reserva de energia das plantas, sendo que a quantidade de amido pode chegar a 75% da massa destas. É abundante em grãos de cereais (40 a 90% base seca - b.s.), leguminosas (30 a 50%, b.s.), tubérculos (65 a 85% b.s.) e frutas imaturas ou verdes (40 a 70% b.s.) (LAJOLO e MENEZES, 2006).

O amido apresenta-se em grânulos, tem coloração branca, é insípido, inodoro e forma uma suspensão leitosa quando em contato com a água fria. O tamanho, a forma e a estrutura dos grânulos de amido dependem das fontes de origem botânica, conforme a Figura 1. Os diâmetros dos grânulos geralmente variam de 1 a 100 μm e os formatos podem ser regulares (esféricos, elipsoides, angulares) ou irregulares (BOBBIO e BOBBIO, 1995).

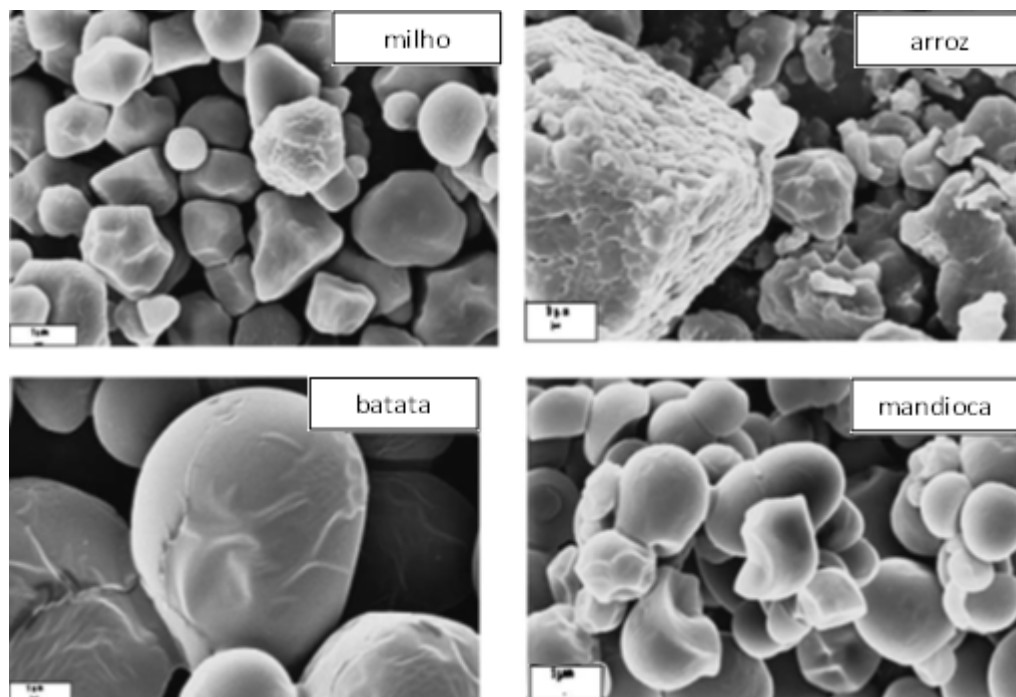


Figura 1: Morfologia dos grânulos de diferentes amidos (4500x) (GUINESI *et al.*, 2006).

A molécula de amido (Figura 2) possui dois importantes grupos funcionais: o grupo hidroxila ($-OH$) que é suscetível a reações de substituição, e a ligação glicosídica (α -1,4) C–O–C, suscetível à quebra de cadeia (SCHLEMMER *et al.*, 2010).

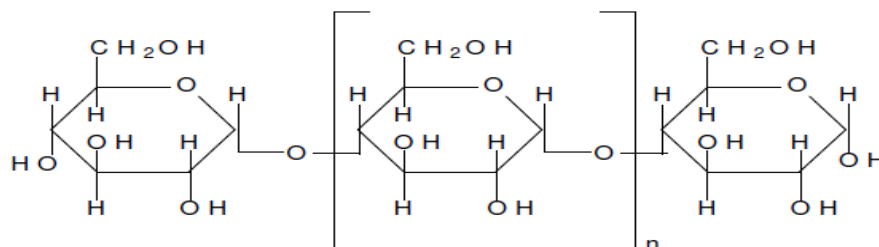


Figura 2: Estrutura do amido (SCHLEMMER *et al.*, 2010).

O amido sem modificação alguma (que neste trabalho será tratado como amido regular) apresenta estrutura semicristalina e seus grânulos são constituídos de amilose e amilopectina, as quais são mantidas por ligações de hidrogênio e apresentam diferentes estruturas e propriedades (GUERRA, 2010).

As proporções de amilose e amilopectina influenciam na viscosidade e no poder de gelatinização do amido. A maioria dos amidos contém 20 a 30% de amilose e 70 a 80% de amilopectina, razão que varia conforme a fonte botânica, conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Conteúdo de amilose de diversas fontes de amido (BOBBIO e BOBBIO, 1995)

Fontes de amido	Teor de amilose (%)
Arroz ceroso*	0
Milho ceroso*	0
Milho	25
Arroz	16
Batata doce	18
Mandioca	18
Batata	18
Banana	21
Trigo	24
Ervilha	30
Milho com alto teor de amilose	80

*Amidos contendo só amilopectina

A proporção destes polissacarídeos no grânulo pode ser controlada geneticamente, possibilitando o desenvolvimento de plantas com maior ou menor proporção de um desses componentes (GUERRA, 2010).

Além de ser empregado na indústria de alimentos, cosméticos, produtos farmacêuticos, papel e têxtil, o amido tem sido utilizado como um material termoplástico para aplicações em embalagens, tubetes para plantação, pratos e talheres (DA RÓZ *et al.*, 2006). Este polissacarídeo recebe especial atenção, pois é um polímero natural, de disponibilidade elevada e possui a propriedade de formar filmes e espumas, quando gelatinizado e seco, dependendo do processo utilizado (FANG e HANNA, 2001).

A utilização do amido é limitada por apresentar propriedades desfavoráveis, como a baixa solubilidade em água fria, a tendência a retrogradação, entre outras, dependendo da sua aplicação. Sendo assim, além do teor de amilose e amilopectina, outras propriedades do amido podem ser modificadas, a fim de ampliar a sua aplicação.

3.1.1 Amilose

A amilose é uma molécula linear, constituída por unidades de 1,4-D-glicopirranose (Figura 3) e possui uma conformação helicoidal na forma cristalina (Figura 4). A massa molar da amilose é da ordem de 10^5 a 10^6 g.mol⁻¹ e o seu grau de polimerização médio é de 324 a 4920 Da (COULTATE, 2002; TESTER *et al.*, 2004).

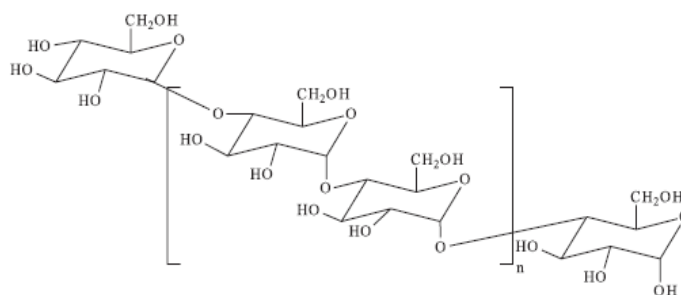


Figura 3: Estrutura química da amilose (CORRADINI *et al.*, 2007).

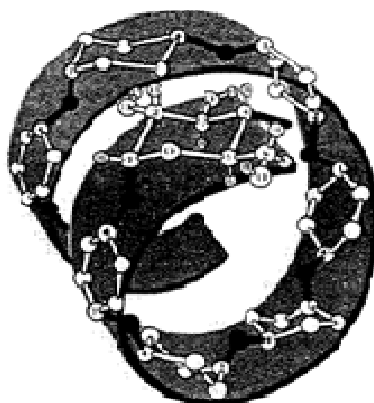


Figura 4: Conformação helicoidal da amilose (CORRADINI *et al.*, 2007).

Uma propriedade conhecida da amilose é sua habilidade de formar pasta depois do grânulo de amido ter sido gelatinizado. Portanto, amidos que possuem maior teor de amilose tem esta característica evidenciada. O amido de milho contém entre 25-28% de amilose, enquanto o de mandioca possui apenas 17%. Algumas variedades de amido de milho são constituídas totalmente por amilopectina e são chamados de amido de milho ceroso, também chamado de *waxy*, enquanto outros possuem teores de amilose acima de 50% e são conhecidos como *high-amilose* (WEBER *et al.*, 2009).

A aplicação do amido, na confecção de filmes, baseia-se nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis, e na sua capacidade para formar filmes (YOUNG, 1984).

As moléculas de amilose em solução, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente, para que se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero pela água é reduzida, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes (WURZBURG, 1989).

Segundo Chaudhary (2009), filmes baseados em amido com alto teor de amilose geralmente apresentam maior desempenho mecânico devido à formação de filmes resistentes mecanicamente.

3.1.2 Amilopectina

A amilopectina é uma molécula maior que a amilose com massa molar na ordem de 10^8 a 10^9 g.mol⁻¹ (COULTATE, 2002). O grau de polimerização desta molécula é em torno de

8 a 13×10^3 Da (TESTER *et al.*, 2004). Dentre os componentes do amido, é o que possui mais ramificações, apresentam cadeias com ligações α -1,4 e ramificações através das ligações α -1,6 (Figura 5) (COULTATE, 2002).

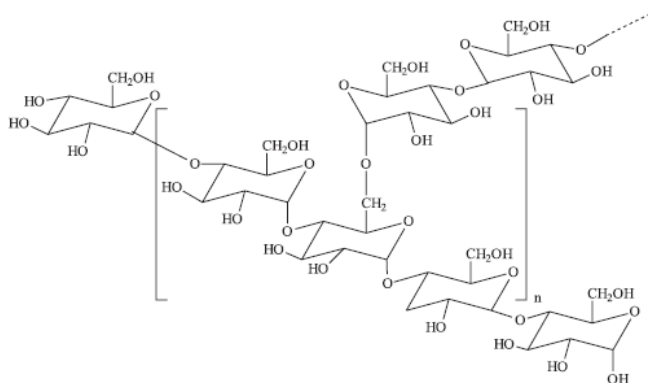


Figura 5: Estrutura química da amilopectina (CORRADINI *et al.*, 2007).

3.2 Propriedades do amido

Nos itens a seguir são apresentadas algumas propriedades do amido, como cristalinidade, gelatinização e retrogradação.

3.2.1 Cristalinidade

O amido é parcialmente cristalino e apresenta valores de cristalinidade que variam entre 20 e 45%. A amilose e os pontos de ramificação da amilopectina correspondem à região amorfa do grânulo.

A cristalinidade do grânulo de amido se deve, basicamente, à molécula de amilopectina. A amilose, embora linear, não é responsável pela cristalinidade do amido, provavelmente devido ao fato de se conformar na forma de hélice, o que dificulta sua associação regular com outras cadeias (CORRADINI *et al.*, 2005).

O grânulo de amido é birrefringente, apresentando uma estrutura semi-cristalina e composta de macromoléculas lineares e ramificadas arranjadas na direção radial. Entre essas moléculas ocorrem ligações de hidrogênio e apresentam-se associadas paralelamente, formando as regiões cristalinas e micelares, denominando os grânulos birrefringentes

(CEREDA, 2003). Sob luz polarizada, o grânulo apresenta uma típica cruz de malta, como é mostrado na Figura 6.

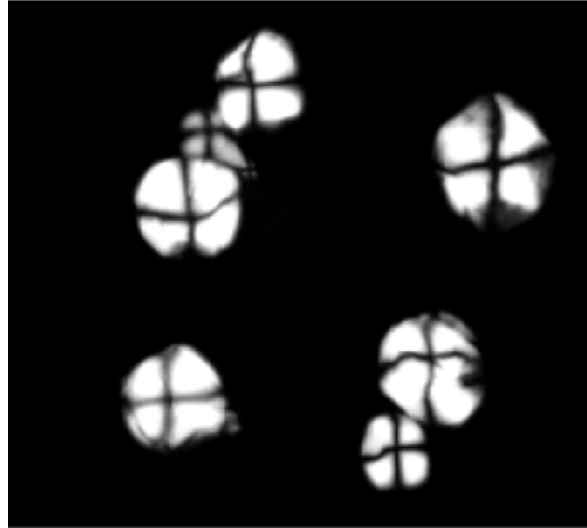


Figura 6: Grânulo de amido sob luz polarizada (GUERRA, 2010).

No entanto, a birrefringência e a geometria cristalina não estão necessariamente relacionadas. Assim, a birrefringência implica apenas que existe um alto grau de organização molecular no grânulo, sem que isso se refira a qualquer forma cristalina (GUERRA, 2010).

3.2.2 Gelatinização

Os grânulos de amido são insolúveis em água fria, devido às fortes ligações de hidrogênio que formam entre suas cadeias. Porém, com aquecimento, a água incorpora-se na estrutura do grânulo de amido e a amilose, componente mais solúvel, dissocia-se e difunde-se para fora do grânulo. Esse processo é conhecido como gelatinização e é a base da conversão de amido em um material termoplástico (LIU *et al.*, 2009).

A gelatinização afeta as propriedades do amido, transformando-o em uma pasta viscoelástica. Durante o aquecimento de dispersões de amido, em presença do excesso de água (> 60%), inicialmente ocorre o inchamento dos grânulos, até as temperaturas nas quais ocorre o rompimento dos mesmos, com a destruição da ordem molecular e mudanças irreversíveis nas suas propriedades. Sob aquecimento à temperatura constante, as regiões amorfas são desestabilizadas e as regiões cristalinas começam a gelatinizar (FRANCO *et al.*,

2002). Visualmente, podemos observar esse inchamento pelo aumento da viscosidade, tornando a dispersão de amido transparente, devido a maior incorporação de água.

A temperatura na qual ocorre a perda de birrefringência dos grânulos de amido é chamada de temperatura de gelatinização, e, é diferente para cada tipo de amido, conforme apresentado na Tabela 2 (BOBBIO e BOBBIO, 1995).

Tabela 2: Intervalo de temperatura de gelatinização de alguns amidos (BOBBIO e BOBBIO, 1995)

Amido	Intervalo de temperaturas de gelatinização (°C)
Batata	56 - 66
Mandioca	58 - 70
Milho	62 - 72
Sorgo	68 - 75
Trigo	52 - 63
Arroz	61 - 77
Milho ceroso	63 - 72

O intumescimento dos grãos e, portanto, o aumento de viscosidade das soluções está relacionado com a quantidade de água presente. Quando o amido é aquecido em presença de pequenas quantidades de água, o fenômeno que indica o rompimento dos grânulos é conhecido como fusão (SOUZA e ANDRADE, 2000).

Devido a maior importância da amilopectina na cristalinidade do grânulo de amido, a presença da amilose reduz o ponto de fusão das regiões cristalinas e diminui a energia necessária para o início da gelatinização. Essa correlação indica que amidos com maior conteúdo de amilose, apresentam mais regiões amorfas, e por isso, gelatinizam em menores tempos e temperaturas (DENARDIN e SILVA, 2009).

A gelatinização do amido é um processo de absorção de energia podendo ser caracterizada por uma endoterma obtida por calorimetria diferencial de varredura (DSC), pela perda de birrefringência observada por microscopia óptica (MO) com perda da “cruz de malta” e pelo desaparecimento da cristalinidade evidenciado por difração de raios-X (GARCIA *et al.*, 1996).

3.2.3 Retrogradação

Quando o amido é aquecido na presença de água, a estrutura semicristalina dos grânulos se transforma em amorfa, que corresponde a gelatinização do amido. O amido

gelatinizado, no entanto, tende a reassociar-se em uma estrutura ordenada cristalina durante o armazenamento, o que é denominado retrogradação (YUAN *et al.*, 1993).

O grau de retrogradação e a propriedade dos cristais de amido formados são influenciados, não apenas pelo armazenamento, tempo e temperatura, mas também, pela concentração de amido, a origem botânica deste, a cristalinidade, as estruturas e a razão molecular de amilose/amilopectina (LAI *et al.*, 2000; VARAVINIT *et al.*, 2003).

A retrogradação da amilose e da amilopectina ocorre de acordo com processos cinéticos diferentes, entretanto, algumas etapas comuns às duas moléculas são: interações das cadeias, formação de hélices duplas, cristalização e formação de redes interconectadas (PUTAUX *et al.*, 2000).

3.3 Amido Modificado

A utilização do amido regular é muitas vezes limitada por certas características, tais como: baixa solubilidade, propriedades mecânicas indesejáveis, instabilidade às temperaturas elevadas e mudanças de pH (LAWAL *et al.*, 2008).

A estrutura química do amido pode ser alterada por métodos químicos, físicos, enzimáticos ou pela combinação de todos, com a formação de produtos com propriedades melhoradas ou específicas, diferentes do amido regular, isto porque há a introdução de pequenas quantidades de grupos iônicos ou hidrofóbicos nas moléculas (CEREDA *et al.*, 2003).

As modificações alteram as propriedades do amido, incluindo a viscosidade da solução, o comportamento de associação e a estabilidade de vida útil em produtos finais (CUI *et al.*, 2005). Outra finalidade das modificações do amido, segundo Lawal *et al.* (2008), é obter produtos com as características adequadas para usos industriais.

O amido pode ser modificado fisicamente para melhorar a solubilidade em água e, também, alterar o tamanho das partículas. Os métodos de modificação física envolvem o tratamento de grânulos de amido regulares sob diferentes temperaturas, umidade, pressão, cisalhamento e irradiação. A modificação química do amido envolve a reação dos grupos hidroxilas. Essas modificações geralmente envolvem o tratamento ácido, *cross-linking* (reticulação), oxidação e substituição, incluindo o processo de esterificação e eterificação (SAGAR *et al.*, 2012).

As ligações éter são muito estáveis, mesmo a pH elevado. Sendo assim, a modificação do amido por eterificação oferece ao amido maior estabilidade na sua viscosidade e é principalmente produzido para aplicações industriais (CUI *et al.*, 2005).

Este amido é, normalmente, sintetizado pela reação de amido com ácido monocloroacético, ou o seu sal de sódio, após a ativação do polímero com solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) em suspensão de solvente orgânico, geralmente um álcool, conforme a reação química apresentada na Figura 7 (SAGAR *et al.*, 2012).



Figura 7: Representação esquemática da reação de eterificação do amido (SAGAR *et al.*, 2012).

Amidos e féculas têm sido utilizados para a síntese de amido eterificado e estes incluem: a fécula de batata, amido de arroz, amido de milho, fécula de mandioca e amido de feijão. No entanto, a crescente demanda por amido e derivados nas indústrias, baseada no aumento da utilização de biopolímeros, justifica a necessidade da exploração de alternativas mais viáveis economicamente, como a batata e o milho (LAWAL *et al.*, 2008).

Amidos eterificados apresentam-se resistentes à clivagem por ácidos, álcalis e agentes oxidantes suaves. A eterificação do grupo -OH do amido conduz mudanças significativas nas propriedades deste, impedindo a formação de agregados de amido e, ao mesmo tempo, melhorando, consideravelmente, suas propriedades físicas (SAGAR *et al.*, 2012). Além disso, a eterificação do amido facilita o processo de gelatinização devido a melhor incorporação de água ao grânulo.

3.4 Filmes a base de amido

Atualmente, as pesquisas estão focadas no desenvolvimento e na caracterização de filmes degradáveis a partir de polímeros naturais (FANG *et al.*, 2005). Os principais materiais naturais para elaboração de filmes ou coberturas comestíveis são: proteínas, derivados de celulose, alginatos, pectinas, amidos e outros polissacarídeos (FARIAS *et al.*, 2012).

Segundo Martins (2003) os filmes degradáveis podem ser produzidos a partir de polissacarídeos e proteínas cujas cadeias são longas sendo capazes de produzir matrizes contínuas que dão estrutura ao filme. Oliveira e Cereda (1999) relataram que o amido quando gelatinizado possui a propriedade de formar géis, e esses quando desidratados originam películas rígidas, transparentes, brilhantes e resistentes semelhantes às películas de celulose. Sendo assim, a obtenção de filmes de material amiláceo baseia-se na gelatinização com posterior retrogradação.

O uso do amido, para elaborar filmes para a produção de embalagens, possui diversas vantagens, como o baixo custo, abundância desta matéria prima e renovabilidade, sendo o milho a maior fonte de amido comercial do mundo (XU *et al.*, 2005; MALI *et al.*, 2004).

No entanto, a produção de embalagens exclusivamente de amido não é viável, devido à sua elevada higroscopia e baixa flexibilidade, o que torna estes materiais sensíveis ao contato direto com a água e bastante quebradiços (MALI *et al.*, 2005). De acordo com Sobral (2000), as propriedades dos filmes dependem do biopolímero usado, das condições de fabricação e das condições ambientais, que são importantes fatores por causa da natureza higroscópica dos biopolímeros, como o amido.

A introdução de aditivos às matrizes poliméricas torna-se necessária para melhorar as propriedades dos filmes. Há muitos relatos sobre a adição de plastificantes à base de materiais de amido puro para diminuir a fragilidade dos filmes causada por altas forças intermoleculares (SOUZA e ANDRADE, 2000).

3.5 Plastificantes

Os plastificantes são substâncias empregadas com o objetivo primário de aumentar a flexibilidade de um polímero e, conseqüentemente, melhorar sua processabilidade.

Quando um plastificante é acrescentado ao polímero, as moléculas do plastificante começam a penetrar na matriz polimérica, modificando seu arranjo. Se o plastificante é compatível com a matriz, ele se difunde entre as macromoléculas do polímero, aumentando a mobilidade entre as cadeias (RABELO, 2000).

Os plastificantes alteram as propriedades mecânicas de um polímero, assim como as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_m), pois agem neutralizando ou reduzindo as forças de interações intermoleculares, mas não alteram a natureza química do polímero (RABELO, 2000). Durante o processamento, as moléculas do plastificante interagem nos grânulos de amido, substituindo as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, por novas

ligações entre as cadeias de amido e o plastificante, acarretando na destruição da cristalinidade granular (MA *et al.*, 2004).

Sem a adição de plastificantes, os filmes de amido são altamente quebradiços quando secos em condições ambientes (ZHANG e HAN, 2006).

Os plastificantes mais indicados para serem empregados em filmes de amido são os polióis, como o glicerol, glicol e sorbitol, materiais estes que interagem com as cadeias de amido, aumentando a mobilidade molecular e, conseqüentemente, a flexibilidade dos seus filmes (MALI *et al.*, 2005).

Os plastificantes, glicerol e o sorbitol, são polióis, no entanto o glicerol apresenta 3 carbonos ligados a 3 grupos hidroxilas, conforme a Figura 8, e o sorbitol apresenta 6 carbonos ligados a 6 grupos hidroxilas, conforme a Figura 9.

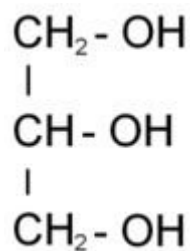


Figura 8: Estrutura molecular do glicerol.

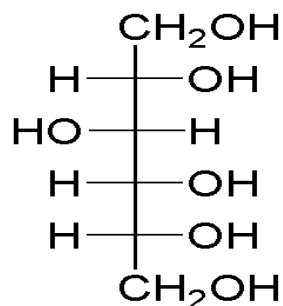


Figura 9: Estrutura molecular do sorbitol.

Segundo Aranha e Lucas (2001), o poli (álcool vinílico) (PVA), obtido por reações de hidrólise do poli(acetato de vinila), também pode ser utilizado como plastificante, pois é um polímero sintético, solúvel em água, com excelente capacidade de formação de filmes, biodegradabilidade e baixa toxicidade. A estrutura molecular do PVA é apresentada na Figura 10.

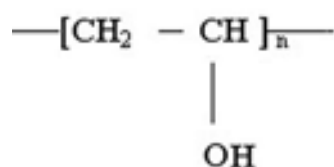


Figura 10: Estrutura molecular do poli (álcool vinílico) (PVA).

De acordo com Veigas-Santos *et al.* (2005), a água também é considerada um plastificante em filmes hidrofílicos, obtendo-se filmes com alto brilho. A água é adicionada a formulação, pois possibilita o inchamento do grânulo e permite a desnaturação do mesmo, através da quebra de ligações de hidrogênio entre as cadeias, além de atuar como um plastificante. Apesar disso, é necessária a introdução de outro agente plastificante para tornar os filmes mais flexíveis e facilitar o seu processamento.

3.6 Filmes de amido de milho eterificado com plastificantes

Segundo Zullo e Iannace (2009), para melhorar a processabilidade do amido, a ordem molecular presente nos grânulos deve ser destruída. Isto é alcançado por aquecimento do amido granular misturado com plastificantes, transformando o amido em amido termoplástico (TPS), o qual apresenta a conversão da estrutura cristalina do grânulo em uma estrutura amorfa.

Filmes de amido de diferentes origens botânicas, adicionados de plastificantes, têm sido estudados nos últimos anos. Gaudin *et al.* (2000), desenvolveram filmes de amido de trigo e plastificante sorbitol; Mali *et al.* (2004), elaboraram e caracterizaram filmes de amido de inhame e glicerol; Zullo e Iannace (2009), desenvolveram filmes de amido de milho, trigo e batata, utilizando glicerol e ureia; López *et al.* (2011), elaboraram filmes de amido de milho nativo e acetilado, utilizando como plastificante o glicerol; Pelissari *et al.* (2013), elaboraram filmes de amido e farinha de banana (*Musa paradisíaca*); entre outros.

Entre os plastificantes, o glicerol vem ganhando destaque, devido ao seu bom desempenho como aditivo em filmes. Por exemplo, Souza *et al.* (2012) estudaram a influência do glicerol e das partículas de nanoargilas em filmes de fécula de mandioca e sacarose. Brandelero *et al.* (2011) desenvolveram filmes da mistura de fécula de mandioca e poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) utilizando como plastificante o glicerol por extrusão. Yan *et al.* (2012) compararam filmes de amido de milho oxidado e acetilado, para investigar

os efeitos da pré-extrusão e do teor de glicerol nas propriedades mecânicas dos filmes. Abdorreza *et al.* (2011) estudaram as propriedades térmicas e os efeitos dos plastificantes glicerol e sorbitol em filmes de amido de sagu (*Metroxylon sagu*) extraído de palmeiras.

Foram encontrados na literatura outros estudos com a mistura de PVA e amido: filmes de amido, PVA e glicerol (JAYASEKARA *et al.*, 2004); filmes de amido, PVA, glicerol, sorbitol e ácido cítrico (PARK *et al.*, 2005); entre outros.

3.7 Propriedades dos filmes

Atualmente, os consumidores exigem melhor qualidade e maior vida de prateleira para os alimentos. No entanto, há a preocupação em reduzir as matérias primas utilizadas para confecção de embalagens descartáveis. Por isso, vem aumentando o interesse em produzir filmes biodegradáveis, comestíveis ou de materiais que sejam potencialmente usados para prolongar a vida de prateleira e melhorar a qualidade dos alimentos (Al-HASSAN e NORZIAH, 2012).

É importante que os filmes biopoliméricos, além de serem facilmente degradáveis, apresentem propriedades que se aproximem dos filmes convencionais, tais como: as propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e solubilidade.

Os métodos utilizados para determinar as propriedades dos filmes de amido são os mesmos aplicados aos materiais sintéticos, como os filmes de poliolefinas. Entretanto, os métodos foram adaptados às características dos filmes de amido devido, principalmente, a sensibilidade dos mesmos à temperatura e a umidade relativa (GONTARD *et al.*, 1994).

3.7.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são de grande importância devido às exigências que diversos polímeros devem atender no momento da sua aplicação. Os valores de propriedades mecânicas, como a resistência à tensão, deformação, módulo de elasticidade, entre outros, servem como base de desempenho mecânico dos diferentes polímeros, assim como para a avaliação dos efeitos decorrentes da modificação do polímero com a adição de cargas, aditivos, plastificantes (CANEVAROLO, 2004).

Os ensaios de tração são realizados aplicando-se uma força ao material sob determinadas condições, como deformação a velocidade constante, até que ocorra a ruptura

do material. Nos ensaios, a tensão suportada pelo filme e a deformação imposta são registrados.

Segundo a norma ASTM D882-10, a tensão é a razão entre a carga ou força de tração e a área da seção transversal inicial do corpo de prova, conforme a Equação 1:

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

sendo: σ a tensão (MPa), F é a força de tração (N) e A é a área da seção transversal inicial do filme (mm^2).

A deformação dos filmes é determinada pela Equação 2:

$$\varepsilon = \frac{L-L_0}{L_0} \cdot 100 \quad (2)$$

sendo: ε a porcentagem de deformação do filme (%), L o comprimento de alongação do filme durante o teste e L_0 é o comprimento inicial do filme (mm^2).

Segundo Canevarolo (2004), os materiais poliméricos podem ser classificados em termos de rigidez, fragilidade e tenacidade, podendo apresentar os seguintes comportamentos obtidos nos ensaios de tração conforme a Figura 11:

- (a) Polímeros com elevado módulo de elasticidade e baixo alongamento na ruptura;
- (b) Polímeros com elevados: módulo de elasticidade, tensão na ruptura, e moderado alongamento na ruptura;
- (c) Polímeros com elevados: módulo de elasticidade, tensão no escoamento, alongamento na ruptura e ótima resistência à tração;
- (d) Polímeros com baixo módulo de elasticidade, baixa tensão de escoamento, porém elevado alongamento e tensão no ponto de ruptura;
- (e) Polímeros com baixos: módulos de elasticidade e tensão no escoamento, e um alongamento no ponto de ruptura de moderada a elevada (CANEVAROLO, 2004).

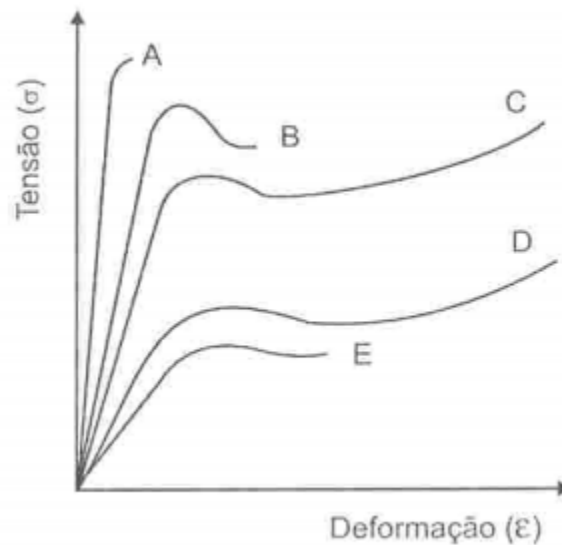


Figura 11: Curvas de tensão *versus* deformação obtidas em ensaios de tração para polímeros (CANEVAROLO, 2004).

3.7.2 Propriedades Térmicas

A análise térmica é aplicada a uma grande variedade de materiais e para o desenvolvimento de uma enorme variabilidade de estudos (CANEVAROLO, 2004).

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a análise termogravimétrica (TGA) são as técnicas termo analíticas mais utilizadas e foram utilizadas no presente trabalho.

A TGA é uma técnica utilizada para acompanhar os estágios de variação de massa quando a amostra é submetida a um aumento de temperatura.

A DSC mede a diferença de fluxo de calor fornecida para a amostra e um material de referência em função da temperatura. É a técnica mais utilizada para detectar as transições térmicas de primeira ordem, como a fusão (T_m), e de segunda ordem, como as transições vítreas (T_g) nos materiais. No entanto, a T_g do amido é difícil de ser determinada, pois o seu fluxo de calor é, geralmente, mais baixo do que a dos polímeros convencionais, apresentando-se de forma sutil na curva de DSC (LIU *et al.*, 2009).

Pela técnica de DSC pode ser determinada a temperatura de gelatinização do amido observando o aquecimento da amostra com variação de temperatura ambiente até a temperatura acima do ponto de ebulição (RATNAYAKE *et al.*, 2009).

A Figura 12 mostra um exemplo de curva de gelatinização obtida em DSC.

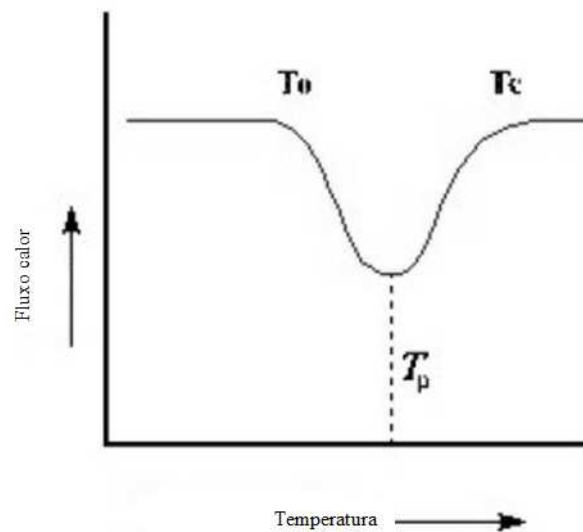


Figura 12: Exemplo de uma curva de gelatinização obtida em DSC (PERONI, 2003).

Conforme podemos observar na Figura 12, o DSC mede a temperatura inicial (T_0), intermediária (T_p) e de conclusão (T_c), e a entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}). No amido, depois de atingida a temperatura de conclusão, toda hélice de amilopectina é dissociada e o intervalo T_0 - T_c representa o período de gelatinização (PERONI, 2003).

3.7.3 Propriedades de barreira

Filmes biopoliméricos utilizados como embalagens, principalmente de alimentos, podem servir como barreiras de transferência de massa, umidade, oxigênio, dióxido de carbono, lipídios, sabor e aroma entre o alimento e sua atmosfera circundante (Al-HASSAN e NORZIAH, 2012).

As propriedades de barreira dos polímeros dependem de alguns fatores, como: a densidade, o coeficiente de solubilidade do polímero com a água; a morfologia; a área e a espessura do filme; o tempo de permeação e a temperatura. Durante a permeabilidade de gases ou vapor de água em sólidos, as moléculas da substância permeante podem ou não interagir com o sólido (LAROTONDA *et al.*, 2005; MÜLLER *et al.*, 2008).

Segundo a norma ASTM D-1653, a permeabilidade ao vapor de água é definida como a taxa de transmissão de vapor de água por unidade de área através do filme, com espessura conhecida, entre duas superfícies de temperatura e umidade relativa especificada.

A permeabilidade em filmes poliméricos envolve as seguintes etapas (FELDMAN, 2001):

- a solubilização do permeante na superfície do filme;
- difusão do permeante através do filme polimérico de acordo com o gradiente de concentração dos dois lados do filme;
- a desorção do permeante no lado oposto do filme.

A permeabilidade ao vapor de água depende da umidade relativa do ar e das propriedades higroscópicas do material estudado (LAROTONDA *et al.* 2005). A alta hidrofília dos filmes também é um fator limitante, pois reduz a barreira ao vapor de água além de afetar a permeabilidade a gases (FANG *et al.*, 2005).

Um filme biopolimérico utilizado como embalagem com eficiente barreira ao vapor de água é desejável na conservação de diversos alimentos, como produtos frescos e congelados, evitando sua desidratação na superfície. Devido a essa natureza hidrofílica, os filmes apresentam permeabilidade ao oxigênio baixa, o que é desejável, por exemplo, quando se quer diminuir a taxa de respiração de frutas, retardando seu amadurecimento (DEBEAUFORT *et al.*, 1998).

3.7.4 *Microscopia Eletrônica de Varredura*

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é muito utilizada para avaliar a morfologia dos filmes de amido. Como os filmes biopoliméricos são materiais sensíveis, utiliza-se um feixe de elétrons de intensidade baixa (5 a 10 kV) para não degradar o material. Os filmes são avaliados em sua superfície e, para investigar a estrutura interna do material, faz-se um corte no filme para analisar o perfil do corte no microscópio (MOURA, 2008).

Além da microestrutura dos filmes, o MEV também é utilizado para avaliar a morfologia dos grânulos de amido.

O microscópio óptico (MO) também é muito utilizado para observar materiais biodegradáveis por ser uma ferramenta bastante útil, rápida e de relativo baixo custo. O processo de gelatinização, como a perda da “cruz de malta”, pode ser facilmente observado por este método (VEIGA-SANTOS *et al.*, 2005).

Neste trabalho são analisados filmes de amido de milho eterificado submetido à plastificação com glicerol, sorbitol ou PVA, em diferentes concentrações, e utilizando diversos métodos de caracterização .

3.7.5 Ângulo de Contato

Os filmes de amido estão sendo desenvolvidos para serem utilizados, principalmente, como embalagens de alimentos ou como recobrimento de frutas. Estes alimentos podem ser armazenados em câmaras-frias, nas quais a umidade relativa, dependendo do produto, é alta. Quando submetido a tais condições o filme poderia absorver água e perder sua aplicabilidade. Portanto, é importante determinar o grau de hidrofília por meio do teste de ângulo de contato do filme com o líquido, no caso, a água (BIALOPIOTROWICZ, 2003).

O ângulo de contato representa o valor em graus que uma substância líquida, como a água, forma com a superfície de um filme. Os valores para os ângulos de contato dos filmes dependem da constituição do material, do tipo de solvente, da rugosidade do filme, entre outros (SILVA *et al.*, 2007).

Segundo Jayasekara *et al.* (2004), o ângulo de contato está correlacionado com a rugosidade da superfície dos filmes.

Quando a gota de líquido é colocada sobre a superfície do filme, a interface sólido/líquido/vapor se move devido às tensões interfaciais até que ocorra o espalhamento da gota, conforme a Equação 3 (Equação de Young) (SHAW, 1975):

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (3)$$

sendo: γ_{sv} a tensão superficial na interface sólido/vapor, γ_{sl} a tensão superficial na interface sólido/líquido e γ_{lv} a tensão superficial na interface líquido/vapor, θ é o ângulo entre a superfície sólido/líquido e a tangente para a superfície líquido/vapor na linha de contato com o sólido.

A Figura 13 apresenta uma ilustração que mostra os parâmetros da equação de Young.

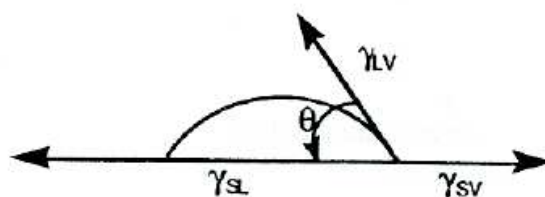


Figura 13: Gota do líquido sobre uma superfície sólida (ULMAN, 1991).

A molhabilidade é determinada a partir do ângulo de contato, sendo que se θ for maior que 90° (Figura 14a) o líquido tem tendência a não molhar a superfície e o material é considerado hidrofóbico. Se o θ for menor que 90° (Figura 14b), considera-se que o líquido molha o sólido e o material é considerado hidrofílico; se θ for igual a 0° há uma molhabilidade completa. Portanto, quanto menor for o ângulo de contato, melhor será o molhamento e, geralmente, superfícies com ângulos de contato maiores que 60° são determinadas hidrofóbicas (SANTOS, 2005).

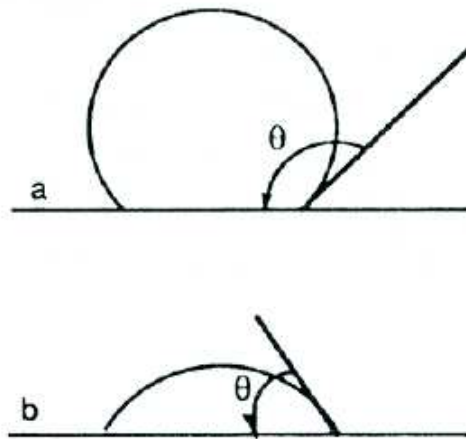


Figura 14: (a) ângulo de contato formado entre a gota do líquido e a superfície maior que 90° e (b) ângulo formado entre a gota e a superfície menor que 90° (ULMAN, 1991).

3.7.6 Solubilidade em água

A solubilidade em água é uma propriedade importante a ser determinada para os filmes de amido. Determinadas aplicações dos filmes podem exigir que o material apresente insolubilidade em água, a fim de garantir melhor integridade do produto, propriedades de barreira à umidade e maior vida de prateleira. No entanto, em outros casos, a solubilidade em água de filmes pode ser requerida antes do consumo do produto, como para o encapsulamento de alimentos, ingredientes ou aditivos (TONGDEESOONTORN *et al.*, 2011).

Müller *et al.* (2008), constataram em seus estudos com filmes de amido de mandioca na presença dos plastificantes glicerol e sorbitol, que o tipo e a concentração de plastificante influenciam na solubilidade dos filmes. Segundo os autores, quanto maior a concentração do plastificante, maior a solubilidade do filme.

Laohakunjite e Noomhorm (2004) também atribuem à diferença na solubilidade dos filmes de amido as diferentes concentrações de plastificante ou aos tipos de plastificante.

3.7.7 *Isotermas de sorção*

Equações de isotermas de sorção de água são úteis para prever propriedades de absorção de água das películas hidrofílicas; elas fornecem informações sobre a interação da água com os componentes do filme. Existem vários modelos matemáticos para descrever isotermas de sorção de água nos materiais e sistemas alimentares (AL-MUHTASEB *et al.*, 2004). Para compreender os conceitos envolvidos nesta seção, alguns conceitos devem ser apresentados, como: umidade e atividade de água.

A umidade de um produto nada mais é do que a quantidade de moléculas de água, ou teor de água, que se encontra ligada ou não às diversas partes deste produto. Considera-se como teor de água livre o teor de umidade passível de remoção em determinada temperatura e este pode englobar tanto a água ligada como a não ligada. A porção de água não ligada é definida como a água presente no produto cujo comportamento assemelha-se ao da água pura. Esta corresponde à umidade de saturação, ou seja, à umidade em excesso ao teor de umidade de equilíbrio. A porção de água ligada, por sua vez, é aquela que apresenta uma baixa pressão de vapor, baixa mobilidade e um ponto de congelamento bem menor do que a água pura.

Um sólido úmido exposto a uma corrente contínua de ar fresco, à temperatura constante, perde umidade até que a pressão de vapor da umidade no interior do sólido equipara-se à pressão parcial do vapor no gás. Nestas condições, estabelece-se o equilíbrio entre o sólido e o gás e o conteúdo de umidade do sólido neste ponto é denominado teor de umidade de equilíbrio (X_{eq}) (MUJUNDAR, 1995).

A atividade de água (a_w) de um produto alimentício é definida como a razão entre a pressão de vapor de equilíbrio no produto e a pressão de vapor de saturação em uma mesma temperatura e é um fator determinante para o crescimento microbiano, produção de toxinas e para a ocorrência de reações enzimáticas e não-enzimáticas. O fenômeno da oxidação, por exemplo, só é possível em meios cuja atividade de água seja superior a 0,4 e a inativação de outros organismos requer uma atividade de água de, no máximo, 0,7. Algumas reações enzimáticas podem continuar mesmo em valores muito baixos de atividade de água (0,1-0,3), mas sob taxas menores de reação.

Segundo Mujumdar (1995) e Barbosa e Vega (1996), é frequentemente utilizado para expressar o papel da umidade durante o armazenamento destes produtos.

A atividade de água ideal de um produto alimentício situa-se entre 0,2 e 0,4, pois nesta faixa o alimento apresentará a maior estabilidade frente ao crescimento de microrganismos, além de sua qualidade não ser afetada pelo escurecimento não-enzimático e pela oxidação de lipídios.

A fim de descrever as propriedades higroscópicas de um produto, determinam-se experimentalmente suas isotermas de sorção. Estas são representadas em um gráfico que relaciona o teor de umidade e a correspondente atividade de água para uma dada temperatura (constante). Este gráfico geralmente apresenta curvas com formato de “S” invertido, pois a afinidade do sólido com a umidade e a facilidade de adsorção e dessorção da umidade dependem principalmente do modo como essa umidade está ligada ao sólido (VAN ARSDEL e COPLEY, 1973).

Um produto seco é denominado higroscópico se este é capaz de absorver água concomitantemente com um abaixamento da pressão de vapor. Produtos diferentes apresentam grande variação em suas propriedades higroscópicas devido, principalmente, a sua estrutura molecular, solubilidade e extensão da superfície reativa (MUJUNDAR, 1995).

Em uma isoterma típica de material biológico podem-se distinguir três zonas pouco delimitadas (I, II e III) que indicam a forma como a água está ligada ao material, como se pode observar na Figura 15.

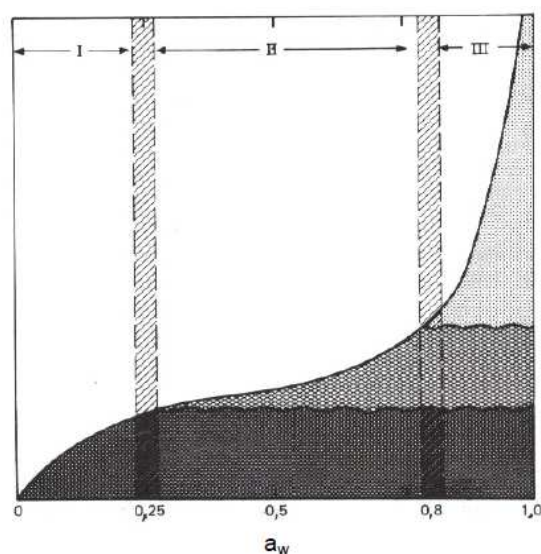


Figura 15: Zonas características de uma isoterma de sorção de água em um material biológico (FENNEMA, 2000).

Segundo FENNEMA (2000), as zonas são definidas da seguinte forma:

- Zona I representa a água mais fortemente ligada e menos móvel. Corresponde à água da camada monomolecular fixa aos grupos polares de certos compostos. A sua extração é muito difícil, não é congelável e não se encontra disponível para atuar como solvente ou reagente. É parte integrante do sólido. A entalpia de vaporização desta água é muito maior que da água pura. Corresponde a uma atividade de água (a_w) inferior a 0,2 até 0,3. O limite entre as zonas I e II pode ser interpretado como a quantidade de água necessária para formar uma monocamada sobre os grupos altamente polares e acessíveis de matéria seca.
- Zona II representa a água correspondente às camadas de hidratação dos constituintes solúveis (proteínas, açúcares, amidos, sais) e está ligada por ligações de hidrogênio e interações dipolo-dipolo ou retida fisicamente em microcapilares. O ponto de congelamento e a capacidade solvente da água encontram-se muito reduzidos, sendo que a a_w está entre 0,2 - 0,3 e 0,8 aproximadamente. A entalpia de vaporização da água da Zona II é levemente ou moderadamente maior do que a da água pura, o que depende da proximidade da água aos constituintes não aquosos. A água que se adiciona no limite das zonas I e II iniciará processos de dissolução, atuará como solvente e promoverá o inchamento da matriz sólida. O início dos processos de dissolução mobilizará os reagentes, determinando assim uma aceleração da velocidade das reações.
- Zona III representa a maior parte da água dos tecidos frescos, e é a água menos ligada e a mais móvel (molecularmente). Pode ser facilmente eliminada por diversos procedimentos. Sua retenção é determinada pelo pH e pelas forças iônicas sendo a responsável pela alteração dos materiais biológicos, já que está disponível para o desenvolvimento de microrganismos e para as reações químicas. A a_w corresponde a valores entre 0,8 e 0,99. A entalpia de vaporização da água da Zona III é essencialmente igual do que a da água pura. Esta água é facilmente congelável.

A predição das isotermas de sorção é baseada na equação de Langmuir (Equação 4):

$$\frac{a_w}{X_{eq}} = \frac{k}{bX_m} + \frac{a_w}{X_m} \quad (4)$$

sendo: X_{eq} a umidade de equilíbrio, X_m o valor de monocamada, k o inverso da pressão de vapor da água pura na temperatura do sistema e b uma constante.

Esta equação, no entanto, não se apresenta satisfatória para produtos alimentícios, pois o calor de adsorção não é constante em toda a superfície. Nos alimentos, além de ocorrer uma alta interação entre as moléculas adsorvidas, a máxima quantidade de água adsorvida na superfície é maior que o valor de monocamada (BARBOSA e VEGA, 1996).

Van Der Berg e Bruin (1981) indicaram mais de 200 modelos para descrever as isotermas de sorção de materiais biológicos. As equações variam de modelos empíricos de dois ou três parâmetros até modelos termodinâmicos complexos.

Os modelos apresentados na Tabela 3 encontram-se entre os mais relevantes na descrição das isotermas de sorção de produtos alimentícios. Nesta tabela, X_{eq} e X_m são, respectivamente, os teores de umidade no equilíbrio e de monocamada, A , B , k , K_1 , K_2 , n_1 e n_2 são constantes dos modelos apresentados.

Tabela 3: Modelos comumente utilizados na predição das isotermas de sorção de produtos alimentícios e materiais biológicos (umidade de equilíbrio em função da atividade de água).

Nome do modelo	Modelo
Oswin	$X_{eq} = A \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^B \quad (5)$
Halsey	$a_w = \exp \left(\frac{-A}{X_{eq}^B} \right) \quad (6)$
Brunauer-Emmet-Teller (BET)	$\frac{a_w}{1 - a_w} \frac{1}{X} = \frac{1}{X_m} \frac{1}{C} + \frac{(C - 1)}{X_m} \frac{a_w}{C} \quad (7)$
Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB)	$X_{eq} = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)} \quad (8)$
Henderson	$(1 - a_w) = \exp(k X_{eq}^V) \quad (9)$
Peleg	$X_{eq} = K_1 a_w^{n_1} + K_2 a_w^{n_2} \quad (10)$
Chung-Pfost	$\ln a_w = -A e^{-B \cdot X_{eq}} \quad (11)$
Smith	$X_{eq} = A + B \log(1 - a_w) \quad (12)$

Sendo: X a umidade de equilíbrio ($\text{kg água} \cdot \text{kg}^{-1}$ sólidos secos); a_w a atividade de água; X_m a umidade de monocamada ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sólido secos) e A , B , C , K , k_1 , k_2 , n_1 , n_2 , k , são os parâmetros das equações.

Modelos disponíveis na literatura para descrever a umidade isotérmica de sorção podem ser divididos em várias categorias; as de modelos cinéticos com base em uma monocamada (Modelo de BET), modelos cinéticos com base em multicamada e filme condensado (modelo de GAB), semi-empírico (Henderson e modelos de Halsey) e modelos empíricos (Smith e modelos de Oswin) (AL-MUHTASEB *et al.*, 2004).

Um meio eficiente de estimar a contribuição da adsorção em sites específicos para a água ligada total é utilizar-se da equação de Brunauer-Emmet-Teller (BET). Esta equação pode ser aplicada para valores de atividade de água entre 0,1 e 0,5, pois as considerações feitas não se aplicam corretamente aos materiais úmidos (BARBOSA e VEGA, 1996).

O modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) é uma extensão da equação de BET, levando ainda em consideração as propriedades modificadas da água adsorvida na região de multicamadas. Este modelo pode ser considerado como o que melhor se ajusta às isotermas de sorção de produtos alimentícios, sendo um dos mais utilizados na predição das isotermas de sorção destes (HELDMAN e HARTEL, 2000). Além disso, ele é muito útil para a obtenção de dados em elevados valores de atividade de água (acima de 0,9) e apresenta melhor ajuste do que a equação de BET para uma faixa mais larga de teor de umidade.

A determinação das isotermas de sorção é de grande interesse industrial, uma vez que a análise destas curvas propicia informações úteis para o planejamento dos processos de secagem, especialmente na determinação da umidade final a ser atingida, aliando viabilidade econômica e segurança microbiológica (MCLAUGHLIN e MAGEE, 1998). Além da secagem, as isotermas também fornecem dados relevantes para embalagens oriundas de materiais biopoliméricos, e transporte e armazenamento destes. A análise destas curvas, por exemplo, permite a determinação da umidade de monocamada (X_m) de determinado produto. Segundo Menkov (2000), este é um parâmetro de grande importância para a estabilidade física e química de materiais desidratados em relação à oxidação de lipídios, atividade enzimática, escurecimento não enzimático, preservação de componentes do sabor e características estruturais.

Al-Muhtasebet *al.* (2004), observaram que a isoterma, tratando-se de amido, é referente a ligações de hidrogênio formadas pelas moléculas de água e as hidroxilas disponíveis nas regiões amorfas e, também, nas regiões cristalinas, sendo que estas apresentam uma resistência típica à penetração do solvente. Segundo os autores, a estrutura do grânulo de amido é afetada pela água, pois ela tem um efeito plastificante nas regiões amorfas, o qual é reduzido em baixa atividade de água, restringindo a mobilidade. Entretanto, em alta atividade de água, a umidade causa a solubilidade do polímero, reduzindo a

crystalinidade e aumentando a disponibilidade de grupos polares para estabelecer ligações com a água. Consequentemente, ocorrem ligações entre a água e o polissacarídeo (MUCCILLO, 2009).

Há inúmeros estudos envolvendo filmes de amido e isotermas de sorção. Entre os trabalhos realizados podem ser citados a determinação de isotermas de filmes de amido de inhame com e sem glicerol (MALI *et al.*, 2002); fécula de mandioca na presença dos plastificantes glicerol e sorbitol (MALI *et al.*, 2005); fécula de mandioca, gelatina e celulose (TONGDEESOONTORN *et al.*, 2009); amido e farinha de banana (PELISSARI *et al.*, 2013); entre outros.

Neste trabalho são analisados filmes de amido de milho eterificado submetido à plastificação com glicerol, sorbitol ou PVA, em diferentes concentrações, e utilizando diversos métodos de caracterização.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

No desenvolvimento dos filmes foi utilizado amido de milho eterificado (*Fox Head*) e amido de milho regular (*Amidex 3001*). Este último foi testado apenas para fins de comparação com o amido de milho eterificado. Ambos foram cedidos pela indústria alimentícia *Corn Products Brasil Ltda.* Como plastificantes utilizaram-se o sorbitol P.S., glicerol P.A. e poli(álcool vinílico) (PVA) 85.300 Da (VETEC). Como agente desestruturante e plastificante utilizou-se água destilada.

4.2 Preparação dos filmes

Para preparação dos filmes de amido foi utilizada a técnica de *casting*, que consiste no espalhamento de uma solução em uma placa de vidro com o auxílio de um espessímetro. A solução foi preparada a partir da mistura de 4% (m/v) de amido de milho eterificado em água destilada, e plastificante. Os plastificantes glicerol, sorbitol e PVA foram adicionados separadamente, variando as concentrações de 15, 20 e 25% (m/m) sob a massa do amido. A Figura 16 apresenta o fluxograma da preparação dos filmes.

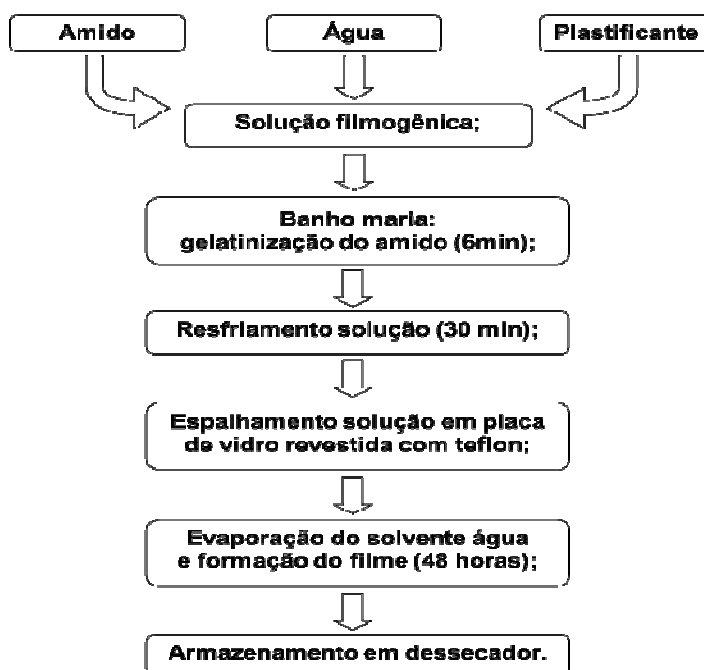


Figura 16: Fluxograma representando as etapas de preparação dos filmes de amido de milho eterificado.

A mistura foi aquecida em banho-maria sob agitação magnética, por 6 minutos, em uma faixa de temperatura entre 75 a 85°C, até a gelatinização completa do amido. A solução filmogênica foi resfriada a temperatura controlada de 25±2 °C, durante 30 minutos para o processo de retrogradação. A solução é espalhada sobre o suporte de vidro revestido com *Teflon* com espessímetro em 2,5 mm (MALI *et al.*, 2004; GAUDIN *et al.*, 2000; PELISSARI, *et al.*, 2013).

As placas revestidas com os filmes foram mantidas em uma sala climatizada, durante 48 horas, com temperatura de 25°C e umidade relativa em 60 ± 5%, para evaporação do solvente (água). Os filmes foram mantidos em dessecador para posteriores análises.

A Tabela 4 apresenta a codificação dos filmes de amido de milho eterificado preparados.

Tabela 4: Codificação e composição dos filmes de amido de milho eterificado com plastificantes

Codificação dos filmes	Amido eterificado (g)	Água (mL)	Plastificante (g)
Gli_15	4	100	0,6
Gli_20	4	100	0,8
Gli_25	4	100	1,0
Sor_15	4	100	0,6
Sor_20	4	100	0,8
Sor_25	4	100	1,0
PVA_15	4	100	0,6
PVA_20	4	100	0,8
PVA_25	4	100	1,0

Gli = glicerol; Sor = sorbitol; PVA = poli(álcool vinílico)

Conforme apresentado na Tabela 4, os filmes foram nomeados de acordo com o plastificante utilizado e a sua concentração nas soluções.

4.3 Caracterização do amido e dos filmes

Os filmes foram analisados por meio das propriedades mecânicas e térmicas; de densidade; de espessura; da morfologia; da permeabilidade ao vapor de água e de gases; da hidrofília; da solubilidade e de umidade de equilíbrio. Essas propriedades dependem do

polímero, do plastificante utilizado, do processo de obtenção, condicionamento e aplicação do filme.

4.3.1 Teor de amilose

O teor de amilose foi determinado pelo método espectrofotométrico recomendado por Martinez e Cueva (1989). Este método baseia-se na reação do amido com iodo, formando um complexo que absorve luz visível a 600 nm. Para medir a absorbância utilizou-se o espectrofotômetro de UV/Visível, marca BECKMAN, modelo DU-530.

4.3.2 Teor de umidade

A determinação de umidade das amostras de amido de milho foi realizada em triplicata utilizando-se 1 g cada amostra de amido, mantida em estufa a 105°C por 24 horas, seguindo a norma ASTM E104-02. As amostras foram pesadas e a umidade foi calculada através da diferença de massa das amostras antes e após a secagem, conforme a Equação 13:

$$\%Umidade = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (13)$$

sendo: m_i a massa inicial do amido (antes da secagem) e m_f a massa final do amido (após a secagem) (g).

4.3.3 Densidade e espessura

A espessura dos filmes foi determinada com micrômetro digital (Mitutoyo, 0-25mm) em cinco pontos diferentes de cada amostra do filme.

Para a determinação da densidade seguiu-se a norma ASTM D792-08 e utilizou-se a Equação 14:

$$\rho = \frac{a \cdot b}{(a - c)} \quad (14)$$

sendo: ρ a densidade do filme ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), a a massa da amostra (g), b a densidade do líquido ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) e c a massa da amostra no líquido (g).

O etanol 95% foi utilizado como líquido para realizar o teste de densidade.

4.3.4 *Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Óptica*

O processo de gelatinização e a perda da cruz de malta do amido eterificado foram realizados por microscopia óptica (MO), em microscópio marca ZEISS modelo Axioscope A1, com aumento de 20 vezes. As soluções de amido e água foram aquecidas em banho-maria nas temperaturas de 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90°C para análise da gelatinização (SOUZA e ANDRADE, 2000).

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície e da secção transversal dos filmes foram realizadas em microscópio Shimadzu, modelo SSX 550, com tensão de aceleração de 5 kV. As amostras de filme foram colocadas sobre fitas de carbono em porta amostra de alumínio e metalizadas, por um *sputtering*, com uma fina camada de ouro. Também, foram realizadas micrografias dos grânulos de amido de milho regular e amido de milho eterificado da *Corn Products*, para avaliar a morfologia dos grânulos e o tamanho dos mesmos.

4.3.5 *Permeabilidade ao vapor de água*

Para a determinação da taxa de permeação do vapor de água, foram realizados testes em triplicata, utilizando-se a técnica do copo de *Payne* (ASTM D1653-08). O copo de *Payne*, conforme ilustrado na Figura 17, consiste em um conjunto formado por um copo de alumínio com boca rosqueada, com variações de diâmetro interno de modo a formar uma base para a fixação do filme, anéis de vedação de borracha e alumínio e uma tampa rosqueada vazada no centro.



Figura 17: Copo de *Payne*.

Os filmes foram cortados em forma de discos, com diâmetro igual ao interno do copo de *Payne* (30 mm) e mantidos 24 horas em um dessecador. Posteriormente, os filmes são pesados e foi calculada a espessura com média das medidas em cinco regiões diferentes de cada filme, utilizando o micrômetro digital Mitutoyo (0-25 mm). Montou-se o sistema, utilizando-se água destilada no interior do copo de *Payne*, gerando assim uma atividade de água igual a 1,0 ($a_w = 1,0$).

O sistema foi colocado no dessecador e acompanhou-se a variação da massa do sistema com pesagens em intervalos de 15 minutos nas primeiras 2 horas.

Os dados obtidos foram expressos pela quantidade de massa permeada em função do tempo. Por regressão linear, foi possível obter a equação da reta, na qual o coeficiente angular representou a variação de massa em função do tempo. O fluxo de vapor de água foi obtido conforme a Equação 15:

$$J = \frac{\Delta m / \Delta t}{l} \quad (15)$$

sendo: Δm a variação de massa (mg), Δt a variação de tempo (h) e l a espessura do filme (μm).

4.3.6 Permeabilidade a gases

A permeabilidade dos filmes de amido aos gases puros dióxido de carbono (CO_2), nitrogênio (N_2) e oxigênio (O_2) foi testada utilizando-se um sistema adaptado conforme Figura 18.

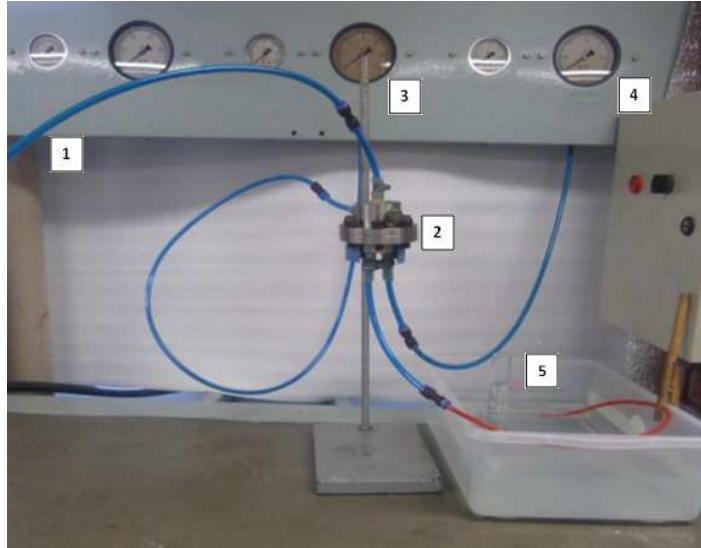


Figura 18: Sistema de permeação de gases com (1) cela plana de permeação na posição perpendicular, com diâmetro de 4,6 cm, (2) cela de permeação, (3 e 4) manômetros, (5) fluxímetro de análise da saída dos gases permeantes.

Utiliza-se um fluxímetro para medir a taxa de fluxo do gás permeante através do filme. As medidas de permeabilidade foram realizadas aplicando-se uma determinada pressão do gás sobre o filme. A pressão do gás testada variou entre 1 e 3 bar.

A área do filme utilizada foi $15,9 \text{ cm}^2$ e o teste foi realizado a $25 \pm 3^\circ\text{C}$.

4.3.7 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas de resistência à tração na ruptura foram determinadas em um equipamento de ensaios universal EMIC, modelo DL 2000. Os ensaios foram realizados com 7 corpos de prova de acordo com a norma ASTM D882-10, com adaptações. Os filmes foram cortados em tiras com $7,0 \times 2,0 \text{ cm}$ e fixados no aparelho. A distância inicial entre as garras foi de 2,5 cm e a velocidade de tração foi de $60 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

A resistência à tração na ruptura (MPa) corresponde à resistência máxima oferecida pelo filme no ponto de ruptura e, é obtido pela relação entre a força obtida no ponto de ruptura e a área de contato do filme.

A porcentagem de deformação (%) corresponde à relação entre o comprimento do corpo de prova no ponto de ruptura e seu comprimento inicial, quando submetido à tração.

4.3.8 *Análise Térmica*

As análises térmicas realizadas foram a análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC), conforme descrito nos subitens a seguir.

4.3.8.1 *Análise termogravimétrica (TGA)*

A TGA foi realizada em uma termobalança marca SHIMADZU, modelo TGA-50. Amostras contendo cerca de 10 mg dos filmes foram submetidas a taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob atmosfera de N_2 com taxa de fluxo $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A análise foi iniciada a 25°C e a temperatura final atingiu 700°C .

A TGA foi realizada para as amostras puras de amido de milho regular e eterificado, glicerol, sorbitol e PVA, e para os filmes de amido de milho eterificado na presença de 20% de plastificante. Por esta análise, é possível avaliar a perda de massa e a temperatura de decomposição do amido e dos filmes de amido preparados.

4.3.8.2 *Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)*

A técnica de DSC foi empregada para analisar parâmetros térmicos de caracterização das amostras, como a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de gelatinização (ΔH_g) e entalpia de fusão (ΔH_m).

As medidas calorimétricas foram realizadas no DSC, da marca Shimadzu, modelo DSC-50, sob atmosfera inerte utilizando gás nitrogênio (N_2) e uma taxa de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura variou de -100 a 300°C e a taxa de aquecimento e resfriamento durante a análise foi de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Foram realizadas análises de calorimetria para as substâncias puras de amido de milho regular, amido de milho eterificado, glicerol, sorbitol e PVA. Também foi

analisado o processo de gelatinização do amido e os filmes de amido de milho eterificado com 20% dos diferentes plastificantes.

4.3.9 Ângulo de Contato

As medidas de ângulo de contato foram realizadas, em triplicata, com amostras de filme com 20% de plastificante. Seguindo o método de Silva *et al.* (2007), amostras de 40 mm de comprimento e 10 mm de largura foram fixadas em uma lâmina de vidro por meio de fita adesiva. As medidas foram realizadas a $25 \pm 3^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $60 \pm 5\%$. No método, uma gota de água destilada de 50 μL , com o auxílio de uma seringa, é colocada sobre o filme em três pontos diferentes, a imagem é captada por uma câmera digital de alto foco e é analisada pelo *software* SurfTens que ajusta o perfil da gota e determina o ângulo de contato. Os ângulos foram medidos durante 10 minutos, com intervalos de 1 minuto.

4.3.10 Solubilidade em água

O método para determinação da solubilidade em água dos filmes seguiu a metodologia de Gontard *et al.* (1994) e foi realizado em triplicata. Os filmes com a superfície de 4 cm^2 foram colocados em estufa a 105°C por 24 horas. Em seguida, as amostras foram pesadas (m_i) e inseridas em béquer com 80 mL de água destilada sob agitação magnética a 25°C por 24 horas. Após, a amostra foi novamente submetida a secagem em estufa a 105°C por 24 horas e posteriormente pesada para obtenção da massa final (m_f). Com este método foi possível determinar a perda de massa do filme por solubilização em água, conforme a Equação 16:

$$\%Solubilidade = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (16)$$

sendo: m_i a massa inicial do filme e m_f a massa final do filme, após a imersão na água.

4.3.11 Isotermas de sorção

As isotermas de sorção em filmes de amido de milho eterificado com plastificantes foram determinadas utilizando o método estático gravimétrico adaptado de Wolf *et al.* (1985). Seis soluções saturadas dos sais: cloreto de lítio (LiCl, Merck, P.A.), cloreto de magnésio ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Merck, P.A.), nitrato de magnésio ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Merck, P.A.), cloreto de sódio (NaCl, Merck, P.A.), cloreto de potássio (KCl, Merck, P.A.) e sulfato de cobre ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, Merck, P.A.), são utilizadas para produzir umidade relativa variando entre 11 a 98% (YOUNG, 1976).

As soluções salinas utilizadas e suas respectivas umidades relativas, a 25°C, correspondentes a cada temperatura encontram-se listadas na Tabela 5.

Tabela 5: Soluções salinas saturadas utilizadas na determinação das isotermas de adsorção em filmes de amido de milho eterificado com plastificantes com respectivas umidades relativas a 25°C

Sais	a_w^*
Cloreto de lítio	0,113
Cloreto de magnésio	0,335
Nitrato de magnésio	0,574
Cloreto de sódio	0,757
Cloreto de potássio	0,868
Sulfato de cobre	0,978

* $a_w \cdot 100$ = umidade relativa

Amostras dos filmes de amido de milho eterificado com 20% de plastificante glicerol, sorbitol e PVA, em triplicata e pesando cerca de 3 g, foram colocadas em pequenos recipientes e armazenadas em frascos fechados, com as soluções salinas e a umidade relativa correspondente. Os frascos foram colocados em sala climatizada com temperatura e umidade relativa controlada de 60% a 25°C, respectivamente, até que a umidade de equilíbrio fosse alcançada (entre 20 e 30 dias). Após os primeiros 15 dias, as amostras foram pesadas a cada quatro dias, a fim de verificar se o equilíbrio havia sido alcançado, ou seja, quando a diferença entre as massas fosse menor que 0,01 g. Com o objetivo de prevenir a contaminação microbiológica das amostras, colocou-se tolueno nos frascos. Depois de alcançado o equilíbrio, o teor de umidade das amostras equilibradas foi determinado pelo método gravimétrico: o teor de umidade foi calculado pela perda de massa de uma amostra de 3 g em estufa a 105 °C até peso constante (cerca de 6 h).

Os dados de umidade de equilíbrio em função da atividade de água utilizados para a elaboração das isotermas através do ajuste dos mesmos a diferentes modelos.

Para o ajuste dos dados e consequente determinação das constantes dos modelos utilizados, foi utilizado o *Software* de estimação não-linear de parâmetros, *Gnuplot* versão 5.0. O *Gnuplot* usa uma implementação do algoritmo de *Levenberg-Marquardt* para o ajuste de curvas, o que proporciona uma solução numérica para o problema da minimização de uma função, em geral, não linear, ao longo de um espaço de parâmetros da função.

Para a análise da qualidade dos ajustes fez-se a análise do valor quadrático médio. O valor quadrático médio ou *RMS* (do inglês *root mean square*) ou valor eficaz é uma medida estatística da magnitude de uma quantidade variável. Pode-se calcular para uma série de valores discretos ou para uma função variável contínua. O nome deriva do fato de que é a raiz quadrada da média aritmética dos quadrados dos valores. Para que um ajuste seja considerado adequado, este deve gerar valores de *RMS* menores que zero. Quanto menor este valor melhor pode ser considerado o ajuste (AGUERRE, SUAREZ e VIOLLAZ, 1989).

O *RMS* para uma coleção de N valores $\{x_1, x_2, \dots, x_N\}$ é dado pela Equação 17:

$$x_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^2} \quad (17)$$

$$x_i = V_{EXP} - V_{CALC}$$

sendo: N o número de experimentos, V_{EXP} os dados experimentais e V_{CALC} os dados estimados pelo modelo.

Os dados de umidade de equilíbrio versus a umidade relativa obtidos nos experimentos de sorção foram ajustados aos seguintes modelos (apresentados na seção 3.7.7): Oswin (Equação 5), Halsey (Equação 6), BET (Equação 7), GAB (Equação 8), Henderson (Equação 9), Chung-Pfost (Equação 11) e Smith (Equação 12).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos com os filmes de amido de milho eterificado e água (4% m/v), utilizando o plastificante glicerol, sorbitol ou PVA nas diferentes concentrações.

5.1 Caracterização do amido

A Tabela 6 apresenta a caracterização do amido de milho regular e do amido de milho eterificado, quanto ao teor de umidade, pH, grau de substituição e teor de amilose.

Tabela 6: Caracterização dos diferentes amidos utilizados

	Amido de milho	Amido de milho Eterificado
Umidade (%)	12,3 ± 0,1	14,1 ± 0,3
pH	5	5
Grau de substituição (%)	-	3,75
Amilose (%)	27 ± 3	35 ± 3

Conforme pode ser observado na Tabela 6, o teor de umidade do amido de milho eterificado é cerca de 2% maior que o amido de milho regular. Resultados semelhantes foram encontrados por Weber *et al.* (2009) que encontraram teor de umidade de $13,7 \pm 0,5\%$ para o amido de milho e $16,0 \pm 0,04\%$ para o amido de milho com alto teor de amilose.

Ainda de acordo com a Tabela 6, o amido de milho eterificado possui cerca de 35% de amilose, enquanto o amido de milho regular possui 27%. Teores semelhantes de amilose (27,8%) foram encontrados por Tester e Sommerville (2003) para o amido de milho regular.

O amido eterificado apresenta umidade de 14,1%, estando de acordo com a Legislação Brasileira para amido de grau alimentício que prevê 14% de umidade para esse produto. Além disso, possui maior teor de amilose, facilitando o processo de gelatinização, que ocorre em menor tempo que o amido regular, e apresenta maior capacidade para formação de filmes (YOUNG, 1984).

Na Figura 19, são apresentadas as micrografias (MEV) dos grânulos de amido de milho regular (6a e 6b, com aumento de 1000 e 4500 vezes, respectivamente) e na Figura 20 do amido de milho eterificado (7a e 7b, com aumento de 1000 e 4500 vezes, respectivamente).

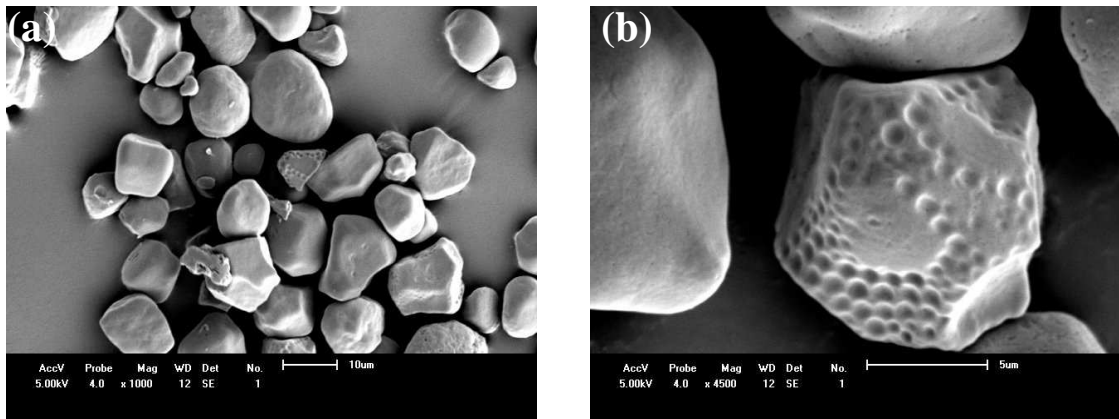


Figura 19: Micrografia (MEV) dos grânulos de amido de milho regular com aumento de 1000x (a) e 4500x (b).

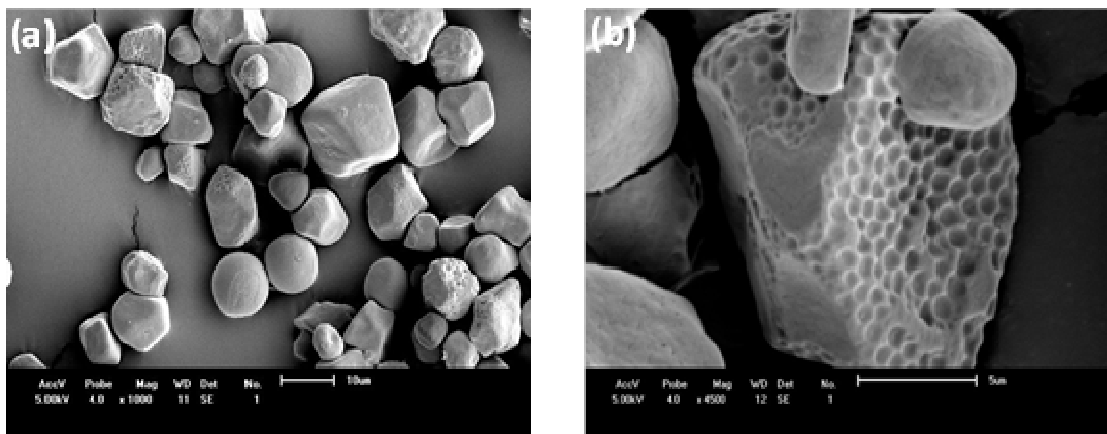


Figura 20: Micrografia (MEV) dos grânulos de amido de milho eterificado com aumento de 1000x (a) e 4500x (b).

A amostra de amido de milho regular (Figura 19) apresenta grânulos com aspecto irregular, com alta proporção de grânulos angulares e alguns grânulos arredondados. O diâmetro dos grânulos variou entre 8,9 e 11,9 μm . A média do tamanho dos grânulos deste amido foi de 10,5 μm e está de acordo com os valores obtidos por Guinesi (2006) que obteve os valores de 8 a 15 μm para o amido de milho.

O amido de milho eterificado (Figura 20) apresenta morfologia semelhante ao amido de milho regular, porém observa-se que apesar do aspecto irregular dos grânulos, o amido

eterificado apresentou maior quantidade de grânulos arredondados comparado ao amido anterior e, também, apresentou a superfície mais porosa. Os tamanhos dos grânulos variaram entre 8,1 e 10,9 μm com uma média do tamanho dos grânulos de 9,6 μm .

Para a elaboração dos filmes foi escolhido o amido de milho eterificado por apresentar algumas vantagens, como maior teor de amilose, quando comparado ao amido de milho regular. Observou-se, que o amido de milho eterificado gelatinizou em, aproximadamente, 6 minutos, enquanto o amido de milho regular gelatinizou em, aproximadamente, 30 minutos. Este fato está relacionado com o maior teor de amilose.

Segundo Whistler e Bemiller (1997), amidos com elevado teor de amilose apresentam maior retrogradação. Por isso, dependendo do tipo de amido (fonte botânica, amido natural ou modificado por reações químicas), do pH da suspensão aquosa e do aquecimento, vários perfis de gelatinização e empastamento podem ser gerados. Ainda, segundo Bobbio e Bobbio (1995), os teores de amilose e amilopectina influenciam na viscosidade e gelatinização do amido.

O processo de formação e a caracterização dos filmes de amido de milho eterificado utilizando o plastificante glicerol, sorbitol e PVA é apresentada a seguir.

5.2 Gelatinização

O aquecimento de dispersão aquosa de amido de milho eterificado, sob observação contínua, permitiu a visualização do comportamento dos grânulos durante o processo e a determinação da temperatura de gelatinização.

As figuras 21, 22, 23, 24, 25, 26 e 27 apresentam as micrografias das análises de microscopia óptica (MO), no processo de aquecimento da solução filmogênica, em excesso de água, nas diferentes temperaturas, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90°C, respectivamente.

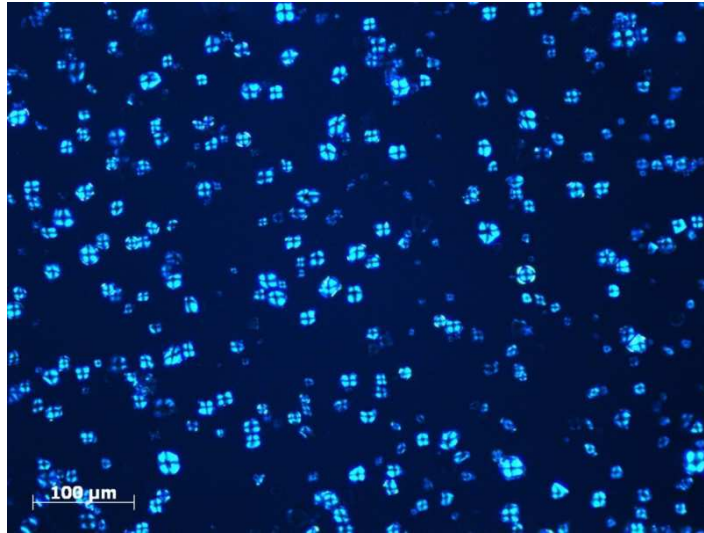


Figura 21: Micrografia (MO) durante o processo de gelatinização do amido de milho eterificado a 30°C (20x).

Na Figura 21, observando a micrografia, verifica-se que os grânulos de amido de milho eterificado, a temperatura de 30°C, não sofreram modificações na sua estrutura. Os grânulos apresentam uma estrutura semicristalina, podendo-se verificar a presença da típica cruz de malta, sob luz polarizada.



Figura 22: Micrografia (MO) durante o processo de gelatinização do amido de milho eterificado a 40°C (20x).

Na temperatura de 40°C (Figura 22) ocorre a hidratação da região amorfa dos grânulos, na qual os grânulos vão absorvendo água lentamente. Neste momento, observa-se que a solução apresenta, visualmente, maior viscosidade.

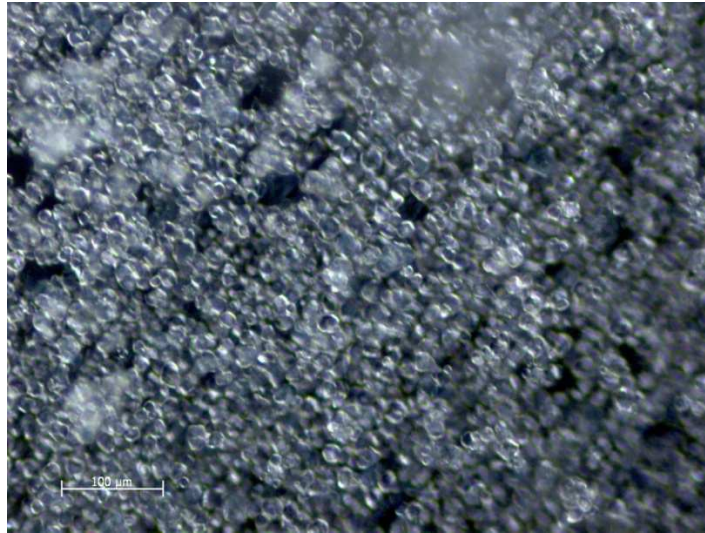


Figura 23: Micrografia (MO) durante o processo de gelatinização do amido de milho eterificado a 50°C (20x).

Na Figura 23, observa-se, na temperatura de 50°C, uma maior absorção de água pelos grânulos, o que provoca o inchamento dos mesmos. Segundo Zhou *et al.* (2002) a hidratação dos grânulos ocorre, devido ao aumento da energia cinética das moléculas de água, provocado pelo aquecimento, o que garante a força motriz para superar as ligações de hidrogênio entre as moléculas de amilose e amilopectina, e causar o intumescimento do grânulo.

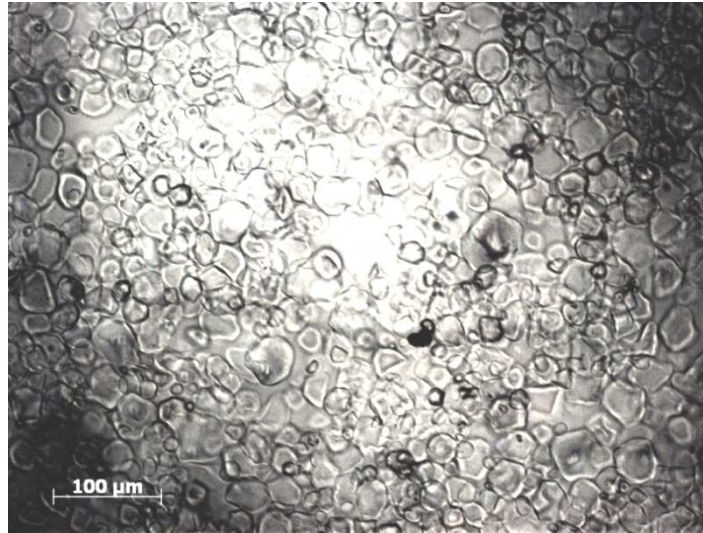


Figura 24: Micrografia (MO) durante o processo de gelatinização do amido de milho eterificado a 60°C (20x).

Com a elevação da temperatura, a 60°C (Figura 24), observa-se o rompimento da estrutura dos grânulos. Este fato deve indicar que o processo de gelatinização do amido iniciou nesta temperatura, pois, segundo Zhou *et al.* (2002), o processo de gelatinização inicia quando o grânulo se rompe, liberando a amilose para a fase aquosa.

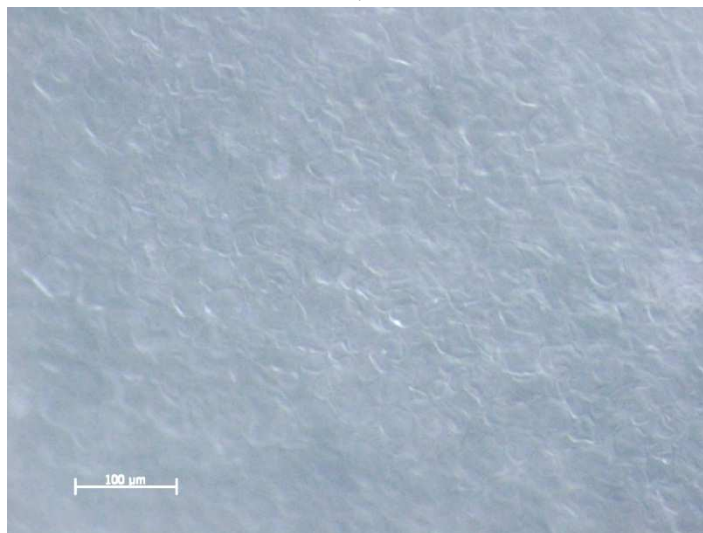


Figura 25: Micrografia (MO) durante o processo de gelatinização do amido de milho eterificado a 70°C (20x).

Na temperatura de 70°C, na Figura 25, o processo se acentua. Nesta temperatura observa-se que ocorre a perda da cristalinidade e ausência de birrefringência, devido a perda da cruz de malta, e os grânulos apresentam-se mais inchados.



Figura 26: Micrografia (MO) durante o processo de gelatinização do amido de milho eterificado a 80°C (20x).

Na Figura 26, observa-se o rompimento de praticamente todos grânulos, a temperatura de 80°C. Nesta temperatura observa-se que ocorre uma mudança irreversível na estrutura do amido, na qual todos os grânulos estão rompidos e ocorre a formação do gel.



Figura 27: Micrografia (MO) durante o processo de gelatinização do amido de milho eterificado a 90°C (20x).

Na Figura 27, observa-se que a 90°C, a solução encontra-se totalmente gelatinizada, ou seja, todos os grânulos foram rompidos.

A formação dos filmes de amido depende do processo de gelatinização, no entanto, ocorre somente após o resfriamento destas soluções.

Como foi observado nas Figuras (Figura 21 a Figura 27) o processo de gelatinização ocorre em uma faixa de temperatura (entre 60 e 90°C). Segundo SINGH *et al.* (2003) a gelatinização ocorre em uma faixa de temperaturas devido a presença de grânulos heterogêneos.

O aquecimento de uma solução aquosa de amido e o seu processo de gelatinização também é investigado utilizando-se a técnica de DSC.

A Figura 28 apresenta a curva de DSC do amido de milho eterificado durante o processo de gelatinização, cujos parâmetros são: temperatura inicial de gelatinização (T_0), temperatura do pico endotérmico (T_p), temperatura de conclusão (T_c) e entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}). Estes parâmetros são apresentados na Tabela 7.

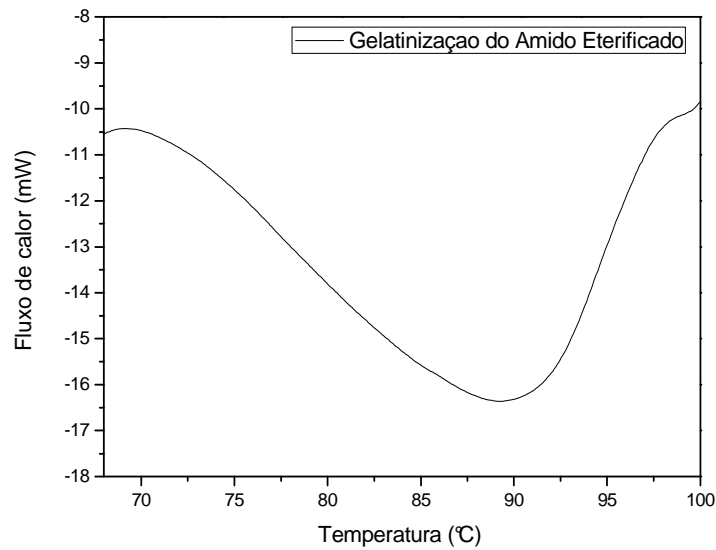


Figura 28: Termograma de gelatinização do amido de milho eterificado obtido por DSC.

Tabela 7: Temperaturas características do processo de gelatinização do amido de milho eterificado

Amostra	T ₀ (°C)	T _p (°C)	T _c (°C)	ΔH _{gel} (J/g)	*Faixa de Temperatura(°C)
Amido de milho eterificado	68,2	88,9	96,5	111,6	28,3

*Faixa de Temperatura = T_c – T₀

O processo de gelatinização obtido por DSC corrobora o que fora observado nas micrografias por MO. A temperatura inicial de gelatinização do amido foi 68°C e a temperatura final de gelatinização foi 96,5°C. Na temperatura de 88,9°C (Figura 28) observa-se o ponto mínimo da curva, ou o ápice da gelatinização. Este fato, também, foi observado na micrografia por MO (Figura 24 e Figura 26), onde ocorreu a formação do gel. A faixa de temperatura de gelatinização apresentou-se ampla (28,3°C), provavelmente devido à forma irregular e a heterogeneidade no tamanho dos grânulos do amido.

O resultado obtido na determinação da entalpia de gelatinização demonstra que o amido de milho eterificado necessita de alta energia para que ocorra o intumescimento dos grânulos pela absorção de água e elevação da temperatura, apresentando ΔH_{gel} de 111,6 J.g⁻¹.

Os valores encontrados estão em conformidade com valores citados pela literatura para o amido de milho. WEBER *et al.* (2009), obtiveram a temperatura inicial de

gelatinização em 64,9°C para o amido de milho normal e em 105,1°C para o amido de milho com alto teor de amilose, e as temperaturas do pico endotérmico em 77,2 e 128,0°C, respectivamente.

5.3 Morfologia dos filmes

Análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas nas superfícies (micrografias apresentadas à esquerda nas Figuras 29, 30 e 31) e nas seções transversais (micrografias apresentadas à direita nas Figuras 29, 30 e 31) de filmes de amido de milho esterificado com os plastificantes glicerol, sorbitol e PVA nas diferentes concentrações (15, 20 e 25%), as micrografias são apresentadas nas Figuras 29, 30 e 31.

Na Figura 29 observa-se que a superfície dos filmes com o plastificante glicerol nas diferentes concentrações apresentou-se lisa e compacta. Na seção transversal, os filmes Gli_15 e Gli_20 mostraram-se densos e mais regulares indicando uma estrutura homogênea. Este resultado foi semelhante ao encontrado por Tongdeesoontorn *et al.* (2009) na morfologia da superfície e transversal de filmes de fécula de mandioca com o plastificante glicerol e carboximetil celulose. A micrografia na amostra Gli_25 mostra a presença de grânulos que não foram totalmente rompidos durante o processo de gelatinização do amido.

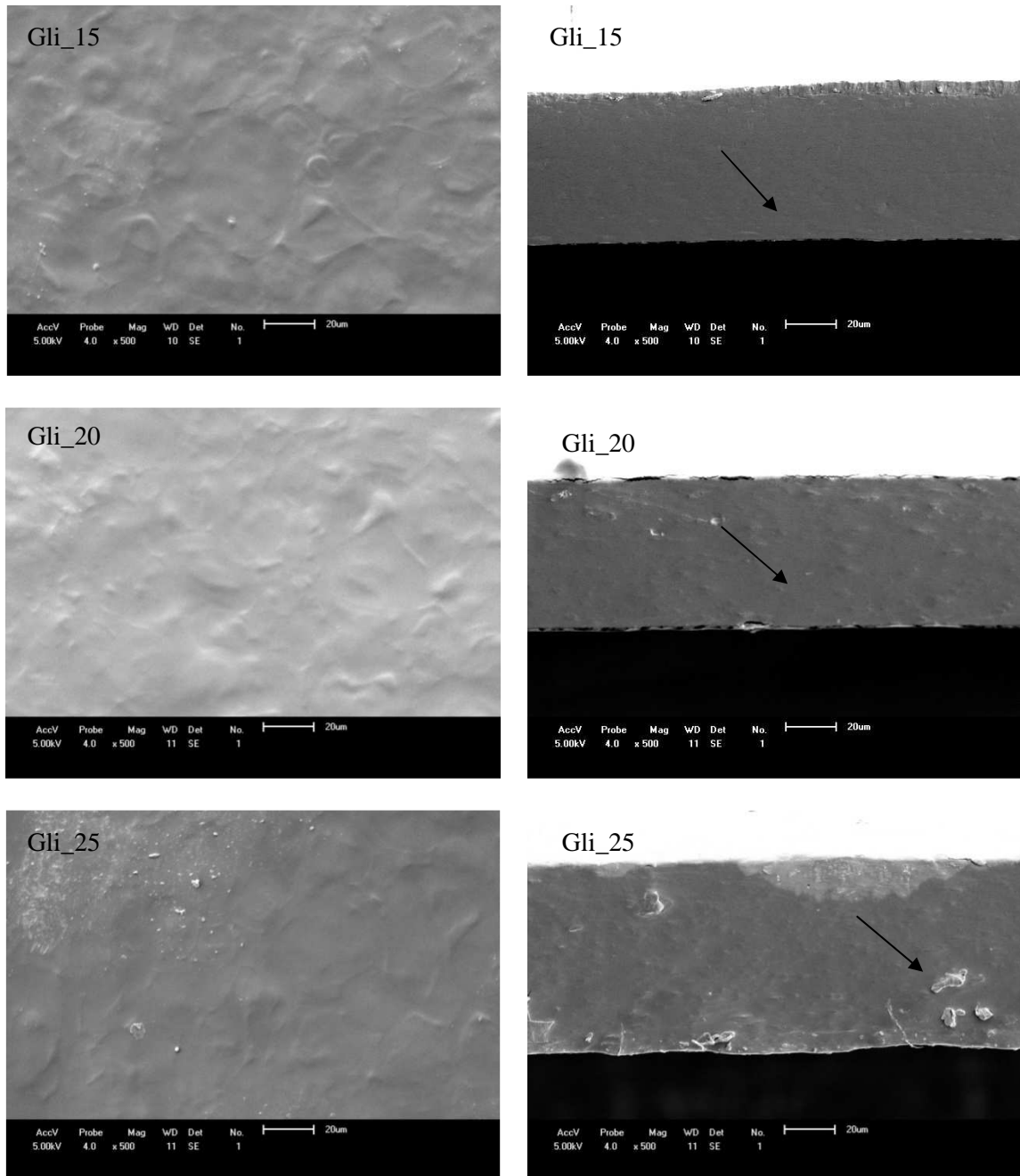


Figura 29: Micrografia (MEV) dos filmes de amido de milho eterificado na presença do plastificante glicerol nas concentrações de 15, 20 e 25% (500x).

Os filmes com o plastificante sorbitol (Figura 30) mostraram na superfície a presença de irregularidades que, segundo Moura (2008), corresponde aos grânulos de amido que não foram desintegrados durante a gelatinização, fato também observado pelo autor, com os filmes com fécula de lírio-do-brejo.

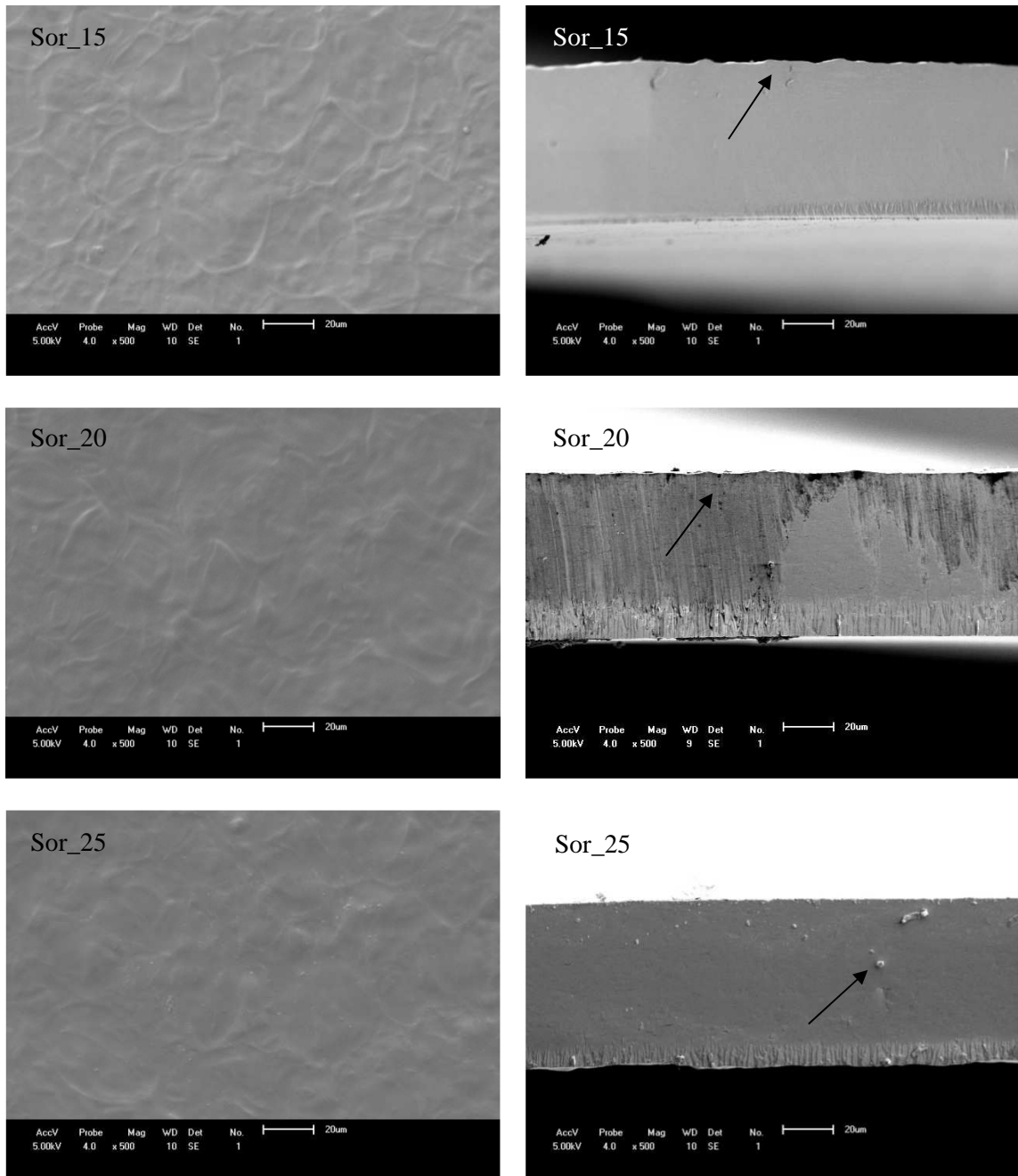


Figura 30: Micrografia (MEV) dos filmes de amido de milho eterificado na presença do plastificante sorbitol nas concentrações de 15, 20 e 25% (500x).

As micrografias dos filmes de amido de milho eterificado com plastificante PVA são apresentadas na Figura 31.

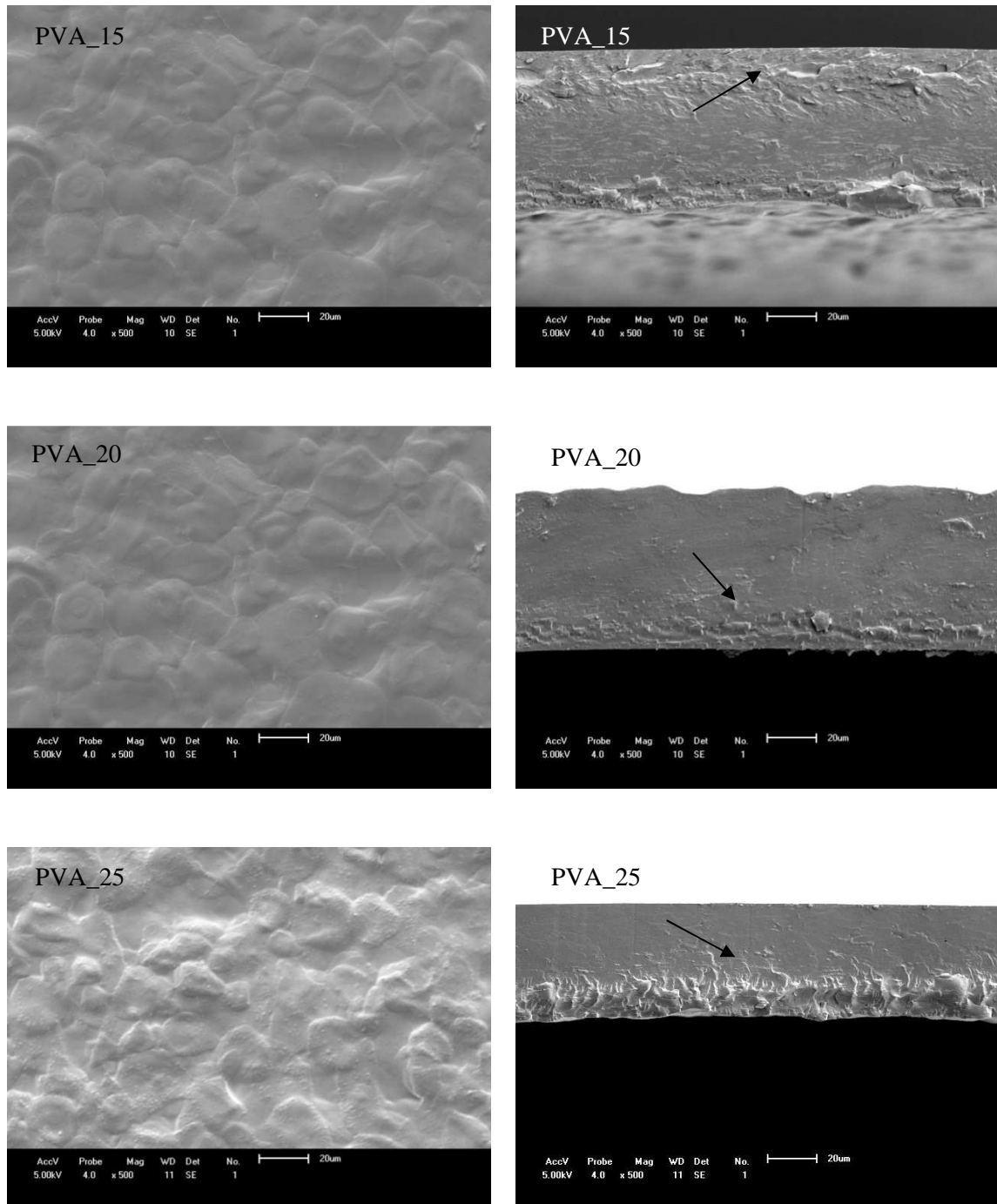


Figura 31: Micrografia (MEV) dos filmes de amido de milho eterificado na presença do plastificante PVA nas concentrações de 15, 20 e 25% (500x).

Conforme a Figura 31, pode-se verificar que os filmes com PVA apresentaram morfologia diferenciada dos filmes com plastificante glicerol e sorbitol. A superfície apresentou algumas irregularidades, com relevos decorrentes do processo de gelatinização do

amido e na seção transversal verificou-se a presença de duas fases no filme, mostrando-se heterogêneo.

De acordo com as micrografias (Figuras 29, 30 e 31), os filmes não mostraram diferenças significativas entre as amostras contendo diferentes concentrações de plastificantes (15 a 25%). Os filmes, em geral, apresentaram estrutura compacta, sem poros ou fissuras. Segundo MALI *et al.* (2004) a matriz homogênea de filmes é um bom indicador de sua integridade estrutural e, conseqüentemente, boas propriedades mecânicas podem ser esperadas.

5.4 Densidade e espessura dos filmes

A densidade e a espessura dos filmes de amido de milho eterificado com diferentes teores de plastificantes são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Espessura e densidades dos filmes de amido de milho eterificado com diferentes plastificantes (glicerol, sorbitol e PVA)

Filmes	Espessura (μm)	Densidade (g.cm^{-3})
Gli_15	$94,8 \pm 2,2$	1,4
Gli_20	$97,7 \pm 3,1$	1,4
Gli_25	$75,6 \pm 2,1$	1,4
Sor_15	$67,3 \pm 2,4$	1,5
Sor_20	$71,1 \pm 1,9$	1,4
Sor_25	$75,6 \pm 2,1$	1,4
PVA_15	$83,3 \pm 2,4$	1,4
PVA_20	$85,1 \pm 2,5$	1,4
PVA_25	$91,1 \pm 4,5$	1,4

Como pode ser observado na Tabela 8, a densidade dos filmes de amido foi praticamente a mesma, em todas as formulações, indicando que houve reprodutibilidade do processo de preparação dos filmes e que o tipo de plastificante não influenciou nas densidades dos mesmos.

Estes valores de densidade foram menores que os encontrados por Müller *et al.* (2008), devido a diferença de massa molar entre as moléculas que formam o amido de milho (usado neste trabalho), e a fécula de mandioca testada pelo autor. Segundo o autor, a

densidade de $1,98 \text{ g.cm}^{-3}$ foi encontrada para filmes de mandioca com glicerol e $1,89 \text{ g.cm}^{-3}$ para filmes de mandioca com sorbitol.

Na Tabela 8 também são apresentados os valores de espessura para os diferentes filmes. A espessura é um parâmetro importante e que influencia nas propriedades dos filmes de amido principalmente em relação às propriedades mecânicas. Os filmes de amido com plastificante glicerol apresentaram espessuras que variaram entre 75,6 e 97,7 μm . A espessura dos filmes com sorbitol variou entre 67,3 e 75,6 μm e os filmes com o plastificante PVA apresentaram maior espessura, entre 83,3 e 91,0 μm , tendo sido preparados da mesma forma e espessímetro.

A variação das espessuras dos filmes pode ser explicada pelo processo de secagem dos filmes que é influenciado pela hidrofília das soluções filmogênicas que provocam alterações na evaporação do solvente (água).

5.5 Solubilidade

A solubilidade em água dos filmes de amido de milho eterificado com 20% de plastificante glicerol e sorbitol foram determinadas e estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9: Solubilidade em água dos filmes de amido de milho eterificado

Filmes	Solubilidade (%)	Desvio Padrão
Gli_20	18,0	$\pm 2,0$
Sor_20	17,1	$\pm 0,5$
PVA_20	ND	ND

*ND não determinado

De acordo com a Tabela 9, a solubilidade dos filmes Gli_20 e Sor_20, respectivamente, foram $18,0 \pm 2,0\%$ e $17,1 \pm 0,5\%$. A solubilidade dos filmes PVA_20 não pode ser determinada, pois os filmes na presença do plastificante PVA apresentaram-se totalmente solúveis em água, impossibilitando a realização do ensaio, por 24 horas e temperatura de 25°C , seguindo a metodologia de Gontard *et al.* (1994), provavelmente pelo processo de gelatinização incompleto com o plastificante PVA.

Os filmes de amido de milho eterificado na presença do plastificante glicerol mostraram maior solubilidade do que na presença de sorbitol. Segundo Laohakunjite e Noomhorm (2004) isso se deve ao fato do glicerol ser mais higroscópico que o sorbitol, por

interagir fortemente com a água e facilmente incorporar-se na rede de ligações de hidrogênio da mesma.

A variação de solubilidade entre os filmes pode apresentar algumas vantagens, pois viabiliza o uso de filmes em diferentes aplicações. Por exemplo, para a etapa de armazenamento o ideal é que os filmes de amido apresentem baixa solubilidade para garantir maior estabilidade e integridade dos produtos embalados. Por outro lado, segundo Tongdeesoontorn *et al.* (2011), elevadas solubilidades são vantajosas para a aplicação dos filmes em produtos que, além de revestirem os alimentos, possam ser consumidos juntamente com estes.

Os valores encontrados para a solubilidade dos filmes de amido com glicerol encontram-se abaixo dos valores citados por Bertuzzi *et al.* (2007), que apresentaram filmes de amido de milho com alto teor de amilose e 30% de glicerol, com solubilidade em água entre 20 e 40%.

5.6 Resistência à tração e deformação na ruptura dos filmes

A Figura 32 apresenta a resistência à tração na ruptura dos filmes de amido de milho eterificado com os plastificantes glicerol, sorbitol e PVA, nas diferentes concentrações de 15, 20 e 25%.

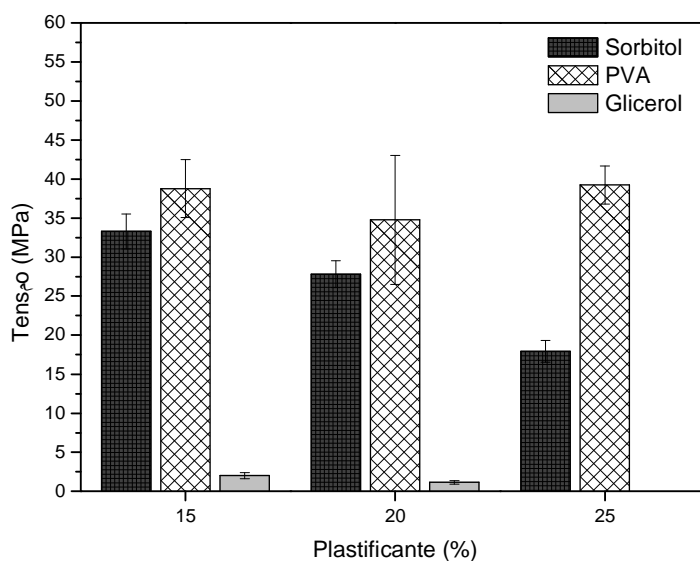


Figura 32: Resistência à tração na ruptura dos filmes de amido de milho eterificado em relação aos plastificantes utilizados nas concentrações (15,20 e 25%).

Quanto à resistência à tração, de acordo com a Figura 32, os filmes com plastificante PVA não apresentaram diferenças significativas com a variação dos teores de plastificante. A resistência à tração na ruptura foi de 38,8 MPa com 15% de plastificante PVA e de 39,2 MPa com 25%. Park (2005) testou filmes de amido de milho com 5% de PVA e encontrou o valor de tensão de ruptura de 20 MPa. Segundo Sobral (2002) as propriedades dos filmes, produzidos pela técnica de *casting*, dependem fortemente da formulação, principalmente do tipo e concentração dos plastificantes, seja hidrofílico, como o glicerol e o sorbitol, como hidrofóbico, como os ácidos graxos.

A Tabela 10 apresenta os resultados dos filmes de amido de milho eterificado quanto à resistência à tração na ruptura (MPa) e a deformação na ruptura (%), na presença dos plastificantes glicerol, sorbitol e PVA.

Tabela 10: Resistência à tração e deformação na ruptura dos filmes de amido de milho eterificado na presença dos diferentes plastificantes

Filme	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
Gli_15	2,0 ± 0,4	179,0 ± 15,3
Gli_20	1,1 ± 0,2	168,4 ± 16,1
Gli_25	ND	ND
Sor_15	33,3 ± 2,2	11,8 ± 1,9
Sor_20	27,8 ± 1,7	16,6 ± 7,1
Sor_25	17,9 ± 1,4	59,2 ± 5,8
PVA_15	38,8 ± 3,7	12,0 ± 4,7
PVA_20	34,8 ± 8,3	16,8 ± 3,7
PVA_25	39,3 ± 2,4	50,9 ± 4,6

Observando a Tabela 10, verifica-se que a resistência à tração na ruptura dos filmes de amido de milho eterificado, com os plastificantes sorbitol e glicerol, diminuiu com o aumento do teor dos plastificantes. Na presença do sorbitol, a resistência à tração na ruptura variou de 33,3 MPa e diminuiu para 27,8 e 17,9 MPa, com 15, 20 e 25% de plastificante, respectivamente. Enquanto para o glicerol, o filme apresentou uma variação de 2,0 MPa e 1,1 MPa, nos teores de 15 e 20% de plastificante, respectivamente. Os filmes de amido de milho eterificado com 25% de glicerol apresentaram alta aderência, impossibilitando o teste de resistência à tração. A tensão à ruptura encontrada para os filmes de glicerol neste trabalho

está próxima aos valores encontrados por Mota (2009), que utilizou filmes compostos pela mistura de amido de lírio-do-brejo e fruto-do-lobo com 20% de glicerol e obteve o valor de 0,99 MPa.

Na Tabela 10, ainda pode ser observado, que os filmes de amido com glicerol apresentam baixa resistência à tração na ruptura, porém apresentam alta deformação na ruptura, comparado aos filmes com os demais plastificantes: 179,0 e 168,4% nas concentrações de 15 e 20% de glicerol, respectivamente.

De modo geral, a tensão na ruptura diminui e o alongamento aumenta, com o incremento do plastificante, e são comportamentos típicos dos filmes (SOBRAL, 2000).

Conforme a morfologia dos filmes de amido com glicerol, observada na Figura 29, verifica-se que estes se apresentaram densos e homogêneos. Além disso, os filmes na presença de glicerol apresentaram maior espessura que os demais, devido ao seu caráter altamente hidrofílico.

Para manter a integridade e as propriedades de barreira, os filmes devem resistir ao estresse normal encontrado durante sua aplicação. Geralmente, uma alta resistência é requerida, mas os valores de deformação devem ser ajustados de acordo com a sua aplicação. Segundo Henrique (2002) as propriedades mecânicas dos filmes dependem das interações entre os componentes, ou seja, da formação de ligações moleculares fortes ou numerosas entre as cadeias. Além disso, diferente concentração de plastificantes nos filmes diminui as interações intermoleculares, tornando os filmes menos resistentes e mais elásticos.

5.7 Análise térmica

Os filmes de amido de milho eterificado e regular com e sem plastificantes foram caracterizados termicamente pelas técnicas de TGA e DSC.

5.7.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada a fim de determinar se a adição de plastificantes produz qualquer alteração no comportamento térmico de decomposição dos filmes de amido de milho eterificado.

Na Figura 33 são apresentadas as curvas de degradação térmica das amostras de amido de milho regular e amido de milho eterificado.

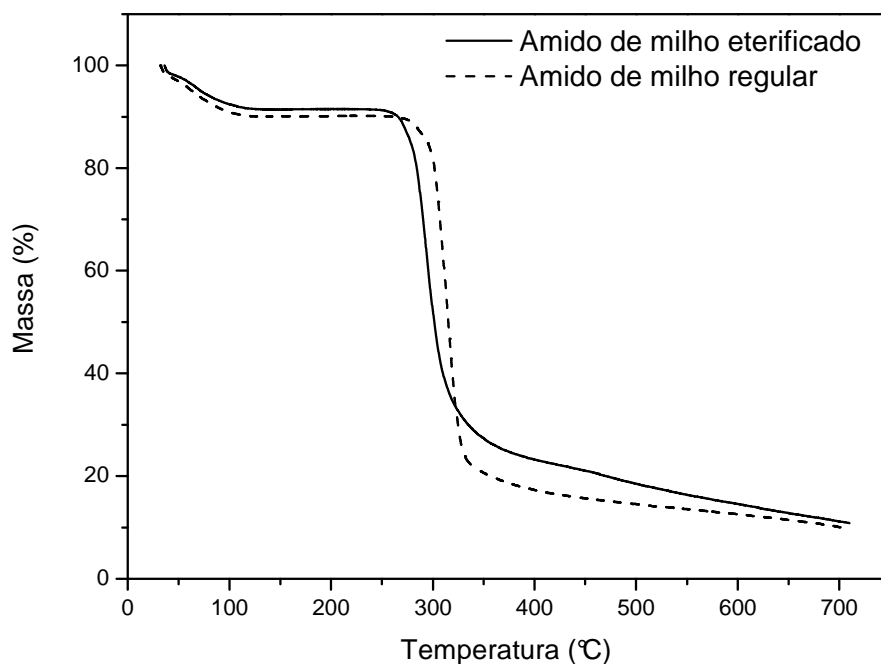


Figura 33: Termograma (TG) do amido de milho eterificado e amido de milho regular.

Conforme as curvas de degradação dos componentes puros, o amido de milho eterificado e o amido de milho regular (Figura 33) apresentaram dois estágios de degradação. O primeiro estágio corresponde à evaporação da água, que inicia em 55,0°C e encerra a 117,8°C. O segundo estágio, que consiste na variação de massa do amido, apresentou velocidade máxima de degradação na temperatura de 295,8°C e uma perda de massa de 68,3% para o amido de milho eterificado e 313,1°C e 72,6% para o amido de milho regular.

A TGA do amido de milho eterificado, do plastificante glicerol e do filme de amido de milho eterificado com 20% de glicerol (Gli_20) são mostradas na Figura 34.

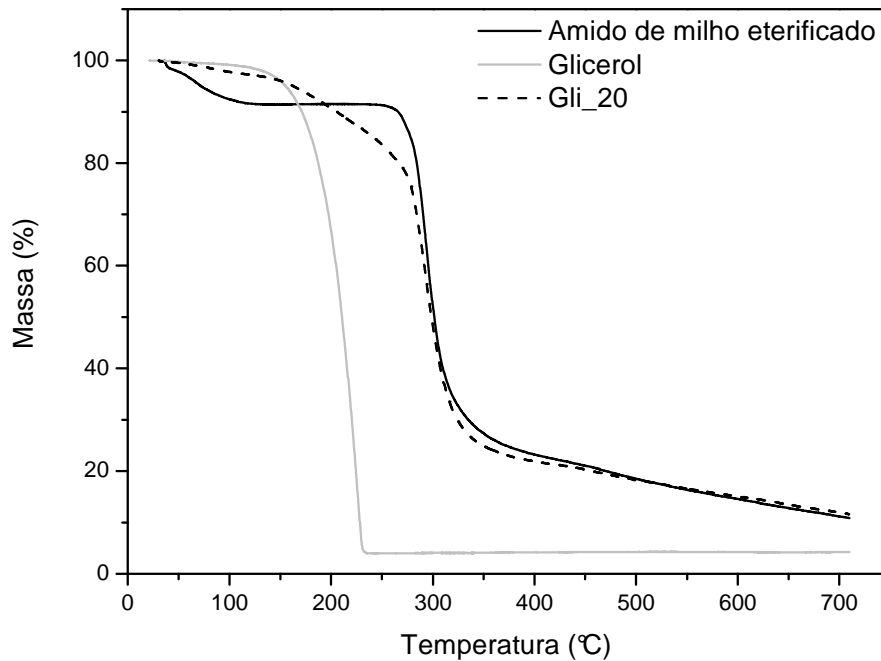


Figura 34: Termograma (TG) do amido de milho eterificado, plastificante glicerol e do filme de amido de milho eterificado com 20% de glicerol.

Conforme a Figura 34, o glicerol puro apresentou apenas uma etapa de degradação, que teve início em 190,1°C e velocidade máxima de degradação na temperatura de 209,7°C, com perda de massa de 95,8%.

Na mesma figura, é possível observar o termograma obtido para os filmes preparados com 20% de glicerol. Estes filmes apresentaram três estágios de temperaturas características que estão relacionados aos componentes puros. Segundo Cyras *et al.* (2007), o primeiro estágio corresponde à perda de água do material, a 55°C e o segundo estágio corresponde à degradação do plastificante glicerol, por serem compostos com baixo peso molecular, e a velocidade máxima de degradação ocorreu na temperatura de 207,6°C. O último estágio corresponde à degradação do amido, que teve sua velocidade máxima de degradação na temperatura de 290,9°C.

A TGA apresentou a perda de água no início do processo de degradação, além disso, a temperatura de degradação é considerada alta para filmes de amido, o que indica que a mistura de amido e glicerol pode ter influenciado na maior estabilidade térmica do material (CYRAS *et al.*, 2007).

A Figura 35 apresenta o termograma obtido para o amido de milho eterificado, para o plastificante sorbitol e para o filme de amido de milho eterificado com 20% de sorbitol (Sor_20).

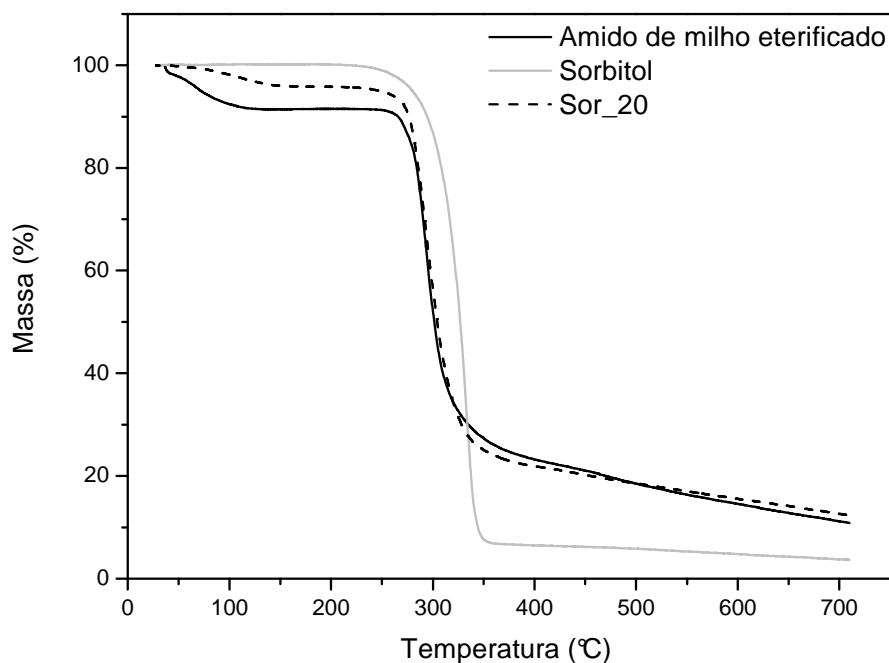


Figura 35: Termograma do amido de milho eterificado, plastificante sorbitol e do filme de amido de milho eterificado com 20% de sorbitol.

De acordo com a Figura 35, o sorbitol apresenta apenas um evento de perda de massa, com início em 310,7°C e a velocidade de degradação máxima em 325,3°C, com perda de massa de 92,2%. O filme de amido de milho eterificado contendo sorbitol apresentou dois eventos na sua decomposição. O primeiro, com início a 55°C, corresponde a perda de água do material. O segundo evento apresentou velocidade máxima de degradação na temperatura de 297,5°C e perda de massa de 72,9%.

A TGA do amido de milho eterificado, do plastificante PVA e do filme de amido de milho eterificado com 20% de PVA (PVA_20) são mostradas na Figura 36.

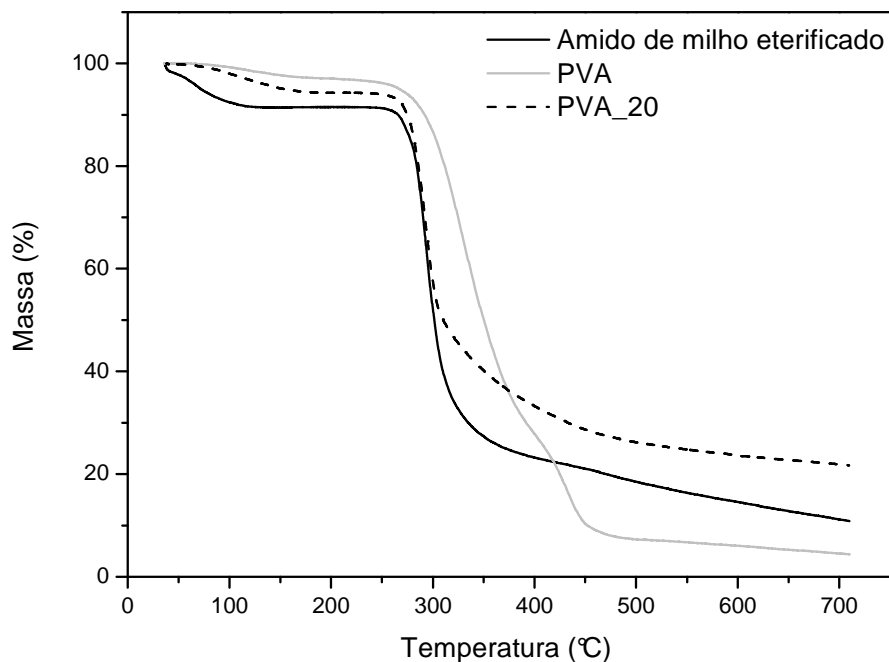


Figura 36: Termograma (TG) do amido de milho eterificado, plastificante PVA e do filme de amido de milho eterificado com 20% de PVA.

O PVA, conforme a Figura 36, apresenta três estágios de degradação térmica, sendo dois estágios principais na perda de massa: o primeiro evento iniciou em 298,0°C e terminou em 364,4°C, no qual a velocidade de degradação foi máxima na temperatura de 328,8°C; o segundo evento iniciou em 419,7°C e terminou em 450,9°C e apresentou velocidade máxima de degradação na temperatura de 428,8°C. O filme de amido de milho contendo PVA apresentou dois eventos de degradação, sendo o primeiro correspondente a perda de água em 55°C e o segundo evento, o principal na curva com maior perda de massa, que apresentou velocidade de degradação máxima na temperatura de 295,5°C e perda de massa de 66,3%.

A velocidade de degradação, para todos os filmes, foi máxima entre as temperaturas de 290,9 e 297,5°C, ou seja, próxima a temperatura do amido de milho eterificado que teve sua velocidade máxima de degradação na temperatura de 295,8°C. Isso indica que a incorporação dos plastificantes não alterou as propriedades térmicas dos filmes e que os mesmos apresentaram boa estabilidade térmica.

5.7.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os valores de temperatura de fusão (T_f) e a variação de entalpia de fusão (ΔH_f) do amido de milho eterificado e dos filmes Gli_20 e Sor_20 estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Temperaturas de fusão e entalpia de fusão obtidas por DSC para o amido de milho eterificado na presença dos plastificantes glicerol e sorbitol

Amostras	T_f			$\Delta H_f(\text{J/g})$
	$T_{\text{onset}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{endset}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{pico}}(^{\circ}\text{C})$	
Amido de milho eterificado	260,7	270,6	264,7	9,3
Gli_20	268,0	279,1	274,6	7,8
Sor_20	77,7	157,2	115,6	58,4
PVA_20	ND	ND	ND	ND

Observa-se que os filmes de amido de milho eterificado na presença dos plastificantes glicerol e sorbitol apresentaram um único pico endotérmico agudo, indicando a homogeneidade dos filmes. Este pico endotérmico tem sido associado com a fusão dos cristais de amido reorganizada durante o processo de retrogradação (TONGDEESOONTORN *et al.*, 2009).

Utilizando a técnica de DSC não foi possível determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g) dos filmes de amido de milho eterificado na presença dos diferentes plastificantes. Segundo Liu *et al.* (2009) a T_g do amido e seus derivados é difícil de ser determinada, pois apresenta-se de forma muito sutil na curva de DSC. Para os filmes com PVA, esse comportamento mostrou-se ainda mais sutil e não foi possível avaliar nenhum dos parâmetros por DSC.

5.8 Permeabilidade dos filmes

Os filmes de amido de milho eterificado na presença dos plastificantes glicerol, sorbitol ou PVA, nas diferentes concentrações (15, 20 e 25%), foram testados quanto a permeabilidade ao vapor de água e aos gases CO_2 , N_2 e O_2 . Isto porque muitos alimentos requerem condições atmosféricas específicas para manter sua qualidade durante sua estocagem. Para assegurar uma composição de gases constante dentro da embalagem é necessário que o material da embalagem apresente uma barreira aos gases e ao vapor de água.

5.8.1 Permeabilidade ao vapor de água

A determinação da permeabilidade ao vapor de água foi realizada para caracterização dos filmes, especialmente quanto ao potencial para a aplicação destes. De modo a verificar a medida de correlação entre as variáveis, utilizou-se o método de análise de regressão e cálculo do coeficiente de correlação R^2 dos dados obtidos, apresentados na Tabela 12. Assim, foi possível obter o melhor ajuste linear e a equação da reta na forma “ $y = ax + b$ ”, na qual “a” representa o coeficiente angular, que neste caso significa a variação de massa em função do tempo.

Tabela 12: Valores determinados para os filmes de amido de milho eterificado com diferentes plastificantes, espessuras médias e taxa de permeação de H_2O em função do tempo de permeação ao vapor de água.

Filme	Massa (mg)	Espessura (l) (μm)	Regressão Linear	R^2	$\Delta m/\Delta t$	$\Delta m/\Delta t/l$ ($\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\mu\text{m}^{-1}$)
Gli_15	59,5	$94,8 \pm 2,2$	$y = 30,627x - 0,5859$	0,9987	30,6	0,323
Gli_20	66,7	$97,7 \pm 3,1$	$y = 32,676x - 1,0274$	0,9967	32,7	0,335
Gli_25	69,7	$75,6 \pm 2,1$	$y = 34,273x - 1,6081$	0,9988	34,3	0,453
Sor_15	32,6	$84,7 \pm 3,0$	$y = 16,547x - 0,2133$	0,9996	16,5	0,195
Sor_20	37,8	$77,1 \pm 3,3$	$y = 19,563x - 1,1522$	0,9982	19,6	0,254
Sor_25	42,9	$73,9 \pm 3,5$	$y = 22,457x - 2,0733$	0,9959	22,4	0,304
PVA_15	52,3	$83,3 \pm 2,3$	$y = 26,382x - 0,5956$	0,9986	26,4	0,317
PVA_20	38,3	$82,0 \pm 2,4$	$y = 19,771x - 2,8563$	0,9858	19,7	0,241
PVA_25	29,8	$91,0 \pm 4,5$	$y = 15,633x - 2,0444$	0,9913	15,6	0,172

Os valores ajustados da taxa de permeação da variação de massa e o tempo para os filmes Gli_20, Sor_20 e PVA_20 estão apresentados na Figura 37.

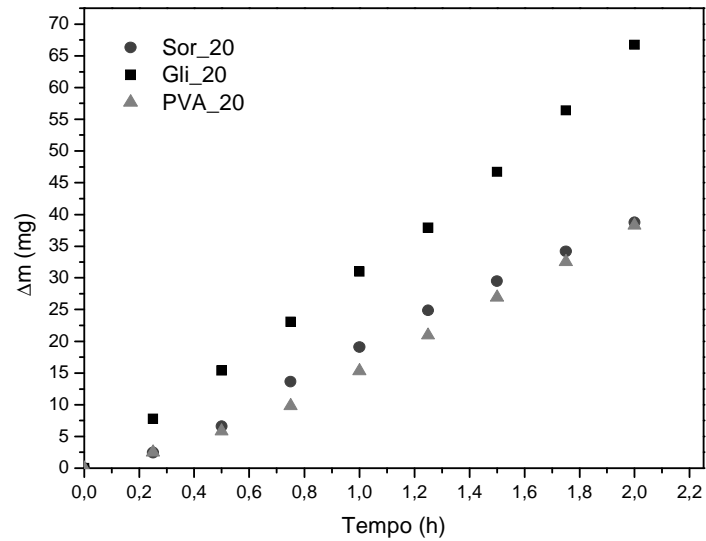


Figura 37: Perfil do fluxo de transporte de vapor de H₂O para os filmes de amido de milho eterificado com plastificante (20%) glicerol, sorbitol e PVA.

Na Figura 37, observa-se que o conteúdo de vapor de água permeado nos filmes de amido de milho eterificado contendo o plastificante glicerol apresentou maior variação de massa, portanto maior permeabilidade ao vapor de água, provavelmente devido ao seu caráter altamente hidrofílico. Além disso, sua molécula é menor que a do plastificante sorbitol e PVA, o que pode fazer com que este interaja melhor com a molécula do amido.

A permeabilidade dos filmes de amido de milho eterificado ao vapor de água em função do teor de plastificante é apresentada na Figura 38.

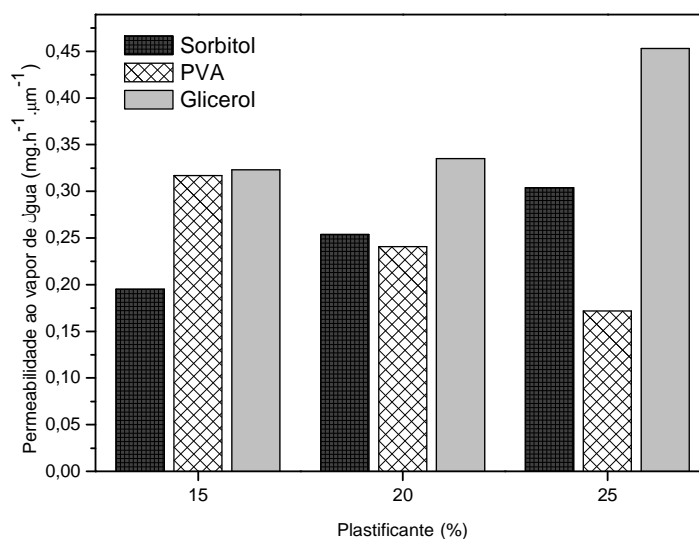


Figura 38: Permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de milho eterificado nas concentrações de 15, 20 e 25%.

Na Figura 38 verifica-se que os filmes com sorbitol apresentaram aumento da permeabilidade ao vapor de água conforme se aumentou o teor de plastificante, esta propriedade variou entre 0,2 e 0,3 mg.h⁻¹.μm⁻¹, para 15 e 25% de sorbitol, respectivamente.

Os filmes contendo glicerol apresentaram o mesmo comportamento, no entanto a variação foi de 0,3 e 0,4 mg.h⁻¹.μm⁻¹, para 15 e 25% de glicerol, respectivamente, enquanto os filmes contendo PVA como plastificante tiveram comportamento inverso, com o aumento do teor de plastificante diminuiu a taxa de permeabilidade, provavelmente devido a heterogeneidade dos filmes e o elevado peso molecular do PVA em comparação aos demais plastificantes.

A maioria dos filmes produzidos a partir de polissacarídeos, como o amido, possuem caráter hidrofílico, apresentando, por isso, baixa ou moderada resistência à umidade. Uma embalagem com eficiente barreira ao vapor de água é desejável para a conservação de muitos alimentos, como produtos frescos ou congelados, evitando a desidratação na superfície. Devido a essa natureza hidrofílica, estes filmes apresentam baixa permeabilidade ao oxigênio, o que é desejável, por exemplo, quando se quer diminuir a taxa de respiração de frutas, para retardar o amadurecimento (DEBEAUFORT *et al.*, 1998).



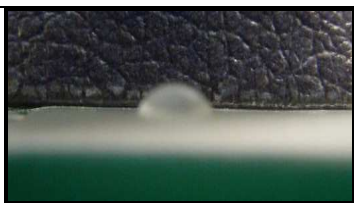
5.8.2 Permeabilidade aos gases CO_2 , N_2 e O_2

Os filmes de amido de milho eterificado na presença dos diferentes plastificantes (glicerol, sorbitol e PVA) foram submetidos às pressões de 1, 2 e 3 bar e apresentaram-se não permeáveis aos gases CO_2 , N_2 e O_2 . Isto se deve, provavelmente, à morfologia apresentada pelos filmes. De acordo com as micrografias (MEV) os filmes apresentaram-se praticamente densos e homogêneos, sem a presença de poros. A elevada permeabilidade a gases de alguns filmes pode ser atribuída à presença de poros em filmes sem plastificantes. Entretanto, filmes a base de amido, geralmente apresentam permeabilidade muito baixa de O_2 e CO_2 , indicando uma ação seletiva desses filmes à permeabilidade de gases. Os dados obtidos nos testes de permeação a gases deste trabalho estão de acordo com o encontrado por GARCIA *et al.* (1999).

5.9 Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato com água foram realizadas nas superfícies dos filmes de amido de milho eterificado Gli_20, Sor_20 e PVA_20. As imagens do teste foram realizadas durante 10 minutos, com intervalos de 1 minuto, após a deposição das gotas de água em três locais distintos da superfície dos filmes e calculada a média dos ângulos de cada gota. A Tabela 13 apresenta os valores do ângulo de contato da água com os filmes e a imagem das gotas após a deposição da gota na superfície no início do teste.

Tabela 13: Medidas de ângulo de contato da água nos filmes de amido de milho eterificado

Filmes	Ângulo de contato com a água (°)	Imagens da gota
Gli_20	82 ± 3	
Sor_20	72 ± 1	
PVA_20	41 ± 5	

Os filmes Gli_20 e Sor_20 apresentaram ângulo de contato, em média, de 82° e 72°, respectivamente ($\hat{\alpha} \geq 90$). Enquanto os filmes PVA_20 apresentaram ângulo de contato, em média de 41°. Quanto menor o ângulo de contato, maior molhamento (SANTOS, 2005). Assim pode-se observar que, para os filmes de amido de milho eterificado, houve um efeito significativo no tipo de plastificante sobre o ângulo de contato (hidrofilia dos filmes).

Os filmes na presença de PVA apresentaram alta hidrofilia ($\hat{\alpha} < 90^\circ$) e, conseqüentemente, maior molhabilidade. Segundo Jayasekara *et al.* (2004), o ângulo de contato também está relacionado com a rugosidade da superfície dos filmes e, conforme as micrografias (MEV) os filmes de amido de milho eterificado na presença do plastificante PVA apresentaram morfologia heterogênea, com irregularidades na superfície e diferentes fases no corte transversal.

5.10 Isotermas de sorção

As isotermas de sorção dos filmes de amido de milho eterificado com 20% de plastificante glicerol, sorbitol e PVA foram comparadas. Na Figura 39 observam-se os dados

de umidade de equilíbrio em função da atividade de água (a_w) para os filmes com diferentes plastificantes.

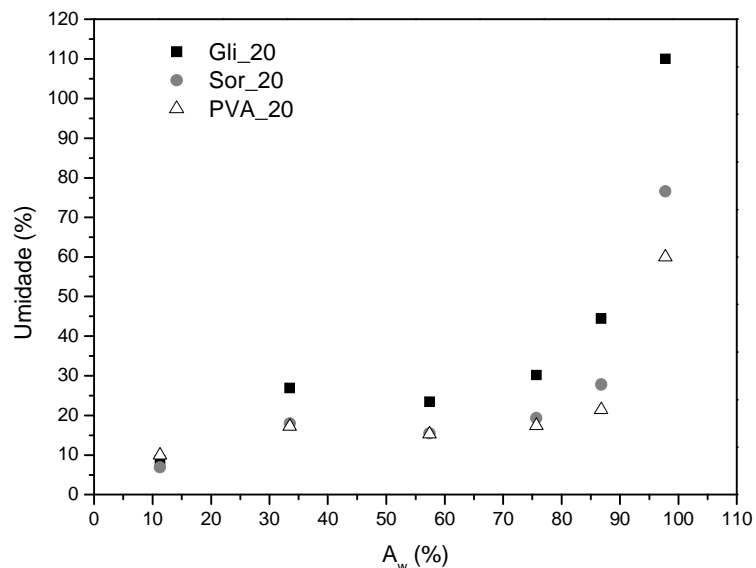


Figura 39: Isotermas de sorção de água dos filmes de amido de milho eterificado na presença dos diferentes plastificantes.

Os filmes Sor_20 e PVA_20 mostraram comportamentos bastante similares de umidade de equilíbrio em função da atividade de água. No entanto, o Gli_20 apresentou X_{eq} superior aos demais filmes em $a_w \geq 0,3$.

Como mostra a Figura 39 as isotermas mostraram forma sigmoide semelhante, com as três zonas típicas (I, II e III) de material biológico, como o amido. Para os três plastificantes houve um aumento de umidade relativa em função do aumento da atividade de água.

A isoterma que apresenta o comportamento do filme de amido de milho eterificado com 20% do plastificante glicerol, mostrou maior umidade de equilíbrio do que os filmes com plastificante sorbitol e PVA, na mesma concentração. Isto pode ser explicado devido ao caráter altamente hidrofílico do glicerol, o que aumenta a higroscopicidade dos filmes de amido (MALI *et al.*, 2005).

A isoterma de sorção dos filmes de amido de milho eterificado com 20% de sorbitol, apresenta menor umidade comparado aos filmes com glicerol. A menor absorção de água em função da umidade se deve, provavelmente, a menor interação do plastificante com a matriz polimérica, por apresentar uma molécula maior. Esse resultado concorda com resultados de

solubilidade, que mostraram que os filmes de amido com glicerol absorvem mais água, enquanto os filmes de amido com sorbitol absorvem menor teor de água (MALI *et al.*, 2005).

O comportamento apresentado pela isoterma de sorção do filme PVA_20 demonstra que ocorreu menor absorção de água em comparação ao filme de glicerol e comparável ao de sorbitol. Este resultado está de acordo com o teste de permeabilidade ao vapor de água, no qual os filmes PVA_20 e Sor_20 apresentaram permeabilidade semelhante e inferior ao filme Gli_20.

Comparando-se as isotermas de sorção dos diferentes filmes, observa-se que os filmes com glicerol apresentaram, na Zona III, alto ponto de umidade (80-110%). Essa umidade corresponde à água móvel, que conseguimos retirar da amostra, pois está menos ligada ao material. Conforme resultados anteriormente apresentados, os filmes com glicerol apresentaram maior solubilidade que os demais e, conseqüentemente, maior umidade de equilíbrio nas diferentes umidades relativas.

Uma vez obtidas as curvas experimentais, testou-se o ajuste destas aos diferentes modelos apresentados na seção 3.7.7 do Capítulo de Referencial Teórico. Os resultados obtidos encontram-se descritos a seguir.

5.10.1 Ajuste dos dados experimentais

A Tabela 14 apresenta os valores estimados para as constantes e o valor quadrático médio (*RMS*) obtido para cada modelo utilizado no ajuste dos dados experimentais obtidos para os filmes Gli_20, Sor_20 e PVA_20. A escolha do melhor modelo envolve o melhor ajuste dos dados experimentais aos modelos propostos. Esta análise foi realizada comparando o valor de *RMS* dos modelos. Quanto menor o valor de *RMS*, melhor o ajuste dos dados do modelo.

Tabela 14: Resultado do ajuste dos dados experimentais, obtidos para os filmes de amido de milho esterificado com Gli_20, Sor_20 e PVA_20, para os diferentes modelos estudados

Modelo	Constantes	Filmes		
		Gli_20	Sor_20	PVA_20
Oswin	<i>A</i>	0,2124	0,1340	0,1323
	<i>B</i>	0,4298	0,4547	0,3885
	<i>RMS</i>	0,0508	0,0401	0,0443
Halsey	<i>A</i>	0,0269	0,0127	0,0063
	<i>B</i>	2,1197	2,0179	2,3331
	<i>RMS</i>	0,0441	0,0323	0,0353
BET	X_m	0,0241	0,0153	-0,0011
	<i>C</i>	-2,2852	-2,2677	-0,0206
	<i>RMS</i>	0,1463	0,0976	0,1522
GAB	X_m	0,0787	0,0466	0,0395
	<i>C</i>	2,0438	2,5700	4,0559
	<i>K</i>	0,9501	0,9601	0,9543
	<i>RMS</i>	0,0313	0,0343	0,0326
Henderson	<i>A</i>	-3,6212	-4,9300	-7,0045
	<i>B</i>	0,9192	0,8414	1,0386
	<i>RMS</i>	0,0893	0,0676	0,0720
Chung-Pfost	<i>A</i>	2,3096	2,2459	3,4249
	<i>B</i>	4,8391	7,0776	9,9976
	<i>RMS</i>	0,1138	0,0896	0,0743
Smith	<i>A</i>	0,0373	0,0199	0,0550
	<i>B</i>	-0,5893	-0,4055	-0,2890
	<i>RMS</i>	0,0876	0,0705	0,0605

Através da Tabela 14, analisando os valores obtidos para *RMS*, pode-se observar que a maioria dos modelos (exceto BET) apresentou $RMS < 0,1$. No entanto, o modelo que se mostrou com menor *RMS* para todos os filmes foi o de GAB.

Como comentado anteriormente, a curva da isoterma pode ser dividida em três regiões distintas: a primeira região, onde ocorre a adsorção do filme monomolecular de água, a segunda região, onde ocorre a adsorção de camadas adicionais e a terceira região onde ocorre a condensação da água nos poros do produto seguido da dissolução do material solúvel presente. Como a definição exata do valor de atividade de água na qual ocorre a transição

entre as regiões não é possível de prever, dificilmente um modelo se ajusta à isoterma completa. A tendência, então, é o modelo ajustar-se apenas a uma das três regiões. No entanto, devido aos baixos *RMS* obtidos no modelo de GAB, este poderia ser utilizado para prever o comportamento das isotermas de sorção para os filmes, independente do plastificante utilizado.

O ajuste dos dados experimentais ao modelo de BET obteve os valores mais elevados de *RMS* – chegando até 0,15 – sendo considerado inadequado para a representação das isotermas de adsorção para os filmes de amido eterificado com os três tipos de plastificantes. Esse resultado decorre, possivelmente, do fato de o modelo de BET se ajustar apenas a valores de atividade de água até 0,5.

O modelo de GAB é citado por diversos autores, como Mali *et al.* (2005); Cassini *et al.* (2006) e Heldman e Hartel (2000), como o modelo que melhor se ajustou a filmes degradáveis, o que, também, foi observado neste trabalho. Por isso, este modelo foi adotado para prever o comportamento da umidade de equilíbrio dos filmes em diferentes atividades de água.

As Figuras 40, 41 e 42 apresentam as isotermas de adsorção obtidas experimentalmente para as os filmes de amido modificado Gli_20, Sor_20 e PVA_20, respectivamente, bem como o ajuste destas isotermas ao modelo de GAB. Nestas figuras, os pontos representam os dados experimentais obtidos para cada tipo de filme e a linha contínua representa o ajuste destes dados ao modelo de GAB.

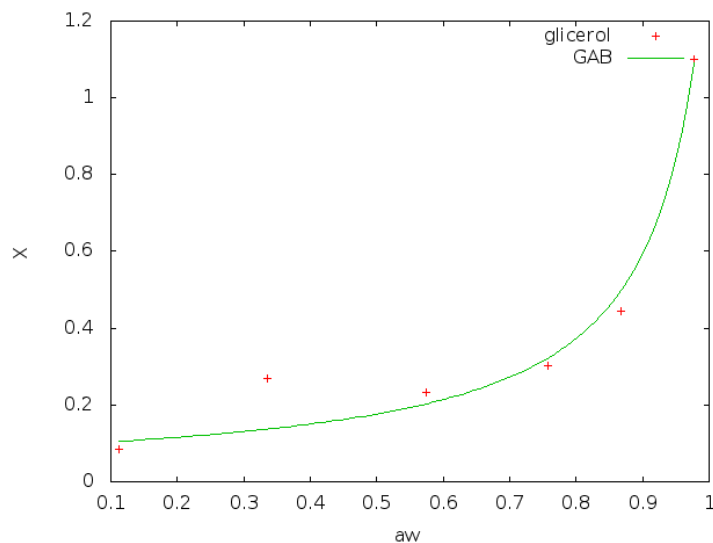


Figura 40: Isotermas de sorção dos filmes de amido de milho eterificado na presença de 20% de glicerol.

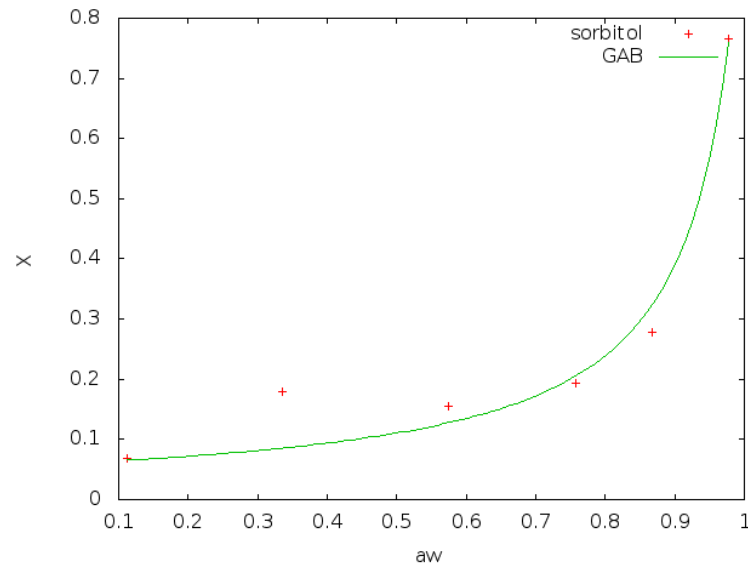


Figura 41: Isotermas de sorção dos filmes de amido de milho eterificado na presença de 20% de sorbitol.

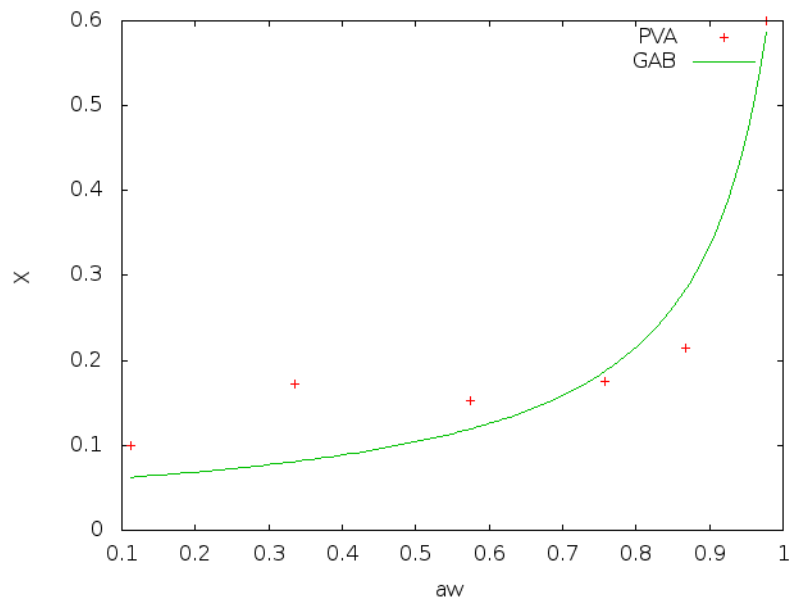


Figura 42: Isotermas de sorção dos filmes de amido de milho eterificado na presença de 20% de PVA.

Como pode ser observado através das Figuras 40, 41 e 42, a diferença existente entre as isotermas de adsorção dos três tipos de plastificante é mais significativa em valores de atividade de água superiores a 0,5, quando a umidade de equilíbrio dos filmes passa a aumentar mais rapidamente com o aumento da atividade de água. Quanto maior a umidade de equilíbrio, maior a atividade de água do produto (para temperatura constante). Isso se dá, pois a pressão do vapor de água presente no produto acompanha o aumento da pressão de vapor do

meio que envolve a amostra. Além disso, tratando-se de atividade de água constante, é possível observar uma mudança de comportamento destas isotermas em uma atividade de água por volta de 0,9: o filme com glicerol apresentou uma umidade de equilíbrio elevada, seguido do filme com sorbitol e, posteriormente, pelo filme com PVA.

Através dos gráficos das Figuras 40, 41 e 42, também, foi possível estimar a X_m (umidade monocamada em kg de água/kg de sólidos secos) para os três tipos de filmes a 25°C.

Segundo Fennema (2000), a_w entre 0 e 0,3, correspondem a zona I. Os filmes com 20% de plastificante PVA e sorbitol apresentaram o menor valor de monocamada (~ 0,04 g de água/g de filme), enquanto que o maior valor de monocamada (~ 0,08 g de água/g de filme) foi observado na presença de 20% de plastificante glicerol. Além disso, os valores de umidade de monocamada obtidos para ambos os tipos de plastificantes foram sempre inferiores a 10% (0,1 kg água.kg ss⁻¹) que é o valor máximo de umidade de monocamada já obtido para produtos alimentícios (LABUZA *et al.*, 1985).

O valor de umidade monocamada indica a quantidade máxima de água que pode ser adsorvido em uma única camada, por grama de filme. A adição de plastificante fornece sítios mais ativos, expondo suas hidroxilas, que são grupos hidrofílicos em que as moléculas de água podem ser adsorvidas (MALI *et al.*, 2005). A água desta zona é fortemente ligada as moléculas de amido e de plastificante e, por isso, dificilmente pode ser retirada do material através de secagem. No entanto, a umidade de monocamada pode influenciar a adsorção de água dos filmes com glicerol para as atividades de água superiores a 0,3, o que pode ser observado na Figura 39, que mostra umidades de equilíbrio superiores para este filme, em a_w elevadas.

As isotermas de produtos alimentícios são caracterizadas por baixos teores de umidade de equilíbrio em baixos teores de atividade de água. O aumento desta última causa, por consequência, o aumento da primeira. Além disso, quanto maior a temperatura menor é o teor de umidade adsorvido pela amostra para um mesmo valor de atividade de água (LABUZA, 1985).

Segundo Cassini *et al.* (2006) a cristalização de polissacarídeos como o amido ocorre devido à remoção da água; este fenômeno, juntamente com a perda da integridade celular, é o principal responsável pelas alterações dos produtos de origem biológica. Desta forma, as propriedades de umidade de equilíbrio podem explicar questões estruturais, tais como a questão da alongação do filme Gli_20 ser superiores as demais, já que possui maior quantidade de água na monocamada, e por isso maior mobilidade das suas cadeias. A

permeabilidade de água deste filme em relação aos demais, também pode estar ligada a maior X_m , e a sua tendência mais hidrofílica.

6 CONCLUSÕES

Da proposta deste trabalho de desenvolvimento de filmes de amido de milho eterificado na presença dos plastificantes glicerol, sorbitol e PVA, as principais conclusões estão apresentadas a seguir.

- O amido de milho regular e o eterificado apresentaram características morfológicas semelhantes. No entanto, o amido de milho eterificado apresentou cerca de 35% de amilose, enquanto o amido de milho regular apresentou 27%. O maior teor de amilose facilitou o processo de gelatinização (na mesma temperatura, a gelatinização ocorreu em menor tempo) e promoveu a melhor formação de filmes.
- A morfologia mostrou os filmes densos e homogêneos, independente do teor de plastificante, para os filmes com glicerol e sorbitol. Os filmes na presença de PVA apresentaram algumas irregularidades decorrentes do processo de gelatinização incompleto de alguns grânulos, mostrando-se heterogêneo.
- Os filmes de amido apresentaram espessuras variáveis. Essa diferença nas espessuras pode ser explicada pelo processo de secagem e hidrofília das soluções.
- A solubilidade dos filmes Gli_20 e Sor_20 foi, em média, de 17,5%. Enquanto a solubilidade em água do filme PVA_20 não pode ser determinada, pois o mesmo mostrou-se totalmente solúvel.
- As propriedades mecânicas, obtidas pelo teste de resistência à tração na ruptura dos filmes, apresentaram melhores resultados para os plastificantes PVA e sorbitol. Os filmes com glicerol apresentaram valores inferiores de resistência à tração na ruptura, quando comparados aos filmes com plastificantes sorbitol e PVA, porém alta deformação na ruptura.
- A incorporação dos plastificantes não alterou as propriedades térmicas dos filmes e os mesmos apresentam boa estabilidade térmica.
- Os filmes de amido de milho eterificado com glicerol apresentaram maior permeabilidade ao vapor de água conforme se aumentou o teor de plastificante. Os filmes não apresentaram permeabilidade aos gases CO₂, N₂ e O₂, a pressões entre 1 e 3 bar.
- O ângulo de contato da água com os filmes Gli_20 e Sor_20 foi de 82 e 72°, respectivamente. Enquanto PVA_20 apresentou ângulo de 41°. A diferença pode estar

relacionada com a maior hidrofília e com a rugosidade dos filmes com PVA também analisada nas micrografias por MEV.

- As curvas de isotermas de sorção dos filmes Gli_20, Sor_20 e PVA_20, mostraram-se semelhantes (forma sigmoide). No entanto, o filme Gli_20 apresentou maior adsorção de umidade na maior atividade de água testada, mostrando instabilidade do filme em elevadas umidades relativas.
- O modelo matemático que mais se ajustou aos valores experimentais foi o de GAB (menor *RMS*). O filme Gli_20 apresentou a maior quantidade de água que pode ser adsorvida em uma única camada de filme, característica corroborada pela maior umidade de equilíbrio, independente da atividade de água testada.
- Gli_20 apresentou boa elasticidade e flexibilidade podendo ser utilizado em diversas aplicações nas quais a maleabilidade se faça necessária. Enquanto o Sor_20 apresentou boa resistência e homogeneidade. O PVA_20 apresentou elevada resistência mecânica, porém mostrou-se totalmente solúvel em água, não sendo indicado para aplicações que utilizam altas umidades.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Variar a concentração de amido (3 e 5%) nos filmes para verificar as mudanças nas propriedades dos mesmos.
- Variar a concentração de plastificante nos filmes (10 e 30% sob a massa do amido) e estudar os efeitos plastificantes e anti plastificantes desses aditivos.
- Comparar o amido de milho regular e o amido de milho eterificado na morfologia e nas propriedades dos filmes, por outras técnicas para verificar o comportamento na gelatinização.
- Testar os filmes nas diferentes aplicações (embalagens, coberturas,...).
- Determinar isotermas em diferentes temperaturas para comparar o quanto altera o comportamento dos filmes quanto à adsorção da umidade.
- Utilizar modelos matemáticos existentes na literatura simulando condições diferentes para verificar as mudanças no comportamento dos filmes a novas realidades.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDORREZA, M. N.; CHENG, L. H.; KARIM, A. A. Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films. *Food Hydrocolloids*, v. 25, p. 56-60, 2011.
- AI-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M.H. Starchegelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. *Food Hydrocolloids*, v. 26, p. 108-117, 2012.
- AI-MUHTASEB, A. H., McMINN, W. A. M., MAGEE, T. R. A. Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. *Journal of Food Engineering*, v. 62, p. 135–142, 2004.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D1653-03: Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Organic Coating Films, 2003 (Reaprovada em 2008), 5 p.
- _____. D882-10: Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, 2010, 10 p.
- ARANHA, I. B.; LUCAS, E. F. Poli(álcool vinílico) eterificado com cadeias hidrocarbônicas: avaliação do balanço hidrófilo/lipófilo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 11, n. 4, p. 174-181, 2001.
- BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. e VEGA-MERCADO, H., Dehydration of Foods, Chapman & Hall, 330p., 1996.
- BERTUZZI, M. A.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J.C. Physicochemical characterization of starch based films. *Journal of Food Engineering*. v. 82, p. 17–25, 2007.
- BIALOPIOTROWICZ, T. Wettability of starch gel films. *Food Hydrocolloids*. v. 17, p. 141-147, 2003.
- BOBBIO F. O.; BOBBIO P.A. *Introdução a química de alimentos*. 2 ed. São Paulo: Livraria Varela, 1995.
- BRANDELERO, R. P. H.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Effect of the method of production of the blends on mechanical and structural properties of biodegradable starch films produced by blown extrusion. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, p. 1344–1350, 2011.
- CANEVAROLO Jr., S. V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber: São Paulo, 2004.
- CASSINI, A. S.; MARCZAK, L. D. F.; NORENA, C. P. Z. Water adsorption isotherms of texturized soy protein. *Journal of Food Engineering*, v. 77, p. 194-199, 2006.
- CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F.; DEMIATE, I. M. Amidos modificados. In: CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. *Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberosas Latino Americanas*. Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas, v. 3, São Paulo: Fundação Cargill, 2003. p. 246-332.
- CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, 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*. v. 15, n.4, p. 268-273, 2005.
- CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E.M.; AGNELLI, J.A.; MATTOSO, L.H. Amido termoplástico. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 27 p, 2007.
- COULTATE, T. P. Food: The chemistry of its components. *Royal Society of Chemistry*, p. 43-45, 2002.

CUI, S. W.; LIU, Q.; XIE, S. X. Food Carbohydrates, Chemistry, Physical Properties, and Applications. Chapter 8. Starch Modifications and Applications. Editora CRC Press, 2005. eBook ISBN: 978-0-203-48528-6.

CYRAS, V. P.; MANFREDI, L. B.; TON-THAT, M.; VAZQUEZ, A. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, v. 73, p. 55–63, 2007.

DA RÓZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; GANDINI, A.; CURVELO, A. A. S. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. *Carbohydrate Polymers*, 63, p. 417-424, 2006.

DEBEAUFORT, F. F.; QUEZADA-GALLO, J. A.; VOILLEY, A. A. Edible films and coatings: tomorrow's packagings: a review. *Critical Reviews in Food Science*, v. 38, p. 299-313, 1998.

DENARDIN, C.C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 39, n.3, p. 945-954, 2009.

FANG, J.; FAWLER, P.; ESERIG, C.; GONZÁLES, R.; COSTA, J.; CHAMUDIS, L. Development of biodegradable laminate films derived from naturally occurring carbohydrate polymers. *Carbohydrate Polymer*, v. 60, p. 39–42, 2005.

FANG, Q.; HANNA, M. Characterisitics of biodegradable Master-Bi starch base foams as affected by ingredient formulation. *Industrial Crops and Products*, v. 13, p. 219-227, 2001.

FARIAS, M. G.; FAKHOURI, F. M.; CARVALHO, C. W. P.; ASCHERI, J. L. R. Caracterização físico-química de filmes comestíveis de amido adicionado de acerola. *Química Nova*, v. 35, p. 546-552, 2012.

FELDMAN, D. Polymer Barrier Films. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 9, p. 49-55, 2001.

FENNEMA, O. *Química de los Alimentos*. 2a ed. Editorial Acribia: Espanha, 2000. 1258p.

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. Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas – Propriedades gerais do amido. Fundação Cargill: Campinas, 2002.

GARCIA, V.; COLLONA, P.; LOURDIN, D.; BULEON, A.; BIZOT, H.; OLLIVON, M. Thermal transitions of cassava at intermediate water contents. *Journal of Thermal Analysis*, v. 47, p. 1213-1228, 1996.

GARCIA, M. A; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Edible Starch Films and Coatings Characterization: SEM, Water Vapor and Gas Permeabilities. *Journal Scanning Microscop*, v. 21, p. 348–353, 1999.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; FORSELL, P. M.; COLONNA, P. Antiplasticisation and oxygen permeability of starch–sorbitol films. *Carbohydrate Polymers*, v. 43, p. 33–37, 2000.

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

GUERRA, P. M. Modificação química do amido de mandioca e blindagem com poliéster biodegradável – Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

GUINESI, L. S.; DA RÓZ, A. L.; CORRADINI, E.; MATTOSO, L. H. C.; TEIXEIRA, E. M. CURVELO, A. A. S. Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. *Thermochimica Acta*, v. 447, p. 190-196, 2006.

HELDMAN, D.R. e HARTEL, R.W., Principles of Food Processing. Chapman & Hall, p. 1-218, 2000.

HENRIQUE, C. M. Caracterização de filmes de féculas modificadas de mandioca como subsídios para aplicação em pós colheita de hortícolas – Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista "Júlio Mesquita Filho", Botucatu, 2002.

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

JAYASEKARA, R.; HARDING, I.; BOWATER, I.; CHRISTIE, G. B. Y.; LONERGAN, G. T. Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films. *Polymer Testing*, v. 23, p. 17-27, 2004.

LABUZA, T.P., KAAANANAE, A. e CHEN, J.Y. Effects of Temperature on the Moisture Sorption Isotherms and Water Activity Shift of Two Dehydrated Foods, *Journal of Food Science*, v. 50, p. 385, 1985.

LAI, V.M.F., LU, S., LII, C. Molecular characteristics influencing retrogradation kinetics of rice amylopectins. *Cereal Chemistry*, v. 77, p. 272–278, 2000.

LAJOLO, F.M.; MENEZES, E.W. Carbohidratos em alimentos regionales Iberoamericanos. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2006, 648p.

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

LAROTONDA, F. D. S.; MATSUI, K. N.; SOBRAL, P. J. A.; LAURINDO, J. B. Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. *Journal of Food Engineering*, v. 71, p. 394-402, 2005.

LAWAL, O.S.; LECHNER, M.D.; KULICKE, W.M. The synthesis conditions, characterizations and thermal degradation studies of an etherified starch from an unconventional source. *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, p. 1520–1528, 2008.

LIU, H.; XIE, F.; YU, L.; CHEN, L.; LI, L. Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science*, China, v. 34, p. 1348-1368, 2009.

LIU, P.; YU, L.; LIU, H.; CHEN, L.; LI, L. Glass transition temperature of starch studied by a high-speed DSC. *Carbohydrate Polymers*, v. 77, p. 250-253, 2009.

LÓPEZ, O. V.; LECOT, C. J.; ZARITZKY, N. E.; GARCÍA, M. A. Biodegradable packages development from starch based heat sealable films. *Journal of Food Engineering*, 105, p. 254–263, 2011.

MA, X. F.; YU, J. G.; FENG, J. A mixed plasticizer for the preparation of thermoplastic starch. *Chinese Chemical Letters*, v. 15, p. 741-744, 2004.

MALI, S; GROSSMANN, M. V. E.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, v. 56, p. 129–135, 2004.

MALI, S.; KARAM, L.; PEREIRA, R. L.; GROSSMANN, M. Relationships among the composition and physicochemical properties of starches with the characteristics of their films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 52, p. 7720–7725, 2004.

MALI, S.; SAKANAKA, L.; YAMASHITA, F.; GROSSMAN, M. V. E.. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymer*, v. 60, p. 283-289, 2005.

MAPA: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/milho>, acesso em maio de 2013.

MARTINEZ, C.Y.; CUEVAS, F. Evaluación de la calidad culinaria y molinera del arroz. Guia del estudio. Cali: CIAT, 1989.

McLAUGHLIN, C. P. e MAGEE, T. R. A., The Determination of Sorption Isotherm and the Isosteric Heats of Sorption for Potatoes. *Journal of Food Engineering*, v. 35, p. 267-280, 1998.

MOTTA, R. D. P.; ASCHERI, D. P. R.; ASCHERI, J. L. R. Elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de lírio do brejo e de amido de fruto do lobo. *Revistas Processos Químicos*, Anápolis, v. 3, n. 5, 2009, p. 44-50.

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

MUCCILLO, R. C. S. T. *Caracterização e avaliação de amido nativo e modificado de pinhão mediante provas funcionais e térmicas*. 2009. 156 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

MUJUMDAR, A.S. Handbook of Industrial Drying – 2^a Ed., V. 1. Marcel Dekker, Inc. 742 p., 1995.

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

MUSCAT, D.; ADHIKARI, B.; CHAUDHARY, D. S. Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. *Journal of Food Engineering*, v. 109, p. 189–201, 2012.

OLIVEIRA, M.A.; CEREDA, M.P. Efeito da película de mandioca na conservação de goiabas. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 2, p. 97-102, 1999.

PARK, H.; CHOUGH, S.; YOON, S. Properties of Starch-Based Blend Films Using Citric Acid as Additive. II *Journal of Applied Polymer Science*, v. 100, p. 2554-2560, 2006.

PARK, H.; CHOUGH, S.; YUN, Y.; YOON, S. Properties of Starch/PVA Blend Films Containing Citric Acid as Additive. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 13, p. 375-382, 2005.

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). *Food Hydrocolloids*, v. 30, p. 681-690, 2013.

PUTAUX, J.L., BÚLEON, A., CHANZY, H., Network Formation in Dilute Amylose and Amylopectin Studied TEM. *Macromolecules*, v. 33, p. 6416- 6422, 2000.

RABELLO, M. Aditivação de polímeros, São Paulo: Editora Artlibler, 2000, 242p.

RATNAYAKE, W. S.; OTANI, C.; JACKSON, D. S. DSC enthalpic transitions during starch gelatinization in excess water, dilute sodium chloride, and dilute sucrose solutions. Published in *Journal of the Science of Food and Agriculture* 89:12 (September 2009), p. 2156–2164; doi: 10.1002/jsfa.3709.

SAGAR, A. D.; PULLE, J. S., REDDY, S. M.; YADAV, M. V. Microwave assisted synthesis of carboxymethyl starch. *Int. J. Chem. Sci.*, v. 10, p. 36-42, 2012.

SANTOS, S. F. Análise de filmes poliméricos densos de AcC/PHAmcl por técnicas de DSC, DMA, XPS, ângulo de contato e AFM. Dissertação (mestrado) Rio de Janeiro : PUC, Departamento de Física, 2005. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física.

SCHLEMMER, D.; SALES, M. J.; RESCK, I. S. Preparação, Caracterização e Degradação de Blendas PS/TPS Usando Glicerol e Óleo de Buriti como Plastificantes. *Polímeros, Ciência e Tecnologia*, v. 20, n. 1, p. 6-13, 2010.

SHAW, D. J. Introdução à Química de Colóides e Superfícies. 1 ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher/Edusp, 1975.

SILVA, W.A.; PEREIRA, J.; CARVALHO, C.W.P.; FERRUA, F.Q. Determinação da cor, imagem superficial topográfica e ângulo de contato de filmes de diferentes fontes de amido. *Ciência Agrotécnica*, v. 31, p. 154-163, 2007.

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

SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. *Pesq. agropec. bras.*, v. 35, n. 6, p.1251-1259, 2000.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos Processos de Gelatinização e Extrusão de Amido de Milho. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 10, n. 1, p. 24-30, 2000.

SOUZA, A. C.; BENZE, R.; FERRÃO, E. S.; DITCHFIELD, C.; COELHO, A. C. V.; TADINI, C. C. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. *LWT - Food Science and Technology*, v. 46, p. 110-117, 2012.

TESTER, F. R.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch-composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*, London, v. 39, p. 151-161, 2004.

TESTER, R. F.; SOMMERVILLE, M. D. The effects of non-polysaccharides on the extent of gelatinization, swelling and alfa-amylase hydrolysis of maize and wheat starches. *Food Hydrocolloids*, v. 17, p. 41-54, 2003.

TONGDEESOONTORN, W.; MAUER, L. J.; WONGRUONG, S.; RACHTANAPUN, P. Water vapour permeability and sorption isotherms of cassava starch based films blended with gelatin and carboxymethyl cellulose. *Asian Journal of Food and Agro-Industry*, v. 2, p. 501-514, 2009.

TONGDEESOONTORN, W.; MAUER, L. J.; WONGRUONG, S.; SRIBURI, P.; RACHTANAPUN, P. Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films. *Chemistry Central Journal*, p. 5-6, 2011.

ULMAN, A. An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly. Corporate Research Laboratories, Rochester, New York, p. 48-58, 1991.

VAN ARSDEL, W.B. e COPLEY, M.J., Food Dehydration, Vol. 2, AVI Public. Co., Inc., 1973.

VAN DEN BERG, C. e BRUIN, S. Water Activity and its Estimation in Food Systems: Theoretical Aspects. In *Water Activity: Influences of Food Quality*, L.B. Rockland e G.F. Stewart (Ed.). Academic Press, 1981.

VANDEPUTTE, G.E.; DELCOUR, J.A. From sucrose to starch granule to starch physical behavior: a focus on rice starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 58, p. 245-266, 2004.

VARAVINIT, S.; SHOBSNGOB, S.; VARANYANOND, W.; CHINACHOTI, P.; NAIVIKUL, O. Effect of amylose content on gelatinization, retrogradation and pasting properties of flours from different cultivars of Thai rice. *Starch- Stärke*, v. 55, p. 410-415, 2003.

VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L.M.; CEREDA, M.P.; ALVES, A.J.; SCAMPARINI, A.R.P. Mechanical properties, hydrophilicity and water activity of starch-gum films: effect of additives and deacetylated xanthan gum. *Food Hydrocolloids*, v. 19, p. 341-349, 2005.

WANG, P.; WU, X.; DONG-HUA, X.; KUN, X.; YING, T.; XI-BING, D.; WEN-BO, L. Preparation and characterization of cationic corn starch with a high degree of substitution in dioxane-THF-water media. *Carbohydrate Research*, v. 344, p. 851-855, 2009.

WEBER, F.H.; COLLARES-QUEIROZ F.P.; CHANG, Y.K. Caracterização físico química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 29, n. 4, p.748-753, 2009.

WHISTLER, R.L.; BeMILLER, J.N. Starch. In WHISTLER, R.L.; BeMILLER, J.N. *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists*. AACC. St Paul: Eagan Press, p. 117-151, 1997.

WOLF, W.; SPIESS, W.; JUNG, G. Sorption isotherms and water activity of food material. 1ed. London: Elsevier Science Publishing Co., 239 p, 1985.

WURZBURG, O. B. Cross-linking starches. In: WURZBURG, O. B. *Modified starches: properties and uses*. Florida: CRC Press, p. 41-53, 1989.

XU, Y.; KIM, K.; HANNA, M.; NAG, D. Chitosan-starch composite film: preparation and characterization. *Industrial Crops and Products*, v. 21, p. 185-192, 2005.

YAN, Q.; HOU, H.; GUO, P.; DONG, H. Effects of extrusion and glycerol content on properties of oxidized and acetylated corn starch-based films. *Carbohydrate Polymers*, v. 87, p. 707- 712, 2012.

YOUNG, H. Fractionation of starch. In: WHISTLER, R. L.; BeMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. (ed). *Starch Chemistry and Technology*. 2 ed. Orlando: Academic Press, p. 249-283, 1984.

YOUNG, J. F. Humidity control in the laboratory using salt solutions: a review. *Journal of Applied Chemistry*, v.17, p. 241-245, 1976.

YUAN, R.C., THOMPSON, D.B., BOYER, C.D. Fine-structure of amylopectin in relation to gelatinization and retrogradation behavior of maize starches from 3 wx-containing genotypes in 2 inbred lines. *Cereal Chemistry*, v. 70, p. 81-89, 1993.

ZHANG, Y.; HAN, J.H. Plasticization of pea starch films with monosaccharides and polyols. *Journal of Food Science*, v. 71, p. 253-261, 2006.

ZHENG, P.; CHANG, P. R.; YU, J.; MA, X. Formamide and 2-hydroxy-N-[2-(2-hydroxy-propionylamino)-ethyl] propionamide (HPEP) as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 78, p. 296–301, 2009.

ZHOU, M.; ROBARDS, K.; GLENNIE-HOLMES, M.; HELLIWELL, S. Structure and Pasting Properties of Oat Starch. *Cereal Chemistry*, v.75, p. 273-281, 2002.

ZULLO, R.; IANNACE, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. *Carbohydrate Polymers*, v. 77, p. 376–383, 2009.