



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



**Produção e caracterização de filmes inteligentes à  
base de amido de mandioca e bagaço de mirtilo por  
termocompressão**

*Rafaela Andretta*

*Orientadores: Prof. Jordana Corralo Spada*

*Cláudia Leites Luchese*

Porto Alegre, junho 2018

### **Agradecimentos**

Às minhas orientadoras Jordana e Cláudia, pela ajuda e paciência em todas as etapas do trabalho.

À toda equipe dos laboratórios LATEM, LASEM, LAPFA, LATEPA, aos funcionários e técnicos do Departamento de Engenharia Química pela estrutura disponibilizada e pelo apoio para realização do trabalho.

À minha família que sempre se fez presente em todas as minhas dificuldades e conquistas, também pelas orientações e apoio para seguir sempre buscando os meus sonhos. Em especial, à minha irmã, também quase engenheira, pelo exemplo, ajuda, compreensão, incentivo e pela paciência.

Ao Paulo Zunzarrem, pela paciência, compreensão, apoio, companheirismo e incentivo, durante a realização deste trabalho.

#### Resumo

Devido à preocupação em relação ao descarte inadequado de embalagens plásticas e o longo tempo de decomposição dos materiais ou da não biodegradabilidade, um grande número de pesquisas que visam a substituição desses materiais por fontes naturais e que tenham potencial de biodegradabilidade vêm crescendo nos últimos anos. Muitas dessas investigações colaboram com o desenvolvimento de uma nova categoria de embalagens: as embalagens inteligentes, que monitoram as condições do produto embalado, mais comumente um produto alimentício. À vista disso, este trabalho visa a produção e caracterização de filmes à base de amido com adição de resíduo de mirtilo como indicador de alterações de pH, a partir do processo de termocompressão. A utilização do amido de mandioca é justificada pelas propriedades de não toxicidade, biodegradabilidade, e por ser uma fonte renovável. O mirtilo é uma das mais ricas fontes de compostos fenólicos, dentre eles as antocianinas. As antocianinas são sensíveis às mudanças de pH que conseqüentemente levam a alterações na sua coloração e, por isso, podem ser utilizadas para produção de embalagens inteligentes como indicadores de frescor. A seguinte formulação foi utilizada para os filmes à base de amido: 20 g de amido de mandioca, 6 g de sorbitol e 6 g de água destilada. Os filmes com incorporação de resíduo de mirtilo seguiram a mesma formulação supracitada, com o adicional de 2 g de resíduo de mirtilo em pó. As amostras foram produzidas por termocompressão, visando a produção de filmes em condições que se assemelham ao processamento industrial. A adição do resíduo apresentou diferença significativa para a solubilidade em água; o filme contendo resíduo apresentou maior percentual de solubilidade ( $19,7 \pm 0,6\%$ ) em comparação com o filme de amido sem resíduo ( $17,4 \pm 0,6\%$ ). A adição das fibras também teve importante influência nos resultados de permeabilidade ao oxigênio ( $0,41$  e  $3 \times 10^6$  Barrer para filmes sem e com resíduo, respectivamente), pois levou à produção de filmes com espaçamentos livres entre as cadeias poliméricas. Esse mesmo comportamento não foi verificado nos ensaios de tração, pois ambos os filmes apresentaram as mesmas propriedades mecânicas. A dispersão irregular de resíduo de mirtilo sobre a matriz polimérica pôde ser comprovada pela análise morfológica via microscopia óptica. A análise colorimétrica realizada na escala CIELab\* comprovou o potencial de utilização das antocianinas como indicadores de frescor, visto que os filmes apresentaram mudanças visualmente perceptíveis na faixa de pH variando entre 2 e 12. A diferença visual na coloração foi comprovada pelos valores de  $\Delta E^*$  maiores que 3,0 entre as amostras. A migração de compostos fenólicos após imersão dos filmes em soluções simulantes de alimentos aquosos (ácido acético) apresentou maior intensidade em comparação com as amostras imersas em solução simulante de alimentos gordurosos (etanol), devido à hidrofobicidade das antocianinas. Portanto, a inserção do resíduo levou à formação de filmes menos compactos, que apresentam baixa permeabilidade ao vapor de água e com potencial indicador de frescor em embalagens inteligentes através da mudança de coloração visualmente perceptível.

Palavras-chave: amido de mandioca, antocianinas, termocompressão, indicadores de frescor, embalagens inteligentes.

**LISTA DE FIGURAS**

- Figura 2.1 - Grânulos de amido de (a) batata; (b) mandioca; e (c) arroz obtidos por microscopia eletrônica de varredura. A análise dos grânulos sob luz polarizada está mostrada no canto inferior direito. Fonte: Soykeabkaew, Thanomsilp, e Suwantong (2015). .....7
- Figura 2.2. Estrutura química (a) da amilose, polímero linear composto por D-glicoses unidas em  $\alpha$ -(1-4) e (b) da amilopectina, polímero ramificado composto por D-glicoses unidas em  $\alpha$ -(1-4) e  $\alpha$ -(1-6). (Fonte: adaptado de Corradini et al. (2005); Denardin e Silva(2009)). .....9
- Figura 2.3. Evolução (2006-2017) das publicações na área de embalagens inteligentes, baseado na pesquisa pela palavra-chave Intelligent Packaging no site de busca de artigos científicos Science Direct ([www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)). ..... 13
- Figura 2.4. Possíveis mudanças estruturais das antocianinas em soluções aquosas quando submetidas a diferentes valores de pH. Fonte: Bordignon Jr. et al. (2009). . 16
- Figura 2.5. Desenhos esquemáticos para as técnicas de moldagem por casting (a) e por termocompressão (b), com aquecimento nas placas superior e inferior. .... 17
- Figura 3.1 - Desenho esquemático do ensaio de permeação a gás (oxigênio) realizado para o filme de amido com o auxílio de um transdutor de pressão (adaptado de Da Silva et al. (2012)). .....22
- Figura 3.2. Desenho esquemático do ensaio de permeação a gás (oxigênio) realizado para o filme de amido contendo mirtilo. (a) Detalhe do bolhometro ou fluxímetro de vidro. Equipamento utilizado para a determinação da permeabilidade a gás para o filme de amido contendo o resíduo (adaptado de E SILVA, 2008). (b) Desenho esquemático da estrutura do ensaio utilizando um bolhometro como substituição ao transdutor de pressão (adaptado de Da Silva et al., 2012). .....23
- Figura 4.1. Filmes à base de amido sem e com resíduo de bagaço de mirtilo produzidos por termocompressão. (a) distribuição da massa sem resíduo sobre o molde de teflon anteriormente ao processo de termocompressão (b) filme com grãos de amido não fundidos após o processamento (c) aspecto visual do filme de amido

após processo de termocompressão (d) distribuição da massa com resíduo de mirtilo sobre o molde anteriormente ao processamento (e) filme de amido com resíduo de mirtilo após processo de termocompressão. ....26

Figura 4.2. Análise de morfologia por microscopia óptica dos filmes de amido sem e com resíduo de mirtilo por microscopia por transmitância. (a) e (b) se referem ao filme à base de amido sem resíduo, com aproximação de 5 x e 20 x respectivamente. (c) e (d) correspondem ao filme à base de amido com resíduo de mirtilo com aproximação de 5 x e 10 x, respectivamente.....26

Figura 4.3. Valores de absorbância para o UV-vis para os filmes de amido com e sem resíduo após imersão por dez dias. (a) valores referentes à imersão dos filmes em solução simulante aquoso (ácido acético). (b) valores referentes à imersão dos filmes em solução simulante de alimentos gordurosos (etanol). ....30

Figura 4.4. Filmes de amido com resíduo de mirtilo imersos em soluções tampão de diferentes valores de pH. ....32

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 2.1. Classificação dos materiais poliméricos quanto à fonte de matéria-prima e à biodegradabilidade e à fonte de matéria-prima (Adaptado de Gómez e Michel, 2013). .....	5
Tabela 2.2 - Estrutura química e respectiva coloração das antocianidinas mais comumente encontradas na natureza. (Fonte: Adaptado de Ongkowijoyo, Luna-Vital e Gonzalez De Mejia (2018).....	15
Tabela 4.1. Espessura (mm), teor de umidade (%), solubilidade em água (%) e valores de permeabilidade ao vapor de água (PVA - $\text{g mm h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ ) para os filmes à base de amido, sem e com resíduo de mirtilo.....	27
Tabela 4.2. Avaliação das propriedades mecânicas: tensão na ruptura (MPa), alongamento de tração (%) e módulo elástico (MPa) para os filmes de amido sem e com resíduo de mirtilo. Ensaio realizado com abertura inicial das garras com 40 mm, e velocidade de operação de $0,8 \text{ mm s}^{-1}$ .....	29
Tabela 4.3. Parâmetros colorimétricos avaliados de acordo com a escala de cor CIELab*. Valores de $\Delta E^*$ maiores que 3,0 podem ser considerados visualmente perceptíveis ao olho humano. ....	34

### **LISTA DE SÍMBOLOS**

$\Delta P$  – diferencial de pressão aplicado (indicada pelo manômetro), sendo essa a força motriz do processo de permeação

1 Barrer =  $10^{-10}$  cm<sup>3</sup>(STP) cm cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> cmHg<sup>-1</sup>

$A_{PVA}$  – área de permeação do filme referente à análise de permeabilidade ao vapor de água

$A_{O_2}$  – área de permeação do filme na cápsula (m<sup>2</sup>) referente à análise de permeabilidade ao oxigênio (7,1 cm<sup>2</sup>)

$a^*$  – parâmetro colorimétrico do eixo de cores vermelho (+) ao verde (-)

$b^*$  – parâmetro colorimétrico do eixo de cores amarelo (+) ao azul (-)

cm – centímetro ( $10^{-2}$  m)

cm<sup>2</sup> – unidade de área

$dP/dt$  – inclinação da reta ajustada dos dados coletados (bar s<sup>-1</sup>)

$e$  – espessura média do corpo de prova (mm)

ha – hectare

$l$  – espessura do filme

$L^*$  – parâmetro de cor que indica a luminosidade, variando de 0 (totalmente preta) a 100 (totalmente branca)

$m_f$  – massa final do filme (após secagem em estufa na  $T = 25$  °C durante 24 h) (g)

$m_i$  – massa inicial do filme (antes da secagem em estufa) (g)

ML – perda de massa

NaCl – cloreto de sódio

$P$  – permeabilidade gasosa

---

$P_{CNTP} = 1 \text{ atm (1,01325 bar)}$  pressão nas condições normais de temperatura e pressão

$p_s$  – pressão de saturação de vapor de água na respectiva temperatura (kPa)

PHA – Resina à base de polihidroxicanoatos

PLA – Ácido Polilático

PVA – permeabilidade ao vapor de água ( $\text{g mm h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ )

S – solubilidade em água (%)

$T_{\text{amb}}$  – temperatura do ambiente durante a permeação

$T_{CNTP}$  = temperatura nas condições normais de temperatura e pressão, ou seja, 0 (zero) °C ou 273 Kelvin

$UR_1$  – umidade relativa no dessecador, parte externa das cápsulas de permeação (%)

$UR_2$  – umidade relativa no interior das cápsulas de permeação (%)

v/v – relação volume/volume

$V_{\text{sistema}}$  – volume entre válvula agulha (fechada) e suporte do filme ( $5,5 \text{ cm}^3$ )

w / t – relação do ganho de massa em função do tempo ( $\text{g h}^{-1}$ )



### **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ASTM – *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana de Testes e Materiais)

CIE – *Commission Internationale de l’Eclairage* (Comissão Internacional de Iluminação)

LAPFA – Laboratório de Propriedades Físicas dos Alimentos pertencente ao Instituto de Ciência e Tecnologia da UFRGS

LASEM – Laboratório de Processos de Separação por Membranas pertencente ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS

LATEM – Laboratório de Tecnologia e Desenvolvimento de Membranas e Embalagens pertencente ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS

LATEPA – Laboratório de Tecnologia e Processamento de Alimentos pertencente ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS

pH – potencial de Hidrogênio

PVA – permeabilidade ao vapor de água

RFID – identificação por radiofrequência

TPVA – taxa de permeabilidade ao vapor de água

UV-vis – espectroscopia na região ultravioleta-visível

---

**SUMÁRIO**

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>2</b>
	2.1 EMBALAGENS PARA ALIMENTOS.....	2
	2.2 MATERIAIS POLIMÉRICOS .....	4
	2.3 AMIDO.....	7
	2.3.1 <b>Mandioca como fonte de amido .....</b>	<b>10</b>
	2.4 EMBALAGENS INTELIGENTES .....	11
	2.5 MIRTILO .....	14
	2.5.1 <b>Antocianina.....</b>	<b>14</b>
	2.6 MOLDAGEM POR COMPRESSÃO .....	17
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>18</b>
	3.1 MATERIAIS .....	18
	3.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES .....	18
	3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	19
	3.3.1 <b>Espessura .....</b>	<b>19</b>
	3.3.2 <b>Análise de propriedades mecânicas.....</b>	<b>19</b>
	3.3.3 <b>Ensaio de migração.....</b>	<b>20</b>
	3.3.4 <b>Análise colorimétrica .....</b>	<b>20</b>
	3.3.5 <b>Permeabilidade do vapor de água .....</b>	<b>21</b>
	3.3.6 <b>Permeabilidade ao oxigênio .....</b>	<b>22</b>
	3.3.7 <b>Teor de umidade e solubilidade em água .....</b>	<b>23</b>
	3.3.8 <b>Análise morfológica .....</b>	<b>24</b>
	3.3.9 <b>Análise estatística .....</b>	<b>25</b>
<b>4</b>	<b>Resultados e discussão .....</b>	<b>25</b>
	4.1 ASPECTO VISUAL E MORFOLOGIA .....	25

4.2	PROPRIEDADES FÍSICAS .....	26
4.3	PERMEABILIDADE GASOSA .....	28
4.4	ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	29
4.5	ENSAIO DE MIGRAÇÃO.....	30
4.6	ANÁLISE COLORIMÉTRICA.....	31
5	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>35</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>36</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A ampla diversidade e extenso espectro de propriedades, como leveza, facilidade de processamento, maleabilidade, fácil vedação e baixo custo, fazem do plástico o material mais utilizado para embalagens. Arelado à essa extensa aplicabilidade está a dificuldade da reciclagem. Pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de materiais biodegradáveis, provenientes de fontes renováveis ou não, com características que permitam a substituição (mesmo que parcial) das embalagens tradicionais (provenientes de fontes fósseis e não biodegradáveis) têm sido incentivadas. Diversidade das resinas empregadas que levam à dificuldade de separação e reaproveitamento; descarte incorreto; não biodegradabilidade ou a degradabilidade em tempos longos, maior que 100 anos; problemas ambientais relacionados com o descarte indevido e ao aumento no volume de resíduos enviados à aterros sanitários, podem ser citados como fatores que incentivam o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis

Nesse sentido, este trabalho tem como principal objetivo a produção de filmes à base de amido de mandioca, tencionando para o potencial de biodegradabilidade dos materiais de fontes renováveis, assim como pela reutilização de materiais. A fim de viabilizar a produção dos filmes em larga escala e se aproximar da realidade fabril das embalagens alimentícias, a técnica de termocompressão foi selecionada a fim de simular em escala laboratorial as condições de temperatura e pressão utilizadas na escala industrial.

O intuito do trabalho também é a produção de embalagens inteligentes, ou seja, embalagens capazes de avaliar a qualidade e/ ou a segurança do alimento e transmiti-las ao consumidor. Seguindo na mesma direção da inserção de compostos de fontes naturais, de baixo custo, e visando a reutilização de resíduos, o indicador utilizado neste trabalho foi o pó do resíduo de mirtilo, rico em antocianinas, que são compostos capazes de mudar de coloração em função dos diferentes valores de pH.

A caracterização dos filmes produzidos também integra o objetivo deste trabalho. As análises físico-químicas foram realizadas para verificar a influência da incorporação do resíduo na matriz polimérica, além de averiguar a capacidade de mudança de coloração do indicador proposto.

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo busca contextualizar o trabalho proposto, fornecendo conhecimento teórico breve, abordando assuntos como a importância das embalagens para alimentos, embalagens inteligentes, produção de filmes a partir de fontes renováveis como o amido e bagaço de mirtilo. Alguns métodos de produção dos filmes comumente usados estão apresentados, ressaltando as principais características da técnica de moldagem por compressão.

### 2.1 EMBALAGENS PARA ALIMENTOS

De acordo com Berk (2009) e Vanderroost *et al.*, (2014), são conferidas às embalagens quatro funções: contenção, proteção, conveniência e comunicação. A primeira atribuição se refere à função óbvia de conter o alimento, facilitando o transporte, estocagem e distribuição. Além disso, a embalagem permite o fracionamento do produto em porções de peso e/ou volume conhecidos, facilitando a manutenção de estoque e a propaganda. A segunda função, proteção, está associada às propriedades de barreira da embalagem entre o alimento e o ambiente, protegendo o produto de ataques físicos, químicos e microbianos, impactando diretamente no tempo de vida de prateleira.

Quanto ao quesito conveniência da embalagem, ressaltam-se aspectos que envolvem maior facilidade e comodidade de uso do produto. Os pacotes resseláveis, por exemplo, permitem que o produto seja aberto e fechado várias vezes, sendo assim as características iniciais do alimento podem ser mantidas por mais tempo. Isto é, mesmo após abertura inicial, a embalagem pode proporcionar novamente ao alimento uma proteção contra agentes externos (físicos, químicos e microbianos), assegurando a qualidade do produto. Por fim, a comunicação cumpre a função de notificar o consumidor sobre o produto adquirido, informando o conteúdo nutricional, os principais ingredientes, assim como, a data de produção, envase e validade são apresentadas na embalagem (BERK, 2009).

De maneira sucinta, Rahman (2007) menciona uma lista de características de uma embalagem alimentícia ideal: toxicidade nula, elevada transparência permitindo maior visibilidade das condições do produto, apelo comercial, capacidade de controle em relação à transferência de umidade e gases, desempenho estável em ampla faixa

### 3 Produção e caracterização de filmes inteligentes à base de amido de mandioca e bagaço de mirtilo por termocompressão

---

de temperatura, baixo custo e elevada disponibilidade, adequada resistência mecânica (propriedades de compressão, tração, rasgo e perfuração), característica de fechamento (vedação e resselagem), resistência à migração de compostos aromáticos e/ou voláteis, proteção contra perda de sabor e odor, transmissão controlada de gases exigidos ou indesejados e capacidade de incluir rotulagem são alguns dos itens.

Devido à diversidade e amplo espectro de propriedades, o plástico é o material mais utilizado para embalagens. Essa matéria-prima é relativamente barata, leve, facilmente processável, moldável e fácil de vedar (RAHMAN, 2007).

A permeabilidade é influenciada por duas propriedades fundamentais do material: difusividade e solubilidade (BERK, 2009). Além disso, o processo de permeação ocorre em três etapas: a primeira é a etapa de sorção e solubilização do permeante na superfície do material, seguida da difusão do permeante no material que compõe o filme devido à um gradiente de concentração, e por último, a etapa de desorção e evaporação do permeante na outra face (SILVA, 2011). Isso explica a elevada permeabilidade em filmes hidrofílicos e a baixa permeabilidade em filmes hidrofóbicos (BERK, 2009). Em relação à permeabilidade por vapor de água, a etapa de solubilidade refere-se à afinidade pela água pelos componentes do material plástico (SILVA, 2011). A permeabilidade a gás é dependente da interação entre o polímero da matriz e o gás que permeia, bem como das condições ambientais como temperatura e umidade relativa (LUCHESE *et al.*, 2018c).

A afinidade pela água é uma importante propriedade para os filmes. A solubilidade direciona a aplicação do filme como embalagem de produto alimentício: total solubilização é benéfica para produtos semiprontos destinados ao preparo sob cozimento. Para alimentos líquidos ou soluções aquosas, utilização de embalagens de elevada solubilidade não são indicados (FAKHOURI *et al.*, 2007).

Embalagens plásticas podem ser opacas, translúcidas ou transparentes. A aparência da embalagem, além de influenciar a apresentação e o interesse por parte dos consumidores, afeta a função de proteger o produto. Embalagens transparentes permitem que o consumidor confira o produto. Contudo, a transparência catalisa o desenvolvimento de diversas reações de deterioração que são catalisadas pela luz e

pela radiação ultravioleta, como por exemplo: oxidação lipídica, descoloração e destruição de componentes nutricionais importantes presentes em produtos alimentícios (BERK, 2009).

De acordo com Mcelhatton e Marshall (2007) as embalagens devem apresentar boas características mecânicas, como resistência à tração, compressão e flexão; baixas resistências mecânicas podem levar ao vazamento do produto durante o seu manuseio ou transporte, por exemplo. Plastificantes, antioxidantes, e corantes são alguns dos aditivos utilizados para melhorar algumas propriedades das embalagens, como mecânicas e de barreira. Plastificantes são aditivos que melhoram a flexibilidade do material plástico, e os antioxidantes são utilizados para retardar a oxidação do material polimérico devido à exposição à luz. Negro de fumo e dióxido de titânio são corantes comumente utilizados para modificar a capacidade do plástico de transmitir/refletir luz (RAHMAN, 2007).

Entretanto, a migração de compostos químicos das embalagens para o produto pode interferir nos parâmetros de qualidade sensorial (sabor, coloração e odor) bem como na segurança ao consumo. Mcelhatton e Marshall (2007) mencionam que para embalagens produzidas a partir de materiais reciclados ou recipientes reutilizáveis de alimentos e bebidas há maior preocupação em relação à migração de substâncias. Rahman (2007) acrescenta que a migração em embalagens plásticas está relacionada a componentes residuais e reagentes do processo de fabricação, dos compostos formados durante a fabricação, de aditivos incorporados e de adesivos usados.

## 2.2 MATERIAIS POLIMÉRICOS

Na década de 1950 ocorreu o início da industrialização de polímeros sintéticos a partir de petróleo bruto. Entretanto, o intenso uso de plásticos está atualmente acompanhado de problemas de poluição e declínio das reservas de petróleo bruto (ORTEGA-TORO *et al.*, 2017). Produtos à base de petróleo podem exigir diversos anos para degradação. À vista disso e da crescente conscientização ambiental, consumidores estão frequentemente interessados em embalagens mais ecológicas (KAISANGSRI, KERDCHOECHUEN, LAOHAKUNJIT; 2012; ORTEGA-TORO *et al.*, 2017). De acordo com Dilkes-Hoffman *et al.* (2018), a indústria alimentícia possui maior demanda por embalagens plásticas, sendo também o maior desafio global para



## 5 Produção e caracterização de filmes inteligentes à base de amido de mandioca e bagaço de mirtilo por termocompressão

---

gestão de resíduos. A elevada demanda é explicada principalmente pelo aumento populacional e pela urbanização, levando a uma maior dependência por alimentos processados que, por sua vez, dependem dos materiais plásticos para a sua proteção.

Cabe ressaltar que os polímeros sintéticos, em geral, apresentam pouca afinidade com água (hidrofóbicos), minimizando a ação de microrganismos, ou seja, os materiais que não são destinados à reciclagem levam centenas de anos para se decompor, promovendo o acúmulo inadequado de lixo no meio ambiente (SCHIMIDT, 2006). Materiais biodegradáveis são aqueles que podem ser degradados por ação enzimática de organismos vivos, tais como bactérias e fungos, e que se obtém como produtos finais do processo de degradação elementos como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e biomassa, sob condições aeróbias e hidrocarbonetos, metano e biomassa sob condições anaeróbias (MEDINA *et al.*, 2016).

De maneira geral, os polímeros podem ser classificados em quatro grupos, no que diz respeito à biodegradabilidade e à fonte de matéria-prima usada na produção, de acordo com a classificação da Tabela 2.1 (GÓMEZ e MICHEL, 2013).

*Tabela 2.1. Classificação dos materiais poliméricos quanto à fonte de matéria-prima e à biodegradabilidade e à fonte de matéria-prima (Adaptado de Gómez e Michel, 2013).*

<b>Grupo</b>	<b>Fonte</b>	<b>Biodegradável</b>	<b>Exemplo</b>
<b>I</b>	Fóssil	Não	Polietileno, polipropileno, poliestireno
<b>II</b>	Fóssil	Sim	Ácido Poliláctico (PLA) produzido via indústria petroquímica
<b>III</b>	Renovável	Não	Polietileno verde
<b>IV</b>	Renovável	Sim	Amido, PLA derivado da fermentação do amido, PHA (Resina à base de polihidroxicanoatos)

Schimidt (2006) afirma que a substituição de embalagens de origem fóssil não biodegradáveis por materiais biodegradáveis e/ou provenientes de fontes renováveis pode levar à redução do impacto ambiental. Gómez e Michel (2013) afirmam que embalagens biodegradáveis apresentam alto índice de aceitação entre os consumidores e que, atualmente, embalagens para alimentos ou outros produtos,

dispositivos para administração de medicamentos, assim como viveiros de plantas são algumas das aplicações dos materiais biodegradáveis.

Polímeros obtidos de fontes naturais representam uma alternativa importante para a diminuição do uso de materiais não-renováveis na indústria de embalagens (PIÑEROS-HERNANDEZ *et al.*, 2017). Os custos de produção para embalagens a partir de fontes renováveis impedem a expansão econômica do setor, justificando a baixa representação de 5 a 10% do mercado de plásticos. Porém, esse cenário pode mudar e apresentar avanço econômico rápido devido aos benefícios socioambientais que esses materiais apresentam (LUCHESE, SPADA e TESSARO, 2017).

Polímeros produzidos a partir de fontes renováveis podem ser fabricados a partir de polissacarídeos, proteínas, lipídeos e derivados. A fabricação está baseada na dispersão ou na solubilização das matérias-primas em um solvente, como por exemplo, água, etanol ou ácidos orgânicos. Durante o processo de fabricação a utilização de aditivos faz-se necessária, como por exemplo, o uso de plastificantes, antioxidantes, agentes de liga, entre outros (ANALYSER, 2008).

A substituição dos grupamentos hidroxila do polímero por moléculas presentes no plastificante pode reduzir as ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas facilitando o processamento do material. O aumento da mobilidade das moléculas através da adição de um plastificante ocorre devido à redução das forças intermoleculares das cadeias poliméricas, permitindo desta forma que as macromoléculas possam deslizar mais livremente umas sobre as outras (SCHLEMMER, 2007).

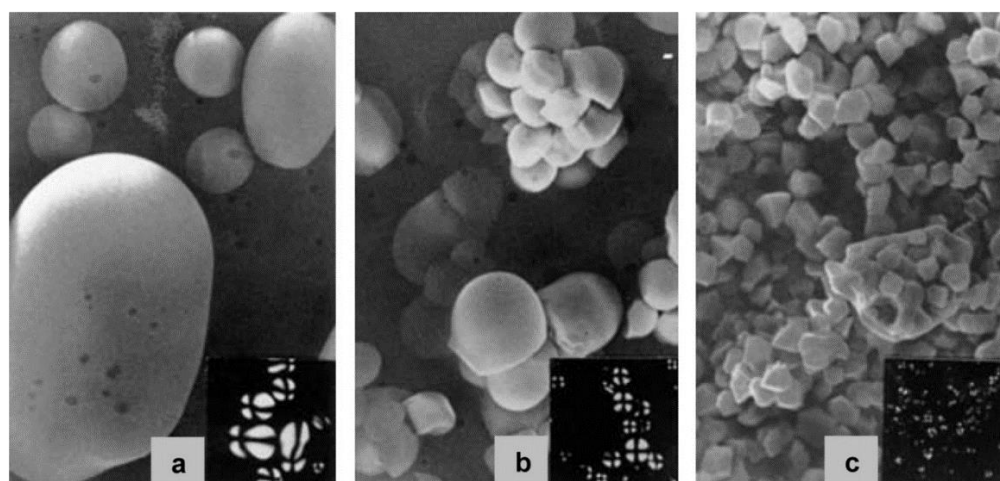
Considerando o baixo custo, a abundância e também o comportamento termoplástico, o amido tem sido considerado a fonte natural mais promissora para a produção de embalagens (PIÑEROS-HERNANDEZ *et al.*, 2017). Além disso, o amido não possui odor, gosto, cor, não é tóxico e possui caráter biodegradável (LUCHESE *et al.*, 2018a; PIÑEROS-HERNANDEZ *et al.*, 2017). No entanto, em geral, filmes produzidos a partir de amido apresentam pobres propriedades de barreira. Suas propriedades são altamente influenciáveis pela variação de umidade relativa durante o uso e armazenamento devido à elevada hidrofiliabilidade do amido (LUCHESE *et al.*, 2015). Visando a melhoria dessas propriedades, alguns aditivos naturais podem ser

incorporados às formulações a fim de preservar o caráter biodegradável da embalagem. Dentre os aditivos naturais estão extrato de erva mate (MACHADO, 2011), polpa de manga e acerola (SOUZA et al., 2011), dendê (GRISI *et al.*, 2008), café e cacau (SILVA, 2009), bagaço de mirtilo (LUCHESE *et al.*, 2018c) assim como o extrato de mirtilo ou bagaço de mirtilo utilizado no presente trabalho, visando conferir propriedades antioxidantes, evitando a ocorrência de reações de oxidação deteriorantes ao produto alimentício (DE SANTANA *et al.*, 2003).

### 2.3 AMIDO

O amido é um polissacarídeo vegetal encontrado em grãos de cereais, raízes e tubérculos, tais como milho, mandioca e batata, e em leguminosas, como ervilha, grão-de-bico e feijão (JOYE, 2018). Os grânulos de amido apresentam uma grande variedade de formatos e tamanhos, mesmo entre fontes de mesma espécie. As formas variam de esferas, elipsoides, polígonos, plaquetas, e túbulos irregulares. As dimensões se alternam entre 2  $\mu\text{m}$  a mais de 100  $\mu\text{m}$ , dependendo da fonte e do tipo de vegetal, conforme apresentado na Figura 2.1 (JOYE, 2018; SOYKEABKAEW, THANOMSILP e SUWANTONG, 2015).

*Figura 2.1 - Grânulos de amido de (a) batata; (b) mandioca; e (c) arroz obtidos por microscopia eletrônica de varredura. A análise dos grânulos sob luz polarizada está mostrada no canto inferior direito. Fonte: Soykeabkaew, Thanomsilp, e Suwantong (2015).*



Os grânulos de amido funcionam como polissacarídeo de armazenamento e não apresentam relação com a estruturação de células vegetais. O amido é produzido e armazenado pelos cloroplastos, localizados nas folhas, durante a fotossíntese. Com a ausência da luz solar, o amido é hidrolisado e transportado na forma de sacarose

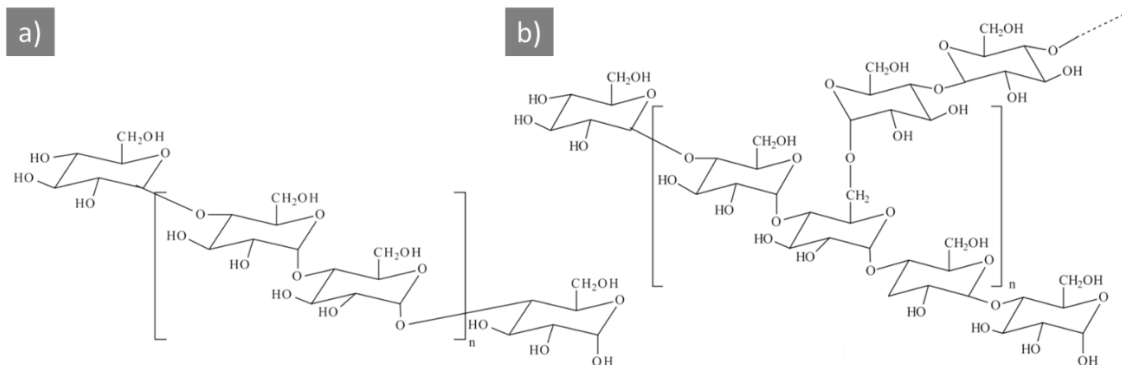
para as demais partes da planta, fornecendo energia. Essa energia também pode ser armazenada, como por exemplo, no caso dos cereais, nos grãos e para os tubérculos, nas raízes. Diferentemente das plantas, o amido atua como fonte de carboidrato importante na construção e estabilização de estruturas na dieta humana (JOYE, 2018).

A biossíntese do amido é iniciada em uma estrutura denominada “hilum”, na qual camadas de grânulos de amido são adicionadas. Na Figura 2.1, no canto inferior direito estão mostrados os grânulos sob luz polarizada, nos quais é possível localizar o hilum no ponto central da cruz de Malta, e na parte externa, observa-se o aglomerado de grânulos de amido (JOYE, 2018; SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015). A forma, o tamanho, a composição e a organização dessas camadas variam conforme o cultivar. O hilum é facilmente detectado utilizando um microscópio de luz regular. É o local que contém uma quantidade maior de água do que o resto do grânulo e, durante a secagem ou ao se molhar o grão, o hilum vai desaparecendo lentamente (DENARDIN; SILVA, 2009; JOYE, 2018).

Amilose e amilopectina são os dois principais polímeros do amido. Amilose é um polímero linear, com menor massa molar da ordem de  $10^1$  a  $10^2$  kg mol<sup>-1</sup> e grau de polimerização de 250 a 1.000 unidades de D-glicose. Amilopectina é uma das maiores moléculas encontradas na natureza, com massa molar na ordem de  $10^4$  a  $10^6$  kg mol<sup>-1</sup> com grau de polimerização de cerca de 5000 a 50.000 unidades de D-glicose. Na Figura 2.2 está apresentada a estrutura química da amilose e da amilopectina (CORRADINI *et al.*, 2005; SOYKEABKAEW, THANOMSILP e SUWANTONG, 2015).

## 9 Produção e caracterização de filmes inteligentes à base de amido de mandioca e bagaço de mirtilo por termocompressão

Figura 2.2. Estrutura química (a) da amilose, polímero linear composto por D-glicoses unidas em  $\alpha$ -(1-4) e (b) da amilopectina, polímero ramificado composto por D-glicoses unidas em  $\alpha$ -(1-4) e  $\alpha$ -(1-6). (Fonte: adaptado de Corradini *et al.* (2005); Denardin e Silva(2009)).



Embora a amilose seja linear, sua conformação dificulta a associação regular com outras cadeias. Por isso, a cristalinidade dos grânulos de amido é atribuída principalmente à amilopectina (CORRADINI *et al.*, 2005). A permeabilidade por moléculas grandes, como amilases, quase não ocorre devido ao empacotamento das cadeias de amilopectina. Entretanto, o grão é constituído por regiões amorfas que podem expandir reversivelmente, permitindo a permeabilidade de pequenas moléculas como a da água (DENARDIN e SILVA, 2009).

Quando em contato com a água, os grãos de amido incham ligeiramente (cerca de 5% do volume do grão). A taxa de inchamento é fortemente dependente da temperatura da água. Até a temperatura de gelatinização, o inchamento é reversível; entretanto, em baixas temperaturas não ocorre a solubilização do amido, nem alterações na sua morfologia (JOYE, 2018). A estrutura do amido é alterada irreversivelmente quando aquecido acima da temperatura de gelatinização em presença de excesso de água. A temperatura de gelatinização corresponde aquela na qual os grânulos absorvem maior quantidade de água sendo dependente da fonte de amido. Em temperaturas mais altas, as ligações de hidrogênio dentro e entre as moléculas enfraquecem, levando ao intenso inchamento e perda da estrutura interna. Desta forma, a semicristalinidade dos grânulos também desaparece, detectada pela perda de birrefringência dos grânulos de amido sob microscopia de polarização, pelo aumento da transparência da suspensão, e pelo aumento da viscosidade. Caso a quantidade de água (normalmente menos de 30% de umidade) não seja suficiente para alterar a estrutura granular, o que acontece é a fusão da estrutura amilácea (JOYE, 2018).

Durante o armazenamento pode ocorrer o fenômeno de retrogradação que está relacionado à reorganização das moléculas de amido gelatinizado a uma estrutura mais ordenada, retornando, conseqüentemente à condição de insolubilidade em água fria. Devido à forte tendência de reassociação com moléculas adjacentes por meio de pontes de hidrogênio, a amilose possui maior tendência de retrogradação (RAMÍREZ, 2011).

Ramírez (2011) afirmou que o amido granular não apresenta comportamento termoplástico devido às ligações de hidrogênio intra e intermoleculares das moléculas. Por isso, o tratamento do amido por técnicas usuais de processamento de polímeros, como extrusão, injeção e moldagem por compressão, somente é possível na presença de plastificante. O inchamento dos grânulos e posterior destruição da estrutura semicristalina promovem a formação de uma massa homogênea fundida, com comportamento termoplástico, que ocorre na presença de água. A destruição da semicristalinidade ocorre em função do uso de elevadas temperaturas e devido à substituição dos grupos hidroxilas das moléculas de amido pelos grupamentos do plastificante (RAMÍREZ, 2011).

### **2.3.1 Mandioca como fonte de amido**

A mandioca é tolerante à seca e pode ser produzida a partir de solos pobres. Devido à sua flexibilidade de plantio e de colheita, apresenta disponibilidade durante o ano todo. Por causa disso, a cultura da mandioca é confiável, representando segurança alimentar e garantindo sua utilização em diversas outras aplicações (ZHU, 2015). Ademais, a mandioca apresenta vantagens como fácil propagação, alta produtividade, pouca necessidade de insumos e rendimentos satisfatórios (TEIXEIRA, 2007). Além de ser consumida como fonte de alimento (importante fonte de carboidratos), a mandioca pode ser utilizada no setor industrial para produzir biocombustível e etanol, por exemplo (ZHU, 2015).

As regiões detentoras das maiores produções nacionais de mandioca são a região Norte e Nordeste, que chegam a somar juntas 61,2% da produção brasileira de mandioca (t) em 72% das áreas cultivadas (ha). O Brasil é o maior exportador de fécula, utilizada para a alimentação humana, indústria têxtil, siderúrgica, farmacêutica,

calçadista, de tintas e madeira (GUIMARÃES, 2018) e já foi o segundo maior produtor mundial de mandioca no ano de 2014 (ROCHA e FARIAS, 2014).

Com o crescimento da relevância econômica da produção de mandioca, pesquisas recentes que buscam agregar valor ao seu beneficiamento estão em desenvolvimento (ROCHA e FARIAS, 2014). A mandioca é uma fonte abundante, renovável e barata que pode ser utilizada em aplicações como embalagens (ZAIN; KAHAR; NORIMAN, 2016; ZHAO *et al.*, 2018). O amido de mandioca tem se tornado um biopolímero base no desenvolvimento de muitos filmes, como por exemplo, filmes indicadores de pH com adição de argila e antocianina por *casting* (ARENAS, 2012); filmes indicadores de pH por *casting* com adição de bagaço de mirtilo (LUCHESE *et al.*, 2017); e filmes com adição de polpa de manga e acerola para avaliação da atividade antioxidante em matrizes a base de amido de mandioca (SOUZA *et al.*, 2011).

## 2.4 EMBALAGENS INTELIGENTES

A função de comunicação das embalagens normalmente está relacionada com a informação sobre o produto contido. No caso de alimentos, a embalagem contém a informação nutricional, orientações de preparo ou maneira de utilização do produto, assim como o prazo de validade. As embalagens inteligentes, por sua vez, permitem que informações sobre as condições de armazenamento e de transporte sejam acrescentadas às embalagens, fornecendo ao consumidor informações em tempo real sobre as condições do produto (VANDERROOST *et al.*, 2014).

Embalagens inteligentes são compostas de materiais que monitoram as condições do alimento, diferentemente das embalagens ativas, que visam melhorar o estado dos alimentos embalados e/ou prolongar o prazo de validade. Embalagens inteligentes podem mostrar um histórico de temperatura através de indicadores (normalmente ocorre mudança de coloração), enquanto as embalagens ativas são constituídas por dispositivos para controle da liberação ou da adsorção de aromas e odores, por exemplo (DAINELLI *et al.*, 2008; GHAANI *et al.*, 2016).

Ghaani *et al.* (2016) mencionaram que um sistema de embalagem inteligente é fabricado através da incorporação de componentes no pacote final, os quais podem

ser realizados por três tecnologias diferentes: (i) indicadores que informam aos consumidores sobre a qualidade dos alimentos; (ii) suportes de dados, como código de barras e etiquetas de identificação de radiofrequência (RFID), que geralmente são destinados a fins de armazenamento, distribuição e rastreabilidade; e (iii) sensores que permitem quantificação de analitos nos alimentos.

Geralmente, os indicadores transmitem informações relacionadas com a presença, ausência ou concentração de uma substância, ou à reação de duas ou mais substâncias. As informações transmitidas pelos indicadores frequentemente acontecem através de mudanças visuais, como diferentes intensidades de cores ou difusão de um corante ao longo da geometria do indicador. Além disso, podem ser categorizados em indicadores de tempo-temperatura, indicadores de frescor e indicadores gasosos (GHAANI *et al.*, 2016). Os indicadores de frescor fornecem informações imediatas sobre a qualidade do produto que está relacionada com crescimento microbiano ou alterações químicas. Ademais, os indicadores de frescor também podem estimar o tempo de vida útil restante de produtos perecíveis (VANDERROOST *et al.*, 2014).

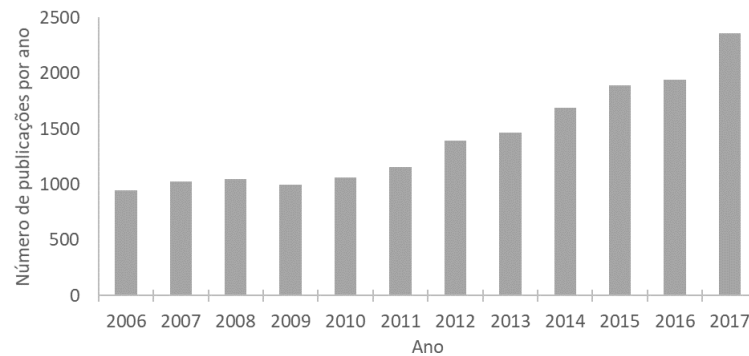
De acordo com Medina-Jaramillo *et al.* (2017), quando ocorre um processo de deterioração num produto alimentício, é possível observar uma mudança no pH. Desta forma, mudanças no pH podem servir como indicadores essenciais pois revelam o estado e a qualidade do produto. Os indicadores colorimétricos de pH podem ser incorporados às embalagens inteligentes e monitorados através da mudança visual da cor. Antocianinas provenientes de plantas podem ser empregadas como indicadores naturais de mudança de pH. De acordo com o pH, as substâncias fenólicas presentes em antocianinas têm sua estrutura química modificada e, conseqüentemente, ocorrem mudanças de coloração (SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013).

Na literatura é possível encontrar um crescente número de estudos sobre embalagens inteligentes, conforme pode ser observado na Figura 2.3, principalmente devido à necessidade de prolongar o tempo de vida de prateleira de alimentos, à busca por saudabilidade e segurança alimentar, e aos esforços para diminuir o desperdício de alimentos (REALINI; MARCOS, 2014). Portanto, as embalagens



inteligentes não significam apenas benefícios para os consumidores finais, como também permitem a detecção de possíveis abusos em toda a cadeia de fornecimento.

Figura 2.3. Evolução (2006-2017) das publicações na área de embalagens inteligentes, baseado na pesquisa pela palavra-chave *Intelligent Packaging* no site de busca de artigos científicos *Science Direct* ([www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)).



A maioria dos artigos encontrados visa aplicações no setor alimentício (BOBELYN, HERTOOG, NICOLA, 2006; KERRY, GRADY, HOGAN, 2006; KUSWANDI *et al.*, 2012; MEHAUDEN *et al.*, 2007) e a utilização de fontes naturais como base dos filmes (CHOI *et al.*, 2017; POURJAVAHER *et al.*, 2017; PRIETTO *et al.*, 2017; TEIXEIRA *et al.*, 2015; WEI *et al.*, 2017; YOSHIDA *et al.*, 2014; ZHANG, LU e CHEN, 2014). No entanto, é necessária a incorporação de agentes, como corantes naturais, nanofibras de celulose e antocianinas, que possibilitem o desenvolvimento de uma embalagem indicadora e/ou inteligente.

É importante ressaltar, que além da função de indicador as substâncias adicionadas também podem interferir nas propriedades dos filmes. Filmes de amido de batata e poli(álcool vinílico) produzidos contendo antocianinas e extrato de limoneno (LIU *et al.*, 2017) apresentaram, além de elevada resistência mecânica, propriedades inibitórias a bactérias, minimizando a deterioração de alimentos atuando também como indicadores colorimétricos. Além disso, filmes à base de tara gum com incorporação de casca de uva apresentaram menores valores de resistência à tração e redução da transmissão de luz (MA e WANG, 2016).

A seguir serão fornecidas informações a respeito do tipo de composto indicador que será incorporado na matriz amilácea, assim como a fonte utilizada para sua incorporação na embalagem.

## 2.5 MIRTILO

Considerado uma das mais ricas fontes de compostos fenólicos, o mirtilo apresenta elevada capacidade antioxidante, e ampla gama de propriedades biológicas, farmacológicas e quimioprotetoras, capazes de auxiliar na prevenção de algumas doenças. Em virtude desses benefícios, o consumo e as vendas de mirtilo estão em ascensão. A produção global em 2015 foi de 1,5 bilhão de libras, valor muito superior aos 431 milhões de libras de 2005 (SAKHANOKHO *et al.*, 2018). O mirtilo é fonte apreciável de antocianinas, pigmentos naturais responsáveis pela coloração azul, roxo, violeta e vermelho nas frutas (LIRES, DOCTERS e HORAK, 2018).

Em consequência do curto tempo de vida útil e da disponibilidade sazonal de mirtilo frescos, o fruto, geralmente, é processado obtendo-se vários produtos, como sucos, vinhos, frutas secas e extrato concentrado em pó (TAO *et al.*, 2018). Alguns autores (DE MORAES CRIZEL *et al.*, 2016; GÓMEZ-ESTACA *et al.*, 2014; MIRABELLA, CASTELLANI, SALA, 2014; REQUE *et al.*, 2014; SU, CHIEN, 2007) citam que a utilização desse tipo de resíduo na produção de filmes poderia impactar na redução dos custos de tratamento e destino final para as indústrias, além de contribuir para o desenvolvimento de novos materiais com incorporação de propriedades funcionais. De acordo com Reque *et al.* (2014), compostos antioxidantes, como antocianinas, são encontrados em grande quantidade na casca da fruta do mirtilo.

Cabe ressaltar que no Brasil o cultivo de mirtilo teve início em 1983 e a produção estimada para o ano de 2016 foi de 300 toneladas, concentradas nas cidades de Vacaria, Pelotas, Erechim, Caxias do Sul (RS), Palmas (PR), Barbacena (MG) e Campos do Jordão (SP), totalizando aproximadamente 118 ha. Em 2002 o país exportou apenas 4 toneladas de mirtilo, número considerado pouco significativo frente ao potencial natural de cultivo que o país oferece (CAMINITI *et al.*, 2016).

### 2.5.1 Antocianina

Antocianinas podem ser encontradas nos órgãos vegetativos (raiz, caule e folhas), nas flores e nos frutos, variando a concentração de acordo com a época de colheita e tipo de cultivar (ONGKOWIJOYO, LUNA-VITAL, GONZALEZ DE MEJIA, 2018). As antocianidinas (ou agliconas) consistem de um anel aromático ligado a um

anel heterocíclico que contém oxigênio, que também é ligado por uma ligação C–C a um terceiro anel aromático, conforme pode ser visualizado na Tabela 2.2. Antocianidinas compõem a estrutura básica das antocianinas quando ligadas a uma molécula de açúcar (forma glicosídica) (CASTAÑEDA-OVANDO *et al.*, 2009). A presença dos três anéis com ligações duplas e conjugadas e das hidroxilas distribuídas pela estrutura permitem o sequestro dos radicais livres, conferindo à antocianina propriedades antioxidantes (BORDIGNON JR. *et al.*, 2009).

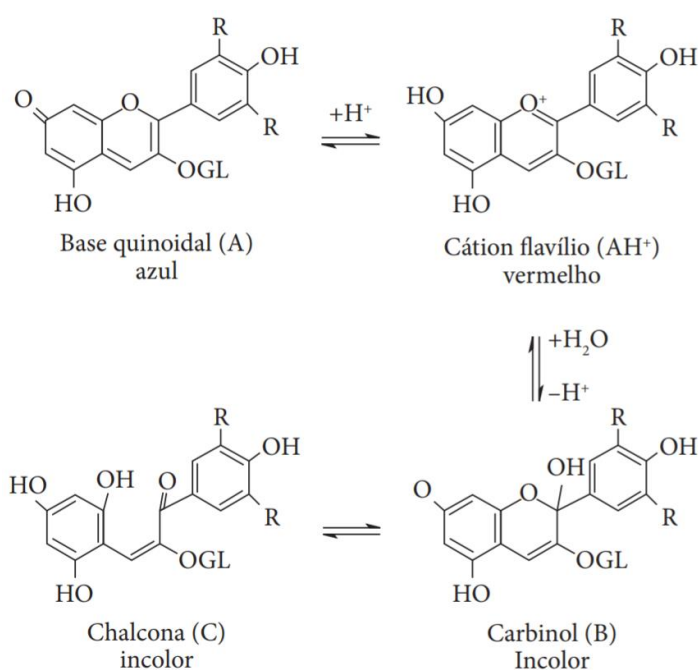
Tabela 2.2 - Estrutura química e respectiva coloração das antocianidinas mais comumente encontradas na natureza. (Fonte: Adaptado de Ongkowijoyo, Luna-Vital e Gonzalez De Mejia (2018).

Antocianidina	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Coloração
Cianidina	OH	H	Laranja-vermelho
Delphinidina	OH	OH	Vermelho-azulado
Petunidin	OCH <sub>3</sub>	OH	Vermelho azulado
Peonidina	OCH <sub>3</sub>	H	Laranja-vermelho
Pelargonidina	H	H	Laranja
Malvidina	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	Vermelho azulado

Fatores como pH, temperatura de armazenamento, estrutura química, concentração, presença de luz, oxigênio, solventes, presença de enzimas, flavonoides, proteínas e íons metálicos podem afetar a estabilidade das antocianinas. Mudanças na coloração, por exemplo, são afetadas pelo solvente e pela concentração de sais flavílicos. Nos solventes próticos, (solventes que possuem um átomo de hidrogênio ligado a átomos fortemente eletronegativos), os sais flavílicos exibem coloração vermelha, enquanto nos solventes apróticos, (solventes que não possuem um átomo de hidrogênio ligado aos átomos eletronegativos), as soluções apresentam cor amarelada (AUGUSTO, 2018; CASTAÑEDA-OVANDO *et al.*, 2009; SANTOS-BUELGA e GONZÁLEZ-PARAMÁS, 2018).

De acordo com Castañeda-Ovando *et al.* (2009), o pH da solução influencia na presença de diferentes formas químicas das antocianinas e, por isso, a coloração pode sofrer alterações. As cores roxa e vermelha são explicadas pela presença do cátion flavílio, que é predominante em pH 1,0. Com o aumento do pH, ocorre uma rápida desprotonação para formar a base quinoidal, predominando a coloração azulada entre os valores de pH 2,0 e 4,0. Em valores de pH entre 5,0 e 6,0, apenas duas espécies podem ser observadas, que são uma pseudobase de carbinol incolor e uma chalcona incolor levemente amarela, conforme Figura 2.4. A degradação de compostos antociânicos ocorre em pH básicos, dependendo dos grupos constituintes (CASTAÑEDA-OVANDO *et al.*, 2009; LOPES *et al.*, 2007).

Figura 2.4. Possíveis mudanças estruturais das antocianinas em soluções aquosas quando submetidas a diferentes valores de pH. Fonte: Bordignon Jr. *et al.* (2009).

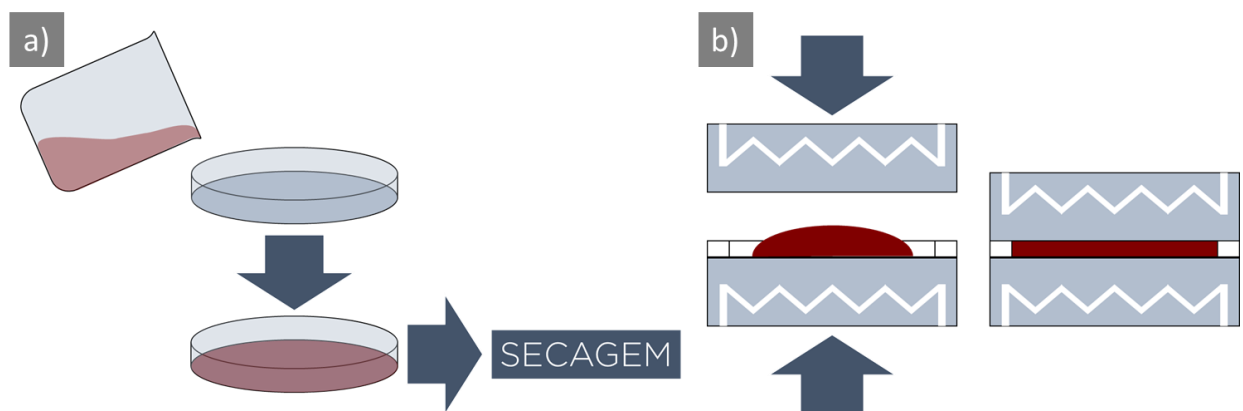


O potencial da antocianina como indicador de embalagens inteligentes pode ser medido pela quantidade de trabalhos na literatura que descrevem a utilização dessa substância para a produção de filmes, principalmente aqueles destinados à indústria alimentícia (CHOI *et al.*, 2017; DE MORAES CRIZEL *et al.*, 2016; MA e WANG, 2016; PRIETTO *et al.*, 2017; YOSHIDA *et al.*, 2014; ZHAI *et al.*, 2017).

## 2.6 MOLDAGEM POR COMPRESSÃO

Em escala laboratorial, a técnica mais utilizada corresponde ao espalhamento da solução filmogênica em pequenas placas, denominado *casting* (Figura 2.5 (a)). Todavia, em escala industrial, filmes de amido podem ser obtidos via processamento térmico onde ocorre a fusão dos grânulos de amido utilizando processos de injeção, compressão, extrusão/sopro e extrusão/calandragem. Porquanto, a utilização da técnica de termocompressão neste trabalho visa desenvolver filmes à base de amido de mandioca em escala industrial, de modo que as condições de pressão e temperatura sejam mais próximas daquelas que geralmente são usadas na produção fabril. Cabe ressaltar que o método de produção de filmes pode afetar as propriedades finais, tais como hidrofiliidade, solubilidade e resistência mecânica (LUCHESE *et al.*, 2018b). Desta forma, verifica-se a importância da avaliação das propriedades de filmes produzidos por termocompressão.

Figura 2.5. Desenhos esquemáticos para as técnicas de moldagem por casting (a) e por termocompressão (b), com aquecimento nas placas superior e inferior.



A moldagem por compressão foi um dos primeiros métodos industriais a ser desenvolvido para materiais plásticos. O processo consiste em aquecer material polimérico, sob alta pressão, dentro de uma cavidade de molde fechada até que a resina cure através de uma reação química de cadeias poliméricas de reticulação. Com a pressão, a resina é liquefeita e flui, assumindo a forma da cavidade do molde. Em seguida, a resina é resfriada e endurece, concluindo o ciclo (Figura 2.5 (b)) (TATARA, 2017). Em comparação com outras técnicas de processamento de plásticos, a termocompressão exige automação menos sofisticada e custos

moderados para a impressão e manutenção. Além disso, apresenta grande potencial devido à sua simplicidade operacional e baixo consumo de tempo.

A literatura de filmes à base de amido produzidos por moldagem por compressão é relativamente escassa (LOPEZ *et al.*, 2014; LUCHESE *et al.*, 2018b; MULLER, GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, CHIRALT, 2017; ORTEGA-TORO *et al.*, 2014). Diferentemente da técnica de *casting* que é mais comumente utilizada, devido principalmente à facilidade e a não exigência de equipamentos específicos, sendo reportada por diversos autores (FENG *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2017; LUCHESE, SPADA, TESSARO, 2017; LUCHESE *et al.*, 2018c; MANIGLIA *et al.*, 2017; MORENO *et al.*, 2017).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos as formulações, o desenvolvimento e as análises de caracterização dos filmes. Todas as etapas foram realizadas no Laboratório de Tecnologia e Desenvolvimento de Membranas e Embalagens (LATEM) situado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Algumas análises foram realizadas no Laboratório de Processos de Separação por Membranas (LASEM), no Laboratório de Tecnologia e Processamento de Alimentos (LATEPA) e no Laboratório de Propriedades Físicas dos Alimentos (LAPFA), também situados na UFRGS.

#### 3.1 MATERIAIS

Para a formulação dos filmes, o amido nativo de mandioca (conteúdo de amilose de aproximadamente 27%) foi adquirido no Mercado Público de Natal (Natal, RN, Brasil). Os mirtilos (*Vaccinium corymbosum L.*) congelados foram adquiridos na Italbraz Ltda. (Vacaria, Brasil). O resíduo de mirtilo em pó obtido a partir do processamento do suco foi tratado de acordo com a metodologia descrita por LUCHESE *et al.* (2018c). Sorbitol, utilizado como plastificante, foi obtido da Panreac Química SA (Barcelona, Espanha). Todos os produtos químicos foram utilizados sem purificação adicional.

#### 3.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES

Testes preliminares foram realizados por Luchese *et al.* (2018b) para determinar a formulação base dos filmes. No presente trabalho, a seguinte formulação

foi utilizada para os filmes de amido: 20 g de amido de mandioca, 6 g de sorbitol (30% em relação à massa de amido) e 6 g de água destilada (30% em relação à massa de amido). Os filmes com incorporação de resíduo de mirtilo seguiram a mesma formulação base supracitada, com o adicional de 2 g de resíduo de mirtilo em pó (10% em relação à massa de amido). Todos os ingredientes foram pesados em balança analítica (Bel *Engineering* M214Ai), misturados e homogeneizados em um béquer com auxílio de um bastão de vidro a fim de hidratar o amido. Em seguida, as misturas foram armazenadas em sacos plásticos abertos e mantidas por pelo menos dois dias em uma câmara de vidro contendo solução saturada de NaCl (55-65% de umidade relativa) a fim de padronizar e garantir as condições de temperatura (aproximadamente 25 °C) e umidade das amostras antes das etapas de produção e caracterização dos filmes.

Após o período de armazenamento, 1,5 g de amostra foram dispostas em um molde circular (8,0 cm de diâmetro) revestido com teflon. O molde foi inserido em uma prensa hidráulica (Prensa Hidráulica com Aquecimento Solab, modelo SL- 11/20E, Brasil) na temperatura de 130 °C, e foi aplicada uma pressão de 2 toneladas (34,56 bar) durante 2 minutos. Os filmes obtidos foram facilmente removidos do molde e acondicionados em condições controladas de temperatura e umidade relativa (25 °C e 55-65%) por no mínimo 48 horas, até a realização dos ensaios de caracterização. Os filmes foram designados “Amido” e “Mirtilo” em função da composição.

### **3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS**

#### **3.3.1 Espessura**

Foram realizadas pelo menos cinco medições aleatórias em 6 amostras de cada formulação, utilizando um micrômetro digital (Mitutoyo, modelo IP 65, Japão). Para a espessura foi tomada a média das medidas de cada formulação.

#### **3.3.2 Análise de propriedades mecânicas**

Tensão na ruptura (MPa), alongamento da tração (%) e módulo de elástico (MPa) foram medidos usando um texturômetro (*Stable Micro System*, modelo TA.XT Plus) em conformidade com o método ASTM D882-12 (ASTM INTERNATIONAL, 2012). A norma utilizada se refere à determinação das propriedades mecânicas de

filmes ou folhas finas que apresentem menos de 1,0 mm de espessura, com separação inicial das garras de 50 mm e velocidade de operação de 0,8 mm s<sup>-1</sup>.

Foram testadas seis amostras de cada formulação. As amostras foram cortadas em retângulos de 60 mm por 25 mm (altura x largura) e a separação inicial das garras foi de 40 mm, diferentemente da norma. Essa modificação da norma foi realizada devido às dimensões do molde utilizado para a produção dos filmes.

O Módulo elástico, ou Módulo de Young, foi determinado através da criação de uma linha de tendência (região linear) no gráfico entre tensão e deformação. O coeficiente angular da linha de tendência foi tomado como o valor do Módulo elástico (MPa).

### 3.3.3 Ensaio de migração

Devido ao contato entre filme e o alimento a ser embalado, os limites aceitáveis de migração de determinadas substâncias são regulamentados pela legislação vigente (EUR-LEX.EUROPA.EU., 2016). De acordo com Tovar *et al.* (2005), é possível utilizar soluções simulantes de alimentos para a realização de ensaios de migração embalagem/produto embalado. Foram utilizados etanol (96%) e solução de ácido acético (3%, v/v) como solução simulante de alimentos gordurosos e aquosos, respectivamente.

Amostras de filme (3 x 2 cm) foram imersas em soluções de etanol e ácido acético e armazenadas por dez dias sob refrigeração (T = 4 °C). Posteriormente, os filmes foram removidos e a absorvância das soluções medidas em espectrofotômetro UV-vis (PG *Instruments*, modelo T80) na faixa de comprimento de onda variando entre 250 e 800 nm. A análise foi realizada em duplicata. A partir da intensidade da absorvância das soluções, é possível concluir se houve migração dos compostos; valores elevados indicam que ocorreu migração das substâncias.

### 3.3.4 Análise colorimétrica

Testes para avaliar a capacidade de mudança de coloração em função do pH foram realizados para os filmes contendo o resíduo de mirtilo. Amostras de 25 mm por 25 mm foram imersas em soluções tampão comerciais (Dinâmica® e Synth®) com diferentes valores de pH (2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0; e 12,0). A



mudança de cor foi acompanhada e analisada em um colorímetro de bancada (ColorQuest XE). A escala CIELab\*, com D<sub>65</sub> como iluminante e ângulo de observação 10° foi utilizada e, os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  foram determinados. Todas as medições foram realizadas sobre uma superfície branca a fim de padronizar a resposta ( $L^* = 94,4$ ;  $a^* = -0,93$ ;  $b^* = -0,67$ ).  $L^*$  representa a luminosidade da amostra variando de 0 (totalmente preta) a 100 (totalmente branca), a coordenada  $a^*$  representa a variação das cores vermelho (valores positivos) e verde (valores negativos), enquanto que  $b^*$  avalia a presença de coloração amarela (valores positivos) e azul (valores negativos). A análise foi realizada em triplicata.

A Equação 3.1 foi utilizada para a determinação da diferença total de cor ( $\Delta E^*$ ). Nesta equação as amostras controle ( $L^* = 40,6 \pm 3,4$ ;  $a^* = 23,2 \pm 0,8$ ;  $b^* = 0,5 \pm 0,3$ ) se referem às amostras de filme contendo resíduo, anteriormente à imersão nas soluções tampão.

$$\Delta E^* = [(L_{amostra}^* - L_{controle}^*)^2 + (a_{amostra}^* - a_{controle}^*)^2 + (b_{amostra}^* - b_{controle}^*)^2]^{1/2} \quad 3.1$$

### 3.3.5 Permeabilidade do vapor de água

A transferência de vapor de água em materiais permeáveis ou semipermeáveis foi definida conforme a norma ASTM E-96 (FACTORS *et al.*, 2002). Para tanto, as amostras foram sobrepostas em células de permeação, previamente preenchidas com sílica gel (umidade relativa ~ 0%). As células de permeação permaneceram por 48 horas em uma câmara de vidro com solução saturada de NaCl, umidade relativa entre 55 e 65% e temperatura de 25 °C, a fim de promover um diferencial de pressão de vapor de água, conforme indicado na norma. A taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) foi determinada utilizando a Equação 3.2:

$$TPVA = \frac{w}{t \cdot A_{PVA}} \quad 3.2$$

Na qual,

$TPVA$ : taxa de permeabilidade ao vapor de água ( $g h^{-1} m^{-2} m^{-2}$ )

$w / t$ : ganho de massa em função do tempo ( $g h^{-1}$ )

$A_{PVA}$ : área de permeação do filme na cápsula ( $m^2$ )

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes foi calculada usando a Equação 3.3:

$$PVA = \frac{TPVA \cdot e}{ps \cdot (UR_1 - UR_2)} \quad 3.3$$

Na qual,

*PVA*: permeabilidade ao vapor de água ( $g \text{ mm h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ )

*TPVA*: taxa de permeabilidade ao vapor de água ( $g \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ )

*e*: espessura média do corpo de prova (mm)

*ps*: pressão de saturação de vapor de água à temperatura de análise (kPa)

*UR<sub>1</sub>*: umidade relativa dentro da câmara, na parte externa das cápsulas (%)

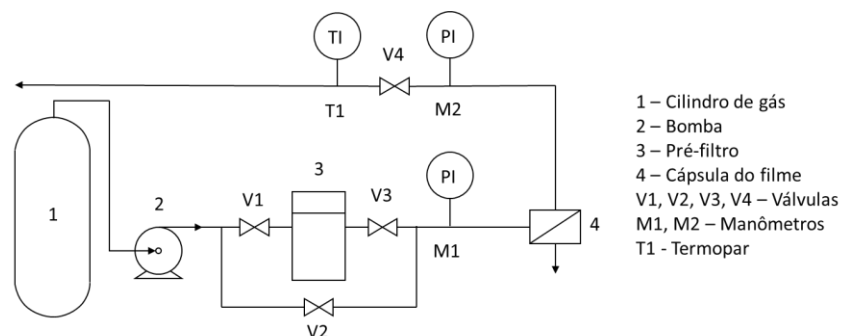
$$= 55 - 65\%$$

*UR<sub>2</sub>*: umidade relativa no interior das cápsulas (%) = 0%

### 3.3.6 Permeabilidade ao oxigênio

Para o ensaio de permeabilidade ao oxigênio dos filmes de amido, utilizou-se uma planta de permeação de gases pertencente ao LASEM, conforme Figura 3.1 (DA SILVA *et al.*, 2012). As medidas de permeabilidade foram realizadas sob pressão de 6 bar, com área total de permeação dos filmes de 7,1 cm<sup>2</sup> e auxílio de um transdutor de pressão.

Figura 3.1 - Desenho esquemático do ensaio de permeação a gás (oxigênio) realizado para o filme de amido com o auxílio de um transdutor de pressão (adaptado de Da Silva *et al.* (2012)).



A Equação 3.4 descreve a permeabilidade dos gases através do filme.

$$P = \frac{dP}{dt} \frac{l}{A_{O_2}} \frac{V_{sistema}}{\Delta P} \frac{T_{CNTP}}{T_{amb} P_{CNTP}} \quad 3.4$$

Na qual,

$P$ : permeabilidade gasosa

$dP/dt$ : inclinação da reta ajustada dos dados coletados ( $\text{bar s}^{-1}$ )

$l$ : espessura do filme

$A_{O_2}$ : área de permeação do filme ( $7,1 \text{ cm}^2$ )

$\Delta P$ : pressão aplicada pelo gás no filme (indicada pelo manômetro)

$V_{\text{sistema}}$ : volume entre válvula agulha (fechada) e suporte do filme ( $5,5 \text{ cm}^3$ )

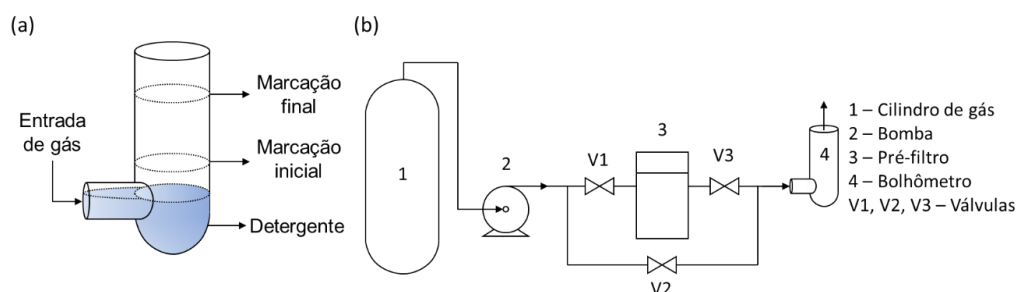
$T_{\text{amb}}$ : temperatura do local durante a permeação

$T_{\text{CNTP}} = 0$  (zero) °C ou 273 Kelvin

$P_{\text{CNTP}} = 1 \text{ atm}$  (1,01325 bar)

Devido à dificuldade de leitura pelo método aplicado para o filme de amido, a determinação da permeabilidade a gás para o filme contendo o resíduo foi modificada. Para o filme de amido com mirtilo a permeação a gás foi determinada utilizando um bolhômetro de vidro (medidor de vazão por inspeção visual), conforme ilustrado na Figura 3.2 (a). Na Figura 3.2 (b) está apresentada a estrutura utilizada para o filme de mirtilo. A mangueira da saída da célula de permeação onde estava alocado o filme foi conectada na entrada do bolhômetro.

Figura 3.2. Desenho esquemático do ensaio de permeação a gás (oxigênio) realizado para o filme de amido contendo mirtilo. (a) Detalhe do bolhômetro ou fluxímetro de vidro. Equipamento utilizado para a determinação da permeabilidade a gás para o filme de amido contendo o resíduo (adaptado de e Silva, 2008). (b) Desenho esquemático da estrutura do ensaio utilizando um bolhômetro como substituição ao transdutor de pressão (adaptado de Da Silva et al., 2012).



### 3.3.7 Teor de umidade e solubilidade em água

O teor de umidade (em base seca) foi determinado de acordo com o método AOAC 930.04 (AOAC, 1990), que leva em consideração a diferença de massa antes

e depois da amostra ter sido seca em estufa na temperatura de 105 °C durante 24 horas (até massa constante), conforme Equação 3.5. A análise foi realizada em sextuplicata.

$$MT = \frac{m_i - m_f}{m_f} \quad 3.5$$

Na qual,

*MT*: teor de umidade em base seca

*m<sub>i</sub>*: massa inicial do filme (antes da secagem em estufa) (g)

*m<sub>f</sub>*: massa final do filme (após secagem em estufa) (g)

Os filmes que foram utilizados para a determinação do teor de umidade foram posteriormente utilizados para a determinação da solubilidade em água, conforme metodologia proposta por Hosseini; Razavi e Mousavi (2009), em sextuplicata. As amostras previamente secas foram imersas em água destilada durante 24 horas na temperatura de aproximadamente 25 °C. Posteriormente, os filmes foram novamente levados à estufa na temperatura de 105 °C durante 24 horas. Com esse método foi possível determinar a quantidade de massa perdida devido à solubilização em água, de acordo com a Equação 3.6:

$$S = ML \cdot 100\% = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100\% \quad 3.6$$

Na qual,

*S*: solubilidade em água (%)

*ML*: perda de massa

*m<sub>i</sub>*: massa inicial (após secagem em estufa) (g)

*m<sub>f</sub>*: massa final (após a imersão em água destilada, seguida pela secagem) (g)

### 3.3.8 Análise morfológica

A estrutura dos filmes foi analisada por microscopia óptica metalográfica por transmitância (Microscópio Metalográfico Serie Bioptika B100). Este tipo de microscópio possui baixo campo focal, permitindo a observação de superfícies de materiais, auxiliando no estudo da morfologia e estudo de materiais metálicos,

materiais poliméricos e cerâmicos (FERNANDES JR., 2011). A transmitância permite determinar a atenuação sofrida pelo feixe de radiação ao interagir com um volume de matéria (YAMASOE, 2018). As amostras não sofreram nenhum tipo de pré-tratamento e as imagens da superfície dos filmes foram obtidas em diferentes aumentos (5, 10 e 20 vezes).

### **3.3.9 Análise estatística**

A análise estatística para avaliação da significância das diferenças entre as amostras foi realizada usando o teste de Tukey para comparações múltiplas no software STATISTICA 13 (Statsoft Inc., Tulsa, EUA). As diferenças foram estatisticamente significativas quando  $p < 0,05$ .

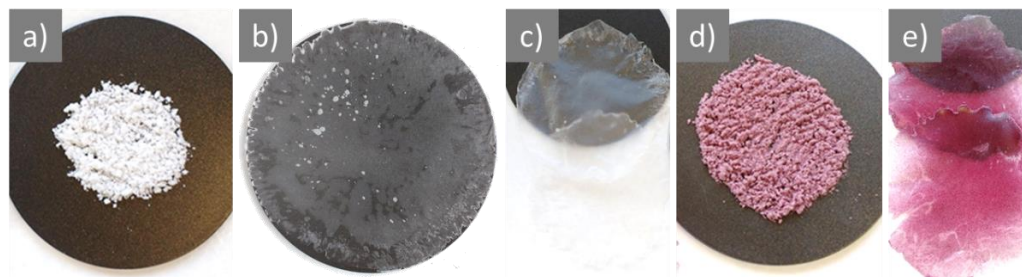
## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo estão apresentados os resultados e a discussão da etapa de caracterização dos filmes desenvolvidos por moldagem por compressão.

### **4.1 ASPECTO VISUAL E MORFOLOGIA**

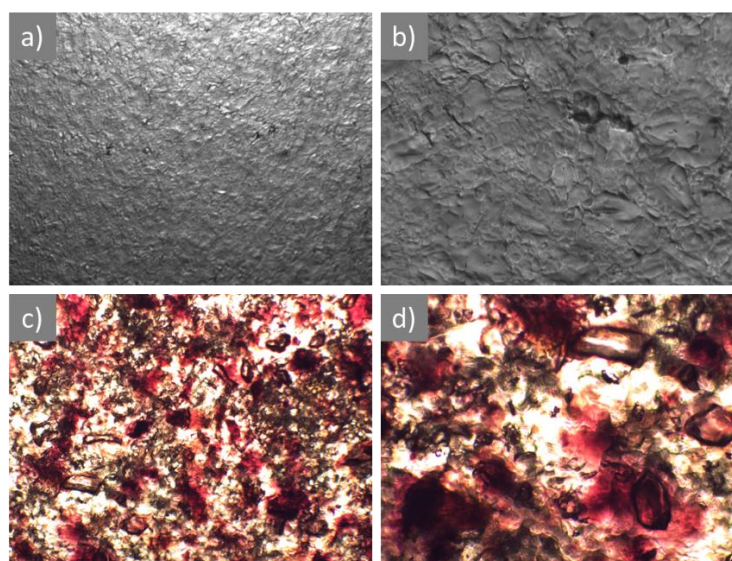
A partir da Figura 4.1 (b), percebe-se que houve a formação de pontos brancos, indicando a presença de grãos de amido que não foram fundidos durante o processo de termocompressão, provavelmente devido à hidratação incompleta do amido, causado pela utilização de ferramenta não apropriada para a mistura das formulações. Visualizando as Figura 4.1 (c) e (e), é possível verificar que o filme à base de amido com o resíduo de mirtilo é mais heterogêneo que o filme de amido sem o resíduo de mirtilo; nota-se também que as amostras apresentaram maior uniformidade na região central. Esses resultados foram corroborados pela análise morfológica realizada em microscópio óptico (Figura 4.2), no qual o filme de amido com resíduo apresentou superfície mais heterogênea, com maior rugosidade em relação ao filme sem resíduo; além disso, observa-se que o pó de mirtilo está disperso de maneira não uniforme na matriz filmogênica. Esses resultados podem ser um reflexo da dificuldade de espalhamento da massa na superfície do molde e pela diferença no tamanho das partículas. Enquanto que os grãos de amido apresentavam, em média, diâmetro de  $11,9 \mu\text{m}$  (LUCHESE, SPADA e TESSARO, 2017), as partículas de resíduo apresentaram diâmetro médio de  $87,23 \mu\text{m}$  (LUCHESE *et al.*, 2018c).

Figura 4.1. Filmes à base de amido sem e com resíduo de bagaço de mirtilo produzidos por termocompressão. (a) distribuição da massa sem resíduo sobre o molde de teflon anteriormente ao processo de termocompressão (b) filme com grãos de amido não fundidos após o processamento (c) aspecto visual do filme de amido após processo de termocompressão (d) distribuição da massa com resíduo de mirtilo sobre o molde anteriormente ao processamento (e) filme de amido com resíduo de mirtilo após processo de termocompressão.



A transparência dos filmes é evidente em ambas as formulações. Isso indica que a semicristalinidade dos grãos de amido foi destruída devido à exposição dos grânulos quando submetidos à elevadas temperaturas em presença de água.

Figura 4.2. Análise de morfologia por microscopia óptica dos filmes de amido sem e com resíduo de mirtilo por microscopia por transmitância. (a) e (b) se referem ao filme à base de amido sem resíduo, com aproximação de 5 x e 20 x respectivamente. (c) e (d) correspondem ao filme à base de amido com resíduo de mirtilo com aproximação de 5 x e 10 x, respectivamente.



## 4.2 PROPRIEDADES FÍSICAS

Os resultados de espessura, umidade, solubilidade e PVA para os filmes de ambas formulações estão mostrados na Tabela 4.1; mesmo com a adição de partículas diferentes das que compunham a base de amido, os filmes de mirtilo não

apresentaram diferenças significativas em relação à espessura, teor de umidade e permeabilidade ao vapor de água.

A igualdade nos valores de espessura pode ser explicada pela utilização de um mesmo molde na produção dos filmes, bem como devido à aplicação da mesma pressão sobre a mesma quantidade de massa.

Tabela 4.1. Espessura (mm), teor de umidade (%), solubilidade em água (%) e valores de permeabilidade ao vapor de água (PVA -  $\text{g mm h}^{-1} \text{m}^2 \text{kPa}^{-1}$ ) para os filmes à base de amido, sem e com resíduo de mirtilo.

	Espessura (mm)	Teor de umidade (%)	Solubilidade em água (%)	Permeabilidade ao vapor de água ( $\text{g mm h}^{-1} \text{m}^2 \text{kPa}^{-1}$ )
<b>Amido</b>	0,2 ± 0,01 <sup>a</sup>	12,5 ± 0,6 <sup>a</sup>	17,4 ± 0,6 <sup>b</sup>	0,002 ± 0,0001 <sup>a</sup>
<b>Mirtilo</b>	0,2 ± 0,01 <sup>a</sup>	13,3 ± 0,5 <sup>a</sup>	19,7 ± 0,6 <sup>a</sup>	0,002 ± 0,0002 <sup>a</sup>

\* Letras distintas na coluna diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Espessuras semelhantes foram citadas nos trabalhos de Luchese *et al.* (2018b) para filmes de amido com resíduo de mirtilo e glicerol produzidos pela técnica de *casting*; por De Moraes Crizel *et al.* (2016) para filmes à base de nanocápsula de gelatina e extrato de mirtilo, também pela técnica de *casting*. O teor de umidade é principalmente influenciado pela quantidade de plastificante presente nos filmes, pois este ingrediente favorece a adsorção de água na matriz do filme, devido à sua hidrofiliidade, formando ligações de hidrogênio. Como a quantidade de plastificante utilizada no desenvolvimento de filmes foi constante, o teor de umidade foi estatisticamente igual para ambas formulações. O teor de umidade nos filmes de amido de mandioca com glicerol por *casting* (aproximadamente 27%) apresentado por Chang, Cheah e Seow (2000) foi muito superior ao teor de umidade apresentado no presente trabalho. Valores similares foram reportados por Maran *et al.* (2013) que encontraram teores entre 11,4 e 15,6% de umidade nos filmes de amido de mandioca, glicerol, carboidratos de algas marinhas e utilizando surfactante, pela técnica de *casting*, considerados como teores baixos de umidade pelos autores. Uma faixa mais ampla de valores, variando entre 12 e 33%, foram reportados por Luchese, Spada e Tessaro (2017) para filmes com diferentes quantidades de amido de milho ou amido de mandioca, utilizando glicerol como plastificante e goma xantana como espessante, processados via *casting*. Os valores de permeabilidade ao vapor de água dos filmes

(Tabela 4.1) produzidos indicam que há certa interação entre as moléculas de água e a matriz polimérica. Essa interação favorece a etapa de sorção e difusividade das moléculas de água e dificulta a etapa de dessorção durante fenômeno de permeabilidade ao vapor de água. Apesar da estrutura morfológica mais desuniforme da amostra com mirtilo, especula-se que haja maior dificuldade na dessorção dessas amostras devido à hidrofiliçidade das fibras, o que explica os valores de permeabilidade ao vapor de água serem iguais. Cabe ressaltar que conforme Luchese, Spada e Tessaro (2017) filmes comerciais de PVC, poli(cloreto de vinila), e PEBD, polietileno de baixa densidade, apresentaram PVA iguais a  $0,03 \pm 0,003$  e  $0,003 \pm 0,0001 \text{ g mm h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ , respectivamente, valores superiores aos reportados no presente trabalho.

A PVA ainda pode ser influenciada por vários outros fatores, como, impedimento esférico, efeitos de tortuosidade que afetam a difusão de moléculas de água, existência de poros, espaços vazios e canais preferenciais através da matriz polimérica (CHANG, CHEAH e SEOW, 2000; MARAN *et al.*, 2013).

Diferentemente das propriedades supracitadas, a inserção de mirtilo à composição dos filmes aumentou significativamente a solubilidade em água. Esse aumento pode ser explicado pela baixa interação entre os compostos fenólicos presentes no resíduo com os grupos hidroxilas do amido e do sorbitol devido à inclusão do resíduo, levando a formação de uma estrutura menos compacta, com ligações mais fracas. A alta absorção de água por compostos fibrosos, como é o caso do resíduo de mirtilo adicionado à matriz de amido, também pode ter contribuído para o aumento da solubilidade em água. Apesar das amostras serem estatisticamente diferentes, ambas podem ser consideradas de baixa solubilidade.

### 4.3 PERMEABILIDADE GASOSA

A diferença dos resultados de permeabilidade gasosa entre ambas formulações foi significativa. A permeabilidade para o filme de amido foi de 0,41 Barrer, enquanto que para o filme contendo o resíduo foi de  $3 \times 10^6$  Barrer.

A distinção entre ambos os filmes é mais uma confirmação de que a adição do resíduo na matriz de amido causou a formação de pontos de descontinuidade no filme, levando à formação de espaços livres entre as cadeias poliméricas. A baixa interação



entre os grupos hidroxilas do amido e do sorbitol conduziu à formação de uma estrutura menos compacta e, portanto, mais susceptível à interação com outras moléculas.

#### 4.4 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os resultados das análises de propriedades mecânicas de tração, realizados em texturômetro de bancada, estão apresentados na Tabela 4.2; é possível constatar que a inserção das fibras não alterou as propriedades mecânicas dos filmes, como tensão na ruptura (MPa), alongamento na tração (%) e módulo de elasticidade (MPa).

Tabela 4.2. Avaliação das propriedades mecânicas: tensão na ruptura (MPa), alongamento de tração (%) e módulo elástico (MPa) para os filmes de amido sem e com resíduo de mirtilo. Ensaio realizado com abertura inicial das garras com 40 mm, e velocidade de operação de 0,8 mm s<sup>-1</sup>.

	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento da tração (%)	Módulo elástico (MPa)
<b>Amido</b>	5,7 ±1,4 <sup>a</sup>	2,6 ±0,3 <sup>a</sup>	529,7 ±69,4 <sup>a</sup>
<b>Mirtilo</b>	3,8 ±2,1 <sup>a</sup>	3,5 ±0,9 <sup>a</sup>	435,6 ±77,4 <sup>a</sup>

\* Letras distintas na coluna diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Como mencionado por LUCHESE *et al.* (2018c), a adição de fibras, em geral, é utilizada para promover um aumento nos valores de módulos de elasticidade e, conseqüentemente, promove uma diminuição no percentual de alongamento. Apesar de alguns trabalhos (BÉNÉZET *et al.*, 2012; CAMPOS *et al.*, 2011; MACHADO *et al.*, 2014; RAMÍREZ, 2011; SOUZA, TOSTA e IZABEL, 2012) avaliarem a incorporação de fibras para melhorar as propriedades mecânicas de matrizes filmogênicas de polissacarídeos (fécula e amido de mandioca, amido de milho, amido de batata), esse não foi o objetivo principal deste trabalho. A adição dos compostos fibrosos foi uma consequência da utilização de resíduo de bagaço de mirtilo como indicador de mudanças de pH do produto embalado.

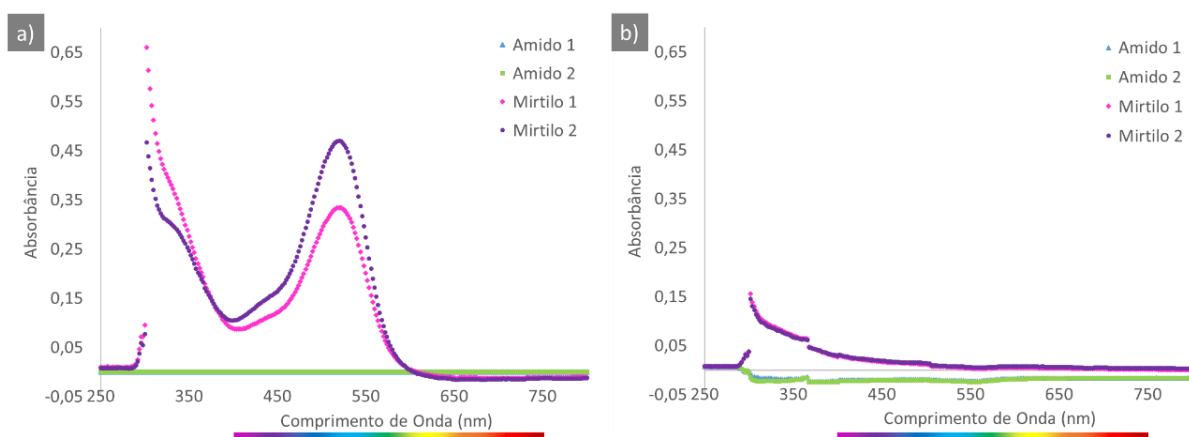
Utilizando o processamento por *casting*, a inserção de partículas com diferentes tamanhos pode levar à produção de filmes com pontos de ruptura (LUCHESE *et al.*, 2018b). Todavia, conforme os resultados obtidos via microscopia óptica, as imperfeições dos filmes produzidos neste trabalho estão relacionadas à heterogeneidade da distribuição dos compostos e não com a formação desses pontos.

#### 4.5 ENSAIO DE MIGRAÇÃO

Devido ao contato do filme com o alimento, é importante avaliar a migração de alguns compostos químicos da embalagem para o alimento. No caso dos filmes contendo o resíduo de mirtilo, é necessário analisar a migração dos compostos fenólicos.

Após dez dias de imersão na solução simulante, as amostras de filmes de amido imersas em ácido acético permaneceram intactas, enquanto que as amostras de filme contendo resíduo, apresentaram coloração próxima a cor rosa. Essa mudança de coloração em relação à cor original das amostras (próxima ao roxo) se deve ao pH ácido da solução. A mudança de coloração percebida a olho nu se deve à migração dos compostos fenólicos presentes no resíduo de mirtilo para a solução simulante. A migração pode ser comprovada pela análise de absorvância das soluções nas quais os filmes foram imersos, conforme observa-se na Figura 4.3.

Figura 4.3. Valores de absorvância para o UV-vis para os filmes de amido com e sem resíduo após imersão por dez dias. (a) valores referentes à imersão dos filmes em solução simulante aquoso (ácido acético). (b) valores referentes à imersão dos filmes em solução simulante de alimentos gordurosos (etanol).



Mudanças de coloração após imersão em soluções simulantes ocorrem devido à presença de antocianinas no resíduo de mirtilo. De acordo com Bordignon Jr. *et al.* (2009), as antocianinas podem apresentar diversas formas estruturais que, por sua vez, podem assumir diferentes colorações, uma vez que são compostos sensíveis às mudanças de pH. Conforme comentado na revisão, são quatro as estruturas químicas principais em equilíbrio com o meio que podem ser formadas: o cátion flavílio, a base quinoidal, pseudobase carbinol e a chalcona.

Portanto, em meio fortemente ácido (pH 1,0) ocorre, mais comumente a protonação da estrutura do cátion flavílio, que possui máximos de absorção na faixa de comprimento de onda de 510 nm e 285 nm (BORDIGNON JR. *et al.*, 2009), apresentando variações de coloração do laranja ao roxo. Em meio levemente ácido (pH 3,0 – 4,5), a coloração apresentada é de um vermelho menos intenso devido à formação da pseudobase carbinol, e o espectro ultravioleta apresenta fraca absorção na região de 510 nm e forte absorção em 285 nm. Em meio neutro (pH 6,0 - 7,0), ocorre a formação da anidrobases quinoidal com absorbância em comprimentos de onda de 540 nm e 440 nm (BORDIGNON JR. *et al.*, 2009), que apresentam uma coloração azulada.

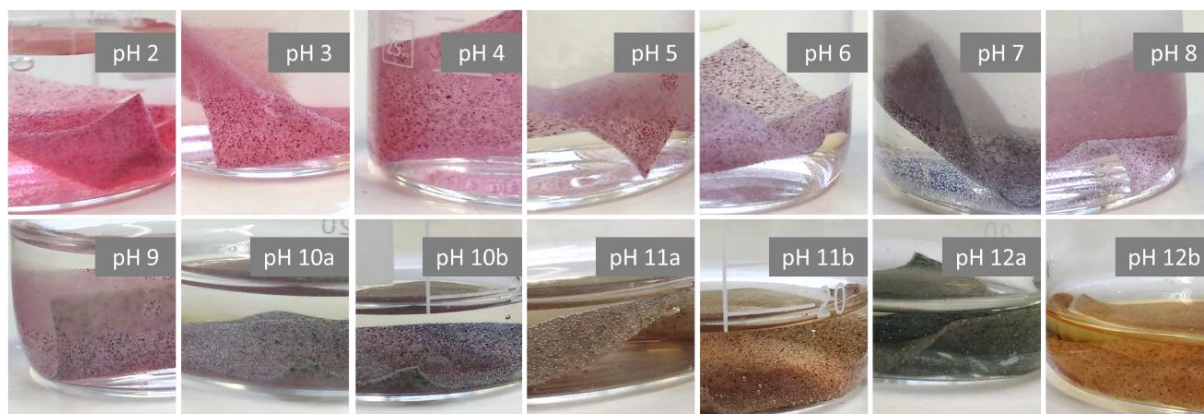
Fica evidente a migração de compostos fenólicos dos filmes de amido com resíduo de mirtilo em simulante de alimentos aquosos. E que a migração dos compostos é explicada pela presença das antocianinas na composição dos filmes. De acordo com LUCHESE *et al.* (2017), a migração desses compostos é indesejada, entretanto, tal fenômeno pode ser contornado com a utilização de biomateriais hidrofóbicos ou nano reforçadores durante a produção dos filmes, a fim de diminuir a hidrofiliabilidade do filme.

Na Figura 4.3 também foi possível verificar que para os filmes sem a presença do resíduo, não ocorreu migração, concordando com o efeito visual, no qual a mudança na coloração foi imperceptível. Ademais, os níveis de absorbância são mais baixos nos ensaios de migração utilizando a solução de etanol como simulante de alimentos gordurosos, o que corrobora com o fato das antocianinas serem hidrofílicas.

#### 4.6 ANÁLISE COLORIMÉTRICA

A sensibilidade das antocianinas às mudanças de pH pode ser utilizada como indicativo colorimétrico para embalagens inteligentes no armazenamento de alimentos. Para a determinação de uma correlação entre cor e pH, os filmes de amido com resíduo foram imersos em soluções tampão com diferentes valores de pH. Esses resultados foram apresentados na Figura 4.4.

Figura 4.4. Filmes de amido com resíduo de mirtilo imersos em soluções tampão de diferentes valores de pH.



\*A letra "a" se refere à coloração em tempos inferiores a 10 minutos, enquanto que "b", a tempos superiores a 10 minutos de exposição. Essa mudança de coloração só ocorreu em valores de pH fortemente básicos.

As diferentes colorações observadas na Figura 4.4 concordam com a afirmação de Bordignon Jr. *et al.* (2009), na qual para valores de pH ácidos, a coloração da antocianina varia de roxo a vermelho; para valores levemente ácidos a antocianina apresenta coloração próxima do azul. Já para valores de pH mais elevados, a coloração azul se intensifica. Ainda de acordo Bordignon Jr. *et al.* (2009), as mudanças visualizadas são explicadas pela diminuição das ligações duplas das antocianinas, ou seja, pela protonação do cátion flavílio, conforme o aumento do pH, e predomínio de formas que não acentuam a coloração vermelha.

A amostra imersa em solução de pH 8,0 (Figura 4.4) apresentou coloração inesperada, aproximando-se da cor vermelha ao invés de apresentar coloração azulada. Este fato pode ser explicado pelo uso de solução tampão com problemas de confiabilidade. No caso de valores de pH acima de 10,0 foram observadas duas colorações para a mesma amostra, as quais variaram conforme o tempo de imersão. Logo após a imersão (tempos menores do que 10 minutos), a coloração dos filmes ficou próxima da coloração azul esverdeado, enquanto que para tempos superiores a 10 minutos, a coloração dos filmes se aproximou das tonalidades amarelo e marrom. Essa mudança na coloração ocorre devido à degradação das antocianinas em meios fortemente alcalinos, processo que ocorre mais lentamente se comparado com as mudanças de coloração em meio ácido.

Os valores apresentados na Tabela 4.3 correspondem aos parâmetros de cromaticidade  $a^*$ ,  $b^*$  e  $L^*$ , que confirmam os resultados verificados através da

inspeção visual. Em pH ácidos (2,0 – 5,0) houve uma tendência de as amostras apresentarem coloração avermelhada/ alaranjada. Em pH básicos (6,0 – 12,0) a tendência apresentada foi de coloração amarelada-esverdeada.

A diferença visualmente perceptível pode ser correlacionada com os valores de  $\Delta E^*$  superiores a 3,0 (MELGOSA *et al.*, 2001). De acordo com a Tabela 4.3, todos os valores calculados de  $\Delta E^*$  ficaram acima de 3,0. Isso significa que todas as amostras apresentam diferenças visualmente perceptíveis quando comparadas ao filme de mirtilo que não foi imerso em nenhuma solução (controle). Na Tabela 4.3 estão sendo mostrados os duplos valores do pH 12,0, porque foi a maior diferença colorimétrica visual percebida.

Os maiores valores de  $\Delta E^*$  foram determinados para os filmes de amido com resíduo de mirtilo em pH alcalino, equivalendo a uma diferença visual muito acentuada em relação ao filme controle. Significa também que a aplicação como indicador da qualidade do alimento em embalagens inteligentes é adequada, pois a mudança visual na coloração é perceptível.

Os resultados de  $\Delta E^*$  obtidos por LUCHESE *et al.* (2017) para filmes à base de amido de milho com adição de resíduo do bagaço de mirtilo por *casting* foram inferiores aos encontrados neste trabalho. Os valores variaram de 3,8 a 10,3, para filmes contendo 0,5 g / 100 mL de resíduo para 4,0 g / 100 mL de amido enquanto que a variação obtida no presente trabalho foi superior ( $\Delta E^*$  variando entre 7,0 e 29,8). As distinções dos resultados de ambos os trabalhos mostram que a técnica de termocompressão leva à fundição do resíduo, tornando as amostras mais coloridas; enquanto que a solubilização das antocianinas pela técnica de *casting* gera um filme menos sensível às mudanças de pH.

Comparando os valores dos parâmetros de cromaticidade deste trabalho com os de LUCHESE *et al.* (2018b) na produção de filmes à base de amido de mandioca com adição de resíduo de mirtilo por *casting*, pode-se concluir que os filmes obtidos no presente trabalho apresentam maiores valores de  $a^*$  e menores valores de  $b^*$ , indicando que os filmes apresentaram coloração mais vermelhada e mais amarelada que os filmes obtidos por *casting*. O menor valor para o parâmetro  $L^*$  sustenta que a coloração é mais intensa quando os filmes são produzidos por termocompressão do

que quando produzidos por *casting*. Valores maiores de  $\Delta E^*$  para pH ácido (2,0 e 3,0) foram encontrados no trabalho de Arruda *et al.* (2015) para filmes de poli(álcool vinílico) e quitosana com adição de extrato de antocianina de repolho vermelho. Os parâmetros colorimétricos descritos por Choi *et al.* (2017) para filmes de amido de batata, carboidrato de algas e extrato de antocianinas de batata doce apresentaram diferença no comportamento conforme o aumento do pH. Houve diminuição dos valores de  $a^*$  de pH ácido para pH alcalino, mudando a coloração de vermelho para verde. O parâmetro  $b^*$  apresentou menor variabilidade, mantendo-se próximo da coloração amarelada. Portanto, verificou-se que o uso de diferentes fontes de antocianinas pode representar diferentes resultados em relação às mudanças de coloração em função dos diferentes valores de pH.

Tabela 4.3. Parâmetros colorimétricos avaliados de acordo com a escala de cor CIELab\*. Valores de  $\Delta E^*$  maiores que 3,0 podem ser considerados visualmente perceptíveis ao olho humano.

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*$
<b>Controle</b>	40,6 ± 3,6	23,2 ± 0,8	0,5 ± 0,3	-
<b>pH 2,0</b>	41,9 ± 4,3	35,0 ± 1,8	7,9 ± 2,1	14,6 ± 2,0
<b>pH 3,0</b>	46,8 ± 6,7	22,2 ± 1,7	6,1 ± 0,4	9,7 ± 3,7
<b>pH 4,0</b>	44,7 ± 0,1	19,0 ± 0,4	4,2 ± 0,6	7,0 ± 0,5
<b>pH 5,0</b>	53,3 ± 6,2	9,3 ± 1,2	6,9 ± 0,7	20,2 ± 4,6
<b>pH 6,0</b>	52,8 ± 6,9	5,9 ± 0,8	5,4 ± 0,7	22,1 ± 4,4
<b>pH 7,0</b>	52,1 ± 9,6	0,4 ± 0,2	4,4 ± 0,3	26,8 ± 4,6
<b>pH 9,0</b>	52,8 ± 3,5	2,2 ± 0,1	7,3 ± 0,8	25,3 ± 1,4
<b>pH 10,0b</b>	46,1 ± 3,8	0,7 ± 0,4	8,4 ± 1,1	24,7 ± 1,4
<b>pH 11,0b</b>	51,9 ± 5,6	2,2 ± 0,4	14,2 ± 0,8	27,9 ± 2,7
<b>pH 12,0a</b>	44,6 ± 5,4	-2,5 ± 1,5	14,1 ± 1,3	29,8 ± 0,4
<b>pH 12,0b</b>	57,5 ± 6,0	7,3 ± 1,1	22,0 ± 2,0	32,1 ± 2,4

\*A letra "a" se refere a tempo de imersão inferior a 10 minutos, enquanto que "b", a tempos superiores a 10 minutos de exposição.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A proposta inicial de produção de filmes à base de amido de mandioca sem e com adição de resíduo de mirtilo por termocompressão foi realizada com sucesso. Ambas as formulações resultaram em filmes contínuos que puderam ser caracterizados e comparados.

A análise morfológica permitiu evidenciar a distribuição heterogênea do resíduo sobre a matriz polimérica devido à diferença entre o tamanho das partículas. O estudo das propriedades físicas mostrou que a inserção de resíduo na matriz polimérica não acarretou nenhuma mudança significativa na espessura, teor de umidade, PVA e nas propriedades mecânicas.

Uma pequena diferença foi verificada na propriedade de solubilidade em água, devido à hidroflicidade das fibras que compõem o bagaço. Embora essa diferença exista, os valores obtidos foram muito próximos, e, portanto, ambas amostras podem ser consideradas de baixa solubilidade.

A permeabilidade gasosa indicou a formação de filmes menos compactos após a inserção do resíduo. Porém, objetiva-se principalmente utilizar o filme com resíduo como indicador em embalagens, sendo assim, as propriedades de barreira tornam-se mais dependentes do filme externo a ser utilizado e não do filme contendo o resíduo. Além disso, devido à hidroflicidade das antocianinas, comprovada no ensaio de migração com o simulante de alimentos aquosos (solução de ácido acético), evidenciou-se que pode haver migração desse composto para o alimento.

A análise colorimétrica comprovou o potencial uso das antocianinas do resíduo de mirtilo como indicadores de alteração de pH dos alimentos através da mudança de coloração do filme; diferença que foi visivelmente perceptível.

Para trabalhos futuros, sugere-se a produção de filmes inteligentes através de técnicas que imobilizem a antocianina na matriz filmogênica para que não ocorra migração do composto para o alimento, além dos testes de biodegradabilidade e produção de filmes multicamadas por termocompressão. Sugere-se também o estudo da aplicação dos filmes produzidos como embalagens ativas ao invés de embalagens inteligentes, devido à migração nas soluções simulantes.

## REFERÊNCIAS

ANALYSER, Rapid Visco. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 231–240, 2008.

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis: 930.04**, n. 1, p. 40, 1990.

ARENAS, Ana Maria Zetty. **Filme Biodegradável À Base De Fécula De Mandioca Como Potencial Indicador De Mudança De pH**. 2012. Dissertação (Mestre em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

ARRUDA, Queiroz De et al. Active chitosan / PVA films with anthocyanins from Brassica oleraceae (Red Cabbage) as Time e Temperature Indicators for application in intelligent food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 43, p. 180–188, 2015.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM D882: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. **ASTM Standards**, p. 12, 2012.

AUGUSTO, José. **Haletos de Alquilas Reações de Substituição Nucleofílica**. 2018. Disponível em: <[http://www.iqm.unicamp.br/sites/default/files/Aula\\_11\\_Haletos\\_Alquila\\_SN\\_e\\_E.pdf](http://www.iqm.unicamp.br/sites/default/files/Aula_11_Haletos_Alquila_SN_e_E.pdf)>. Acesso em: 26 maio. 2018.

BÉNÉZET, Jean Charles et al. Mechanical and physical properties of expanded starch, reinforced by natural fibres. **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, p. 435–440, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.07.001>>

BERK, Zeki. **Food Process Engineering and Technology**. First ed. Amsterdam: Elsevier/ Academic Press, 2009.

BOBELYN, Els; HERTOOG, Maarten L. A. T. M.; NICOLA, Bart M. Applicability of an enzymatic time temperature integrator as a quality indicator for mushrooms in the distribution chain. **Postharvest Biology and Technology**, v. 42, p. 104–114, 2006.



BORDIGNON JR., Celso Luiz et al. Influência do pH da solução extrativa no teor de antocianinas em frutos de morango. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 1, p. 183–188, 2009. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0101-20612009000100028&lng=en&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612009000100028&lng=en&nrm=iso&tlng=pt)>

CAMINITI, Aníbal et al. **Técnicas de produção de framboesa e mirtilo**. 2016. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/158076/1/Tecnicas-de-Producao-de-Framboesa-e-Mirtilo-Incluido.pdf>>.

CAMPOS, Adriana De et al. Efeito do Tratamento das Fibras nas Propriedades do Biocompósito de Amido Termoplástico / Policaprolactona / Sisal. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 217–222, 2011.

CASTAÑEDA-OVANDO, Araceli et al. Chemical studies of anthocyanins: A review. **Food Chemistry**, v. 113, n. 4, p. 859–871, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.09.001>>

CHANG, Y. P.; CHEAH, P. B.; SEOW, C. C. Plasticizing – Antiplasticizing Effects of Water on Physical Properties of Tapioca Starch Films in the Glassy State. **Journal of Food Science**, v. 65, n. 3, p. 445–451, 2000.

CHOI, Inyoung et al. Intelligent pH indicator film composed of agar / potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato. **Food Chemistry**, v. 218, p. 122–128, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.050>>

CORRADINI, Elisângela et al. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros**, v. 15, n. 4, p. 268–273, 2005.

DA SILVA, Maurício Kipper et al. Rejuvenating polyamide reverse osmosis membranes by tannic acid treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 100, p. 1–8, 2012.

DAINELLI, Dario et al. Active and intelligent food packaging: legal aspects and

safety concerns. **Trends in Food Science and Technology**, v. 19, n. SUPPL. 1, p. S103–S112, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2008.09.011>>

DE MORAES CRIZEL, Tainara et al. Valorization of food-grade industrial waste in the obtaining active biodegradable films for packaging. **Industrial Crops and Products**, v. 87, p. 218–228, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.039>>

DE SANTANA, Maria Cecília Castelo Branco et al. Incorporação de urucum como aditivo antioxidante em embalagens biodegradáveis a base de quitosana. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 43, n. 3, p. 544–550, 2003.

DENARDIN, Cristiane Casagrande; SILVA, Leila Picolli Da. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945–954, 2009. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-84782009000300052&lng=pt&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-84782009000300052&lng=pt&tlng=pt)>

DILKES-HOFFMAN, Leela S. et al. Environmental impact of biodegradable food packaging when considering food waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 180, p. 325–334, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.169>>

E SILVA, Iury Souza. **Trabalho de Instrumentação - Mecânica dos Fluidos**. 2008. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAALB0AD/trabalho-instrumentacao-mecanica-dos-fluidos?part=2>>. Acesso em: 21 maio. 2018.

**Eur-lex.europa.eu**. 2016. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32016R1416&from=EN>>. Acesso em: 21 abr. 2018.

FACTORS, Conversion et al. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials 1. **Astm**, v. 14, n. July 2000, p. 1–10, 2002.

FAKHOURI, Farayde Matta et al. Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson the conservation and sensory acceptance of Crimson grapes. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 2, p. 369–375, 2007.

FENG, Mingyue et al. Development and preparation of active starch films carrying tea polyphenol. **Carbohydrate Polymers**, v. 196, n. October 2017, p. 162–167, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.05.043>>

FERNANDES JR., Paulo. **Ensaio Metalográfico**. 2011. Disponível em: <<http://profpaulofj.webs.com/oqueeparaqueserve.htm>>. Acesso em: 17 jun. 2018.

GHAANI, Masoud et al. An overview of the intelligent packaging technologies in the food sector. **Trends in Food Science and Technology**, v. 51, p. 1–11, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2016.02.008>>

GÓMEZ-ESTACA, Joaquín et al. Advances in antioxidant active food packaging and. **Food Science & Technology**, v. 35, p. 42–51, 2014.

GÓMEZ, Eddie F.; MICHEL, Frederick C. Biodegradability of conventional and bio-based plastics and natural fiber composites during composting, anaerobic digestion and long-term soil incubation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 12, p. 2583–2591, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.018>>

GRISI, CVB et al. Evaluation of the viability of incorporating natural antioxidants in biobased packagings. **Food Chemistry Research Development**, v. 1, p. 1–11, 2008.

GUIMARÃES, Elian. **Produção de mandioca cai e bate preço recorde**. 2018. Disponível em: <[https://www.em.com.br/app/noticia/agropecuario/2018/01/29/interna\\_agropecuario,934218/producao-de-mandioca-cai-e-preco-bate-recorde.shtml](https://www.em.com.br/app/noticia/agropecuario/2018/01/29/interna_agropecuario,934218/producao-de-mandioca-cai-e-preco-bate-recorde.shtml)>.

HOSSEINI, M. H.; RAZAVI, S. H.; MOUSAVI, M. A. Antimicrobial, physical and mechanical properties of chitosan-based films incorporated with thyme, clove and cinnamon essential oils. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 33, n. 6, p. 727–743, 2009.

JOYE, Iris J. Starch. **Reference Module in Food Science**, p. 1–9, 2018. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081005965215862>>

KAISANGSRI, Nattapon; KERDCHOECHUEN, Orapin; LAOHAKUNJIT, Natta. Biodegradable foam tray from cassava starch blended with natural fiber and chitosan. **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, p. 542–546, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.07.034>>

KERRY, J. P.; GRADY, M. N. O.; HOGAN, S. A. Past , current and potential utilisation of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products : A review. **Meat Science**, v. 74, p. 113–130, 2006.

KUSWANDI, Bambang et al. A novel colorimetric food package label for fish spoilage based on polyaniline film. **Food Control**, v. 25, n. 1, p. 184–189, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2011.10.008>>

LI, Li et al. Development and characterization of irradiated-corn-starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 194, n. December 2017, p. 395–400, 2018.

LIRES, Carla M. L.; DOCTERS, Andrea; HORAK, Celina I. Evaluation of the quality and shelf life of gamma irradiated blueberries by quarantine purposes. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 143, n. 15, p. 79–84, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.07.025>>

LIU, Bin et al. Preparation and characterization of intelligent starch/PVA films for simultaneous colorimetric indication and antimicrobial activity for food packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 842–849, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.067>>

LOPES, Toni Jefferson et al. Antocianinas: Uma Breve Revisão Das Características Estruturais E Da Estabilidade. **Revista Brasileira Agrociência**, v. 13, n. 3, p. 291–297, 2007. Disponível em: <<http://periodicos.ufpel.edu.br/ojs2/index.php/CAST/article/view/1375/1359>>

LOPEZ, O. et al. Thermo-compression of biodegradable thermoplastic corn starch films containing chitin and chitosan. **LWT - Food Science and Technology**, v. 57, n. 1, p. 106–115, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2014.01.024>>

LUCHESE, Cláudia Leites et al. Effect of blueberry agro-industrial waste

addition to corn starch-based films for the production of a pH-indicator film. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 11–18, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.05.149>>

LUCHESE, Cláudia Leites et al. Development and characterization of cassava starch films incorporated with blueberry pomace. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 834–839, 2018. a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.083>>

LUCHESE, Cláudia Leites et al. Valorisation of blueberry waste and use of compression to manufacture sustainable starch films with enhanced properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 115, p. 955–960, 2018. b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.162>>

LUCHESE, Cláudia Leites; SPADA, Jordana Corralo; TESSARO, Isabel Cristina. Starch content affects physicochemical properties of corn and cassava starch-based films. **Industrial Crops and Products**, v. 109, n. September, p. 619–626, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.09.020>>

LUCHESE, Leites et al. Synthesis and characterization of bio films using native and modified starch pinhal. **Food Hydrocolloids**, v. 45, p. 203–210, 2015.

LUCHESE, Leites et al. Evaluation of blueberry residue incorporated cassava starch film as pH indicator in different simulants and foodstuffs. **Food Hydrocolloids**, v. 82, p. 209–218, 2018. c.

MA, Qianyun; WANG, Lijuan. Sensors and Actuators B : Chemical Preparation of a visual pH-sensing film based on tara gum incorporating cellulose and extracts from grape skins. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 235, p. 401–407, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.107>>

MACHADO, Bruna A. S. et al. Obtenção De Nanocelulose Da Fibra De Coco Verde E Incorporação Em Filmes Biodegradáveis De Amido Plastificados Com Glicerol. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1275–1282, 2014.

MACHADO, Bruna Aparecida Souza. **Desenvolvimento E Caracterização De Filmes Flexíveis De Amido De Mandioca Com Nanocelulose De Coco**. 2011.

Dissertação (Mestre em Ciências de Alimentos) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

MANIGLIA, Bianca C. et al. Bioactive films based on babassu mesocarp flour and starch. **Food hydrocolloids**, v. 70, p. 383–391, 2017.

MARAN, J. Prakash et al. Development of model for barrier and optical properties of tapioca starch based edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1335–1347, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.069>>

MCELHATTON, Anna; MARSHALL, Richard J. **Food Safety**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-33957-3>>

MEDINA-JARAMILLO, Carolina et al. Active and smart biodegradable packaging based on starch and natural extracts. **Carbohydrate Polymers**, v. 176, n. May, p. 187–194, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.079>>

MEDINA, Carolina et al. Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 150–159, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.025>>

MEHAUDEN, K. et al. A novel method to evaluate the applicability of time temperature integrators to different temperature profiles. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 8, p. 507–514, 2007.

MELGOSA, M. et al. Algunas reflexiones y recientes recomendaciones internacionales sobre evaluación de diferencias de color. **Óptica Pura Y Aplicada**, v. 34, n. 1, p. 1–10, 2001.

MIRABELLA, Nadia; CASTELLANI, Valentina; SALA, Serenella. Current options for the valorization of food manufacturing waste : a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 65, p. 28–41, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.10.051>>

MORENO, Olga et al. Influence of starch oxidation on the functionality of starch-

gelatin based active films. **Carbohydrate Polymers**, v. 178, n. January, p. 147–158, 2017.

MULLER, Justine; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, Chelo; CHIRALT, Amparo. Poly (lactic) acid (PLA) and starch bilayer films , containing cinnamaldehyde , obtained by compression moulding. **European Polymer Journal**, v. 95, n. June, p. 56–70, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.07.019>>

ONGKOWIJOYO, Paulina; LUNA-VITAL, Diego A.; GONZALEZ DE MEJIA, Elvira. Extraction techniques and analysis of anthocyanins from food sources by mass spectrometry: An update. **Food Chemistry**, v. 250, n. July 2017, p. 113–126, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.01.055>>

ORTEGA-TORO, Rodrigo et al. Properties of starch – hydroxypropyl methylcellulose based films obtained by compression molding. **Carbohydrate Polymers**, v. 109, p. 155–165, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.059>>

ORTEGA-TORO, Rodrigo et al. **Future of Starch-Based Materials in Food Packaging**. [s.l: s.n.].

PIÑEROS-HERNANDEZ, Danyxa et al. Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 488–495, 2017.

POURJAVAHER, Simin et al. Development of a colorimetric pH indicator based on bacterial cellulose nanofibers and red cabbage (*Brassica oleraceae*) extract. **Carbohydrate Polymers**, v. 156, p. 193–201, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.027>>

PRIETTO, Luciana et al. pH-sensitive films containing anthocyanins extracted from black bean seed coat and red cabbage. **LWT - Food Science and Technology**, v. 80, p. 492–500, 2017.

RAHMAN, Mohammad Shafiur. **Handbook of Food Preservation**. Second ed. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0963996900001435>>

RAMÍREZ, María Guadalupe Lomelí. **Desenvolvimento De Biocompósitos De Amido Termoplástico Reforçados Por Fibra De Coco Verde**. 2011. Tese (Doutor em Engenharia Florestal) - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

REALINI, Carolina E.; MARCOS, Begonya. Active and intelligent packaging systems for a modern society. **MESC**, v. 98, n. 3, p. 404–419, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.meatsci.2014.06.031>>

REQUE, Priscilla M. et al. Cold storage of blueberry (*Vaccinium* spp.) fruits and juice: Anthocyanin stability and antioxidant activity. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 33, n. 1, p. 111–116, 2014.

ROCHA, Geisa Oliveira; FARIAS, Mônica Guimarães. Filmes Compostos Biodegradáveis a Base de Amido de Mandioca e Proteína de Soja. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 587–595, 2014.

SAKHANOKHO, Hamidou F. et al. Variation in nuclear DNA content and chromosome numbers in blueberry. **Scientia Horticulturae**, v. 233, n. September 2016, p. 108–113, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scienta.2018.01.031>>

SANTOS-BUELGA, Celestino; GONZÁLEZ-PARAMÁS, Ana M. **Anthocyanins**. Salamanca.

SCHIMIDT, Vivian Consuelo Reolon. **Desenvolvimento de bandejas biodegradáveis a partir da fécula de mandioca, calcário e fibra de celulose**. 2006. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SCHLEMMER, Daniela. **Preparação, Caracterização E Degradação De Blendas De Poliestireno E Amido Termoplástico Usando Glicerol E Óleo De Buriti (Mauritia Flexuosa) Como Plastificantes**. 2007. Dissertação (Mestre em Química) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

SHAHID, Mohammad; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, Faqeer. Recent advancements in natural dye applications: A review. **Journal of Cleaner Production**,



v. 53, p. 310–331, 2013. Disponível em:  
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.03.031>>

SILVA, Everton M. Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de pinhão. **Food hydrocolloids**, v. 13, n. 1, p. 12–19, 2011. Disponível em:  
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.12.006>>  
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.11.013>>

SILVA, Luciana Tosta. **Eficácia Da Atividade Antioxidante E Mandioca E Derivados De Cacau E Café**. 2009. Dissertação (Mestre em Ciências de Alimentos) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

SOUZA, Carolina O. et al. Mango and Acerola Pulps as Antioxidant Additives in Cassava Starch Bio-based Film. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 2248–2254, 2011.

SOUZA, Carolina Oliveira De; TOSTA, Luciana; IZABEL, Janice. Comparative Studies On The Characterization Of Biodegradable Cassava Starch Films. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 262–267, 2012.

SOYKEABKAEW, Nattakan; THANOMSILP, Chuleeporn; SUWANTONG, Orawan. A review: Starch-based composite foams. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 78, p. 246–263, 2015. Disponível em:  
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.014>>

SU, Min-sheng; CHIEN, Po-jung. Antioxidant activity, anthocyanins, and phenolics of rabbiteye blueberry (*Vaccinium ashei*) fluid products as affected by fermentation. **Food Chemistry**, v. 104, p. 182–187, 2007.

TAO, Yang et al. Thermodynamic sorption properties, water plasticizing effect and particle characteristics of blueberry powders produced from juices, fruits and pomaces. **Powder Technology**, v. 323, p. 208–218, 2018. Disponível em:  
<<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.09.033>>

TATARA, Robert A. Compression Molding. In: ELSEVIER (Ed.). **Applied Plastics Engineering Handbook**. Boston. p. 291–320.

TEIXEIRA, Augusto et al. Chitosan / corn starch blend fi lms with extract from Brassica oleraceae (red cabbage) as a visual indicator of fish deterioration. **LWT - Food Science and Technology**, v. 61, p. 258–262, 2015.

TEIXEIRA, Eliangela de Moraes. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. 2007. Tese (Doutor em Ciência Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

TOVAR, Laura et al. Migration studies to assess the safety in use of a new antioxidant active packaging. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 13, p. 5270–5275, 2005.

VANDERROOST, Mike et al. Intelligent food packaging: The next generation. **Trends in Food Science and Technology**, v. 39, n. 1, p. 47–62, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2014.06.009>>

WEI, Yu-chia et al. Active gellan gum / purple sweet potato composite fi lms capable of monitoring pH variations. **Food hydrocolloids**, v. 69, p. 491–502, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.03.010>>

YAMASOE, Marcia. **Absorbância, refletância e transmitância**. 2018. Disponível em: <[http://www.dca.iag.usp.br/material/akemi/radiacao-l/aula\\_2.pdf](http://www.dca.iag.usp.br/material/akemi/radiacao-l/aula_2.pdf)>. Acesso em: 17 jun. 2018.

YOSHIDA, Cristiana M. P. et al. Chitosan biobased and intelligent fi lms: Monitoring pH variations. **LWT - Food Science and Technology**, v. 55, n. 1, p. 83–89, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2013.09.015>>

ZAIN, A. H. Mohd; KAHAR, A. W. M.; NORIMAN, N. Z. Chemical-Mechanical Hydrolysis Technique of Modified Thermoplastic Starch for Better Mechanical Performance. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 638–645, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.064>>

ZHAI, Xiaodong et al. Food Hydrocolloids Novel colorimetric fi lms based on starch / polyvinyl alcohol incorporated with roselle anthocyanins for fi sh freshness monitoring. **Food hydrocolloids**, v. 69, p. 308–317, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.02.014>>

ZHANG, Xiahong; LU, Sisi; CHEN, Xi. Sensors and Actuators B : Chemical A visual pH sensing film using natural dyes from Bauhinia blakeana Dunn. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 198, p. 268–273, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.094>>

ZHAO, Yujia et al. The Journal of Supercritical Fluids Development of antimicrobial films based on cassava starch , chitosan and gallic acid using subcritical water technology. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 137, n. March, p. 101–110, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.03.010>>

ZHU, Fan. Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 456–480, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.10.063>>