



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**Efeito da adição de compostos inorgânicos de silício sobre as propriedades
mecânicas, térmicas e ópticas de filmes à base de amido de mandioca**

Camila Horst

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, outubro de 2017

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**Efeito da adição de compostos inorgânicos de silício sobre as propriedades
mecânicas, térmicas e óticas de filmes à base de amido de mandioca**

Camila Horst

Dissertação realizada sob a orientação da Prof. Dra. Tania Maria Haas Costa e co-orientação da Prof. Dra. Simone Hickmann Flôres, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, outubro de 2017

Dedico este trabalho às minhas filhas e ao meu marido:

“Seja como os pássaros que, ao pousarem por um instante sobre ramos muito leves, sentem-nos ceder, mas cantam! Eles sabem que possuem asas.”

Vítor Hugo

AGRADECIMENTOS

Ao meu marido, Lucas, pelo total apoio, por sempre acreditar em mim e me incentivar.

Às minhas filhas, Lara e Helena, por todo o carinho e amor e por tudo o que representam em minha vida.

Aos meus pais e minha irmã, por todo o amparo e dedicação de uma vida.

À minha orientadora, Tania Maria Haas Costa, por ter me dado oportunidade de trabalhar com ela e por acreditar no projeto, dando todo o seu apoio, orientação, incentivo e imensurável contribuição para minha vida profissional e pessoal. Bem como à minha co-orientadora, Simone Hickmann Flôres por toda a disponibilidade, orientação, conhecimento compartilhado. Vocês duas fazem a diferença na minha vida como pesquisadora.

Aos colegas do Laboratório de Compostos Biotivos, pela amizade, pelas conversar e trocas de experiência.

Ao pessoal do Laboratório de Sólidos e Superfícies pela disponibilidade em ajudar sempre que se fez necessário.

Aos colegas de mestrado pela amizade, apoio mútuo e horas de estudo.

Aos amigos, pelos momentos de lazer e descontração. Em especial ao meu amigo e compadre Luis Fernando Brum, por sempre acreditar em mim e me incentivar, por toda a amizade e momentos compartilhados em todos estes anos, por me apresentar o PGCIMAT, mesmo não fazendo parte.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais pela contribuição à minha formação. Aos professores membros da Banca de Avaliação deste trabalho por aceitarem o convite e suas valiosas contribuições. À CAPES, FAPERGS e CNPq pela oportunidade de desenvolver este projeto.

TRABALHOS GERADOS

HORST, Camila; FLÔRES, Simone Hickmann; COSTA, Tania Maria Haas. **Efeito da adição de compostos inorgânicos de silício sobre as propriedades mecânicas de biofilmes à base de amido de mandioca.** I Encontro Multidisciplinar em Ciência dos Materiais do Rio Grande do Sul - 1º MultiMAT, 2016: Porto Alegre - Rio Grande do Sul (Apresentação Oral)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	2
1.1.1 Objetivo Geral	2
1.1.2 Objetivos Específicos	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 EMBALAGENS E SUSTENTABILIDADE	3
2.2 FILMES BIODEGRADÁVEIS	4
2.2.1 Filme de amido	5
2.2.1.1 Amido	6
2.2.2 Agentes Plastificantes	8
2.2.3 Filmes Híbridos	9
2.3 O MÉTODO SOL-GEL	10
2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS	13
2.4.1 Espessura	14
2.4.2 Solubilidade	14
2.4.3 Propriedades Mecânicas	14
2.4.4 Propriedades de Barreira	15
2.3.4.1 Permeabilidade de Vapor de Água (PVA)	15
2.4.5 Propriedades Ópticas	16
2.4.6 Propriedades Térmicas	16
2.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	17
3 METODOLOGIA	18
3.1 PREPARAÇÃO DOS FILMES	18
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	20
3.2.1 Determinação de Espessura	20
3.2.2 Umidade	21
3.2.3 Solubilidade	21
3.2.4 Grau de Intumescimento	22
3.2.5 Propriedades mecânicas	22
3.2.6 Permeabilidade de vapor d'água (PVA)	23
3.2.7 Propriedades ópticas usando espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis)	24

3.2.8 Propriedades térmicas	25
3.2.8.1 Análise termogravimétrica (TGA)	25
3.2.9 Propriedades Morfológicas usando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	25
3.2.10 Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	25
3.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	27
4.1.1 Visão geral dos resultados	27
4.1.2 Determinação de Espessura	34
4.1.3 Umidade	34
4.1.4 Solubilidade	35
4.1.5 Grau de Intumescimento	35
4.1.6 Propriedades Mecânicas	36
4.1.7 Permeabilidade de Vapor D'água	40
4.1.8 Opacidade	42
4.1.9 Análise termogravimétrica	43
4.1.10 Propriedades Morfológicas usando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
4.1.11 Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	51
5 CONCLUSÕES	55
6 PERSPECTIVAS FUTURAS	56
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura da amilose e amilopectina.	7
Figura 2 Transição sol-gel e formação de gel polimérico.	12
Figura 3 Determinação da espessura dos filmes de amido.....	21
Figura 4 Análise de solubilidade dos filmes em água.	21
Figura 5 Texturômetro TA-XT2 (Stable Micro Systems, Surrey, UK).....	23
Figura 6 Células de permeação armazenadas em cuba de vidro para análise de PVA... 24	
Figura 7 Espectrofotômetro (Shimadzu UV 1601PC) utilizado na análise de transmissão de luz e opacidade dos filmes biodegradáveis.....	24
Figura 8 Analisador termogravimétrico utilizado para análise de estabilidade térmica dos filmes biodegradáveis.	25
Figura 9 Influência do glicerol na flexibilidade dos filmes. Amostras G0.50T0.75T, G1.25T0.75T e G2.00T0.75T.....	27
Figura 10 TEOS, água e álcool etílico 95%, diagrama ternário de fases a 25 °C.....	37
Figura 11 Termogramas dos filmes G0.50T0.75, G0.72T0.22 e G0.72T1.28	44
Figura 12 Termogramas dos filmes G1.25T0.00, G1.25T0.75 e G1.25T1.50	44
Figura 13 Termogramas dos filmes G1.80T0.22, G1.80T1.28 e G2.00T0.75	45
Figura 14 Termogramas dos filmes G0.50T0.75, G1.25T0.75, G2.00T0.75 e G1.25T0.00.....	45
Figura 15 Micrografias do filme G0.50T0.00 – Mag = 500 x (a), Mag = 1500 x (b) ...	47
Figura 16 Micrografias dos filmes G1.25T0.75 (1), G2.00T0.75 (2), G0.50T0.75 (3). Imagens 1a, 2a e 3a, mag = 200 x. Imagens 1b, 2b e 3b, mag = 500 x.	48
Figura 17 Micrografias dos filmes G1.25T1.50T (1), G1.25T2.00T (2), G0.50T0.75T (3), G0.50T2.00T (4). Imagens 1a, 2a, 3a e 4a mag = 500 x. Imagens 1b, 2b, 3b e 4b mag = 1500 x.	49
Figura 18 Micrografias dos filmes G0.50T2.00T (1a), G0.50T2.00Ti (1b), G1.25T2.00T (2a), G1.25T2.00Ti (2b). Magnificação de 1500 x.	50
Figura 19 Microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das regiões especificadas.....	51
Figura 20 Espectro de FTIR os filmes G0.50T0.00, G0.50T0.75T, G0.50T2.00T.....	52
Figura 21 Espectro de FTIR os filmes G1.25T0.00, G1.25T0.75T, G1.25T2.00T.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Valores Codificados e reais de concentração de glicerol e TEOS dos ensaios do planejamento 2 ² rotacional completo.....	19
Tabela 2 Formulações utilizadas para os testes adicionais.....	20
Tabela 3 Resultados das análises de grau de intumescimento (GI), umidade (U), solubilidade em água (SA), PVA, resistência à tração (TS), porcentagem de alongação na ruptura (E), Módulo de Young (YM) e opacidade (OP) a 600 nm dos filmes elaborados a partir do planejamento fatorial completo 2 ²	29
Tabela 4 Coeficientes de regressão das equações de segunda ordem para cada variável e valores correspondentes de p, F (calculado e tabulado) e R ²	30
Tabela 5 Resultados testes adicionais dos filmes com adição de 0,50% de glicerol e TEOS nas concentrações de 0,00, 0,75 e 2,00%, com diferentes métodos de solubilização	32
Tabela 6 Resultados testes adicionais dos filmes com adição de 1,25% de glicerol e TEOS nas concentrações de 0,00, 0,75, 1,50 e 2,00%, com diferentes métodos de solubilização	32
Tabela 7 Resultados testes adicionais dos filmes com adição de 2,00% de glicerol e TEOS nas concentrações de 0,00, 0,75 e 2,00%, com diferentes métodos de solubilização	33
Tabela 8 Resultados comparativos dos testes mecânicos em formulação com 20 % de álcool etílico e ponto central do planejamento fatorial completo.....	37
Tabela 9 Percentuais de perda de massa por faixa de temperatura.	43
Tabela 10 Composição elementar segundo análise de espectroscopia de energia dispersiva	51

LISTA DE ABREVIATURAS

AAOC - Official methods of analysis

AS - Solubilidade em água

E - Porcentagem de alongação na ruptura

EDS - Espectroscopia de energia dispersiva

FTIR - Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier

GI - Grau de intumescimento

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

OP - Opacidade

PA - Poliamida

PE - Polietileno

PET - Polietileno tereftalato

PLA – Poliálcool láctico

PP - Polipropileno

PVA - Permeabilidade de vapor d'água

TEOS - Tetraetil ortosilicato

TGA - Análise termogravimétrica

TS - Resistência à tração

U - Umidade

UR - Umidade relativa

UV - Ultravioleta

MY - Módulo de Young

RESUMO

A preocupação com o meio ambiente tem aumentado o interesse em torno da pesquisa e desenvolvimento de embalagens biodegradáveis. A hidrofiliabilidade característica destes filmes afeta as propriedades mecânicas e de barreira, limitando a sua utilização. A elaboração de filmes híbridos tem sido estudada como hipótese para melhorar estas propriedades. Porém são escassos os trabalhos que relatam o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis híbridas organo-inorgânicas para alimentos. Neste contexto, foi proposta a preparação de filmes biodegradáveis usando a técnica de *casting*, utilizando como base amido de mandioca e glicerol, com incorporação de precursor alcóxido contendo silício (TEOS) em diferentes concentrações e diferentes técnicas de solubilização. A adição do TEOS visa incorporar ao sistema fases de sílica para modificar propriedades dos filmes. Os materiais foram caracterizados por técnicas de FTIR, MEV, TGA, opacidade, solubilidade em água, grau de intumescimento, PVA, e propriedades mecânicas. A adição de TEOS mostrou-se mais eficaz quando passou por processo de pré-hidrólise antes da incorporação à solução filmogênica, interferindo significativamente nos resultados das análises mecânicas, óticas e de barreira. Nas micrografias do MEV verificou-se que as fases de sílica estavam uniformemente incorporadas ao polímero, porém apresentando domínios micrométricos. Os filmes híbridos biodegradáveis produzidos apresentam propriedades satisfatórias sendo viável a continuidade de pesquisas nessa área, visando o melhoramento do processo e futura aplicação como embalagem de alimentos na forma de filmes ou embalagens rígidas.

Palavras-chave: Embalagem biodegradável, filme híbrido, glicerol, TEOS

ABSTRACT

Concern about the environment has increased interest in the research and development of biodegradable packaging. The characteristic hydrophilicity of these films affects the mechanical and barrier properties, limiting their use. The elaboration of hybrid films has been studied as a hypothesis to improve these properties. However, there are few reports about development of biodegradable hybrids films, organic-inorganic for food. In this context, it was proposed the preparation of biodegradable films using the casting technique, based on cassava starch and glycerol, with incorporation of an alkoxide precursor containing silicon (TEOS) in different concentrations and solubilization techniques. The addition of TEOS aims to incorporate silica phases into the system to improve film properties. The materials were characterized by FTIR, SEM, TGA, opacity, water solubility, swelling, WVP and mechanical properties. The addition of TEOS was more efficient when it underwent prehydrolysis before incorporation into the film-forming solution, significantly interfering with the results of the mechanical, optical and barrier analyzes. In SEM micrographs it was found that the silica phases were uniformly incorporated into the polymer, however presenting micrometric domains. The films produced have satisfactory properties in the elaboration of biodegradable hybrid films, being viable the continuity of researches in this area, intending at the improvement of the process and future application as food packaging in the form of films of rigid packaging.

Keywords: Biodegradable packaging, hybrid film, glycerol, TEOS

1 INTRODUÇÃO

O uso de embalagens em alimentos tem como objetivo o aumento da vida de prateleira, redução de trocas gasosas e perda de massa, proteção física, dentre outros benefícios. Durante as etapas de transporte, estocagem e manuseio, as embalagens também exercem papel de facilitador além de conferir proteção aos alimentos.¹

Entretanto, a maioria dos materiais utilizados para produção de embalagens é proveniente de fontes não renováveis, como o petróleo, e devido a sua hidrofobicidade característica, estes materiais são altamente resistentes ao processo de degradação. As embalagens convencionais são responsáveis por grande parte do acúmulo de lixo em centros urbanos, causando não somente danos ambientais como também sanitários. Devido a isso, novas tendências vêm surgindo a fim de minimizar o impacto que estas embalagens causam ao meio ambiente.² Os filmes biodegradáveis e/ou comestíveis surgiram como uma alternativa para suprir esta necessidade ambiental.

Os filmes são definidos como uma camada fina e contínua que são utilizados com o objetivo de aumentar a vida de prateleira do alimento, atuando como barreira mecânica além de evitar contaminações por microrganismos e perda de qualidade devido à transferência de massa.^{3, 4, 5} Os filmes biodegradáveis são classificados de acordo com a natureza de seus componentes: hidrocolóides (polissacarídeos, proteínas), lipídeos (ácidos graxos, ceras), compósitos (combinação de substâncias a partir das duas categorias anteriores).^{6, 7}

O amido é o polissacarídeo de reserva das plantas, é encontrado em grande abundância nos tecidos de vegetais, como em tubérculos e cereais.⁸ O amido é composto por cadeias de amilose e amilopectina. É amplamente renovável e disponível.⁹ Filmes produzidos a base de amido são largamente estudados por não apresentar sabor, odor ou cor e por apresentar baixa permeabilidade ao oxigênio, em baixas condições de umidade relativa. Porém, muitos pesquisadores afirmam que o uso do amido como biopolímero, não é muito viável, devido a algumas propriedades, tais como, baixa barreira à umidade, baixa resistência mecânica e a água, além do rápido envelhecimento (retrogradação).^{10, 11, 12} Buscar meios de melhorar estas propriedades poderia ampliar suas possibilidades de aplicação.^{3, 11, 13}

Aos filmes podem ser adicionados aditivos com o intuito de melhorar seu desempenho através da modificação de suas propriedades. Os plastificantes são

compostos de baixo peso molecular, adicionados aos filmes com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas, físicas e de barreira. Os plastificantes atuam nas ligações de hidrogênio, reduzindo as forças intermoleculares ao longo da cadeia, e assim modificando suas propriedades. Geralmente são utilizados como plastificante o glicerol, manitol, sorbitol e sacarose, sendo o glicerol e o sorbitol mais utilizados em filmes de amido.^{3, 5,}
14

A elaboração de filmes híbridos é uma alternativa a ser explorada para suprir estas carências nos filmes orgânicos. Existem poucos estudos relacionados à adição de componentes inorgânicos em filmes de amido e pesquisas recentes indicam que a adição de silanos a materiais poliméricos melhoram suas propriedades mecânicas.^{11, 15}

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do trabalho é a elaboração e caracterização de filme a base de amido adicionando precursor inorgânico contendo silício durante a síntese, visando uma polimerização simultânea de modo que as cadeias fiquem entrelaçadas ou ligadas e conseqüentemente melhorando a resistência mecânica ou outras propriedades dos filmes biodegradáveis.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a. Produzir filmes de amido, utilizando o glicerol como plastificante;
- b. Adicionar às soluções filmogênicas, precursor de silício para síntese de componentes inorgânicos, visando a policondensação simultânea ao amido;
- c. Caracterizar os filmes quanto às propriedades mecânicas (resistência à tração e porcentagem de alongação na ruptura), térmicas, óticas, de barreira, além de análises estruturais.
- d. Avaliar o efeito da adição de fases de sílica nas características dos filmes;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EMBALAGENS E SUSTENTABILIDADE

As embalagens em alimentos são utilizadas com o intuito de aumentar sua vida de prateleira, através da redução de trocas gasosas com o meio, proteção contra danos físicos, proteção contra perda de massa excessiva, entre outros benefícios. As embalagens de alimentos devem também facilitar e garantir proteção durante as etapas de transporte, estocagem e manuseio.^{1,2}

A utilização de embalagens vai além da proteção e aumento da vida de prateleira, é também uma ferramenta de marketing e vendas, utilizada pelas empresas para conquistar consumidores cada vez mais exigentes. As embalagens transmitem a identidade da marca através da cor, formato, material utilizado, além de informações sobre o produto. A rotulagem é exigida por regulamentações governamentais e traz dados como peso, composição, tabela nutricional e instruções de uso.¹

As embalagens têm importância histórica como ferramenta para desenvolvimento de comércio e cidades.¹ O consumo de embalagens por determinada população é utilizado como parâmetro para verificação de desenvolvimento econômico. Um desenvolvimento satisfatório deve ocorrer de forma sustentável, aliando utilização responsável de recursos naturais e necessidades econômicas.¹⁶

As embalagens, de acordo com sua utilização, são classificadas em primárias, secundárias e terciárias. As primárias ficam em contato direto com o produto; as secundárias têm a função de agrupar, para facilitar a manipulação e a apresentação, protegendo o produto em sua embalagem primária; as terciárias protegem e auxiliam o transporte das mercadorias acondicionadas em embalagens primárias e secundárias.¹⁶

Dentre os materiais utilizados para a produção de embalagens, destacam-se os plásticos, devido à versatilidade e baixo custo. De acordo com a Associação Brasileira da Indústria de Plástico, a produção de plástico no Brasil em 2016 foi de aproximadamente 5,8 milhões de toneladas e corresponde a 13,5% dos materiais descartados no país. O setor de bebidas e alimentos correspondem, respectivamente, a 5,8% e 19% do consumo de transformados plásticos, este segundo ficando atrás apenas da área de construção civil, com 25,7%.

Os plásticos mais utilizados na confecção de embalagens são o polietileno tereftalato (PET), polipropileno (PP), polietileno (PE) e poliamida (PA).¹⁸ Os plásticos

são polímeros derivados do petróleo. Uma grande desvantagem na utilização desta fonte de matéria-prima é o fato de polímeros sintéticos não serem biodegradáveis e causarem impactos negativos ao meio ambiente.^{2, 16} Os filmes biodegradáveis e/ou comestíveis surgiram como uma alternativa para suprir esta necessidade ambiental.

2.2 FILMES BIODEGRADÁVEIS

É considerado filme qualquer material utilizado para envolver o alimento com o intuito de prolongar a vida de prateleira do mesmo, agindo como reforço ou substituição de camadas naturais a fim de minimizar a perda de umidade e controlar as trocas gasosas. Os filmes podem também controlar perdas de outros componentes importantes e contribuir para a esterilidade da superfície, geralmente apresentam espessura inferior a 0,3 mm.³

A maioria dos filmes é obtida a partir de polímeros de alto peso molecular. As forças de coesão necessárias para formar matriz filmogênica dependem de estruturas poliméricas de cadeias longas dispersas em solventes adequados. Agentes de ligação cruzada, presença de aditivos e condições ambientais durante a formação do filme também influenciam as forças de coesão.¹⁹

Os biopolímeros mais comumente utilizados na elaboração de filmes são as proteínas, polissacarídeos e lipídeos, que podem ser utilizados sozinhos ou em combinações.^{6, 7} A utilização de amido como base para a elaboração de filmes se dá devido ao baixo custo, ser relativamente fácil de manusear, totalmente biodegradável e amplamente disponível na natureza, porém os filmes de amido possuem propriedades mecânicas fracas.¹⁰

Os biopolímeros podem ser aplicados na forma de filmes/películas previamente termomoldados ou como coberturas/revestimentos. Os filmes podem ser utilizados como embalagens e as coberturas são aplicadas diretamente no alimentos. Estas coberturas podem ser aplicadas por imersão ou pulverização da solução filmogênica.²⁰

2.2.1 Filme de amido

A capacidade de formação de filme a partir do amido se dá devido à linearidade da cadeia de amilose. Quando em solução, estas moléculas tendem a se dispor paralelamente, formando ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Esta interação diminui a afinidade com a água favorecendo a formação de géis.²¹

A gelatinização é o processo inicial para a obtenção de material termoplástico a base de amido. Neste processo ocorre a destruição da estrutura granular semi-cristalina, originando uma matriz polimérica amorfa. Ao término deste processo, as moléculas tendem a se reorganizar, formando novas ligações de hidrogênio, podendo originar novos centros cristalinos; estas alterações são conhecidas como recristalização ou retrogradação. A recristalização é responsável pelo envelhecimento dos filmes, tornando-os rígidos e suscetíveis à quebra. A transição vítrea e as condições de armazenamento influenciam a celeridade da recristalização.^{11, 21}

Uma limitação bastante significativa para o uso de filmes biodegradáveis a base de amido são as suas características hidrofílicas que reduzem a estabilidade dos mesmos quando expostos a diferentes condições ambientais, assim como as fracas propriedades mecânicas.^{11, 20}

Com o intuito de melhorar as propriedades dos filmes de amido, a adição de agentes de reforço tem sido uma alternativa relatada por diversos autores nos últimos anos. Para melhorar as propriedades mecânicas encontram-se alternativas como a adição de cerâmicas, fibras celulósicas, óxido de zinco, utilização de polímeros sintéticos como o polivinil álcool.^{22, 23, 24, 25}

A literatura é vasta ao que se refere à desenvolvimento e aperfeiçoamento de biopolímeros flexíveis, mas ainda são escassas as pesquisas relacionadas à elaboração de embalagens biodegradáveis rígidas.^{1, 2, 3, 6, 7, 11} Estudos recentes têm demonstrado a aplicação dos polímeros biodegradáveis na produção de utensílios, como copos, embalagens rígidas, bandejas descartáveis, entre outros.²⁶ Biduski et al. (2017) estudaram os efeitos da modificação ácida e oxidativa do amido de sorgo para elaboração de filmes, e indicaram que os filmes utilizando o amido duplamente modificado possuem aplicação para embalagens rígidas. Gorassi et al. (2008) desenvolveram material a base de poliácido láctico (PLA) para ser utilizado como embalagem rígida e acrescentaram sulfato de cálcio para melhorar as propriedades de barreira ao vapor de água do filme. Outros autores também citam a elaboração de filme a base de PLA e sulfato de cálcio como potencial

material a ser utilizado no desenvolvimento de embalagens rígidas.^{29, 30, 31} Com o aperfeiçoamento deste segmento aumentariam as possibilidades de aplicações para embalagens menos agressivas ao meio ambiente.

2.2.1.1 Amido

O amido é encontrado em grande abundância nos tecidos de plantas, como em tubérculos e no endosperma de sementes, refletindo sua atuação como carboidrato de reserva, fornecendo cerca de 70% a 80% das calorias consumidas pelo homem.¹⁴ O amido e os produtos oriundos de sua hidrólise constituem a maior parte dos carboidratos digeríveis na dieta humana.³²

O amido é, estruturalmente, um homopolissacarídeo composto por cadeias de amilose e amilopectina (Figura 1). As proporções em que estas estruturas aparecem diferem entre as diversas fontes, entre as variedades de uma mesma espécie e, ainda, numa mesma variedade, de acordo com o grau de maturação da planta, o amido de mandioca possui teor de amilose de 18 %, estas proporções influenciam na viscosidade e poder de geleificação dos amidos.^{10, 33} O Quadro 1 apresenta as proporções de amilose de diferentes fontes de amido.

Quadro 1 Conteúdo de amilose de diferentes fontes de amido

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

Fonte: Adaptado de Bobbio e Bobbio, 1995

A amilose consiste em cadeias longas lineares, formado por unidades de D-glicose por ligações glicosídicas α 1→4. Esta configuração das ligações confere à amilose

estrutura helicoidal. Tais cadeias variam em massa molecular de uns poucos milhares até mais de um milhão. A amilopectina também tem uma alta massa molecular (até cem milhões), porém, ao contrário da amilose é altamente ramificada. As ligações glicosídicas encontradas entre as unidades de glicose nas cadeias de amilopectina são α 1→4, mas nos pontos de ramificação (cerca de um a cada 24-30 unidades) ocorrem ligações α 1→6 nas unidades de D-glicose e estas são constituídas por duplas hélices. ³⁵

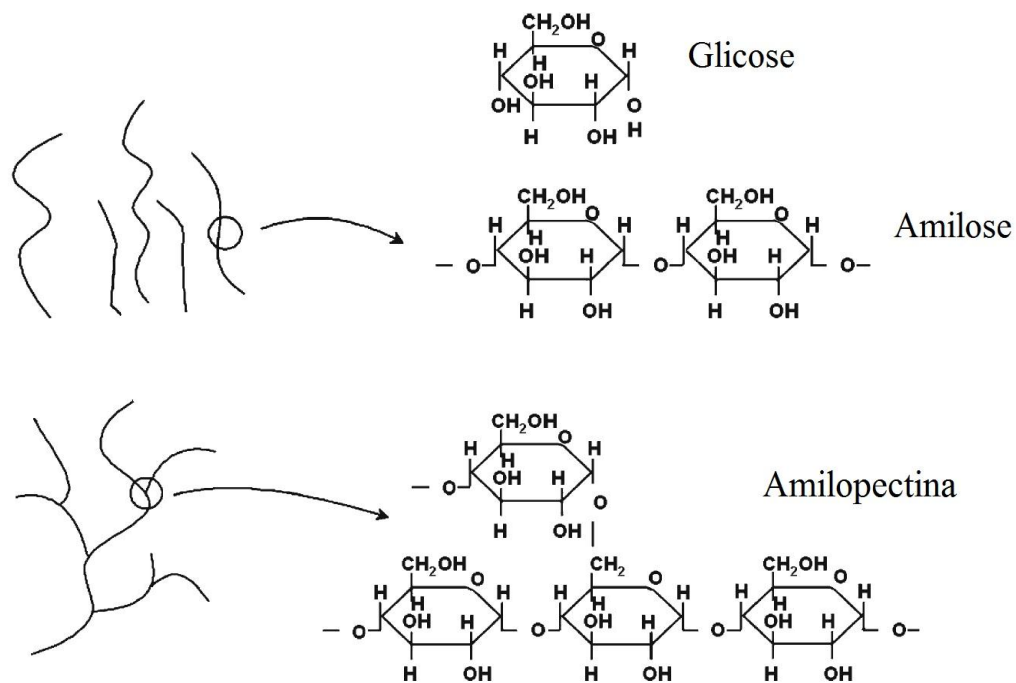


Figura 1 Estrutura da amilose e amilopectina.

Fonte: Embuscado, 2009.

Moléculas de amilose e/ou amilopectina dispostas radialmente compõem os grânulos de amido. Estes possuem camadas alternadas de regiões cristalinas e não cristalinas. A cristalinidade dos grânulos é descrita principalmente em função das duplas hélices formadas pelas ramificações da amilopectina. ³²

Os grânulos de amido são relativamente densos, e, quando dispersos em água, produzem suspensão de baixa viscosidade, e esta quando é submetida ao aquecimento, forma um gel. O processo de gelatinização é decorrente da desordem molecular dentro dos grânulos devido ao aumento da temperatura. Esta perturbação é evidenciada pela

perda da birrefringência e cristalinidade. Durante este processo ocorre o rompimento das ligações de hidrogênio mais fracas entre as cadeias de amilose e amilopectina e o intumescimento dos grânulos de amido, aumentando a viscosidade da solução. A gelatinização ocorre em intervalos específicos de temperatura para cada fonte de amido.^{32, 33} O Quadro 2 apresenta os intervalos das temperaturas de gelatinização para diferentes tipos de amido.

Quadro 2 Intervalos de temperatura de gelatinização de alguns amidos

Amido	Intervalo de Temperatura de Gelatinização (°C)
Milho	62 - 72
Arroz	67 - 77
Mandioca	58 - 70
Batata	56 - 66
Trigo	52 - 63
Sorgo	68 - 75
Milho Ceroso	63 - 72

Fonte: Bobbio e Bobbio, 1995

2.2.2 Agentes Plastificantes

A adição de plastificantes é realizada para diminuir a fragilidade do filme. Durante o processo de gelatinização, ocorre o rearranjo das moléculas de amido em frações lineares ligadas por ligações de hidrogênio, a força destas ligações resulta em um filme quebradiço, a adição de plastificante se faz necessária, pois atua diminuindo estas forças intermoleculares.^{3, 21}

O processo de plastificação ocorre na região amorfa da cadeia, pois possui maior mobilidade molecular, facilitando a interrupção da formação das ligações de hidrogênio.²¹

Os poliálcoois; como o glicerol, sorbitol, propileno glicol; são comumente utilizados como plastificantes. Estes devem ser compatíveis com o polímero e sua adição, geralmente, é na proporção de 10 a 60 g/g de matéria seca. A concentração de adição deste componente influencia as propriedades do filme, sendo assim, a escolha depende das propriedades desejadas para a sua aplicação.^{3, 11, 21}

O glicerol, quando comparado ao sorbitol, possui maior caráter hidrofílico, absorvendo mais moléculas de água que também atuam como plastificantes. Devido às moléculas de glicerol serem menores, estas têm acesso facilitado às cadeias de polissacarídeos, tornando-as mais suscetíveis à redução das interações moleculares. Esta redução das interações aumenta o espaçamento intermolecular e conseqüentemente diminui a resistência à tração.^{11, 21}

A redução das forças intermoleculares também atua na diminuição da temperatura de transição vítrea, pois, possivelmente, diminui descontinuidades e zonas quebradiças. Assim como aumenta permeabilidade ao vapor d'água, O₂ e compostos aromáticos, devido ao aumento da mobilidade da cadeia, ocorre a diminuição da densidade das moléculas, facilitando a difusão de gases através do filme.^{11, 21}

2.2.3 Filmes Híbridos

As características hidrofílicas dos filmes de amido influenciam principalmente as propriedades mecânicas e barreira. Devido a estas limitações que impactam na utilização destes materiais, uma hipótese que tem sido estudada é a possibilidade de formação de filmes híbridos.

A adição de material inorgânico a uma base orgânica é realizada com o intuito de melhorar a estabilidade térmica e mecânica, dependendo das características do material inorgânico e da interação resultante neste material híbrido, permite também a modulação do índice óptico e pode conferir propriedades magnéticas, elétricas e eletroquímicas interessantes.³⁶

A adição de nanopartículas também é uma opção para modificar positivamente as propriedades de filmes de amido. Segundo Falguera et al. (2011), uma nanopartícula é uma partícula de escala nanométrica que quando combinada com polímeros naturais é capaz de formar filmes nanobiocompósitos. Rhim & Ng (2007), obtiveram melhora significativa nas propriedades mecânicas e físicas de filmes poliméricos com nanopartículas de argila, quando comparadas com o polímero puro ou compósitos convencionais. Yu et al. (2009) adicionaram nanopartículas de ZnO a filme de amido de ervilha e descobriu que permeabilidade ao vapor de água diminuiu acentuadamente com a adição de nanopartículas, a redução foi de 4,20 g/mPah para 3,42 g/mPah

A adição de cerâmicas em filmes a base de diferentes fontes de amido tem sido relatada como eficaz para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira. Sadegh-

Hassani & Nafchi (2014) utilizaram nanopartículas de haloisita em filme a base de amido de batata obtendo um aumento máximo de 34% no TS e 100 % no módulo de Young, já a permeabilidade de vapor de água diminuiu 350 %. Carvalho et al. (2001) adicionou caolin e alcançou ~50% de aumento no TS. Avella et al. (2005) relataram melhora das propriedades mecânicas dos filmes à base de amido contendo nanocompósito de argila.

Morales et al. (2015) elaboraram filmes de amido de mandioca reforçados com nanotubos de carbono e hercinita (FeAl_2O_4) e obteve aumento de 370% no módulo de Young, 138% da resistência à tração e uma diminuição de 70% na permeabilidade de vapor de água.

Filmes a base de amido de milho e PLA contendo nanopartículas de SiO_2 foram elaborados por Tang et al. (2009), a presença de nanopartículas de SiO_2 aumentou o TS de 9,03 MPa para 15,33 MPa.

A adição de compostos inorgânicos têm se mostrado eficaz na melhora das propriedades não somente em filmes a base de amido. Voon et al. (2012) elaboraram filmes de gelatina bovina reforçados com nanopartículas de argila e com nanopartículas de SiO_2 , e ambos os reforços se mostraram eficazes na melhora das propriedades de barreira e mecânicas. Filmes de quitosana, metilcelulose e nanopartículas de sílica foram elaborados por Mura et al. (2011), sendo o reforço considerado excelente para a melhora das propriedades mecânicas. Estas melhoras também foram relatadas por Kadam et al. (2013) que analisou filmes de proteína do leite contendo nanopartículas de sílica e titânia.

A elaboração de filmes híbridos é uma alternativa que tem se demonstrado eficaz e por este motivo tem despertado interesse dos pesquisadores. Esta ainda é uma área pouco explorada, mas que tem demonstrado grande potencial para otimização das propriedades dos biopolímeros.

2.3 O MÉTODO SOL-GEL

O processo sol-gel é definido como qualquer rota de síntese em que ocorre a transição do sistema de sol para gel. O termo sol refere-se à dispersão estável de partículas coloidais em um fluido e o termo gel como a imobilização da fase líquida nos interstícios através de processos de reticulação ou polimerização.^{47, 48}

A obtenção de novos materiais híbridos faz parte da evolução tecnológica e surge devido a necessidade de otimizar as propriedades dos materiais puros para determinadas aplicações. Os materiais puros são combinados a fim de compensar as propriedades

individuais. Zoppi e Nunes (1997) afirmam que este sinergismo não depende somente das propriedades de cada material, mas também da morfologia e características de interface. Neste contexto, a preparação de materiais híbridos organo-inorgânicos através do método sol-gel tem elevada relevância, pois este método permite uma boa dispersão das fases inorgânica e orgânica a nível molecular. Além disso, o interesse da comunidade científica pelo método sol-gel é justificado pela possibilidade de esta técnica possibilita a obtenção de materiais na forma de pós, filmes e monolitos de elevada pureza e homogeneidade, utilizando baixas temperaturas de processamento.

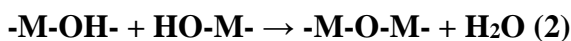
Para o método sol-gel podem ser utilizados como precursores inorgânicos sais (cloretos, nitratos, etc.) ou alcóxidos metálicos ou de silício.

O processo sol-gel ocorre através da hidrólise, condensação e polimerização de alcóxidos metálicos ou de silício, formando uma rede inorgânica em solução. Geralmente as reações de polimerização e o processo de gelatinização ocorrem através da interação de cadeias poliméricas lineares ou de nanopartículas primárias. Os alcóxidos metálicos são representados pela fórmula geral $M(OR)_n$ onde M é um íon metálico e R é um grupo alquila. A adição de água acarreta na hidrólise dos alcóxidos metálicos, como representado pela equação (1).^{47, 48}

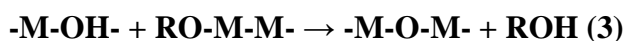


Após a hidrólise ocorre a condensação, formando ligações $-M-O-M-$, através da desidratação ou desalcolização, conforme as equações (2) e (3), respectivamente.

- Desidratação



- Desalcolização



Assim as redes poliméricas contendo óxidos inorgânicos são progressivamente formadas. Este processo sofre influência do tipo de solvente, concentração e natureza dos

alcóxidos, catalizador utilizado, temperatura, pH e a quantidade de água. Estes fatores determinam as velocidades das reações de hidrólise, de condensação e de polimerização e, dependendo do ajuste desses fatores, pode ser formado um gel polimérico linear ou um gel reticulado.^{49,50} A Figura 2 representa a transição sol-gel e formação de gel polimérico.

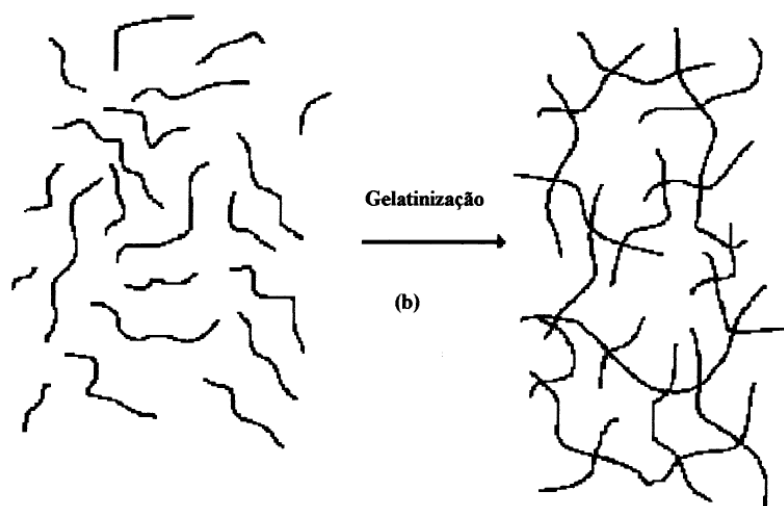


Figura 2 Transição sol-gel e formação de gel polimérico.

Fonte: Alfaya; Kubota, 2001.

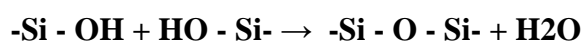
Os alcóxidos mais utilizados na elaboração de novos materiais via sol-gel são os de silício, alumínio, zircônio e titânio. Os alcóxidos de silício são os mais amplamente utilizados e estudados. Estes são representados pela fórmula geral $\text{Si}(\text{OR})_4$.^{47, 48}

Utilizando como precursor inorgânico um alcóxidosilano, a reação de polimerização sol-gel inicia com a hidrólise deste em solvente orgânico (Equação 4), formando partículas com a função silanol que inicialmente, via condensação (Equação 5), formam um sol. A continuidade do processo leva a formação de um gel.

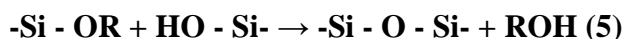
- Hidrólise



- Condensação



ou



As taxas de hidrólise e condensação afetam as propriedades do produto final. As variações na velocidade da hidrólise podem formar géis com diferentes graus de homogeneidade, além de afetar as relações estequiométricas entre os oxi-hidróxidos constituintes das cadeias poliméricas.^{51,52}

O fato da reação sol-gel iniciar com uma solução de precursores realizada em temperatura ambiente permite a inserção de espécies moleculares, nanométricas, ou poliméricas, orgânicas ou inorgânicas. Essas espécies ficam retidas na estrutura do gel após a polimerização, abrindo assim a possibilidade de preparação de vários materiais nanocompósitos ou híbridos.⁴⁸

2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS

O controle da formulação do filme permite o monitoramento das propriedades mecânicas e de barreira, melhorando a eficiência de preservação dos alimentos embalados. O estudo da microestrutura do filme e interações entre seus componentes oferece uma visão sobre fundamentais aspectos da ciência de materiais e tecnologias práticas para possíveis aplicações.³

A funcionalidade dos biopolímeros sofre grande influência das propriedades físicas e químicas, tais como as propriedades mecânicas (resistência à tração, alongamento na ruptura), ópticas (opacidade), térmicas (estabilidade térmica) e a capacidade de atuar como barreira ao vapor de água.⁵³ Os filmes biodegradáveis são sensíveis às variações de temperatura e umidade relativa do ar, o que pode acarretar em alterações nas propriedades. A fim de se obter resultados mais confiáveis, é necessário padronizar as condições de temperatura e de umidade relativa a que as amostras serão submetidos durante as análises.²¹

2.4.1 Espessura

A espessura é um parâmetro de medida muito importante, pois tem influência direta nas propriedades mecânicas, ópticas e de barreira.⁵⁴ O controle da espessura de filmes elaborados pela técnica de *casting* é realizado através da concentração (g/cm^2) de solução filmogênica a ser vertida em recipientes apropriados para secagem, este parâmetro sofre influência de fatores como a temperatura e tempo de secagem, além da viscosidade da solução.⁵⁵

O controle da espessura é importante a fim de manter a homogeneidade e repetibilidade dos experimentos, tornando possível validar a comparação entre as propriedades dos filmes.⁵⁶

2.4.2 Solubilidade

A solubilidade em água é uma propriedade importante dos filmes biodegradáveis no que se refere ao seu emprego, pois algumas aplicações requerem insolubilidade em água para manter a integridade do produto.⁵⁷ A maioria dos biopolímeros, em suas formas nativas, são solúveis em água.

A obtenção de filmes com boas propriedades de barreira ao vapor de água, isto é, com baixa permeabilidade dentro de uma grande faixa de umidade relativa, implica na utilização de um material de baixa solubilidade em água, ou seja, de caráter mais hidrofóbico.⁵⁸

Filmes formados a partir de hidrocolóides hidrofílicos, com plastificantes hidrofílicos tendem a ser mais solúveis do que aqueles em que se utilizam componentes hidrofóbicos. Com a adição de proteínas e lipídeos à matriz polimérica, a solubilidade tende a diminuir devido ao tamanho das partículas que esses compósitos apresentam. A incorporação de agentes de ligação cruzada, que promovem a reticulação da matriz polimérica, resulta na diminuição da solubilidade do filme.³

2.4.3 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes são características determinantes para a sua utilização como material de embalagem, devido ao manuseio a que estão sujeitos os produtos durante sua distribuição e comercialização. As propriedades funcionais dos

filmes são fortemente influenciadas pelas condições de processos, pela formulação e pelos plastificantes usados. As propriedades requeridas para os filmes dependem principalmente das características do produto que será embalado, entretanto, baixa permeabilidade ao oxigênio é requerida em produtos sensíveis à oxidação, como gorduras poli-insaturadas.¹

As propriedades mecânicas dos filmes biodegradáveis dependem da natureza do material filmogênico utilizado e de sua coesão estrutural, a qual está relacionada com a aptidão do polímero em formar fortes e/ou numerosas ligações em nível molecular entre duas cadeias poliméricas, dificultando assim a sua separação quando submetidas às forças mecânicas. Esta aptidão depende da extensão da cadeia polimérica, da sua geometria, da dispersão do seu peso molecular, da natureza e posição de agrupamentos laterais.⁵⁹

As principais propriedades mecânicas dos filmes são a resistência à tração e a porcentagem de alongação. A primeira é expressa pela tração máxima desenvolvida pelo filme no teste. A segunda é a habilidade do filme em se estender. Os filmes obtidos devem ser resistentes à ruptura e à abrasão, fazendo com que o alimento não perca sua integridade e proteção por manuseio e transporte. Além disso, ele deve possuir flexibilidade suficiente para adaptar-se a eventuais deformações no alimento sem dano mecânico.⁶⁰

A magnitude da tensão e da alongação está altamente associada à quantidade do plastificante presente no filme. Geralmente, o aumento da quantidade de plastificante resulta em filmes com menor resistência à tensão e maior alongação.⁶¹

2.4.4 Propriedades de Barreira

A permeabilidade de gases e vapores através do filme se dá através da difusão molecular. Devido às movimentações dos segmentos poliméricos, ocorre a abertura de espaços vazios entre as cadeias, ocasionando o deslocamento do permeante por estes espaços.²¹

2.3.4.1 Permeabilidade de Vapor de Água (PVA)

A permeabilidade de vapor de água quantifica a facilidade com que o vapor de água irá penetrar no material. O conhecimento desta medida é importante para a seleção e aplicação dos filmes em alimentos.⁶²

O caráter hidrofílico dos polímeros naturais, como o amido, confere aos filmes elevada permeabilidade de vapor de água. Esta propriedade sofre influência da espessura, integridade da matriz polimérica, quantidade de grupos hidroxila presentes na cadeia (a presença de grupos –OH propiciam a transferência de vapor d'água), bem como das condições de armazenamento, como a umidade relativa do ar e temperatura. ³

2.4.5 Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas são essenciais para que se defina a habilidade do filme para ser utilizado como revestimento, visto que impacta na aparência do produto revestido o que é um importante fator de qualidade a ser considerado. No geral são desejados filmes transparentes que não interfiram no aspecto visual do produto.

O conhecimento da capacidade de absorção de luz UV dos filmes biodegradáveis permite direcionar a utilização dos mesmos. Filmes com elevada capacidade de absorção UV podem ser utilizados em alimentos com elevado teor de lipídeos, aumentando assim a sua vida de prateleira, pois agem diminuindo a degradação oxidativa causada por raios UV. ⁴⁹

A baixa transparência de um material é caracterizada pelo bloqueio da passagem de luz. Valores elevados indicam uma maior opacidade e menor transparência. ⁵⁰

2.4.6 Propriedades Térmicas

O conhecimento das propriedades térmicas de um material permite determinar as mudanças físicas e químicas que ocorrem no mesmo, em função da temperatura e tempo. ⁶³

Uma das análises mais utilizadas para a verificação da estabilidade térmica dos filmes é a análise termogravimétrica (TGA). Esta análise permite avaliar a perda mássica com o aumento da temperatura. Em filmes biodegradáveis esta análise é geralmente realizada a partir da temperatura ambiente até atingir 600 – 650 °C. Os dados são expressos na forma de gráfico relacionando a perda de massa (%), com a temperatura (°C). As perdas de massa em temperaturas elevadas estão relacionadas à decomposição do polímero. ⁶⁴

2.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica utilizada para observar a uniformidade do filme, sua estrutura, presença de fissuras, poros. O estudo da microestrutura e da distribuição dos componentes dos filmes é importante para avaliar possíveis interações entre as propriedades.

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada para obtenção de imagens de alta resolução, através de um feixe de elétrons. Esta técnica permite alcançar elevadas magnificações e é de fácil controle. É bastante utilizada para estudo da microestrutura de polímeros. ⁴⁴ Além de informações relacionadas à morfologia, o MEV permite também identificar elementos químicos de uma amostra sólida.

3 METODOLOGIA

3.1 PREPARAÇÃO DOS FILMES

Para o preparo dos filmes foi empregada a técnica de “casting”, que consiste no preparo de solução coloidal, por dissolução em solvente (água/álcool) do amido de mandioca, glicerol e demais aditivos. Foram preparadas soluções aquosas com concentração mássica de 4% de amido de mandioca, 5% de álcool etílico P.A., quantidade suficiente de água destilada para alcançar os 100%; as concentrações de glicerol e tetraetil-ortosilicato (TEOS) variaram segundo um planejamento 2^2 fatorial completo, conforme apresentado na Tabela 1. Para o preparo da solução filmogênica, foram inicialmente pesados em bécker o amido de mandioca (4% p/p), o glicerol e a água (conforme formulações propostas), em um segundo bécker foram pesados o álcool etílico (5% p/p) e o TEOS (conforme formulações propostas), esta segunda solução foi adicionada à solução de amido e glicerol previamente preparada e então foram submetidas ao processo de gelatinização no qual foram aquecidas em banho maria à 70°C, agitadas com auxílio de agitador mecânico, durante 20 minutos. Em seguida a solução filmogênica foi resfriada até atingir a temperatura de 40°C e então vertida em Placas de Petri de poliestireno na quantidade de 0,28 g/cm². A desidratação foi realizada em estufa com circulação de ar a 30 °C por 20 horas.

Os filmes obtidos foram acondicionados (56% UR, 23°C) em dessecadores contendo solução saturada de nitrato de magnésio, por no mínimo 48 horas, antes da caracterização.

A Tabela 1 apresenta o planejamento fatorial completo com três pontos centrais

Tabela 1 Valores Codificados e reais de concentração de glicerol e TEOS dos ensaios do planejamento 2² fatorial completo

Ensaio	Nomenclatura	Glicerol	TEOS	Glicerol (% w/w)	TEOS (% w/w)
1	G0.72T0.22	-1	-1	0,72	0,22
2	G1.80T0.22	1	-1	1,80	0,22
3	G0.72T1.28	-1	1	0,72	1,28
4	G1.80T1.28	1	1	1,80	1,28
5	G1.25T0.75	0	0	1,25	0,75
6	G1.25T0.75	0	0	1,25	0,75
7	G1.25T0.75	0	0	1,25	0,75
8	G0.50T0.75	-1,41	0	0,50	0,75
9	G1.25T0.00	0	-1,41	1,25	0,00
10	G2.00T0.75	1,41	0	2,00	0,75
11	G1.25T1.50	0	1,41	1,25	1,50

A fim de avaliar a possibilidade de aumentar a concentração de álcool etílico, foi realizado um teste adicionando 20% deste componente, 4% de amido de mandioca, 1,25 % de glicerol, 0,75 % de TEOS e água destilada em quantidade suficiente para alcançar 100 %, o método para elaboração deste filme foi o mesmo descrito anteriormente e esta amostra foi submetida apenas aos testes das propriedades mecânicas.

Foram realizados testes adicionais com faixas fixas de glicerol: foram escolhidas as concentrações mínima, média e máxima de plastificante propostas pelo planejamento fatorial, que correspondem a 0,50, 1,25 e 2,00 %, respectivamente. O TEOS variou conforme exposto na Tabela 2. A fim de verificar a eficácia da solubilização do precursor de silício, foi proposto um método alternativo para a incorporação deste na solução filmogênica. Para tanto foi realizada uma etapa de pré-hidrólise que consistiu no aquecimento sob agitação da água, álcool etílico e TEOS pelo período de 30 minutos, após o resfriamento, esta solução foi adicionada ao amido e glicerol, previamente pesados e então submetido ao processo de gelatinização em banho maria à 70°C, agitadas com auxílio de agitador, durante 20 minutos. Para fim de diferenciação, foi adicionada a letra “T” ao final da nomenclatura dos filmes que passaram para etapa de pré-solubilização.

Tabela 2 Formulações utilizadas para os testes adicionais

Nomenclatura	Amido (% p/p)	Água (% p/p)	Etanol (% p/p)	Glicerol (% p/p)	TEOS (% p/p)
G0.50T0.00	4,00	90,50	5,00	0,50	0,00
G0.50T0.75	4,00	89,75	5,00	0,50	0,75
G0.50T0.75T	4,00	89,75	5,00	0,50	0,75
G0.50T2.00T	4,00	88,50	5,00	0,50	2,00
G1.25T0.00	4,00	89,75	5,00	1,25	0,00
G1.25T0.75	4,00	89,00	5,00	1,25	0,75
G1.25T0.75T	4,00	89,00	5,00	1,25	0,75
G1.25T1.50	4,00	88,25	5,00	1,25	1,50
G1.25T1.50T	4,00	88,25	5,00	1,25	1,50
G1.25T2.00T	4,00	87,75	5,00	1,25	2,00
G2.00T0.00	4,00	89,00	5,00	2,00	0,00
G2.00T0.75	4,00	88,25	5,00	2,00	0,75
G2.00T0.75T	4,00	88,25	5,00	2,00	0,75
G2.00T2.00T	4,00	87,00	5,00	2,00	2,00

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

3.2.1 Determinação de Espessura

A espessura dos filmes foi determinada utilizando micrômetro digital (Modelo IP40 DIGIMESS, Brasil), com escala de 0-25mm e precisão de 0,001mm. Os valores apresentados representam a média de sete medidas feitas aleatoriamente ao longo de cada amostra avaliada.

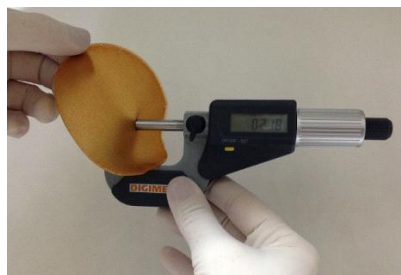


Figura 3 Determinação da espessura dos filmes de amido

3.2.2 Umidade

A análise de umidade dos filmes foi realizada com base no método da AOAC (2005). Foram utilizadas cápsulas de alumínio previamente aquecidas em estufa a 105 °C e resfriadas em dessecador até atingirem temperatura ambiente. O peso de cada cápsula foi registrado. Posteriormente, pesou-se discos de filme de 2 cm de diâmetro. As cápsulas foram levadas à estufa a 105 °C por 24 horas. Após esse tempo, as cápsulas foram colocadas em dessecador até atingirem temperatura ambiente e posteriormente submetida à pesagem.

3.2.3 Solubilidade

Para a determinação da solubilidade dos filmes em água, foram recortadas amostras dos filmes em formato circular com 2 cm de diâmetro. A porcentagem inicial da matéria seca de cada amostra foi determinada em estufa a 105 °C por 24 horas. Após a primeira pesagem, as amostras foram imersas em recipientes contendo 30 mL de água destilada, e agitadas lenta e periodicamente por 24 horas e a 25 °C. Após este período, as amostras foram filtradas e secas (105 °C por 24 horas) para determinar a massa da matéria seca que não se dissolveu em água.



Figura 4 Análise de solubilidade dos filmes em água.

3.2.4 Grau de Intumescimento

Para determinar o grau de intumescimento (GI), amostras de filme de 2,5 cm x 2,5 cm foram pesadas e então imersas em água destilada por 2 min. Após este tempo, os filmes foram retirados da água e o excesso de umidade da superfície foi removido com o auxílio de papel filtro para então serem novamente pesados.

$$GI = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} * 100$$

Onde:

m_1 [g] é a massa de amostra imediatamente após intumescimento em água destilada

m_2 [g] é a massa de amostra seca

3.2.5 Propriedades mecânicas

A resistência à tração, a porcentagem de alongação na ruptura e o Módulo de Young foram determinados em texturômetro TA-XT2 (Stable Micro Systems, Surrey, UK) (Figura 5), operando de acordo com o método padrão ASTM3 (25 °C, separação inicial das garras = 50 mm e velocidade do probe = 100 mm/minuto). Os filmes foram recortados formando corpos de prova de 100 mm de comprimento e 25 mm de largura, foram analisadas dez tiras de cada amostra.

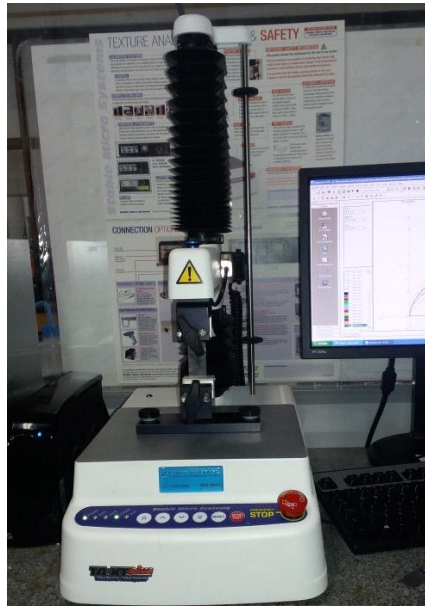


Figura 5 Texturômetro TA-XT2 (Stable Micro Systems, Surrey, UK)

3.2.6 Permeabilidade de vapor d'água (PVA)

A determinação da permeabilidade de vapor d'água foi realizada pelo método gravimétrico proposto por Mei *et al.* (2013) Sarantópoulos *et al.* (2002), com algumas modificações. As amostras foram colocadas em células de permeabilidade (diâmetro interno = 63 mm, altura = 25 mm) acrescidas de 5 g de cloreto de cálcio anidro granular e hermeticamente seladas. As células foram acondicionadas em câmara de vidro contendo solução de cloreto de sódio saturado para se obter gradientes de 0/75% de umidade relativa a 25 ° C por 24 horas. (Figura 6)

A permeabilidade ao vapor de água das amostras foi determinada em triplicata, de acordo com a seguinte equação:

$$K^w = \frac{W \times L}{A \times p_s (a_{w_1} - a_{w_2})}$$

Onde W é a taxa de ganho de massa (água) pela célula de difusão ($\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$), L a espessura (m), A área (m^2), p_s pressão de saturação do vapor de água (Pa) e a_{w_1} , a_{w_2} , são as atividades de água nas condições externa e interna da célula, respectivamente.



Figura 6 Células de permeação armazenadas em cuba de vidro para análise de PVA

3.2.7 Propriedades ópticas usando espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis)

As análises no UV-Vis das dispersões coloidais foram realizadas no equipamento Shimadzu UV 1601PC (Figura 7). Esta análise foi efetuada para verificar a transparência do filme, se a adição de silanos influenciam na absorção UV. Foram cortadas tiras de filme em formato retangular de 0,7 cm x 1,5 cm, e colocadas em cubetas de quartzo.⁶⁸ A transparência relativa foi medida pela porcentagem de transmitância a 600 nm, sendo utilizada como controle uma cubeta de quartzo vazia. A opacidade do filme é expressa pela área sob a curva integrada registrada.



Figura 7 Espectrofotômetro (Shimadzu UV 1601PC) utilizado na análise de transmissão de luz e opacidade dos filmes biodegradáveis

3.2.8 Propriedades térmicas

3.2.8.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises foram realizadas usando um analisador térmico Shimadzu modelo TA50, entre temperatura ambiente e 650 °C com uma taxa de aquecimento de 20 °C·min⁻¹, utilizando fluxo de argônio ou nitrogênio de 50 mL min⁻¹.³¹



Figura 8 Analisador termogravimétrico utilizado para análise de estabilidade térmica dos filmes biodegradáveis.

3.2.9 Propriedades Morfológicas usando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi efetuada para a caracterização das propriedades do filme, como a integridade, morfologia e topografia da superfície. Imagens foram obtidas em um equipamento Zeiss EVO modelo MA10 com tensão de 5 kV e magnificação entre 200 e 5000 vezes.

3.2.10 Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os filmes, na forma de pó, foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (FTIR) utilizando-se a técnica de pastilhamento com 1 mg de filme para 100 mg de brometo de potássio (KBr). O equipamento utilizado foi um Shimadzu FTIR modelo 8300. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente em cada 100 varreduras cumulativa com uma resolução de 4 cm⁻¹.⁶⁹

3.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Todas as análises foram realizadas em triplicata e os resultados submetidos à análise de superfície de resposta ANOVA e teste de comparação de médias de Tukey ao nível de 5% de significância, através do programa Statistica 12.0.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

4.1.1 Visão geral dos resultados

Os filmes elaborados apresentaram-se íntegros, homogêneos e transparentes, a maleabilidade deles ficou condicionada a concentração de plastificante adicionada. Os filmes elaborados com 0,50 % de glicerol ficaram mais rígidos, a flexibilidade dos mesmos aumentou para adições maiores de glicerol, conforme pode ser observado na Figura 9 que traz as formulações contendo 0,5% de glicerol (G0.50T0.75T), 1,25% de glicerol (G1.25T0.75T) e 2,00% de glicerol (G2.00T0.75T), com adição de 0,75% de TEOS com etapa de pré-hidrólise.



Figura 9 Influência do glicerol na flexibilidade dos filmes. Amostras contendo 0,5% de glicerol (G0.50T0.75T), 1,25% de glicerol (G1.25T0.75T) e 2,00% de glicerol (G2.00T0.75T), com adição de 0,75% de TEOS com etapa de pré-hidrólise.

Os resultados do grau de intumescimento (GI), umidade (U), solubilidade em água (SA), permeabilidade de vapor d'água (PVA), resistência à tração (TS), porcentagem de alongação na ruptura (E), Módulo de Young (YM) e opacidade (OP) a 600 nm dos filmes elaborados a partir do planejamento fatorial completo estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 Resultados das análises de grau de intumescimento (GI), umidade (U), solubilidade em água (SA), PVA, resistência à tração (TS), porcentagem de alongação na ruptura (E), Módulo de Young (YM) e opacidade (OP) a 600 nm dos filmes elaborados a partir do planejamento fatorial completo 2²

Experimento	GI (%)	U (%)	SA (%)	PVA*	TS (MPa)	E (%)	YM (MPa)	OP
G0.72T0.22	180,28±2,60	9,90±0,84	33,83±2,10	0,264±0,026	17,43±1,13	3,26±0,24	896,15±61,20	0,756±0,04
G1.80T0.22	72,22±0,81	23,82±2,42	42,91±0,93	0,732±0,039	2,00±0,11	69,89±6,35	15,53±1,27	0,668±0,07
G0.72T1.28	220,99±12,04	8,93±0,39	35,26±1,80	0,440±0,001	13,25±0,44	1,26±0,12	1093,01±31,42	0,958±0,04
G1.80T1.28	73,91±5,28	27,15±0,35	42,23±1,26	0,643±0,032	2,31±0,12	92,47±7,18	21,71±1,36	0,547±0,03
G1.25T0.75	168,32±7,69	19,27±1,26	39,78±2,54	0,638±0,060	3,21±0,31	156,32±5,60	57,32±2,70	1,412±0,13
G1.25T0.75	161,74±5,37	20,84±1,74	39,88±1,28	0,638±0,075	3,29±0,32	159,46±4,76	54,98±2,88	1,254±0,05
G1.25T0.75	150,87±4,06	20,03±1,42	37,49±2,06	0,446±0,037	3,33±0,34	160,22±4,97	58,34±2,93	0,750±0,04
G0.50T0.75	220,75±19,48	13,43±1,04	38,41±3,51	0,232±0,030	18,37±1,79	1,89±0,15	1157,63±75,32	0,789±0,03
G1.25T0.00	97,30±9,67	17,84±2,32	34,75±3,89	0,587±0,040	2,54±0,13	137,90±7,12	29,66±0,88	0,559±0,03
G2.00T0.75	106,81±2,66	28,42±1,00	44,54±2,32	0,646±0,067	1,67±0,08	85,80±8,64	8,67±0,80	0,824±0,13
G1.25T1.50	180,93±13,52	18,46±0,83	35,03±0,91	0,592±0,008	3,37±0,10	172,78±6,32	50,88±6,10	2,870±0,27

*PVA: g mm/h m² kPa.

Na Tabela 4 é possível observar os coeficientes de regressão das equações de segunda ordem para cada variável, assim como os valores correspondentes de p, F (calculado e tabulado) e R².

A análise do grau de intumescimento foi o único parâmetro estudado em que as duas variáveis foram estatisticamente significativas (p <0,05), sendo que o glicerol exerceu efeito negativo e o TEOS efeito positivo. A opacidade medida a um comprimento de onda de 600 nm apresentou R² com baixo valor, bem como o F calculado com valor inferior ao F tabulado, indicando que para a faixa estudada, o modelo não foi capaz de explicar a variação quadrática dos dados. Os demais parâmetros foram estatisticamente significativos apenas para a variável 1, ou seja, as diferenças apresentadas nos resultados das diferentes formulações ocorreram por influência da variação de glicerol.

Tabela 4 Coeficientes de regressão das equações de segunda ordem para cada variável e valores correspondentes de p, F (calculado e tabulado) e R².

		β_0	β_1	β_{11}	β_2	β_{22}	β_{12}	F _C	F _T	R ²
GI	Cf	160,33	-56,18	-6,24	20,10	12,88	-9,76	19,86	5,05	0,95
	pv	<0,05	<0,05	0,43	<0,05	0,14	0,31			
U	Cf	20,05	6,68	-0,08	0,40	-1,49	1,08	15,12	5,05	0,94
	pv	<0,05	<0,05	0,93	0,63	0,17	0,38			
SA	Cf	38,04	3,10	1,82	0,15	-1,49	-0,53	9,83	5,05	0,91
	pv	<0,05	<0,05	<0,05	0,8	0,08	0,53			
PVA	Cf	0,57	0,16	-0,07	0,01	0,01	0,07	9,34	5,05	0,9
	pv	<0,05	<0,05	0,08	0,67	0,77	0,13			
E	Cf	158,89	34,62	-72,33	8,75	-16,25	6,14	5,78	5,05	0,85
	pv	<0,05	<0,05	<0,05	0,53	0,35	0,75			
YM	Cf	56,11	-447,83	313,72	29,21	40,66	-47,67	23,98	5,05	0,96
	pv	<0,05	<0,05	<0,05	0,57	0,51	0,51			
OP	Cf	1,14	-0,05	-0,30	0,41	0,16	-0,09		5,05	0,52
	pv	<0,05	0,83	0,33	0,13	0,59	0,79			

Cf, coeficiente de regressão; pv, valor de p; β_0 , constante; β_1 , glicerol (linear); β_{11} , glicerol (quadrático); β_2 , TEOS (linear); β_{22} , TEOS (quadrático); β_{12} , interação entre glicerol e TEOS; F_C, F calculado; F_T, F tabulado; R², coeficiente de determinação.

A análise estatística dos dados indicou que a adição de precursor contendo silício (TEOS) não exerceu influência significativa nos resultados das propriedades dos filmes na faixa de concentração estudada. A hipótese levantada foi a de que o TEOS não estaria solubilizado na solução filmogênica de maneira eficaz, para tanto fixaram-se faixas de adição de glicerol e a ação do TEOS foi avaliada por sua adição da maneira inicialmente proposta bem como pela incorporação deste componente após processo de pré-hidrólise. Todas as formulações estão descritas na seção 3 item 3.1. Os resultados destes testes

podem ser analisados nas Tabelas 5, 6 e 7. Às nomenclaturas dos filmes que passaram pelo processo de pré-hidrólise foi acrescentada a letra “T” ao final.

Tabela 5 Resultados testes adicionais dos filmes com adição de 0,50% de glicerol e TEOS nas concentrações de 0,00, 0,75 e 2,00%, com diferentes métodos de solubilização

Amostra	T (mm)	GI (%)	U (%)	SA (%)	PVA*	TS (MPa)	E (%)	YM (MPa)	OP	
									200 nm	600 nm
G0.50T0.00	0,087±0,004 ^b	186,79±5,19 ^{a,b}	12,06±0,76 ^a	35,01±2,03 ^a	0,183±0,01 ^c	19,27±0,52 ^b	2,94±0,13 ^b	847,35±53,19 ^a	10,647±0,25 ^c	0,942±0,09 ^{b,c}
G0.50T0.75	0,093±0,003 ^b	220,75±19,48 ^a	13,43±1,04 ^a	38,41±3,56 ^a	0,232±0,02 ^{b,c}	18,39±0,67 ^b	1,89±0,07 ^a	1155,66±59,39 ^b	10,523±0,48 ^c	0,789±0,02 ^c
G0.50T0.75T	0,098±0,007 ^{a,b}	151,57±15,15 ^{b,c}	12,10±0,83 ^a	35,10±0,70 ^a	0,243±0,01 ^b	22,83±0,35 ^a	2,98±0,17 ^b	1065,55±39,59 ^b	12,028±0,41 ^b	1,458±0,13 ^a
G0.50T2.00T	0,112±0,006 ^a	140,32±6,40 ^c	11,12±0,69 ^a	39,37±3,70 ^a	0,302±0,02 ^a	24,57±1,08 ^a	2,89±0,14 ^b	1238,91±61,81 ^b	14,213±0,07 ^a	1,181±0,01 ^{a,b}

Diferentes letras sobrescritas em uma mesma coluna indicam diferenças significativas (p<0,05). *PVA: g mm/h m² kPa.

Tabela 6 Resultados testes adicionais dos filmes com adição de 1,25% de glicerol e TEOS nas concentrações de 0,00, 0,75, 1,50 e 2,00%, com diferentes métodos de solubilização

Amostra	T (mm)	GI (%)	U (%)	SA (%)	PVA*	TS (MPa)	E (%)	YM (MPa)	OP	
									200 nm	600 nm
G1.25T0.00	0,106±0,001 ^a	97,55±6,62 ^a	19,43±0,70 ^a	37,38±1,38 ^a	0,570±0,03 ^a	1,57±0,02 ^a	126,38±18,13 ^b	8,63±0,65 ^a	9,523±0,21 ^a	0,558±0,02 ^a
G1.25T0.75	0,118±0,009 ^{a,b}	144,25±4,77 ^{a,b}	19,51±0,09 ^a	33,60±1,39 ^a	0,446±0,03 ^b	3,28±0,35 ^c	158,67±1,69 ^b	56,88±1,41 ^b	11,451±0,08 ^c	1,333±0,08 ^d
G1.25T0.75T	0,141±0,002 ^b	146,24±8,41 ^{a,b}	16,95±1,58 ^a	34,48±1,85 ^a	0,442±0,01 ^b	3,59±0,05 ^{b,c}	164,62±4,77 ^b	61,69±2,23 ^b	12,101±0,08 ^c	1,675±0,08 ^{d,c}
G1.25T1.50	0,141±0,012 ^b	155,48±12,87 ^b	18,46±0,83 ^a	35,03±0,90 ^a	0,419±0,01 ^b	3,38±0,02 ^c	172,78±0,92 ^b	50,89±2,18 ^b	11,679±0,62 ^c	2,870±0,19 ^b
G1.25T1.50T	0,140±0,011 ^b	156,34±3,26 ^b	17,91±1,08 ^a	35,55±1,09 ^a	0,477±0,06 ^{a,b}	3,95±0,09 ^b	132,74±8,74 ^{a,b}	81,68±5,85 ^b	15,46±0,29 ^b	1,942±0,13 ^d
G1.25T2.00T	0,144±0,004 ^b	180,93±13,52 ^b	16,05±1,16 ^a	32,77±2,34 ^a	0,435±0,03 ^b	3,96±0,12 ^b	110,28±13,66 ^a	53,26±1,20 ^b	15,675±0,13 ^b	2,726±0,13 ^b

Diferentes letras sobrescritas em uma mesma coluna indicam diferenças significativas (p<0,05). *PVA: g mm/h m² kPa.

Tabela 7 Resultados testes adicionais dos filmes com adição de 2,00% de glicerol e TEOS nas concentrações de 0,00, 0,75 e 2,00%, com diferentes métodos de solubilização

Amostra	T (mm)	GI (%)	U (%)	SA (%)	PVA*	TS (MPa)	E (%)	YM (MPa)	OP	
									200 nm	600 nm
G2.00T0.00	0,134±0,010 ^b	108,74±4,06 ^a	30,70±0,22 ^a	40,98±1,13 ^a	0,643±0,04 ^a	1,57±0,05 ^b	93,00±5,92 ^b	7,71±0,39 ^b	7,960±0,17 ^{b,c}	0,680±0,06 ^c
G2.00T0.75	0,138±0,006 ^b	106,81±2,66 ^a	29,42±1,00 ^a	43,55±2,50 ^a	0,646±0,05 ^a	1,67±0,02 ^b	86,28±5,71 ^b	8,63±0,69 ^{a,b}	7,810±0,11 ^c	0,751±0,01 ^c
G2.00T0.75T	0,165±0,008 ^a	86,81±3,42 ^b	30,53±0,21 ^a	42,42±0,81 ^a	0,600±0,03 ^a	1,73±0,13 ^{a,b}	67,30±2,70 ^a	9,45±0,84 ^{a,b}	8,385±0,08 ^b	0,454±0,03 ^b
G2.00T2.00T	0,168±0,004 ^a	92,63±3,89 ^b	30,84±0,83 ^a	41,13±3,97 ^a	0,571±0,03 ^a	1,93±0,06 ^a	97,47±4,58 ^b	10,50±0,84 ^a	11,416±0,05 ^a	0,997±0,02 ^a

Diferentes letras sobrescritas em uma mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0,05$).

*PVA: g mm/h m² kPa

Os resultados apresentados nesta seção serão discutidos nos itens seguintes.

4.1.2 Determinação de Espessura

Os resultados obtidos nos testes adicionais expressam tendência de aumento da espessura com o aumento das concentrações tanto de glicerol quanto do TEOS. Esta característica pode ser atribuída ao aumento da quantidade de sólidos presentes no filme após a secagem.^{70, 71} Nos ensaios com 2% de plastificante, os filmes que passaram pela etapa de pré-hidrólise apresentaram diferenças significativas. O filme com 0,75 % de TEOS que não passou pela etapa prévia de solubilização apresentou resultado estatisticamente similar ao filme sem a adição deste composto.

Souza et al. (2012 b), elaboraram filmes de amido de mandioca plastificado com glicerol e obteve espessura de 0,083 mm para adição de 0,5 % de glicerol. Estes mesmos autores, em estudo com filmes de amido de mandioca com concentrações de plastificante que variaram de 0 a 1,2 % apresentaram espessura que variou de 0,07 a 0,10 mm, crescente de acordo com maiores adições de glicerol. Os valores encontrados no presente estudo são condizentes com os encontrados na literatura.

A análise de espessura constitui uma etapa importante para a caracterização dos filmes, visto que esta medida está diretamente relacionada às características físico-químicas como a permeabilidade, opacidade e propriedades mecânicas do material obtido.⁷³ Uma espessura maior implica matematicamente em maior opacidade e resistência mecânica. E estas são características muitas vezes desejadas para a aplicação de filmes em alimentos.

4.1.3 Umidade

Nos filmes elaborados a partir do planejamento fatorial completo, a umidade sofreu influência significativa apenas da variável 1 (glicerol). Nos testes conduzidos com concentração fixa de glicerol a variação da quantidade adicionada de TEOS também não exerceu influência significativa nos resultados, logo o TEOS não afetou na umidade dos filmes a 95% de confiança.

A medida que a quantidade de glicerol adicionada aos filmes aumentou, a umidade destes também teve acréscimo em seus valores, a umidade variou de 11,12 % a 30,84% (filmes com 0,50% e 2,00% de glicerol, respectivamente). Elevadas concentrações de plastificante favorecem a adsorção de moléculas de água devido à sua natureza

hidrofílica, retendo água na matriz da película e formando ligações de hidrogénio (O-H).

74

4.1.4 Solubilidade

Para a utilização em alimentos que devam resistir às condições de elevada umidade, é desejável que o filme utilizado tenha como característica baixa solubilidade em água. A solubilidade de um polímero em um determinado solvente é determinada pelo equilíbrio polímero-polímero e interações polímero-solvente. A presença de grupos sem afinidades químicas no polímero (hidrófilo- polar, não polar-hidrofóbico), faz com que cada grupo contribua de forma independente com a solubilidade.⁷⁵ As formulações estudadas não sofreram efeito significativo com a adição de TEOS. Os filmes elaborados a partir do planejamento fatorial sofreram influencia estatística com a variação do glicerol. O efeito observado pela adição do plastificante foi positivo, ou seja, quanto maior a concentração do glicerol, maior a solubilidade do filme, o que pode ser justificado pela natureza hidrofílica do glicerol.³⁷

Com a adição de compostos inorgânicos de silício, o esperado seria a diminuição da solubilidade do filme em água devido a formação de ligações de hidrogênio entre a matriz polimérica e o SiO₂. Tang et al. (2008 a, b) e Xiong et al (2008) elaboraram filmes de amido e álcool polivinílico e observaram este comportamento com o aumento da concentração da adição de nanopartículas de dióxido de silício. A ausência de efeito significativo com a adição de TEOS no presente trabalho pode ser atribuída às baixas concentrações testadas ou a solubilização ainda ineficiente deste composto na solução filmogênica.

4.1.5 Grau de Intumescimento

A análise do grau de intumescimento foi a única que, com base nos resultados do planejamento fatorial completo, evidenciou influência tanto da variação da concentração do glicerol quanto da adição de TEOS. Sendo que o glicerol exerceu efeito negativo, ou seja, quanto menor sua concentração, maior o grau de intumescimento, e o TEOS exerceu efeito contrário, filmes com menores quantidades de TEOS apresentaram valores menores para esta propriedade. Este mesmo comportamento foi observado nos testes seguintes dos filmes em que foi acrescentado 1,25% de glicerol.

Um filme com elevado grau de intumescimento pode perder sua integridade quando aplicado como embalagem de alimento, pois tentem a se dissolver quando em contato com alimentos de elevada umidade. ⁷⁹ Sayeda (2010) encontrou valores de grau de intumescimento decrescentes com aumento da concentração de nanoargilas em filme de amido de milho, o que pode ser explicado pela presença de ligações de hidrogênio entre a nanoargila e o amido, ocorrendo a reticulação da matriz polimérica. Esta explicação pode ser aplicada aos resultados obtidos nos filmes com adição de 0,50 e 2,00% de plastificante, em que a adição de TEOS reduziu o intumescimento de 186,79 para 140,32% e de 108,74 para 92,62%, respectivamente.

4.1.6 Propriedades Mecânicas

Os resultados, de todas as propriedades mecânicas estudadas, obtidos a partir das formulações propostas pelo planejamento fatorial não apresentaram efeito significativo pela adição do TEOS, apenas a adição de glicerol influenciou significativamente as propriedades mecânicas dos filmes. A incorporação do plastificante agiu conforme o esperado, a concentração crescente aumentou a elasticidade dos filmes e consequentemente diminuiu a tensão na ruptura e a rigidez do material.

A ausência de efeito observada com a adição do precursor de silício ocasionou o questionamento em relação à efetiva solubilização deste componente na solução filmogênica. A Figura 10 apresenta o diagrama de miscibilidade do sistema ternário água-etanol-TEOS. Segundo o diagrama, a relação etanol-TEOS-água utilizada está fora da zona de miscibilidade deste sistema ternário, para a máxima concentração de TEOS utilizada (1,50%), deveria ser adicionado em torno de 24 % de álcool etílico (95%), o que na relação de mistura para a elaboração do filme representa 22,67%. Esta observação ocasionou a realização de um experimento teste com adição de 20 % de álcool etílico P.A. a partir da formulação do ponto central do planejamento fatorial completo.

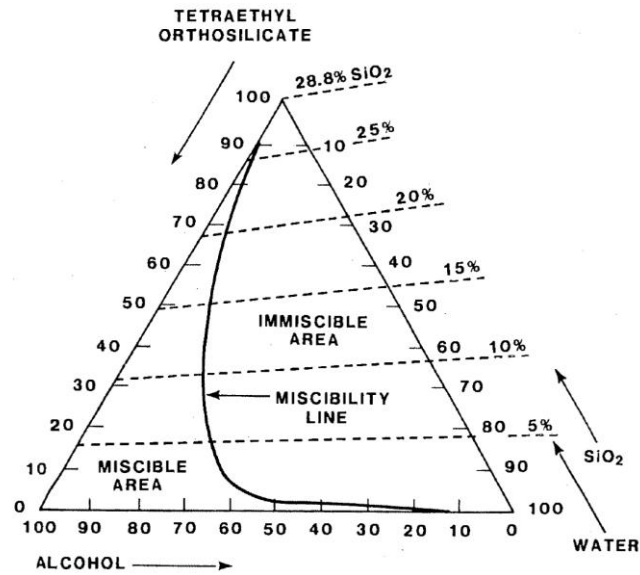


Figura 10 TEOS, água e álcool etílico 95%, diagrama ternário de fases a 25 °C.

Fonte: Brinker, 1989.

A Tabela 8 traz os resultados obtidos para os teste mecânicos do filme elaborado com 20% de etanol, a análise estatística foi realizada em comparativo a formulação do ponto central do planejamento fatorial completo (dados também presentes na tabela 1)

Tabela 8 Resultados comparativos dos testes mecânicos em formulação com 20 % de álcool etílico e ponto central do planejamento fatorial completo

Formulação	TS (MPa)	E%	MY (Mpa)
PC20A	2,63±0,14 ^b	162,78± 10,37 ^a	44,16± 2,27 ^b
G1.25T0.75	3,28± 0,05 ^a	158,67± 1,69 ^a	56,88± 1,41 ^a

A análise dos dados permite afirmar que a maior concentração de etanol diminuiu significativamente os resultados de tensão na ruptura e Módulo de Young, e não exerceu influência na elasticidade dos filmes. Este efeito negativo levou ao descarte da possibilidade de aumentar a concentração do etanol na elaboração dos filmes, por este motivo novos testes foram realizados, acrescentando etapa de pré-hidrólise do TEOS, com variação da concentração deste componente para faixas fixas de glicerol (formulações conforme Tabela 2).

A TS dos filmes é um parâmetro importante para a sua aplicação como embalagem de alimentos, o aumento da TS pode indicar que a película irá suportar de forma mais eficiente o stress causado nas etapas de manuseio e transporte. Steiner (2015) e Pagno et

al (2015) elaboraram filmes de amido contendo precursores de silício e os valores de tensão na ruptura aumentaram e o alongamento na ruptura diminuiu, comportamento justificado pela polimerização simultânea da parte inorgânica e polimérica, que durante a formação do filme formam um emaranhado entre as cadeias, interferindo nas propriedades mecânicas. Para todas as faixas de glicerol testadas, a adição de TEOS exerceu efeito significativo. Nos filmes elaborados com 0,50 % de glicerol (Tabela 5) foi possível verificar que o método de pré-hidrólise proposto foi efetivo, o valor de TS para a máxima concentração de TEOS aumentou 33,60% quando comparado ao filme sem adição deste componente. Para a concentração de 1,25% de plastificante (Tabela 6) a adição do precursor de silício foi significativa para os dois métodos de solubilização, e, os filmes elaborados com a pré-hidrólise apresentaram maior valor de TS. A adição de TEOS teve diferença significativa para o método padrão, o aumento máximo do TS atingiu 109 %. Já nos filmes com 2% de glicerol, apenas a adição de 2% de TEOS apresentou diferença significativa. Fazendo um comparativo entre os valores de TS para as diferentes concentrações de glicerol, observa-se que quanto mais glicerol, menor o TS, efeito este já comprovado na análise estatística do planejamento fatorial completo, a possível razão para os maiores valores de TS em filmes com baixa concentração de plastificante é a dominação das fortes ligações de hidrogênio provenientes da interação amido-amido sobre a atração amido-plastificante. A adição de plastificante diminui esta interação entre as moléculas de amido, promovendo a formação de ligações de hidrogênio entre moléculas de amido e glicerol.⁸³ Tang et al (2008b), atribuíram o aumento da TS em filmes de amido com nanoargilas, ao acoplamento da argila com o polímero que facilita a transferência de estresse da matriz à interface da fase de reforço. Outros autores como Lee et al. (2005) e Carvalho et al. (2001) também relataram o aumento da TS em filmes de amido com a adição de argilas. Voon, et al. (2012) observaram o aumento de 30% na TS com a adição de nanoargilas e SiO₂ em filmes de gelatina.

Conforme os resultados, a elasticidade dos filmes não respondeu de forma padrão à adição/solubilização do TEOS. Para os filmes com 0,50% de apenas a adição a formulação que não sofreu pré-hidrólise apresentou diferença significativa das demais, já nos que foram adicionados 1,25% de plastificante a diminuição da elasticidade foi observada nas películas com a maior concentração de TEOS, e, no experimento com maior adição de glicerol, o efeito foi observado apenas no filme com adição de 0,75% de TEOS que passou por pré-hidrólise. Segundo Moraes et al. (2011), o alongamento na ruptura corresponde à capacidade do filme em se deformar antes da ruptura e determina

a flexibilidade e maleabilidade dos filmes. As maiores concentrações de glicerol provocam o aumento da elasticidade pois os plastificantes atuam nas ligações intermoleculares amilose-amilose, amilopectina-amilopectina e amilose-amilopectina da matriz de amido e substitui por ligações de hidrogênio formadas entre o plastificante e o amido. Esta reestruturação das cadeias moleculares reduz a rigidez e permitem maior mobilidade da cadeia.^{85, 83} Voon et al. (2012) elaboraram filmes de gelatina bovina contendo nanoargilas e SiO₂, e a adição em maiores concentrações destes componentes apresentou tendência indefinida na variação da elasticidade, esta tendência indefinida pode ser atribuída à formação inadequada de pontes de hidrogênio intermoleculares.

Comparando os valores obtidos nas formulações com 1,25 e 2,00% de plastificante, observa-se que com a maior adição de glicerol a elasticidade diminuiu, este fato pode ser atribuído ao efeito anti-plastificante provocado pela adição de elevadas concentrações de glicerol ou pela separação de fases de filmes de amido altamente plastificados, este comportamento foi observado por Sanyang et al (2015) e Sahari et al. (2012). Zhang et al. (2014) afirmaram que efeito anti-plastificante ocorre quando a quantidade de moléculas de plastificante estão presentes acima de um valor crítico que ocasiona a fragilidade das interações entre o amido e a força coesiva de suas cadeias é diminuída, reduzindo, conseqüentemente, a elasticidade. A separação de fases pode ser atribuída a formação de sítios ricos em glicerol, e outros ricos em amido devido a migração do plastificante da matriz de amido permitindo que nestas áreas a interação entre as moléculas de amido interajam fortemente, refletindo na elasticidade.⁸³

A rigidez dos filmes respondeu de forma significativa para a adição do precursor de silício para todas as concentrações e métodos utilizados nas formulações contendo 0,50 e 1,25% de glicerol, aumentando de 847,35 MPa para 1238,91 MPa e 8,63 MPa para 81,68 MPa respectivamente. Já nos filmes com 2,00% de plastificante, o aumento significativo na rigidez foi observado apenas para a formulação com o máximo de TEOS, e mesmo assim de forma menos intensa, passando de 7,71 MPa para 10,50 MPa. Sadegh-Hassani e Nafchi (2014) também observaram aumento do YM com a adição de nanoargilas em filmes de amido de batata, devido a interação de interface entre a nanoargila e a matriz polimérica.

Jia et al. (2007) e Tang et al. (2008b) atribuíram a melhora das propriedades mecânicas de filmes de amido com nano-SiO₂ à formação de ligações de hidrogênio intermoleculares e a formação de ligações covalentes C-O-SiO₂ entre amido e nano-SiO₂ o que aumentaria a compatibilidade e miscibilidade entre os componentes dos filmes. De

acordo com a literatura polímeros comerciais utilizados comumente como embalagem de alimentos, como o polietileno de baixa densidade, apresentam TS que varia de 6,9 a 31,4 MPa e alongação com valores entre 100 e 650 %, o que demonstra a necessidade de aprimoramento nas pesquisas de filmes biodegradáveis a fim de tornar possível a elevação da TS sem diminuição da alongação.^{89, 90} No presente trabalho foi possível perceber que a adição de precursor inorgânico de silício, bem como o método utilizado para a sua solubilização, foi efetiva na melhora das propriedades mecânicas dos filmes de amido.

Mali et al. (2006) elaboraram filmes de amido de mandioca com 0,80% de glicerol e encontraram valores de TS de 10 MPa e E de 33%. Em filmes de amido de milho com a mesma adição de plastificante, o valor encontrado para TS foi de 17 MPa e 9% de alongação. Dias et al. (2010) em filmes de amido de arroz encontraram TS de 10,9 MPa E de 2,8% para 0,85 de glicerol e valores de 1,6 MPa (TS) e 59,8 % (E), com adição de 1,2% do plastificante. Os valores encontrados por Pagno et al. (2015) em filme de amido de quinoa com 1% de glicerol foram de 7,6 MPa para TS e 5,2% para alongação. A análise destes dados confirma a dependência das propriedades mecânicas com a quantidade de plastificante adicionado, bem como o tipo de amido utilizado.

Em filmes sintéticos como o polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de alta densidade (HDPE) e o polipropileno (PP) os valores de TS e E são, respectivamente: 9 a 17 MPa e 500 %; 17 a 35 MPa e 300% e 42 MPa e 300%.⁹³ Estes resultados demonstram que filmes sintéticos possuem valores de tensão na ruptura elevados com alongação bastante significativa, evidenciando que filmes biodegradáveis ainda precisam ter estas propriedades estudadas e melhoradas.

4.1.7 Permeabilidade de Vapor D'água

A análise de PVA influencia diretamente na aplicabilidade do material, esta análise avalia a facilidade com que o vapor de água irá permear no filme. Com base nos resultados obtidos a partir do planejamento experimental (Tabela 3), observa-se que apenas a variação de glicerol apresentou efeito significativo, aumentando a PVA com o aumento da concentração de glicerol. Já a adição de TEOS apresentou efeito significativo ($p < 0,05$) nas formulações contendo 0,50 e 1,25% de glicerol dos testes complementares.

A influência do glicerol sobre a PVA pode ser explicada pelo caráter hidrofílico deste plastificante. Devido a interação do glicerol com o polímero ocorre o aumento dos espaços entre as ligações, diminuindo as atrações intermoleculares e aumentando a

mobilidade molecular, propiciando a transferência de vapor d'água através da película.^{94, 72} Moraes et al. (2011) observaram este comportamento em filmes de amido adicionados de nanoargila e plastificados com glicerol.

A ausência de efeito da incorporação do composto inorgânico à película também foi observada nos ensaios contendo 2% de glicerol, neste caso pode ser atribuído a grande concentração de glicerol ter dificultado a dispersão do SiO₂. Voon et al. (2012), atribuíram a ausência de efeito significativo da adição de nanopartículas de SiO₂ em filmes de gelatina bovina à ineficácia da dispersão das nanopartículas na matriz polimérica. Estes filmes apresentaram os maiores valores de PVA quando comparados às formulações com menos glicerol.

Na formulação com 1,25 % de plastificante, a adição do precursor inorgânico de silício contribuiu para a diminuição da permeabilidade de vapor de água, esta passou de 0,570 gmm/hm²kPa (formulação sem adição de TEOS) para 0,435 gmm/hm²kPa (formulação com adição máxima de TEOS). Moraes et al. (2011) e Kampeerappun et al. (2007) elaboraram filmes de amido de mandioca contendo argilas e obtiveram o mesmo comportamento de diminuição da PVA, conforme Park et al. (2003) e Chen e Evans (2005) isso ocorre devido a diminuição do coeficiente de difusão efetivo e à umidade aparente, com a adição de íons inorgânicos ocorre a formação de redes tridimensionais que tendem a amenizar a natureza hidrofílica de filmes de amido plastificados com glicerol.⁵³

Um comportamento contrário ao que era esperado foi observado nos filmes elaborados com 0,50 % de glicerol, com adição de TEOS de 0, 0,75 e 2 %, estes apresentaram um aumento da permeabilidade de 0,183 gmm/hm²kPa (G0.50T0.00) para 0,302 gmm/hm²kPa (G0.50T2.00), este fato pode ter relação com rigidez conferida ao filme com a maior concentração de TEOS, esta característica pode ter causado microfissuras aleatórias que aumentaram a PVA do filme. O aumento da concentração de TEOS pode ter ocasionado o aumento da densidade do filme, o que pode causar a formação de poros e rachaduras, aumentando a PVA.⁹⁹

Apesar das diferenças apresentadas entre as formulações, os filmes atingiram valores satisfatórios de permeabilidade de vapor d'água quando comparado a outros resultados encontrados na literatura: filmes de amido de mandioca com 0,8% de glicerol (1,447 gmm/hm²kPa)⁹¹; filmes de amido de mandioca com 1,20% de glicerol e adição de nanopartículas de bentonita (0,301 gmm/hm²kPa)⁹⁵; amido de milho com 1,00% de glicerol (0,329 gmm/hm²kPa).¹¹

Comparando os valores de PVA com os valores encontrados para PVA de filmes sintéticos, conclui-se que os filmes biodegradáveis apresentam valores bastante superiores e que este ainda é um parâmetro a ser melhorado, o valor encontrados em filmes como o policloreto de vinila (PVC), o polietileno tereftalato PET e polietileno de baixa densidade (LDPE) são de 0,0026 gmm/hm²kPa, 0,0007 gmm/hm²kPa e 0,00013 gmm/hm²kPa, respectivamente. ¹⁰⁰

4.1.8 Opacidade

Na análise de opacidade, quanto maiores os valores de absorvância, menor a transparência e maior a opacidade dos filmes. Para a análise na região do visível (600 nm) que os valores de absorvância encontrados foram baixos, o que é característico de filmes de elevada transparência. Em todas as faixas de glicerol estudadas, a adição de TEOS e o método utilizado para solubilização deste reagente demonstraram efeito significativo. Para os filmes contendo 0,50% de plastificante apenas a adição de 0,75 % de TEOS com pré-hidrólise apresentou efeito significativo quando comparados ao filme sem este componente. Para os filmes com 1,25% de glicerol, o método de solubilização teve efeito significativo e as maiores adições de TEOS aumentou a opacidade dos filmes em até 414%, esta faixa de plastificante apresentou os maiores valores para esta propriedade. Os filmes com 2% de glicerol apresentaram o mesmo comportamento estatístico dos filmes com 1,25%.

Para a região UV de 200 nm os filmes apresentaram o mesmo comportamento da faixa do visível, tanto o método de solubilização quanto a adição de TEOS apresentaram efeito significativo. Esses resultados representam que a adição do componente inorgânico auxilia na proteção contra radiação ultra violeta, que é responsável pela oxidação lipídica dos alimentos.

Mbeya et al (2012), analisaram filmes de amido de mandioca com caulim para as faixas UV e visível, e observaram que a adição desta argila aumentou a opacidade bem como absorvância na região UV. Slavutsky et al. (2012) observaram que o método utilizado para dispersão das nanopartículas de argila em filmes de amido de milho influenciaram nos resultados da análise de opacidade.

4.1.9 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica é realizada em filmes para a avaliação da estabilidade térmica destes materiais, fornecer informações a respeito da degradação térmica do polímero e permite verificar se os compostos adicionados a este interferem na estabilidade.¹⁰³ Com o intuito de verificar se a adição de TEOS e glicerol em diferentes concentrações interfere na decomposição térmica dos filmes, a análise de TGA foi realizada em amostras do planejamento fatorial completo.

Para uma melhor interpretação dos resultados, os termogramas foram elaborados com faixas semelhantes de glicerol, para avaliação da ação do TEOS (Figura 11, Figura 12 e Figura 13). Nos termogramas representados pela Figura 14, as curvas foram comparadas para uma mesma concentração de TEOS e diferentes adições de glicerol, para verificação da influência deste aditivo na estabilidade térmica dos filmes. A Tabela 9 mostra os percentuais de perda de massa por faixa de temperatura.

Tabela 9 Percentuais de perda de massa por faixa de temperatura.

Amostra	Perda de Massa por faixa de temperatura				Perda de massa total
	0°C - 150°C	150°C - 290°C	150°C - 450°C	450°C - 650°C	
G0.50T0.75	9,57%	9,38%	79,08%	3,01%	91,66%
G0.72T0.22	8,79%	8,17%	79,26%	4,12%	92,17%
G0.72T1.28	8,25%	14,09%	76,43%	6,83%	91,52%
G1.25T0.00	14,58%	16,41%	76,09%	2,73%	93,40%
G1.25T0.75	14,08%	15,53%	73,56%	3,30%	90,94%
G1.25T1.50	9,53%	12,70%	78,18%	3,93%	91,64%
G1.80T0.22	13,00%	21,86%	75,93%	4,65%	93,57%
G1.80T1.28	12,16%	20,27%	76,63%	3,42%	92,21%
G2.00T0.75	20,31%	20,83%	70,09%	2,04%	92,45%

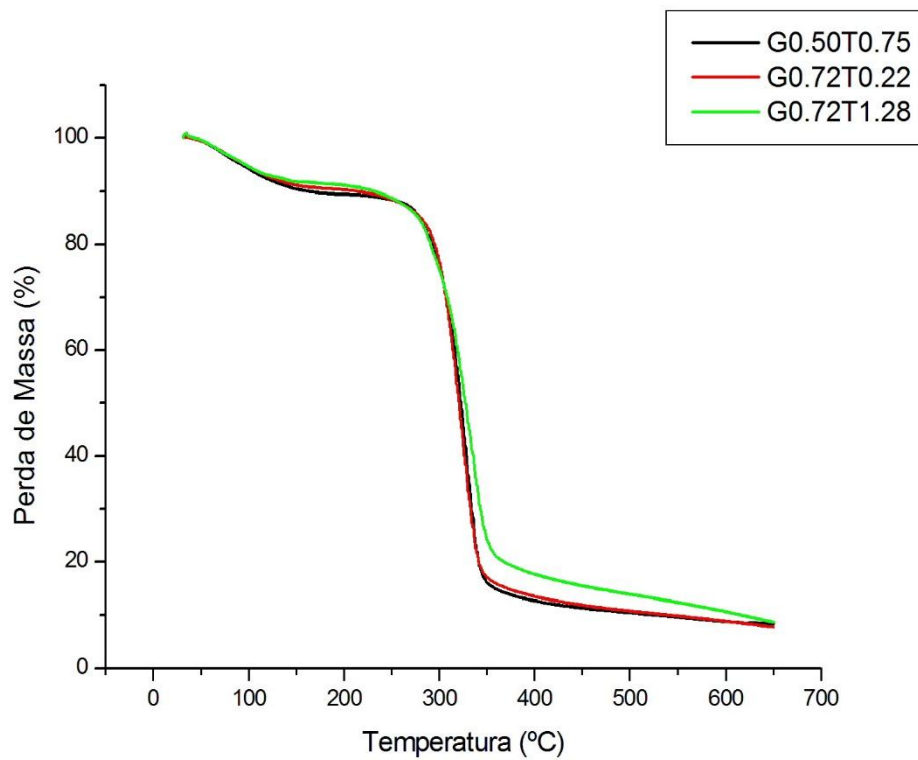


Figura 11 Termogramas dos filmes G0.50T0.75, G0.72T0.22 e G0.72T1.28

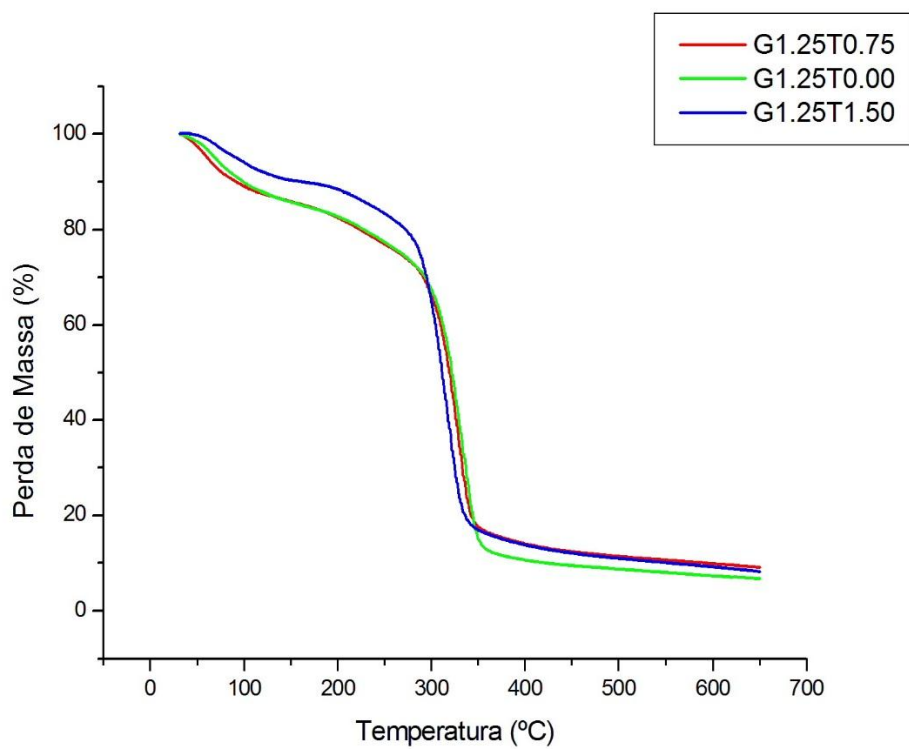


Figura 12 Termogramas dos filmes G1.25T0, G1.25T0.75 e G1.25T1.50

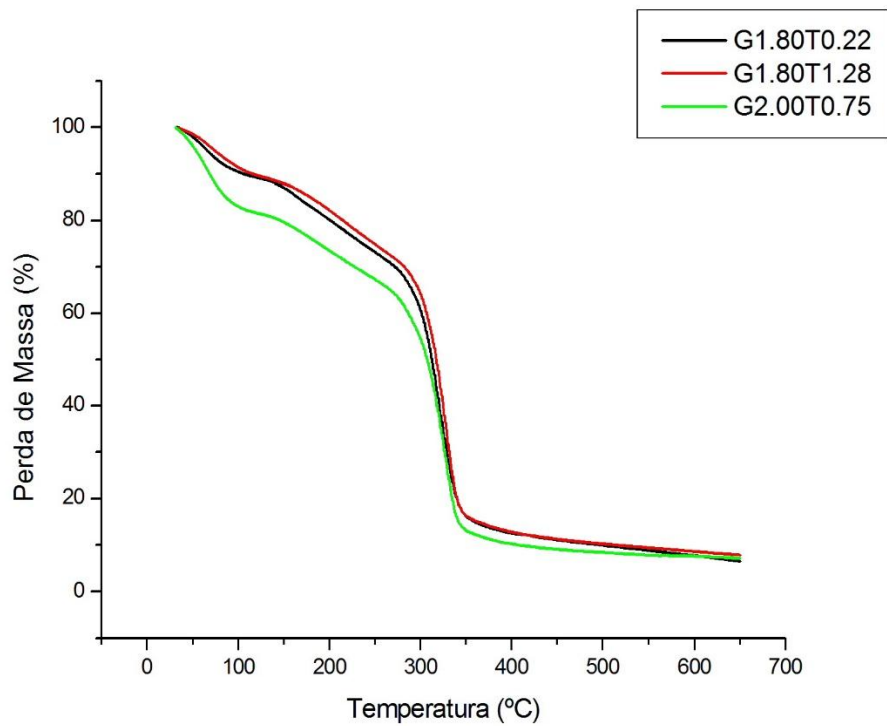


Figura 13 Termogramas dos filmes G1.80T0.22, G1.80T1.28 e G2.00T0.75

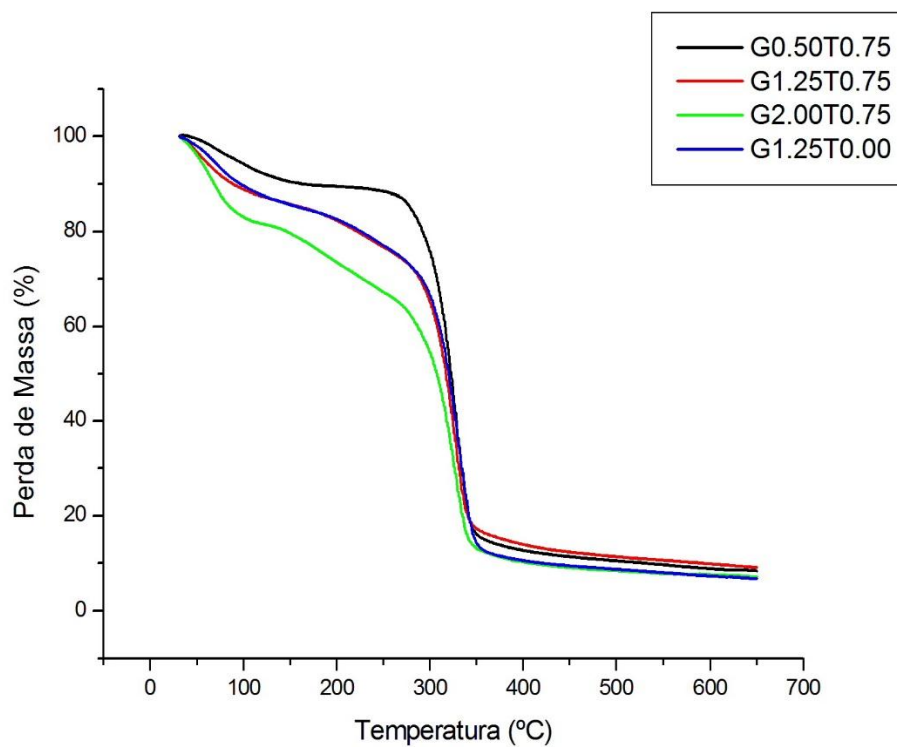


Figura 14 Termogramas dos filmes G0.50T0.75, G1.25T0.75, G2.00T0.75 e G1.25T0.00

A análise dos termogramas permite verificar que a degradação térmica ocorreu em três etapas principais. A maioria dos filmes plastificados de amido apresentam estes três eventos de degradação.^{35, 83, 104}

A primeira etapa ocorreu até a temperatura de 100 °C e é associada à evaporação da água e compostos de baixo peso molecular presentes no filme.^{35, 83, 104, 105} As películas com maiores concentrações de glicerol apresentaram maior teor de umidade, variando de 9 a 20 %, conforme pode ser observado na Tabela 5.

A segunda etapa de degradação ocorreu aproximadamente entre as temperaturas de 125 a 290 °C e é atribuída à evaporação do plastificante em conjunto com a água molecular.⁸³ A análise dos resultados permite observar que os filmes com maiores concentrações de glicerol apresentaram maior perda de massa nessa etapa de degradação. As temperaturas desta etapa são semelhantes as encontradas por Raabe et al (2015) em filmes de amido de mandioca contendo fibras de celulose com deposição de nano-SiO₂.

A continuidade do aquecimento ocasionou uma taxa de degradação elevada. Em torno de 300 °C ocorre a degradação do amido. Essa fase corresponde à eliminação de grupos de hidrogênio, à decomposição e à despolimerização das cadeias de carbono do amido.¹⁰⁷ Na figura 10 é possível observar que maiores concentrações de glicerol ocasionaram um leve aumento na taxa de degradação, isso ocorre devido a interação molecular amido-glicerol, que enfraquece as fortes ligações intermoleculares do amido, diminuindo a estabilidade térmicas dos filmes com o aumento da concentração do plastificante.⁸³

Em relação à adição de TEOS, o maior efeito pode ser observado nos filmes elaborados com 1,25 % de glicerol, na Figura 8 é identifica-se que a adição de 1,50 % de TEOS reduziu a perda de massa nas duas primeiras etapas do processo de degradação térmica. Apesar de sutil, pelos termogramas é possível verificar que com a maior quantidade de TEOS, maior o resíduo ao final do processo, fato atribuído ao componente inorgânico incorporado ao filme. Comportamento semelhante foi encontrado por Kadam et al (2013), em filmes de proteína de soro do leite reforçados com nanopartículas de titânia revestidas com sílica porosa.

4.1.10 Propriedades Morfológicas usando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas via MEV nos permite observar que tanto a concentração de glicerol quanto o método utilizado para a solubilização do TEOS provocou diferenças na estrutura dos filmes.

A Figura 15 apresenta as imagens obtidas de filme sem a adição de TEOS (amostra G0.50T0.00)

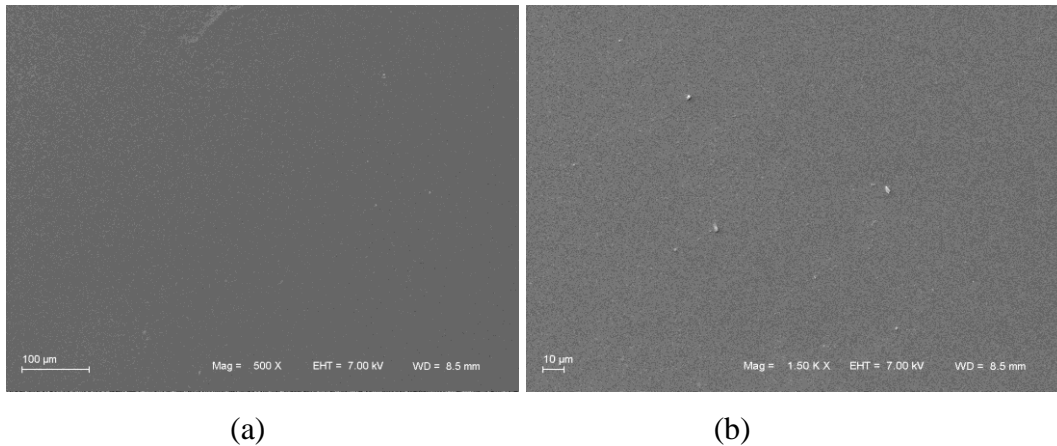
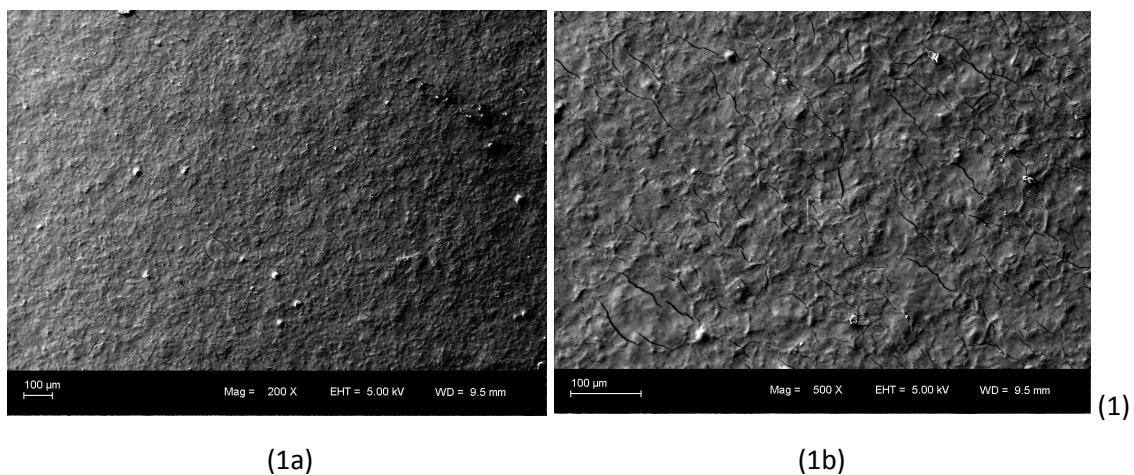
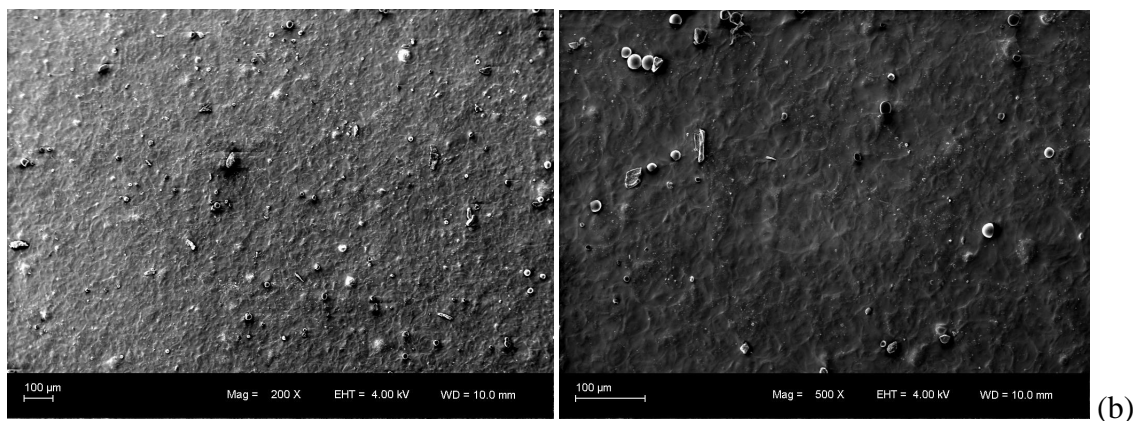


Figura 15 Micrografias do filme G0.50T0.00 – Mag = 500 x (a), Mag = 1500 x (b)

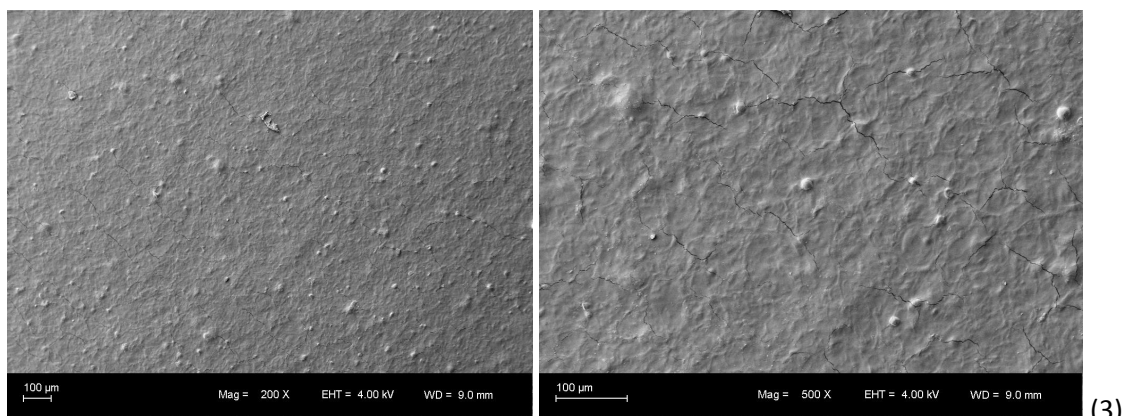
É possível observar que os filmes sem a adição de TEOS apresentaram-se lisos e homogêneos, mesmo em magnificações maiores. A presença de outras fases na imagem pode ser atribuída a dispersão incompleta do amido ou a impurezas oriundas do processo de secagem. Os filmes em que foi adicionado TEOS sem a etapa de pré-hidrólise apresentaram rachaduras e não foi possível identificar a presença da fase inorgânica. (Figura 16)





(2a)

(2b)

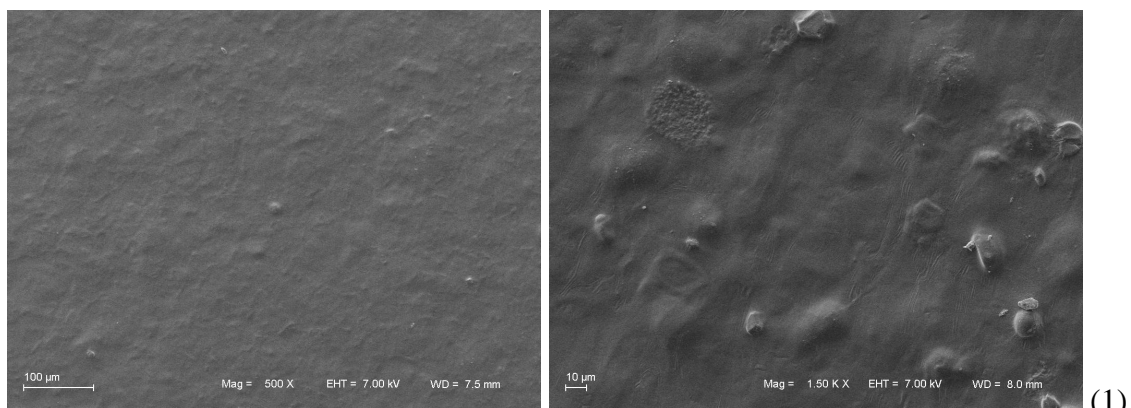


(3a)

(3b)

Figura 16 Micrografias dos filmes G1.25T0.75 (1), G2.00T0.75 (2), G0.50T0.75 (3).
Imagens 1a, 2a e 3a, mag = 200 x. Imagens 1b, 2b e 3b, mag = 500 x.

Nos filmes em que foi utilizada a etapa de pré-hidrolise a superfície dos filmes se apresentou mais uniforme, sem rachaduras, evidenciando uma melhor solubilização dos componentes. (Figura 17)



(1a)

(1b)

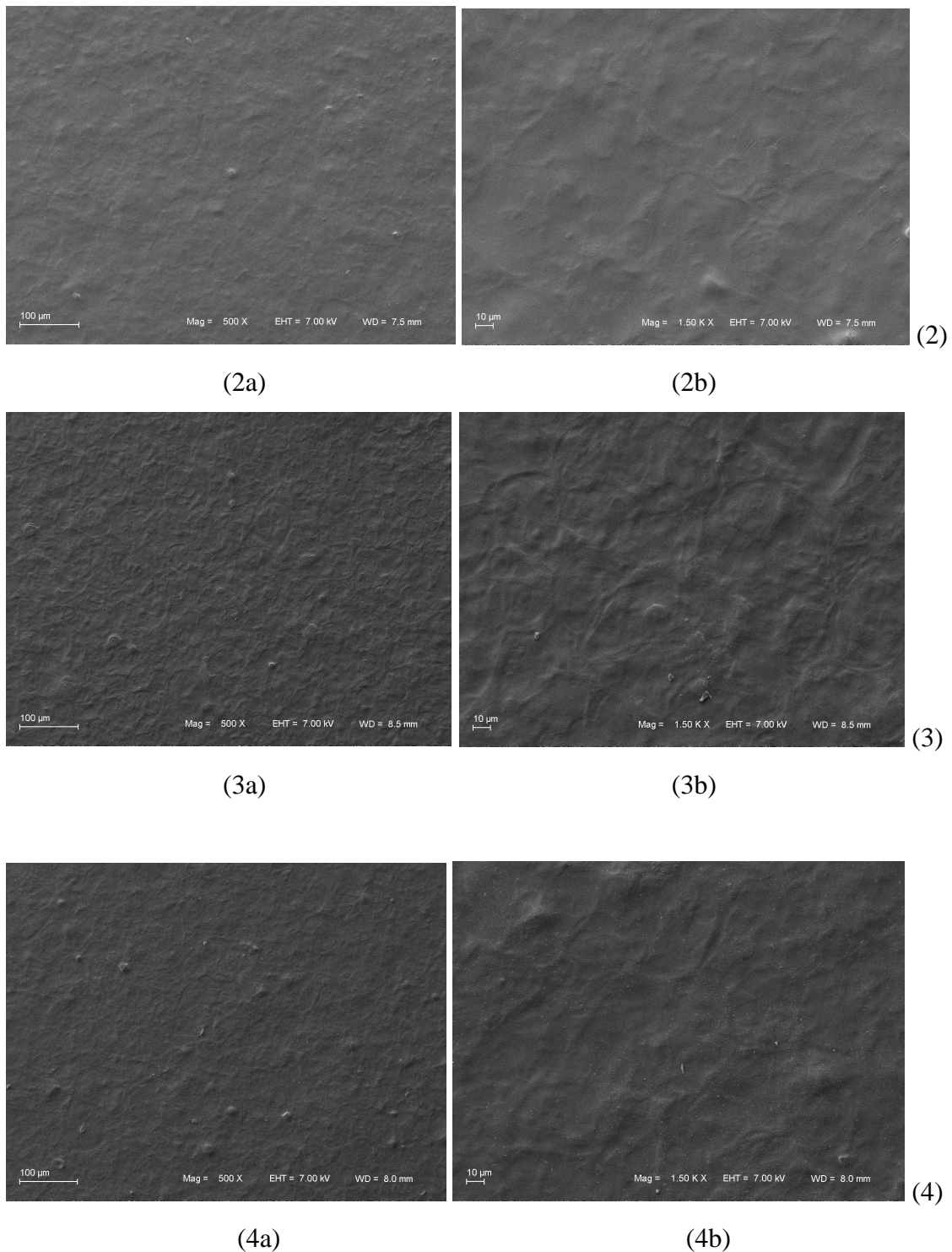


Figura 17 Micrografias dos filmes G1.25T1.50T (1), G1.25T2.00T (2), G0.50T0.75T (3), G0.50T2.00T (4). Imagens 1a, 2a, 3a e 4a mag = 500 x. Imagens 1b, 2b, 3b e 4b mag = 1500 x.

Nas imagens presentes na Figura 17, é possível observar uma trama reticulada por todo o filme, partindo desta característica foi realizado novo MEV nestes filmes que passaram pela etapa de pré-solubilização, foram então analisados os dois lados do filme,

ao que ficou em contato com placa de petri durante a secagem, foi acrescentada a letra “i” ao final da nomenclatura, a parte que ficou em contato com o ar permaneceu com o nome inalterado. As amostras para essas micrografias foram metalizadas com carbono.

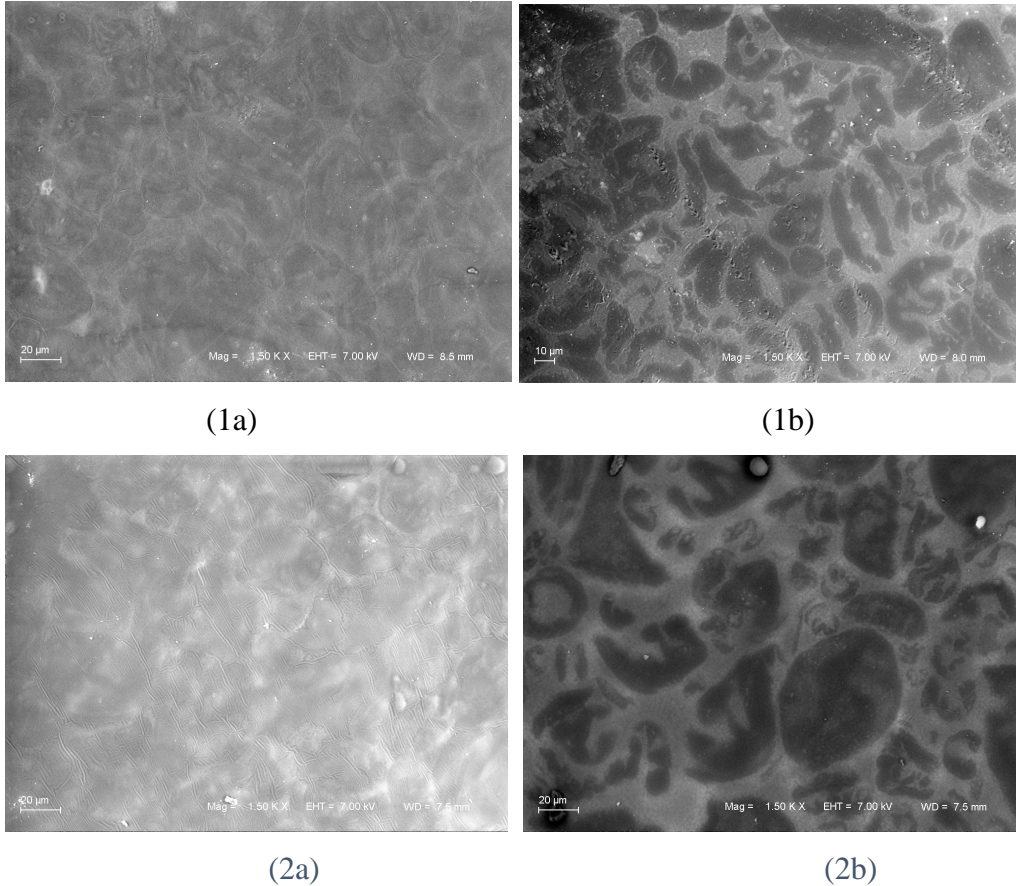


Figura 18 Micrografias dos filmes G0.50T2.00T (1a), G0.50T2.00Ti (1b), G1.25T2.00T (2a), G1.25T2.00Ti (2b). Magnificação de 1500 x.

Foi realizada análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) na amostra G1.25T2.00Ti, os pontos observados podem ser verificados na Figura 19, e os resultados da composição elementar conforme apresentado na Tabela 10. Os resultados demonstram que o silício aparece em maior concentração na parte mais clara da micrografia. Ao observar os dois lados da película percebe-se que o silício ficou mais evidente na parte inferior do filme. Zhang et al. (2007) encontraram este mesmo contraste nas micrografias e atribui a parte brilhante à presença de sílica e a parte escura à matriz polimérica. Esta característica evidencia que mesmo com o processo de pré-hidrólise do TEOS a incorporação da sílica não ocorreu de forma eficiente na matriz polimérica. Xiong et al

2009 observaram que maiores concentrações de nano-SiO₂ tornou a superfície de filmes de amido de milho e PVA menos homogênea. Mura et al (2011), em filmes de quitosana, metilcelulose e nano-SiO₂, identificaram a presença e “fibras” pela estrutura do filme e foi atribuído à adição das nanopartículas.

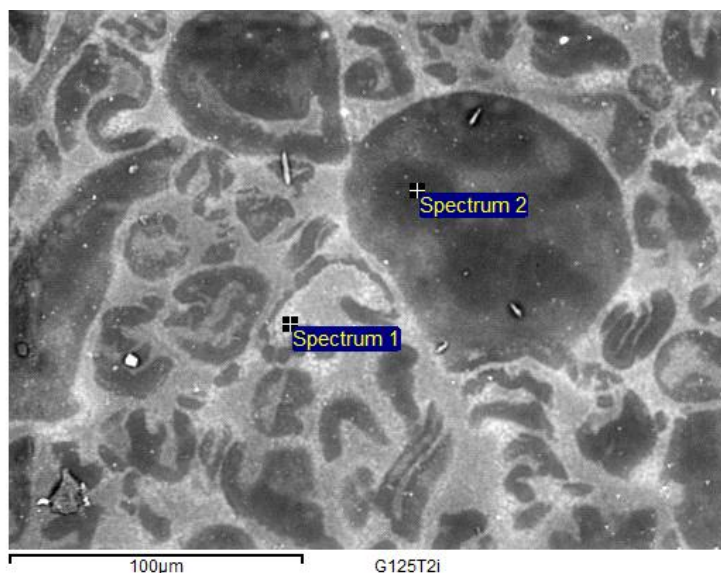


Figura 19 Microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das regiões especificadas

Tabela 10 Composição elementar segundo análise de espectroscopia de energia dispersiva

Espectro	Elemento (%)				
	C	O	Na	Si	K
Espectro 1	72,01	19,54	0,11	8,11	0,23
Espectro 2	83,52	13,88	0,21	2,18	0,21

Os elementos sódio e potássio encontrados na composição elementar são considerados contaminação do equipamento e/ou amostra.

4.1.11 Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A estrutura molecular dos compostos pode ser analisada através do FTIR, neste experimento é possível verificar as ligações entre os átomos através de suas bandas características.¹⁰⁹

Nesta etapa, foram analisados os grupos de filmes contendo 0,50% e 1,25% de glicerol que passaram pela etapa de pré-hidrólise. Foi realizada comparação entre os espectros obtidos, observando eventuais modificações nas bandas ocasionadas pela

interação entre os seus componentes. A Figura 20 mostra os espectros dos filmes elaborados com 0,50% de glicerol, e a Figura 21, dos filmes elaborados com 1,25% de plastificante.

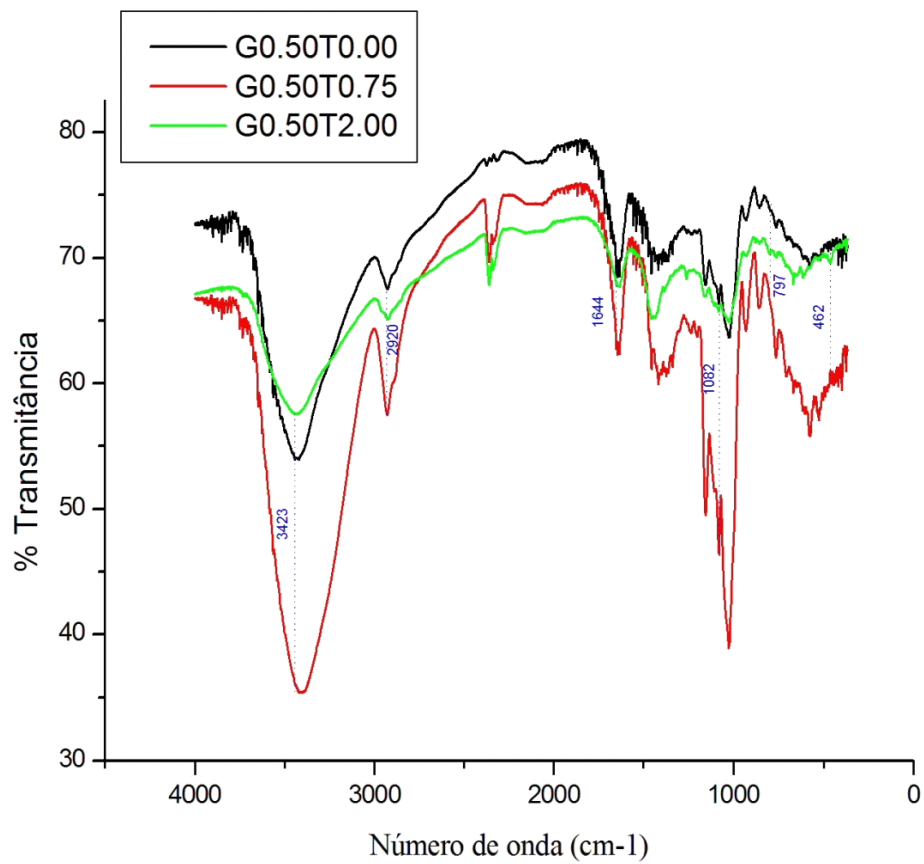


Figura 20 Espectro de FTIR os filmes G0.50T0.00, G0.50T0.75T, G0.50T2.00T

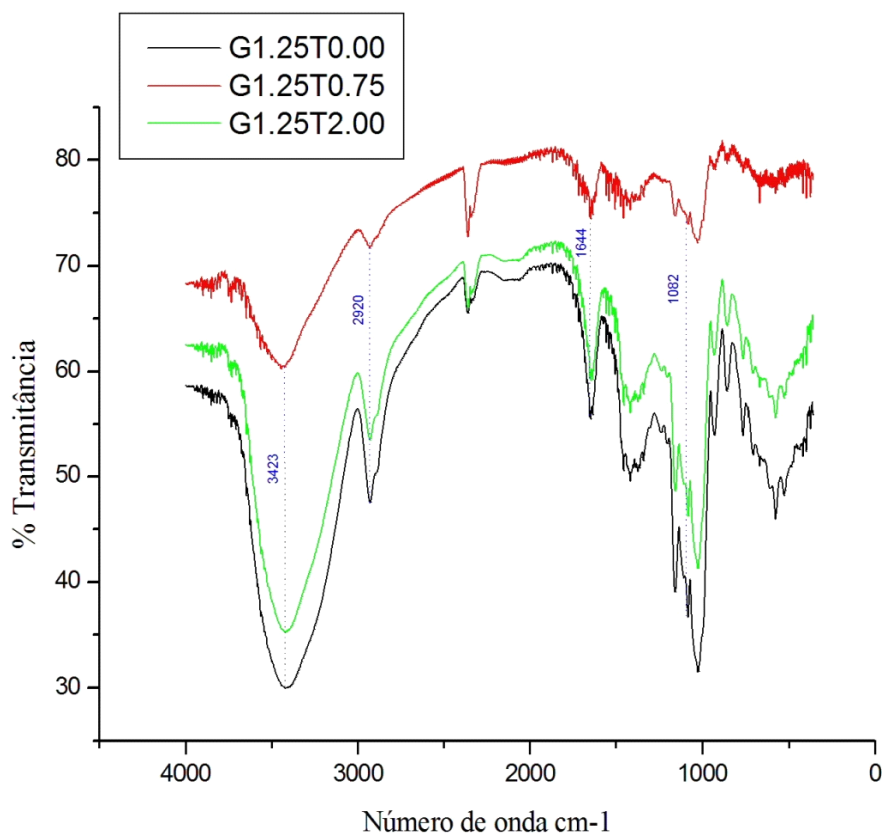


Figura 21 Espectro de FTIR os filmes G1.25T0.00, G1.25T0.75T, G1.25T2.00T

A observação das figuras leva a identificação de picos típicos de algumas ligações, como em 3423 cm⁻¹, correspondente ao pico de absorção característico das vibrações de estiramento –OH e às ligações de hidrogênio associadas aos grupos -OH; ligações C-H na região de número de onda em torno de 2920 cm⁻¹; presença de água ligada à estrutura em 1644 cm⁻¹, bem como bandas características do amido (região de 1300 e 900 cm⁻¹), a região entre 1200 e 1000 cm⁻¹ refere-se a vibrações de deformação axial de C-O em álcoois e vibrações de deformação axial do sistema O-C-O. Na região em torno de 1302 cm⁻¹ ocorre o dobramento de CH, em 1206 cm⁻¹ a deformação COH, 1150 cm⁻¹ o alongamento assimétrico C-O-C, entre 1042 e 996 cm⁻¹ ocorrem bandas sensíveis à cristalinidade, a banda em torno de 1015 cm⁻¹ é típica de material amorfo. Estas características foram observadas tanto nos filmes com 0,50 % quanto nos que foram adicionados 1,25 % de glicerol.

Na Figura 20 é possível identificar um pico em 797 cm⁻¹ na amostra G0.50T2.00 que corresponde à vibração simétrica de estiramento para o Si-O, nesta amostra também tem a existência de um pequeno pico em 462 cm⁻¹ referente a vibração de flexão Si-O-

Si, porém, não é possível afirmar a existência deste pico nas demais amostras devido a presença de ruído no espectro obtido. A região de número de onda em torno de 1000 cm^{-1} é característica do amido, para tanto a indicação de ligações de silício é realizada através de deslocamento dos picos. Para as ligações Si-O (vibração assimétrica de alongamento), que também ocorrem na região entre 1000 e 1100 cm^{-1} , houve deslocamento de 1082 cm^{-1} em G0.50T0.00 para 1076 cm^{-1} em G0.50T2.00. Houve um aumento no número de onda de 3421 cm^{-1} para 3433 cm^{-1} nas amostras G0.50T0.00 e G0.50T2.00, respectivamente, o que pode indicar que a adição de TEOS diminuiu a força das ligações de hidrogênio do amido e aumentou a energia de ligação amido-SiO₂.⁴³

Na Figura 20, a ocorreu deslocamento do pico na região de ligação Si-O, de 1087 cm^{-1} em G1.25T0.00 para 1077 cm^{-1} em G1.25T2.00. Passos et al. (2015) também encontraram este deslocamento de banda para número de onda menores com a adição de argilas em filmes de amido de mandioca, estes autores também observaram que com a adição da argila à matriz polimérica, alguns picos característicos deste componente não foram mais observados.

De maneira geral os filmes apresentam estrutura semelhante. Yao et al (2011), ao realizar análise de FTIR em filmes de amido de milho/PVA/nano-SiO₂, comparando os resultados dos filmes com e sem adição de nano-SiO₂, encontraram deslocamento de pico para número de onda mais baixo para filmes com baixa concentração de parte inorgânica, o fato foi atribuído as ligações de hidrogênio formadas quando o -OH livre de nano-SiO₂ se combinava com o amido/ PVA. Vicentini et al (2005) atribuíram à mudanças na cristalinidade um pequeno deslocamento de pico entre amostras de amido de mandioca e filme de amido de mandioca. Apesar de estes autores atribuírem estas pequenas variações de posições de picos à modificações nas conformações moleculares das amostras, estas alterações podem ser dadas a não uniformidade da amostra durante o pastilhamento em KBr, e a passagem do feixe em diferentes regiões, sendo assim, os resultados desta forma obtidos, não são conclusivos para a afirmação de ligações de silício nas amostras estudadas.

5 CONCLUSÕES

Os filmes elaborados a partir do planejamento fatorial completo não apresentaram influência da adição de TEOS nas suas propriedades, o que tornou necessária a realização de testes adicionais para estudar a influência da concentração de TEOS em cada faixa de concentração de glicerol. Foi acrescentada uma etapa de pré-hidrólise deste componente e posterior incorporação na solução filmogênica.

Os testes adicionais apresentaram influência significativa da concentração inicial de TEOS na solução filmogênica nas propriedades mecânicas, óticas e de barreira. Os melhores resultados foram obtidos nos filmes elaborados com 1,25 % de glicerol, nestes o aumento máximo da resistência a tração atingiu 109 %. A opacidade atingiu elevação de 414% e a permeabilidade de vapor d'água diminuiu 24 %.

As micrografias obtidas na análise de MEV confirmaram a presença de silício, porém estas imagens também demonstraram que o método de solubilização e incorporação à matriz filmogênica do componente inorgânico ainda pode ser melhorado.

De uma maneira geral, a adição de TEOS aos filmes de amido de mandioca, contribuiu positivamente para a melhora das propriedades das películas, demonstrando ser viável a sua utilização na elaboração de filmes híbridos. Porém esta influência está relacionada á quantidade de plastificante glicerol adicionado ás amostras. Os filmes com 1,25 % de glicerol apresentaram melhores resultados, e os resultados obtidos nos filmes com adição de 0,50% de plastificante demonstraram potencialidade desta formulação para possível aplicação em embalagens rígidas biodegradáveis.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Novos estudos serão necessários com o intuito de melhorar a solubilização do precursor de silício a matriz polimérica e testar aplicações como embalagens de alimentos.

Para melhorar a incorporação da parte inorgânica à matriz polimérica, poderão ser realizados testes alterando o pH na etapa de pré-hidrólise. Bem como adicionar o plastificante nesta etapa, para avaliar se o tempo de contato entre o plastificante e o precursor de silício fortalece as interações glicerol-SiO₂. Outra hipótese seria a adição de precursor na forma de partículas de sílica nanométrica, visto que a literatura traz estudos com influências positivas da adição de componentes inorgânicos nesta forma.

De acordo com os resultados, o filme contendo 1,25% de glicerol seria o mais indicado para testes de aplicação em alimentos como frutas ou hortaliças, visto que o mesmo apresenta baixa solubilidade em água, propriedades mecânicas que permitiriam o manuseio e aplicação, conferindo barreira semi-permeável ao vapor d'água e boa transparência, não interferindo no aspecto visual do alimento. Outra possibilidade seria a aplicação em alimento com maior teor de gordura, como manteiga ou maionese, a fim de verificar se os resultados obtidos no teste de opacidade na região UV exerceriam proteção contra radiação, diminuindo a oxidação lipídica.

Abrem-se também nesse trabalho perspectivas para o estudo de embalagens rígidas biodegradáveis que hoje representam uma parcela importante dos resíduos de embalagens de alimentos. A possibilidade de preparação de embalagens tipo bandejas ou outras embalagens rígidas biodegradáveis representam um avanço nessa tecnologia.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Souza, C. O. D., Silva, L. T., Druzian, J. I; Estudo comparativo da caracterização de filmes biodegradáveis de amido de mandioca contendo polpas de manga e de acerola. *Química Nova*. **2012**, v. 35, 262-267.
- [2] Daraba, A; Future trends in packing: Edible, biodegradable coats and films. *Journal of Environmental Protection and Ecology*. **2008**, 9(3), 652-664.
- [3] Embuscado, Milda E., Huber, Karry C. *Edible Films and Coatings for Food Applications*. Ed. Springer: Nova York, **2009**.
- [4] Bourtoom, T; Edible films and coatings: characteristics and properties. *International Food Research Journal*, **2008**, 15(3), 237-248.
- [5] McHugh, T.H; Protein-lipid interactions in edible films and coatings. *Nahrung-Food*. **2000**, 44(3), 148-151.
- [6] Danaphal, Aruna, et al.; Edible films from Polysaccharides. *Food Science and Quality Management*. **2012**, Vol 3.
- [7] Fakhouri, F. M. et al.; Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativose gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson. *Ciênc. Tecnol. Alimentos*. **2007**, 27(2), 369-375.
- [8] Coultate, T. P.; *Alimentos: A química de seus componentes*. São Paulo: Artmed, **2004**.
- [9] Eliasson, A. C. *Carbohydrates in food*. Nova Iorque: Marcel Dekker, **1996**.
- [10] Veiga-Santos, P., Scamparini, A. R. P.; *Indicador irreversível de temperatura utilizando carboidratos*. Patente protocolizada n. 4.315. (INPI). 23/08/2004.
- [11] Jiménez, A., et al.; Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. *Food Bioprocess Technol*. **2012**, 5, p. 2058–2076.
- [12] Gutiérrez, T., et al.; Structural and mechanical properties of edible films made from native and modified cush-cush yam and cassava starch. *Food Hydrocolloids*. **2015**, 45, p. 211-217.
- [13] Larotonda, Fábio Donato Soares. *Desenvolvimento de Biofilmes a partir de fécula de mandioca*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, **2002**.
- [14] Ghanbarzadeh, Babak; et al.; Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. *Industrial Crops and Products*. **2010**.

- [15] Bonelli, Cláudia M. C. et al.; Comportamento Térmico, Mecânico e Morfológico de Compósitos de Polietileno de Alta Densidade Reciclado com Fibra de Piaçava. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **2005**, 15(4), 256-260.
- [16] Landim, A. P. M. et al. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **2016**, 26, 82-92.
- [17] ABIPLAST. Perfil 2016 da Indústria Brasileira de Transformação de Materiais Plásticos. Associação Brasileira da Indústria de Plástico. **2017**.
- [18] Peelman, N. et al.; Use of biobased materials for modified atmosphere packaging of short and medium shelf-life food products. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. **2014**, 26, 319-329.
- [19] Wolf, Luís Kleber. *Propriedades físico-químicas e mecânicas de biofilmes elaborados a partir de fibra e pó de colágeno*. 2007. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José de Rio Preto, Brasil, **2007**.
- [20] Molavi, H. et al. A Review on Biodegradable Starch Based Film. *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*. **2015**, 4(5), 456-461.
- [21] Mali, S., Grossmann, M. V. E., Yamashita, F.; Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. *Semina: Ciências Agrárias*. **2010**, 31(1), 137-156.
- [22] Avella, M., et al.; Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry*. **2005**, 93(3), 467-474.
- [23] Carvalho, A. J. F., Curvelo, A. A. S., Agnelli, J. A. M.; A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin. *Carbohydrate Polymers*. **2001**, 45(2), 189-194.
- [24] Curvelo, A. A. S., Carvalho, A. J. F., Agnelli, J. A. M.; Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. *Carbohydrate Polymers*. **2001**, 45(2), 183-188.
- [25] Müller, C. M. O., Laurindo, J. B., Yamashita, F.; Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. *Food Hydrocolloids*. **2009**, 23(5), 1328-1333.
- [26] Nikolic, M. S.; Djonlagic, J.; Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene adipate)s. *Polymer Degradation and Stability*. **2001**, 74(2), 263-270.
- [27] Biduski, B., et al.; Impact of acid and oxidative modifications, single or dual, of sorghum starch on biodegradable films. *Food Chemistry*. **2017**, 214, 53-60.
- [28] Gorrasi, G., et al.; Effect of Filler Content and Size on Transport Properties of Water Vapor in PLA/Calcium Sulfate Composites. *Biomacromolecules*. **2008**, 9, 984-990.

- [28] Bobbio, P. A., Bobbio, F. O.; *Química do Processamento de Alimentos*. Varela: São Paulo. **1995**.
- [29] Pluta M, et al.; Polylactide compositions. II. Correlation between morphology and main properties of PLA/calcium sulfate composites. *J Polym Sci B Polym Phys*. **2007**, 45(19), 2770-80.
- [30] Murariu M, et al.; Polylactide (PLA) and highly filled PLA-calcium sulphate composites with improved impact properties. *Macromol Symp*. **2008**; 272(1), 1-12.
- [31] Murariu M., et al.; New trends in polylactide (PLA)-based materials: “Green” PLA and Calcium sulfate (nano)composites tailored with flame retardant properties. *Polymer Degradation and Stability*. **2010**, 95, 374-381.
- [32] Fennema, O. R., Parkin, K.L., Damodaran, S.; *Química de Alimentos*. Artmed : São Paulo. **2010**
- [33] Araújo, et al.; Physical, antimicrobial and antioxidant properties of starch-based film containing ethanolic propolis extract. *International Journal of Food Science and Technology*. **2015**, 50, 2080-2087.
- [35] Lehninger, A. L., Nelson, D. L., Cox, M. M.; *Princípios de Bioquímica*. Tradução de W. R. Loodi, e A. A. Simões. São Paulo: Sarvier, **2000**. 839 p. Tradução de: Principles of biochemistry.
- [36] Zoppi, R. A.; Nunes, S. P.; Uso do Processo Sol-Gel na Obtenção de Materiais Híbridos Organo-Inorgânicos: Preparação, Caracterização e Aplicação em Eletrólitos de Estado Sólido. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **1997**, [7\(4\)](#), 27-36.
- [37] Falguera, V. et al.; Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use. *Trends in Food Science & Technologies*. **2011**, 22, 292-303.
- [38] Rhim, J. W., & Ng, P. K. W.; Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. **2007**, 47(4), 411–433.
- [39] Yu, J. et al.; Preparation and characterization of glycerol plasticized-pea starch/ZnO-carboxymethylcellulose sodium nanocomposites. *Bioresource Technology*. **2009**, 100, 2832–2841.
- [40] Sadegh-Hassani, F.; Nafchi, A. M.; Preparation and characterization of bionanocomposite films based on potato starch/halloysite nanoclay. *International Journal of Biological Macromolecules*. **2014**, 67, 458–462.
- [41] De Carvalho, A. J. F., Curvelo, A. A. S., & Agnelli, J. A. M.; A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin. *Carbohydrate Polymers*. **2001**, 45, 189–194.

- [42] Moralles, N. J. et al. Improving the physical properties of starch using a new kind of waterdispersible nano-hybrid reinforcement. *Carbohydrate Polymers*. **2015**, 127, 291–299.
- [43] Tang, H., et al., A Starch-Based Biodegradable Film Modified by Nano Silicon Dioxide. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009, 113, 34–40.
- [44] Voon, H. C. et al. Effect of Addition of Halloysite Nanoclay and SiO₂ Nanoparticles on Barrier and Mechanical Properties of Bovine Gelatin Films. *Food Bioprocess Technol*. **2012**, 5, 1766–1774.
- [45] Mura, S., et al.; Innovative Composite Films of Chitosan, Methylcellulose, and Nanoparticles. *Journal of Food Science*. **2011**, 76(7).
- [46] Kadam, D. M. et al. Preparation and characterization of whey protein isolate films reinforced with porous silica coated titania nanoparticles. *Journal of Food Engineering*. **2013**, 117, 133–140.
- [47] Brinker, C.J.; Scherer, G.W., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press. **1989**.
- [48] Alfaya, A., Kubota, L. T.; A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Quim. Nova*, Vol. 25, No. 5, 835-841, 2002.
- [48] Sobral, P. J. A.; Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. **2000**, 35(6), 1-14.
- [49] Zoppi, R. A., Nunes, S. P.; Uso do Processo Sol-Gel na Obtenção de Materiais Híbridos Organo-Inorgânicos: Preparação, Caracterização e Aplicação em Eletrólitos de Estado Sólido. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **1997**, [7\(4\)](#), 27-36.
- [50] Wang, J., Park, D. S., Pamidi, P. V. A.; Tailoring the macroporosity and performance of sol-gel derived carbon composite glucose sensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **1997**, 434, 185.
- [51] Sampath, S.; Lev, O.; Renewable reagentless glucose sensor based on a redox modified enzyme and carbon silica composite. *Electroanalysis*. **1996**, 8, 1112-6.
- [52] Liu Z, Deng J, Li D. A.; New tyrosinase biosensor based on tailoring the porosity of Al₂O₃ sol-gel to co-immobilize tyrosinase and the mediator. *Anal Chim Acta*. **2000**, 407, 87–96.
- [53] Sothornvit, R., Krochta, J. M. Plasticizers in edible films and coatings. In J.H. Han (Ed.), *Innovations in food packaging* (pp. 403-33). London, UK: Academic Press. **2005**, p. 403.
- [54] Xie, L. et al.; Edible film coating to minimize eggshell breakage and reduce post wash bacterial contamination measured by dye penetration in eggs. *Journal of Food Science*. **2002**, 67(1), 280-284.

- [55] Sobral, P. J. A. Propriedades funcionais de biofilmes de gelatina em função da espessura. *Ciência e Engenharia*. 1999, 8(1), 60-67.
- [56] Gennadios, A., Weller, C. L., Testin, R. F.; Property modification of edible wheat, gluten-based films. *Transactions of the ASAE*. 1993, 36(2), 465-470.
- [57] Perez-Gago, M.B., Krochta, J.M.; Denaturation time and temperature effects on solubility, tensile properties, and oxygen permeability of whey protein edible films. *Journal of Food Science*. **2001**, 66(5), 705-710.
- [58] Sarmiento, A.; *Elaboração e caracterização de biofilmes a partir de gelatina reticulada*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, **1999**.
- [59] Gontard, N., et al.; Water and glycerol as plasticizer affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *Journal of Food Science*. **1993**, 58, 206–211.
- [60] Gontard, N.; Duchez, C.; Cuq, J-L.; Guilbert, S.; Edible composite films of wheat and lipids: water vapor permeability and other physical properties. *International Journal of Food Science and Technology*. **1995**, 29, 39-50.
- [61] Vanin, F.M., et al.; Effects of plasticizers and their concentration on thermal and functional properties of gelatin-based films. *Food Hydrocolloids*. 2005, 19, 899-907.
- [62] Jeon, Y., Kamil, J. Y. V. A., Shahidi, F.; Chitosan as an edible invisible film for quality preservation of herring and atlantic cod. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **2002**, 50(18), 5167-5178.
- [63] Mothé, C. G.; Azevedo, A. D. D.; *Análise térmica de materiais*. São Paulo: Artliber, **2009**.
- [64] Stevens, M. P.; *Polymer Chemistry, an introduction*. Oxford: Oxford University Press, **1999**.
- [65] AOAC; *Official methods of analysis*. Washington DC: Association of Analytical Chemists. **2005**.
- [66] Mei, J. et al.; Characterization of edible starch–chitosan film and its application in the storage of Mongolian cheese. *International Journal of Biological Macromolecules*. **2013**, 57(0), 17-2.
- [67] Sarantópoulos, C. I. G. L., et al.; *Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades*. 1. ed. Campinas: CETEA/ITAL, p. 267, **2002**.
- [68] Cho, S. Y.; Rhee, C.; Mechanical properties and water vapor permeability of edible films made from fractionated soy proteins with ultrafiltration. *LWT - Food Science and Technology*. **2004**, 37(8), 833-839.

- [69] Scheeren C. W., Hermes V., Bianchi O., Hertz P. F., Dias S. L. P., Dupont J.; Antimicrobial Membrane Cellulose Acetate Containing Ionic Liquid and Metal Nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **2011**, 11(6), 5114–5122.
- [70] Shimazu, A. A.; Mali, S.; Grossmann, M. V. E.; Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. *Semina: Ciências Agrárias*. **2007**, 28(01), 79-88.
- [71] Basiak, E., Debeaufort, F., Lenart, A.; Effect of oil lamination between plasticized starch layers on film properties. *Food Chem*. **2015**, 195, 56-63.
- [72] Souza, A. C. *et al.* 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*. **2012**, 46, 110-117.
- [73] Barzegar, H., Azizi, M. H., Barzegar, M., Esfahani, Z. H.; Effect of potassium sorbate on antimicrobial and physical properties of starch-clay nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*. **2014**, 110, 26–31.
- [74] Cerqueira, M. A., Souza, B. W. S., Teixeira, J. A., Vicente, A. A.; Effect of glycerol and corn oil on physicochemical properties of polysaccharide films—A comparative study. *Food Hydrocolloids*. **2012**, 27(1), 175–184.
- [75] Ramaraj, B., Crosslinked Poly(vinyl alcohol) and Starch Composite Films. II. Physicomechanical, Thermal Properties and Swelling Studies. *Journal of applied polymer science*. **2007**, 103, 1127-1132.
- [76] Tang, X. Z., Alavi, S., Herald, T. J. Barrier and mechanical properties of starch–clay nanocomposite films. *Cereal Chemistry*. **2008a**, 85, 433–439.
- [77] Tang, S., Zou, P., Xiong, H., Tang, H.; Effect of nano-SiO₂ on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films. *Carbohydrate Polymers*. **2008b**, 72, 521–526.
- [78] Xiong, H., Tang, S., Tang, H., Zou, P.; The structure and properties of a starch-based biodegradable film. *Carbohydrate Polymers*. **2008**, 71, 263–268.
- [79] Gomez-Guillen, M. C., Gimenez, B., Lopez-Caballero, M. E., Montero, M. P.; Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review. *Food Hydrocolloids*. **2011**, 25, 1813-1827.
- [80] Sayeda, M. Ibrahim.; Characterization, Mechanical, and Thermal Properties of Gamma Irradiated Starch Films Reinforced with Mineral Clay. *Journal of Applied Polymer Science*. **2010**, 119(2), 685-692.
- [81] Steiner, A. D.; *Aditivos naturais encapsulados em sílicas híbridas: Aplicação em conservação de alimentos*. Dissertação de mestrado. UFRGS, Porto Alegre, Brasil, **2015**.

- [82] Pagno, C. et al. Development of Active Biofilms of Quinoa (*Chenopodium Quinoa* W.) Starch Containing Gold Nanoparticles and Evaluation of Antimicrobial Activity. *Food Chemistry*. **2015**, 3, 755-762.
- [83] Sanyang, Muhammed L., et al.; Effect of Plasticizer Type and Concentration on Tensile, Thermal and Barrier Properties of Biodegradable Films Based on Sugar Palm (*Arenga pinnata*) Starch. *Polymers*. **2015**, 7, 1106-1124.
- [84] Lee, J. H., Jung, D., Hong, C. E., Rhee, K. Y., Advani, S. G.; Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with a PP-MA compatibilizer. *Composites Science and Technology*. **2005**, 65, 1996–2002.
- [85] Zavareze, E. R., Pinto, V.Z.; Klein, B., El Halal, S.L.M.; Elias, M.C., Prentice-Hernández, C., Dias, A.R.G.; Development of oxidised and heat–moisture treated potato starch film. *Food Chem*. **2012**, 132, 344–350.
- [86] Sahari, J., Sapuan, S.M., Ismarrubie, Z.N., Rahman, M.Z.A.; Physical and chemical properties of different morphological parts of sugar palm fibres. *Fibres Text. East. Eur*. **2012**, 2, 21–24.
- [87] Zhang, Y.; Rempel, C.; Liu, Q. Thermoplastic starch processing and characteristics—A review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr*. **2014**, 54, 1353–1370.
- [88] Jia, X., Li, Y., Cheng, Q., Zhang, S., & Zhang, B.; Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)/silica nanocomposites derived from copolymerization of vinyl silica nanoparticles and vinyl acetate. *European Polymer Journal*. **2007**, 43, 1123–1131.
- [89] Coutinho, F. M. B., Mello, I. L., Santa Maria, L. C.; Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **2003**, 13(1), 1-13.
- [90] Callister, W. D. Jr.; *Fundamentos da Ciência e Engenharia dos Materiais*. LTC: Rio de Janeiro. **2006**.
- [91] Mali, S., Grossmann, M. V. E., García, M. A., Martino, M. M.; Zaritzky, N. E.; Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized fillms from different starch sources. *Journal of Food Engineering*. **2006**, 75(4), 453-460.
- [92] Dias, A.B.; Müller, C.M.O.; Larotonda, F.D.S.; Laurindo, J.B.; Biodegradable films based on rice starch and rice flour. *J. Cereal Sci*. **2010**, 51, 213–219.
- [93] Briston, J. H.; *Films, plastic*. In M. Bakker (Ed.), *The Wiley encyclopedia of packaging technology*. New York: Wiley. **1986**, p. 329–335.
- [94] Cuq, B., Gontard, N., Cuq, J.L., Guilbert, S.; Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **1997**, 45(3), 622-626.

- [95] Moraes, J.O.; Muller, C. M. O.; Laurindo, J. B.; Influence of the simultaneous addition of bentonite and cellulose fibers on the mechanical and barrier properties of starch composite-films. *Food Science And Technology International*. **2011**, 18(1), 35-45.
- [96] Kampeerappun, P., Ahtong, D., Pentrakoon, D., Srikulkit, K.; Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. *Carbohydrate Polymers*. **2007**, 67(2), 155-163.
- [97] Park, H. W., Lee, W. K., Park, C. Y., Cho, W. J., Ha, C.; Environmentally friendly polymer hybrids Part I mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Journal of Materials Science*. **2003**, 38, 909–915.
- [98] Chen; B.; Evans; J. R. G.; Thermoplastic starch–clay nanocomposites and their characteristics. *Carbohydrate Polymers*. **2005**, 61(4), 455-463.
- [99] Wu, Y., Geng, F., Chang, P. R., Yu, J., & Ma, X.; Effect of agar on the microstructure and performance of potato starch film. *Carbohydrate Polymers*. **2009**, 76, 299–304.
- [100] Shellhammer, T. H., & Krochta, J. M.; *Edible coating and film barriers*. In F. D. Gunstone & F. B. Padley (Eds.), *Lipids-industrial applications and technology*. New York: Marcel Dekker. **1997**, p. 453–479.
- [101] Mbeya, J. A., Hoppers., Thomas, F.; Cassava starch–kaolinite composite film. Effect of clay content and clay modification on film properties. *Carbohydrate Polymers*. **2012**, 88, 213–222.
- [102] Slavutsky, A. M., Bertuzzi, M. A., Armada, M.; Water barrier properties of starch-clay nanocomposite films. *Brazilian Journal of Food Technology*. **2012**, 15(3), 208-218.
- [103] Machado, B. A. S., Reis, J. H. O., Silva, J. B. Da, Cruz, L. S., Nunes, I. L., Pereira, F. V., Druzian, J. I.; Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. *Química Nova*. **2014**, 37(8), 1275-1282.
- [104] Dang, K.M.; Yoksan, R. Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan. *Carbohydr. Polym.* **2015**, 115, 575–581.
- [105] Suppakul, P., Chalernsook, B., Ratisuthawat, B., Prapasitthi, S., Munchukangwan, N.; Empirical modeling of moisture sorption characteristics and mechanical and barrier properties of cassava flour film and their relation to plasticizing–antiplasticizing effects. *LWT Food Sci. Technol.* **2013**, 50, 290–297.
- [106] Raabe, J., et al.; Biocomposite of Cassava Starch Reinforced with Cellulose Pulp Fibers Modified with Deposition of Silica (SiO₂) Nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*. **2015**, 2015, 9.
- [107] Nascimento, T.A.; Calado, V.; Carvalho, C.W.P. Development and characterization of flexible film based on starch and passion fruit mesocarp flour with nanoparticles. *Food Res. Int.* **2012**, 49, 588–595.

[108] Zhang, M., et al.; Study on mechanical property of PI/SiO₂ nano-hybrid film. *International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering*. **2007**, 6423. Disponível em <http://spiedigitallibrary.org/ss/termsofuse.aspx> (acesso em 20/10/2016).

[109] Holler, F. J.; Skoog, D. A.; Crouch S. R.; *Princípios de Análise Instrumental*. 6^a Edição, Editora Brookman: Porto Alegre, **2009**.

[110] Passos, E. F.; *Síntese e caracterização de filmes a base de amido e glicerol com adição de argilominerais*. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Brasil, 2015.

[111] Yao, K., et al.; Structure and properties of starch/PVA/nano-SiO₂ hybrid films. *Carbohydrate Polymers*. **2011**, 86(4), 1784-1789.

[112] Vicentini, N. M.; Dupuy, N.; Leitzelman, M.; Cereda, M.P.; Sobral, P. J. A. Prediction of Cassava Starch Edible Film Properties by Chemometric Analysis of Infrared Spectra. *Spectroscopy Letters*. **2005**, 38, 749-767.