



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA - UESB
CAMPUS DE ITAPETINGA - BA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
ALIMENTOS

LUDIMILA MASCARENHAS SENHORINHO

EFEITO DA ADIÇÃO DE CASEÍNA EM FILMES À BASE DE AMIDO DE
ARARUTA (*Maranta arundinacea* L.) PLASTIFICADOS COM GLICEROL OU
SORBITOL.

ITAPETINGA
BAHIA - BRASIL

2015

LUDIMILA MASCARENHAS SENHORINHO

**EFEITO DA ADIÇÃO DE CASEÍNA EM FILMES À BASE DE AMIDO DE
ARARUTA (*Maranta arundinacea* L.) PLASTIFICADOS COM GLICEROL OU
SORBITOL.**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB, como parte integrante das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de concentração em Engenharia de Processos de Alimentos, para obtenção do título de Mestre.

Orientador:

Prof. Dr. Luciano Brito Rodrigues

Co-orientadores:

Prof^a. DSc. Renata Cristina Ferreira Bonomo

Prof. DSc. Leandro Soares Santos

ITAPETINGA

BAHIA - BRASIL

2015

660.634

S479e Senhorinho, Ludimila Mascarenhas

Efeito da adição de caseína em filmes à base de amido de araruta (*Maranta arundinacea* L.) plastificados com glicerol ou sorbitol. / Ludimila Mascarenhas Senhorinho. - Itapetinga: UESB, 2015.

75f.

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB, como parte integrante das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de concentração em Engenharia de Processos de Alimentos, para obtenção do título de Mestre. Sob a orientação do Prof. D.Sc. Luciano Brito Rodrigues e co-orientação da Prof^a. D.Sc. Renata Cristina Ferreira Bonomo e Prof. D.Sc. Leandro Soares Santos.

1. Biopolímeros. 2. Bioplásticos - Amido de araruta. 3. Plastificante - Proteína. I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. II. Rodrigues, Luciano Brito. III. Bonomo, Renata Cristina Ferreira. IV. Santos, Leandro Soares. V. Título.

CDD(21): 660.634

Catálogo na fonte:

Adalice Gustavo da Silva – CRB/5-535

Bibliotecária – UESB – Campus de Itapetinga-BA

Índice Sistemático para Desdobramento por Assunto:

1. Biopolímeros
2. Bioplásticos - Amido de araruta
3. Plastificante - Proteína



Áreas de Concentração: Engenharia de Alimentos
Ciência de Alimentos

DECLARAÇÃO DE APROVAÇÃO

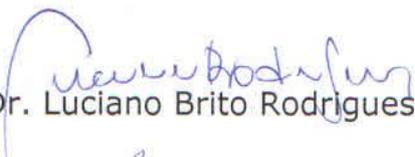
Título: EFEITO DA ADIÇÃO DE CASEÍNA EM FILMES À BASE DE AMIDO DE ARARUTA (*Maranta arundinacea* L.) PLASTIFICADOS COM GLICEROL OU SORBITOL.

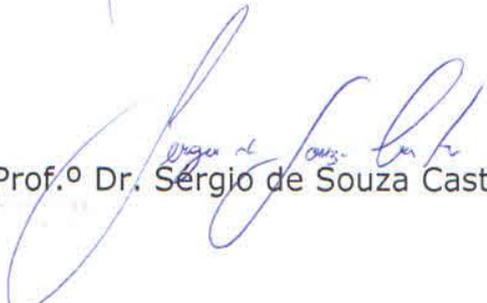
Autor (a): LUDIMILA MASCARENHAS SENHORINHO

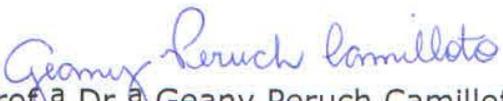
Orientador (a): Prof.^o Dr. Luciano Brito Rodrigues

Co-orientador (a): Prof.^a Dr.^a Renata Cristina Ferreira Bonomo
Prof.^o Dr. Leandro Soares Santos

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de **MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE ALIMENTOS**, pela Banca Examinadora.


Prof.^o Dr. Luciano Brito Rodrigues (UESB)


Prof.^o Dr. Sérgio de Souza Castro (UESB)


Prof.^a Dr.^a Geany Peruch Camilloto (UEFS)

Itapetinga-BA, 31 de março de 2015.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota” (Madre Teresa de Calcutá).

Dedico essa vitória à minha primeira mestra, minha mãe, Viviane Mascarenhas Senhorinho (in memoriam), professora da maior universidade, a escola da vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu Pai Celestial, por me abençoar, iluminar, consolar nos momentos difíceis e por não me deixar fraquejar nesse longo e árduo caminho que percorri.

Em segundo lugar, e não menos importante, aos meus pais, Viviane (in memoriam) e Elivan, por todo amor, dedicação, compreensão, apoio, por estar sempre à disposição e por acreditar no meu sucesso. À minha querida mãe em especial por ter me ensinado que com persistência e fé posso obter grandes conquistas. Você é parte de mim, você é parte disso tudo e essa vitória também é sua.

À Jamile, minha companheira de todos os momentos, meu refúgio e porto seguro. À João Vitor pelo amor e carinho de sempre.

Agradeço a toda minha família, principalmente meus padrinhos Carla e Neto e meus tios Virgínia e Antônio Carlos, por se fazerem presentes em todos os momentos e por todo apoio e ajuda concedida.

Ao professor orientador Luciano Brito Rodrigues, por ter me recebido e acreditado no meu potencial. Obrigada pela orientação e ensinamentos que sempre levarei comigo.

Aos professores Leandro Soares Santos e Renata Cristina Ferreira Bonomo, muito obrigada pela co-orientação e por toda ajuda, incentivo, apoio e dedicação!

Aos meus colegas de turma por todos os momentos de descontração e amizade, com certeza a caminhada não seria a mesma sem vocês!

Às amigas que me deram força em cada momento difícil e que não me deixaram desistir, Larissa, Laíse, Simone e Vanessa. Lay, muito obrigada por cada conselho, cada bronca e cada consolo. Muito obrigada pela disponibilidade de me ajudar nas análises!

Aos meus queridos ajudantes Josane, Matheus e Acsa, que o Senhor retribua a vocês toda dedicação que tiveram pelo meu trabalho. Em muito, muito especial a Jô por todas as vezes que me ligou às 5:00 h para saber se eu já estava acordada, por todas as noites, sábados e domingos no laboratório, por cada “Calma moça, vai dá tempo!”, “Calma, a gente faz de novo amanhã!”. Nos momentos difíceis nós percebemos o amor do Senhor por nós quando nos envia pessoas como você, mil palavras não seriam suficientes para expressar o tamanho da minha gratidão. MUITÍSSIMO Obrigada!

A William pelo apoio durante o estágio, pelas palavras amigas e por sua disposição em ajudar.

À professora Geanny Peruch, por todas as vezes que se disponibilizou a ajudar, sanar dúvidas e contribuir positivamente para o trabalho.

A todos os colegas do LEP e do LABEM pela companhia, ajuda e momentos de descontração.

Ao grupo GEMMA pelo apoio e incentivo.

À Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos pela oportunidade.

À Capes, pela concessão da bolsa.

A todos os colegas, amigos e docentes, a quem não me referi, mas que sempre me presentearam com um sorriso ou uma palavra amiga e que por isso foram e continuarão a ser importantes para mim.

Enfim, agradeço a todos que por um momento estiveram ao meu lado, que de alguma forma contribuíram para minha formação acadêmica e principalmente a formação de quem sou hoje.

RESUMO

SENHORINHO, Ludimila Mascarenhas, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Março de 2015. Efeito da adição de caseína em filmes à base de amido de araruta (*Maranta arundinacea L.*) plastificados com glicerol ou sorbitol. Orientador: Prof. Dr. Luciano Brito Rodrigues. Co-orientadores: Prof^a. DSc. Renata Cristina Ferreira Bonomo e Prof. DSc. Leandro Soares Santos.

O bioplástico é um material produzido a partir de matéria-prima biológica e que, quando descartado em condições que favorecem o processo de decomposição, integra-se mais rápido à natureza do que os plásticos convencionais. A utilização do amido é uma opção promissora para produção de bioplásticos porque, além de ser biodegradável, é derivado de fonte renovável, é encontrado em abundância e apresenta baixo custo de produção. O presente estudo teve como objetivo desenvolver e avaliar a resposta mecânica de bioplásticos a base de amido de araruta com adição de caseína, plastificados com glicerol ou sorbitol. Para tanto, o amido de araruta foi caracterizado e os bioplásticos foram desenvolvidos e avaliados quanto a sua espessura, solubilidade, atividade de água, cor e propriedades mecânicas. Os bioplásticos foram elaborados de acordo com a técnica tipo *casting*. Os tratamentos foram constituídos por uma concentração de amido, 5 concentrações de caseína e 4 concentrações de cada plastificante. A concentração utilizada de amido foi 4%, enquanto que para caseína foram utilizadas as concentrações de 0%, 2%, 4%, 6% e 8%, para o glicerol as concentrações utilizadas foram 30%, 35%, 40%, 45% e para o sorbitol 60%, 65%, 70%, 75%, todas as concentrações foram calculadas sobre a massa de amido utilizado. Para a espessura foi possível avaliar que os bioplásticos plastificados com glicerol não apresentaram diferença significativa de espessura enquanto que os plastificados por sorbitol apresentaram um aumento na espessura com o aumento do teor de caseína. Na análise de solubilidade percebeu-se que os maiores teores de caseína apresentaram os menores valores de solubilidade em ambos os plastificantes. Para a umidade quanto maior o teor de caseína menor a umidade dos bioplásticos, comportamento inverso foi verificado para o plastificante onde quanto maior o teor maior a umidade. A atividade de água não apresentou diferença significativa em nenhum dos tratamentos avaliados. A cor dos bioplásticos sofreu influencia do aumento do teor de caseína. Quanto às propriedades mecânicas, a adição de caseína proporcionou uma diminuição na resistência a tração e um aumento na flexibilidade dos bioplásticos. Em algumas concentrações os plastificantes apresentaram um efeito conhecido como antiplastificante. Estas características sugerem que os bioplásticos sejam aplicados e testados em alimentos com a finalidade de aumentar a vida útil dos produtos que apresentam alta perecibilidade.

Palavras-chaves: biopolímeros, amido, plastificante, proteína.

ABSTRACT

SENHORINHO, Ludimila Mascarenhas, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, March, 2015. Effect of addition of casein films in the arrowroot starch-based (*Maranta arundinacea L.*) plasticized with glycerol or sorbitol. Adviser: Prof. Dr. Luciano Brito Rodrigues. Co-advisers: Renata Cristina Ferreira Bonomo and Leandro Soares Santos.

The bioplastic is a material produced from biological raw material and when discarded in conditions that favor the decomposition process, integrates faster to nature than conventional plastics. The use of starch is a promising option for the production of bioplastics because, besides being biodegradable, is derived from a renewable source, is found in abundance and has low production cost. This study aimed to develop and evaluate the mechanical response of bioplastics arrowroot starch base with addition of casein, plasticized with glycerol or sorbitol. Thus, the arrowroot starch was characterized and bioplastics have been developed and evaluated for thickness, solubility, water activity, color and mechanical properties. Bioplastics are prepared in accordance with the casting technique. The treatments consisted of a starch concentration, 5 casein concentrations and 4 concentrations of each plasticizer. The mass used was 4% starch, whereas casein were used for the masses of 0%, 2%, 4%, 6% and 8% glycerol for the masses used were 30%, 35%, 40%, 45 % sorbitol and 60%, 65%, 70%, 75%, all masses have been calculated on the weight of starch used. To it was possible to evaluate the thickness of bioplastics plasticized with glycerol did not show significant differences in thickness while the plasticized by sorbitol showed an increase in thickness with increased casein content. Solubility analysis it was observed that the largest casein levels had the lowest solubility values in both plasticizers. For the humidity the higher the lower casein content moisture of bioplastics, opposite behavior was observed for the plasticizer where the higher the higher moisture content. Water activity showed no significant difference in any of the treatments. The color of bioplastics was influenced by increased casein content. As regards the mechanical properties, the addition of casein provided a decrease in tensile strength and an increase in the flexibility of bioplastics. In some plasticizers concentrations showed an effect known as antiplasticizing. These characteristics suggest that bioplastics are applied and tested in food in order to extend the life of products with high perishability.

Keywords: biopolymers, starch, plasticizer, protein.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas da amilose e amilopectina	19
Figura 2 - Influência do tratamento hidrotérmico sobre o estado do amido.	21
Figura 3 - Distribuição da Energia Espectral.	26
Figura 4 - Espaço tridimensional de cor CIELab.	27
Figura 5 - Demonstração das medidas de $L0$ e δ no corpo de prova.....	31
Figura 6 - Comportamento tensão-deformação para polímeros	31
Figura 7 - Elaboração dos bioplásticos.....	37
Figura 8 - Ensaio mecânico	38
Figura 9 – Comportamento da espessura de bioplásticos plastificados com sorbitol.	42
Figura 10 - Solubilidade de bioplásticos plastificados com glicerol.....	43
Figura 11 - Solubilidade de bioplásticos plastificados com sorbitol.....	45
Figura 12 – Umidade de bioplásticos plastificados com glicerol.....	46
Figura 13 – Umidade de bioplásticos plastificados com sorbitol.....	47
Figura 14 - Diferença de cor para bioplásticos plastificados com glicerol.	49
Figura 15 - Diferença de cor de bioplásticos plastificados com sorbitol	50
Figura 16 - Opacidade de bioplásticos plastificados com glicerol.	51
Figura 17 – Opacidade de bioplásticos plastificados com sorbitol	52
Figura 18 - Tonalidade de bioplásticos plastificados com glicerol	53
Figura 19 - Tonalidade de bioplásticos plastificados com glicerol	54
Figura 20 - Saturação de bioplásticos plastificados com glicerol	55
Figura 21 - Saturação de bioplásticos plastificados com sorbitol	56
Figura 22 - Tensão máxima de bioplásticos plastificados com glicerol.....	57
Figura 23 - Tensão máxima de bioplásticos plastificados com sorbitol.....	58
Figura 24 - Diagrama tensão x deformação para bioplásticos plastificados com glicerol.	59
Figura 25 - Diagrama tensão x deformação de bioplásticos plastificados com sorbitol.	60
Figura 26 - Tensão de ruptura de bioplásticos plastificados com glicerol.	61
Figura 27 - Tensão de ruptura de bioplásticos plastificados com sorbitol.	62
Figura 28 - Deformação máxima de bioplásticos plastificados com glicerol	63
Figura 29 - Deformação máxima de bioplásticos plastificados com sorbitol.	64
Figura 30 - Deformação na ruptura para bioplásticos plastificados com glicerol.....	65
Figura 31 - Deformação na ruptura de bioplásticos plastificados com sorbitol.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição centesimal do amido de araruta.	40
-------------------------------------------------------------------	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo Geral	15
2.2	Objetivos Específicos	15
3	REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1	Bioplásticos	16
3.2	Proteína	17
3.3	Amido	18
3.3.1	Gelatinização do amido	20
3.3.2	Retrogradação do amido	22
3.4	Amido de Araruta	23
3.5	Plastificantes	23
3.6	Colorimetria e Propriedades Óticas	25
3.7	Propriedades mecânicas	29
4	MATERIAL E MÉTODOS	34
4.1	Aquisição da matéria-prima	34
4.2	Composição Centesimal do Amido de Araruta	34
4.2.1	Umidade	34
4.2.2	Cinzas	34
4.2.3	Proteínas	34
4.2.4	Teor de Lipídios	34
4.2.5	Determinação do Teor de Amido	35
4.2.6	Determinação do teor de amilose	36
4.3	Elaboração do Bioplástico a Base de Amido de Araruta	36
4.4	Análises dos bioplásticos	37
4.4.1	Umidade	37
4.4.2	Atividade de água	37
4.4.3	Análise de espessura	37
4.4.4	Propriedades Mecânicas	37
4.4.5	Solubilidade	38

4.4.6	Propriedades Óticas	39
4.4.7	Delineamento Experimental	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	Composição centesimal do amido de araruta	40
5.2	Caracterização dos bioplásticos	41
5.2.1	Espessura	41
5.2.2	Solubilidade	43
5.2.3	Umidade	45
5.2.4	Atividade de água	47
5.2.5	Análises de Cor.....	48
5.2.5.1	Diferença de cor	48
5.2.5.2	Opacidade.....	50
5.2.5.3	Tonalidade.....	52
5.2.5.4	Saturação	54
5.2.6	Propriedades mecânicas.....	56
5.2.6.1	Resistência à tração	56
5.2.6.2	Deformação	62
6	CONCLUSÕES	68
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros de origem petroquímica possuem importância em diversas áreas, das quais se podem citar as artes plásticas, a medicina e as indústrias agrícolas, agroalimentar, automobilística, farmacêutica e química. Tal fato é devido não só ao seu baixo custo de produção, mas também à sua elevada ductilidade (quando comparado com materiais como os metais e o vidro) e às suas propriedades mecânicas, térmicas e físico-químicas. Estes materiais possuem a característica de serem facilmente moldáveis, apresentarem elevada elasticidade e/ou resistência à tração, à fadiga, à natureza química do meio, transparência, etc. (CALLISTER JUNIOR, 2012).

No entanto, a utilização continuada e excessiva dos polímeros convencionais como o policloreto de vinila (PVC), o polietileno e o polipropileno, originada pelo crescimento da população mundial e pelo seu desenvolvimento, constitui um grave problema ambiental, pois estes plásticos possuem tempos de degradação longos que podem chegar a milhares de anos.

Além disso, a limitação crescente da disponibilidade de matéria-prima fóssil, as consecutivas altas dos preços do petróleo e o aumento da relevância da sustentabilidade como diretriz de negócios e norteador de políticas de desenvolvimento vêm motivando fortemente o desenvolvimento de plásticos biodegradáveis (THAKHIEW et al., 2010).

Os bioplásticos são materiais onde a degradação resulta primariamente da ação de microrganismos, tais como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural. Para ser considerado bioplástico, eles devem ser totalmente desintegrados até no máximo 180 dias após serem dispostos no meio ambiente, segundo estabelecido pela *American Society for Testing and Materials* – ASTM D833 (2008).

A utilização de matérias-primas provenientes da agricultura para a produção de bioplásticos é devido ao fato de elas partirem de fontes renováveis, ou seja, que podem ser repostas na natureza em um curto período de tempo. Entre as matérias-primas mais utilizadas pode-se destacar o amido, que possui desempenho aceitável para algumas aplicações, alia o manejo do ciclo de carbono com disponibilidade, além de possuir baixo custo de produção. Essa matéria-prima provém de diversas fontes vegetais, como a mandioca, o milho, a batata, o arroz, entre outros (WILHELM et al., 2003).

Partes de vegetais como sementes, polpas de frutos, tubérculos e raízes são fontes naturais que produzem amido e, de acordo com a sua origem, este biopolímero apresenta diferentes propriedades físicas, químicas e funcionais e, em consequência, produzem bioplásticos com diferentes características mecânicas e de barreira (BARBOSA et al., 2011).

Estes polímeros podem ser utilizados nas mais diversas aplicações industriais, principalmente na Indústria de Alimentos, desde componentes para formulações diversas (produção de biscoitos, produtos cárneos, massas, iogurtes, sopas, molhos de salada), como na obtenção de revestimentos e bioplásticos para embalagens.

No contexto da UESB, mais especificamente no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, pesquisadores do Núcleo de Estudos em Purificação, Caracterização e Aplicação de Biocompostos, tem se dedicado ao estudo de algumas fontes não convencionais de amido. Dentre as quais pode-se citar o amido de araruta (*Maranta arundacea L.*), que de acordo com estudo realizado por Costa (2015), apresenta, devido as suas características, potencial de formar filmes biodegradáveis.

Os bioplásticos devem atender a diversas exigências e requisitos na maior parte de suas aplicações por isso o conhecimento de suas propriedades mecânicas são de grande importância. Valores de resistência à tração e percentual de alongamento podem servir como base de desempenho mecânico de diferentes polímeros, contribuindo assim para a seleção desses materiais (SRINIVASA et al., 2007).

Como os biomateriais elaborados com amido são pouco flexíveis e quebradiços faz-se necessária a adição de plastificantes à matriz polimérica para melhorar suas características de flexibilidade. Outra forma de melhorar as propriedades dos bioplásticos é através do desenvolvimento de filmes compostos, uma vez que a combinação de dois polímeros tem como vantagem agregar os pontos positivos de cada um dos constituintes isolados. Nesse sentido, o presente estudo objetivou avaliar o efeito da adição de caseína em filmes à base de amido de araruta plastificados com diferentes plastificantes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito da adição de caseína em filmes biodegradáveis à base de amido de araruta plastificados com glicerol ou sorbitol.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterização do amido de araruta (*Maranta arundacea L.*)
- Obtenção de bioplásticos a base de amido de araruta com adição de diferentes teores de caseína e plastificante;
- Caracterização dos bioplásticos obtidos através de análises de umidade, solubilidade, atividade de água, espessura e cor;
- Verificação da resposta mecânica dos bioplásticos submetidos a ensaio de tração uniaxial.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Bioplásticos

Em 2014, a produção mundial de bioplástico superou a marca de 1,6 milhão de toneladas, representando cerca de 1% da produção mundial de plásticos. A crescente demanda por soluções mais sustentáveis se reflete na crescente capacidade de produção de bioplásticos. Dessa maneira, estima-se que em 2018, essa produção quadruplique, atingindo a marca de 6,7 milhões de toneladas. Essa previsão é feita levando em consideração as possibilidades de aplicação apresentadas em diversas áreas da indústria, como por exemplo, nas indústrias de informação, higiene, embalagens, brinquedos, veterinária, agrícola, escolar, escritório e automobilística (ABIEF, 2015).

O bioplástico é utilizado por nichos específicos de mercado que precisam ter agregado ao produto um apelo ambientalmente sustentável. Pesquisas apontam que o consumidor está disposto a pagar até 20% a mais por produtos ambientalmente corretos. Tecnicamente, os plásticos obtidos através de uma fonte biológica, conhecidos como bioplásticos, poderiam ser um substituto para cerca de 85% dos polímeros consumidos. Porém, o volume produzido ainda não é suficiente para tornar isto uma realidade a curto ou médio prazo (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2014).

Material produzido a partir de matéria-prima renovável, o bioplástico, quando descartado em condições que favorecem o processo de decomposição, integra-se mais rápido à natureza do que os plásticos convencionais (TELLES et al., 2011). Esses plásticos convencionais são utilizados em larga escala em aplicações de descartáveis em geral (copos, pratos, talheres), sacolas de compras, sacos de lixo, bandejas e recipientes para embalagens de alimentos, garrafas para água e sucos, tampas, frascos para cosméticos e fármacos, filmes para agricultura, rótulos, artigos de higiene pessoal (fraldas, absorventes, cotonetes), espumas, caixas e invólucros para eletrodomésticos (GODOY, 2013).

Os bioplásticos têm sido foco de interesse para o desenvolvimento de novas tecnologias que visam entre outros aspectos à preservação ambiental e a busca de alternativas de substituição de plásticos convencionais, oriundos de fontes petrolíferas, devido a sua rápida degradação. O processo de degradação dos bioplásticos resulta da ação natural de microrganismos tais como fungos, algas e bactérias (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006). Apesar da vantagem de sua aplicação quanto à preservação do meio ambiente, os bioplásticos são mais caros, e têm aplicações mais limitadas que os sintéticos por serem menos flexíveis (SECOM, 2007).

Além do apelo ambiental, a utilização de bioplásticos auxilia na economia dos recursos fósseis através de sua substituição por matéria prima renovável, fornecendo ainda um potencial de neutralidade de carbono. Além disso, a produção de bioplásticos possui a vantagem de agregar valor à matéria prima utilizada (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2015).

Eles são geralmente produzidos com materiais biológicos, como polissacarídeos, proteínas, lipídios e derivados. Para a formação de um bioplástico um de seus constituintes deve ser uma macromolécula capaz de formar uma matriz continua e de alta coesão. A obtenção dos bioplásticos está baseada na dispersão ou solubilização das macromoléculas em um solvente (água, etanol ou ácidos orgânicos) e acréscimo de aditivos (plastificantes) obtendo-se uma solução ou dispersão filmogênica (HENRIQUE et al., 2008).

O uso de bioplásticos tem apresentado crescimento significativo na indústria de alimentos, ajudando a satisfazer muitos desafios relacionados com o armazenamento e a comercialização de produtos alimentícios. Para serem utilizados como embalagens, devem apresentar algumas características como, por exemplo, estabilidade bioquímica, físico-química e microbiana, deve ser atóxico, não deve ser poluente e deve apresentar baixo custo, tanto de matérias-primas como de processamento (DEBEAUFORT et al., 1998). Em relação às características mecânicas, estes plásticos devem apresentar adequada resistência à ruptura e flexibilidade suficiente para se adaptar a eventuais deformações dos alimentos sem que ocorram danos (MALI et al., 2005)

Dentre os polímeros naturais, o amido e a proteína têm sido considerados bastante promissores para elaboração bioplásticos. O amido é o biopolímero mais abundante no mundo após a celulose, as proteínas possuem uma estrutura com até 20 monômeros diferentes (aminoácidos) de alto potencial para interações intermoleculares (MALI et al., 2010).

Bioplásticos elaborados à base de amido ou proteínas apresentam efetiva barreira aos gases (CO_2 e O_2), no entanto, a alta permeabilidade ao vapor de água destes materiais em função do caráter hidrofílico dos polímeros, pode limitar sua aplicação na forma de embalagens. Segundo Tang et al. (2002) uma maneira de melhorar as propriedades dos biomateriais é através do desenvolvimento de bioplásticos compostos, uma vez que a combinação dos polímeros tem como vantagem agregar os pontos positivos de cada um dos constituintes isolados

3.2 Proteína

A capacidade de formação de película de uma proteína pode ser influenciada pela composição de aminoácidos, distribuição e polaridade, ligações cruzadas iônicas entre os

grupos amino e carboxilo, ligações de hidrogênio, bem como ligações dissulfeto intra e intermoleculares. A interligação das moléculas de proteína durante o processo de secagem leva à formação da matriz polimérica (GENNADIOS e WELLER, 1991).

A elaboração de bioplásticos de proteínas consiste na dispersão de macromoléculas em um solvente e no aquecimento e posterior espalhamento da solução sobre um suporte plano para a evaporação do solvente. Em nível macromolecular este processo consiste na ruptura das ligações intermoleculares de baixa energia seguido de um arranjo e orientação das cadeias poliméricas para formar uma matriz tridimensional estabilizada por interações eletrostáticas, forças de van der Waals e ligações de hidrogênio. Entre os materiais proteicos formadores de filmes obtidos de fonte animal estão o colágeno, a gelatina, a proteína miofibrilar do peixe, a queratina, a proteína do ovo, a caseína e a proteína do soro do leite (CUQ et al., 1995).

A caseína constitui o principal componente proteico no leite, e forma partículas coloidais estáveis de forma aproximadamente esférica conhecidas como micelas. Esta auto-associação é dirigida por interações hidrofóbicas, mas as interações repulsivas eletrostáticas são também importantes visto que definem o grau de polimerização e o limite de crescimento. Sabe-se que micelas de caseína variam de 50 nm à 300 nm de diâmetro e que quatro proteínas principais - α_1 (44 %), α_2 (13 %), β (33 %) e κ (10 %) - estão presentes nas micelas de leite bovino (CUQ et al., 1998).

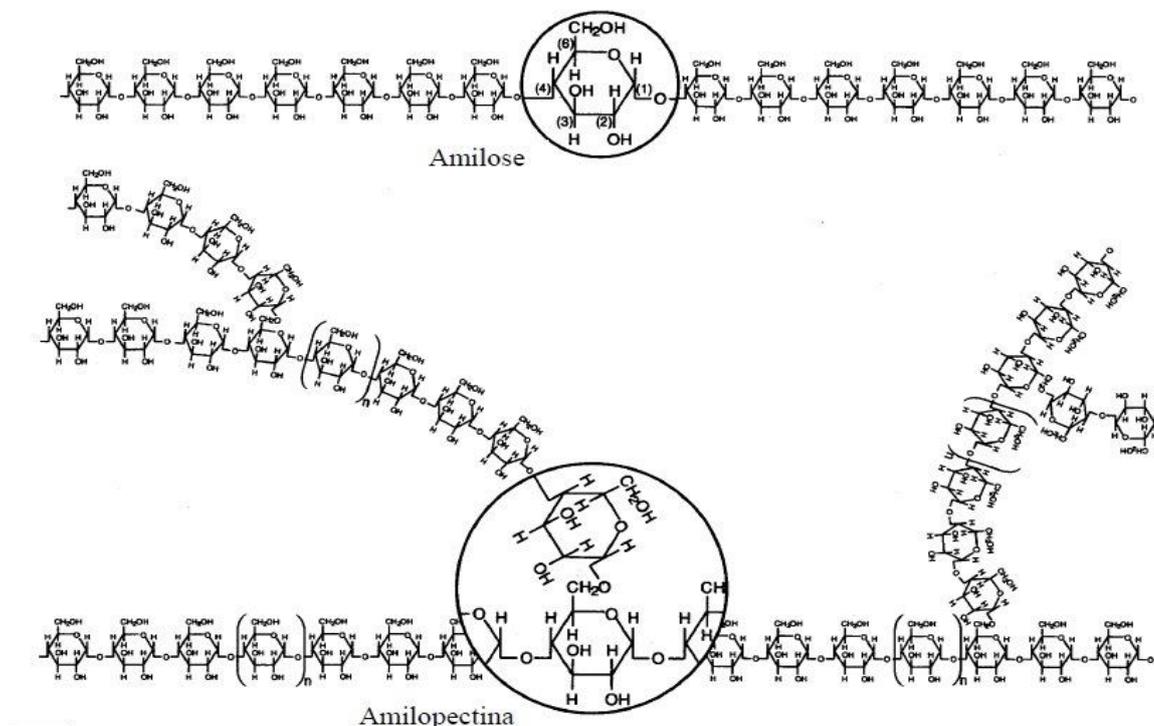
A β -caseína possui excelentes propriedades de estabilização da emulsão, porém por possuir uma estrutura muito desordenada resulta em uma película interfacial muito fraca. Já a κ -caseína é uma proteína menor que possui mais estruturas secundárias do que β -caseína, sendo assim, mais resistentes à ruptura e ao deslocamento (RIDOUT et al., 2015). Blendas de amido com várias proteínas (caseína, gelatina e albumina) já foram estudadas. Os filmes contendo caseína apresentaram uma menor velocidade de transmissão de vapor de água e maior tensão de ruptura (JAGANNATH et al., 2003)

3.3 Amido

O amido é um homopolímero de glicose, com ligações lineares α (1 \rightarrow 4) e ligações ramificadas α (1 \rightarrow 6), é composto por dois tipos de polímeros, amilose (20% a 30%) e amilopectina (70% a 80%) (SWEEDMAN et al., 2013). A amilose é um carboidrato pouco ramificado baseado principalmente em ligações α (1 \rightarrow 4), enquanto a amilopectina, considerada um dos maiores polímeros naturais, é altamente ramificada sendo baseada em ligações α (1 \rightarrow 4), aproximadamente 95%, e α (1 \rightarrow 6), cerca de 5% (XIE et al., 2012), na Figura 1 pode ser observada a estruturas da amilose e da amilopectina. Além desses dois

polímeros, dependendo da fonte botânica do amido, em seus grânulos são encontradas ainda pequenas quantidades de proteínas, lipídios e fósforo (COPELAND et al., 2009).

Figura 1 - Estruturas da amilose e amilopectina



FONTE: BONA, 2007.

A razão e a conformação entre amilose e amilopectina varia de acordo com a fonte botânica do amido, o que lhe confere propriedades diferenciadas de acordo com a fonte de extração, da espécie ou até mesmo com o nível de maturação da planta (TESTER, KARKALAS e QI, 2004). Com relação ao teor de amilose os amidos podem ser classificados em cerosos (0% a 4%), muito baixa amilose (5% a 11%), baixa amilose (12% a 20%), intermediária (21% a 25%) e alta amilose (26% a 33%) (JULIANO, 2003).

O amido representa a maior fonte de carboidrato de reserva sintetizado em muitas partes de plantas e é o segundo biopolímero mais abundante na terra, ao lado do composto orgânico de celulose. Ele está amplamente disponível como um recurso para a indústria de alimentos onde desempenha um papel importante como material funcional, podendo atuar como um agente de melhoria das propriedades tecnológicas, como viscosidade, solubilidade, força de gelatinização ou adesão (CAVALCANTE et al., 2011).

O amido vem sendo utilizado para a produção de bioplásticos. Estes podem ser produzidos com amidos nativos ou com pequenas modificações, isolados ou em conjunto com

moléculas naturais ou sintéticas. A aplicação do amido na confecção de bioplásticos se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e na sua capacidade para formar bioplásticos (SOUZA e ANDRADE, 2000).

O uso de amido para produzir bioplásticos iniciou-se na década de 70, tendo como primeira fonte o milho, já que esta é a fonte mais abundante sendo encontrada em todo o mundo, seguida da mandioca em alguns países (CURVELO et al. 2001). Devido ao seu baixo custo e alta disponibilidade, o amido tem sido bastante estudado no sentido de ser modificado ou misturado com outras substâncias químicas para melhoramento de sua processabilidade, formando uma família bastante versátil de bioplásticos (PRADELLA, 2006).

O mecanismo de formação de bioplásticos a base de amido depende do teor de amilose desse amido, assim como, da concentração de sólidos. Sendo assim, a formação dos bioplásticos ocorre pela agregação e empacotamento dos grânulos de amido intumescidos de uma dispersão com concentração relativamente elevada de sólidos, bem como pela transição de espiral para hélice e a agregação das duplas hélices. Além disso, o momento e a extensão em que as duplas hélices se formam e se agregam depende significativamente do teor de amilose. Maior teor de amilose resulta em maior formação de helicoides de agregação (LIU e HAN, 2005)

Os bioplásticos de amido têm excelentes barreiras ao oxigênio e gás carbônico, em razão do empacotamento firme das moléculas, ligações de hidrogênio ordenadas em uma estrutura interligada e baixa solubilidade. Entretanto, os bioplásticos constituídos somente de amido são quebradiços, devido à alta força intermolecular. Dessa maneira, as propriedades mecânicas são de baixa qualidade (baixa resistência mecânica) e apresentam alta sensibilidade à umidade, o que os tornam insatisfatórios para algumas aplicações, como sua utilização para embalagens, por exemplo (GHANBARZADEH et al., 2010).

A fragilidade é uma propriedade inerente atribuída à estrutura complexa e às altas forças intermoleculares de polímeros naturais. Para melhorar esse aspecto nos bioplásticos produzidos a base de amido utiliza-se plastificantes, reduzindo assim as forças intermoleculares e conseqüentemente suavizando a rigidez da estrutura dos bioplásticos e aumentando a mobilidade das cadeias biopoliméricas, melhorando assim as propriedades mecânicas (SRINIVASA, RAMESH, THARANATHAN, 2007).

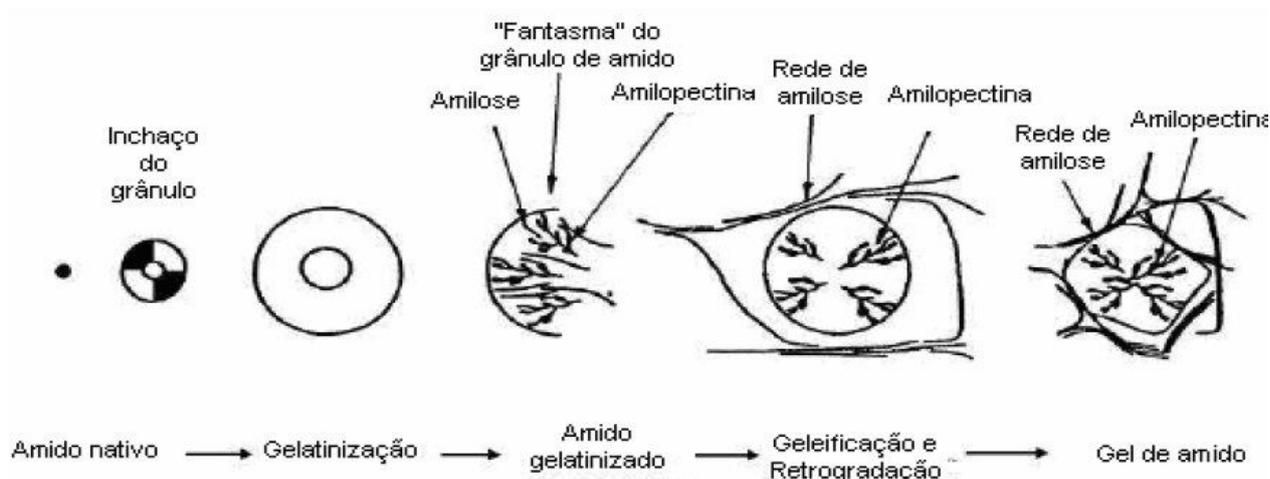
3.3.1 Gelatinização do amido

A gelatinização é descrita como a associação de cadeias poliméricas mediante pontes cruzadas para originar uma rede tridimensional contínua que apreende e imobiliza o líquido

no seu interior formando uma estrutura rígida e resistente. Ela ocorre quando as suspensões de amido são aquecidas em excesso de água (maior que 60%) (LEWIS, 1993).

A gelatinização, como pode ser vista na Figura 2, se inicia quando a amilose é liberada para a fase aquosa devido ao rompimento do grânulo, provocado pela sua expansão devido à hidratação que acontece quando as moléculas de água possuem energia cinética suficiente para superar as pontes de hidrogênio entre as moléculas de amilose e amilopectina (ZHOU et al., 2002).

Figura 2 – Influência do tratamento hidrotérmico em excesso de água sobre o estado do amido.



FONTE: VICENTINI, 2003.

Esse processo tem início, na temperatura em que, a membrana que envolve o grânulo de amido se torna permeável absorvendo a água e inchando lentamente até atingir um volume três vezes maior que o inicial. Acredita-se que a expansão inicial ocorra na região amorfa onde os polímeros são mais suscetíveis à dissolução, visto que nessa região possui menos pontes de hidrogênio (THOMAS e ATWELL, 1999).

No início da gelatinização a solução se torna menos fluida, com o aumento da temperatura o líquido apresenta uma característica viscosa, até que começa a se solidificar e atinge então o máximo grau de gelatinização. Ocorre assim o aumento da viscosidade da solução, que resulta da absorção de água pelos grânulos de amido. Com o aquecimento contínuo, o grânulo se deforma e a amilose é liberada na solução. A lixiviação da amilose e a contínua absorção de água pelos grânulos de amido são responsáveis pelo aumento da viscosidade. A temperatura em que esse processo ocorre varia de acordo com a fonte botânica (CEREDA et al., 2001).

Devido a sua linearidade, após a gelatinização, as moléculas de amilose, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para formar pontes de hidrogênio entre as hidroxilas de polímeros adjacentes, provocando assim a diminuição de volume e reduzindo a afinidade do polímero pela água, o que permite ao amido gelatinizado formar filmes estáveis e flexíveis, a esse fenômeno dá-se o nome de retrogradação (BOBBIO e BOBBIO, 1995).

3.3.2 Retrogradação do amido

Durante o armazenamento as moléculas gelatinizadas do amido começam a se reassociar formando cristais e favorecendo uma estrutura mais ordenada. Com o resfriamento da pasta, as pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxila das moléculas de amilose adjacentes ficam mais fortes visto que as cadeias do amido perdem energia, formando assim uma estrutura mais ordenada e proporcionando firmeza ao gel e aumento da opacidade do mesmo. Este processo de cristalização das cadeias de amido recebe o nome de retrogradação (FRANCO et al., 2001).

A retrogradação é o processo de transição irreversível do estado altamente solubilizado do amido para o estado insolúvel. Este processo pode ser influenciado por fatores como a concentração de amido, a fonte do amido, pH, relação amilose/amilopectina, presença de solutos e ciclos de aquecimento e resfriamento. A retrogradação é diminuída com o aumento do pH, visto que, ácidos fortes em pequenas concentrações concorrem para o rompimento das ligações α -1-6 das ramificações, facilitando a ocorrência da retrogradação. Este fenômeno é reduzido com o aumento do pH e inexistente em soluções alcalinas (FRANCO et al., 2001).

O tempo e a temperatura também são fatores de grande importância para que ocorra uma completa solubilização dos grânulos de amido. Ao ser mantida, por um período suficientemente longo de tempo, a temperatura permite que as partículas maiores também sejam solubilizadas. Após a solubilização as moléculas se reorganizam de dois modos diferentes, ligando-se às moléculas de água ou construindo redes envolvendo zonas de junção (SANOFI, 1988).

Segundo ISHIGURO et al. (2000) a retrogradação está relacionada com a distribuição do tamanho da cadeia de amilopectina e com o teor de amilose, ou seja, ela ocorre preferencialmente na amilose e nas cadeias mais longas de amilopectina. A retrogradação da amilose ocorre em três estágios: o primeiro deles é iniciado com o estiramento da hélice por quebra das pontes intramoleculares, no segundo estágio acontece perda das pontes de água e por fim ocorre reorientação das moléculas com formação de pontes de hidrogênio entre

moléculas adjacentes. Neste processo ocorre expulsão da água para fora do gel, esse fenômeno recebe o nome de sinerese (FRANCO et al., 2001).

3.4 Amido de Araruta

A araruta (*Maranta arundinacea L.*) é uma planta nativa das regiões tropicais das América que pertence à família Marantácea (*Calanthea e Maranta*), grupo das Zingiberales, que produz um tubérculo rico em amido (fécula ou goma). O amido da araruta tem características e qualidades consideradas inigualáveis, conferindo leveza e alta digestibilidade aos produtos finais. Apesar disso, foi gradualmente substituído pelo amido da mandioca que apresenta maior facilidade de processamento, mas sem as mesmas características de fácil digestibilidade e capacidade de gelificação (NEVES et al., 2005).

Atualmente, a importância da araruta está relacionada às características especiais de seu amido, o qual alcança preços elevados no mercado internacional. A produção mundial é pequena, encontrando-se plantios comerciais em Barbados e Saint Vicent, no Caribe. O teor de amido extraído varia de acordo com a idade da planta, podendo chegar a um rendimento de mais de 20% (MONTEIRO e PERESSIN, 2002).

Leonel et al. (2002) ao estudarem o processamento da araruta (*Maranta arundinacea L.*) para extração e caracterização da fração amilácea perceberam que o amido apresentou composição centesimal dentro do previsto pela legislação brasileira e encontraram um teor de amilose de 23,9%. A observação dos grânulos de amidos em microscopia eletrônica mostrou grânulos de forma circular e ovalada, com vasta distribuição de tamanho (9 mm a 42 mm) com predomínio de grânulos com 21 mm de diâmetro. A análise de propriedades da pasta revelou baixa estabilidade a quente frente à agitação, com temperatura de pasta de 67,1°C e tendência à retrogradação semelhante ao amido de mandioca.

3.5 Plastificantes

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) define plastificante como sendo uma substância ou material que incorporado num material, geralmente um plástico, eleva a sua flexibilidade, trabalhabilidade e sua extensibilidade (VIEIRA et al., 2011).

Os plastificantes são compostos não voláteis de baixa massa molar e são largamente utilizados nas indústrias de polímeros, como aditivos. São comumente utilizados com a finalidade de aumentar a flexibilidade de bioplásticos através da redução da força entre as ligações de hidrogênio intramolecular ao longo das cadeias de polímero, aumentando assim o espaçamento intermolecular (SEJIDOV, MANSOORI e GOODARZI, 2005).

As moléculas dos plastificantes se dispõem entre as cadeias dos polímeros afastando-as umas das outras, diminuindo dessa forma a atração intermolecular provocando assim uma maior mobilidade da cadeia e aumento do volume livre (ZULLO; IANNACE, 2009).

A capacidade de um agente plastificante formar tais ligações depende da sua configuração molecular, de não possuir nenhum dos grupos hidroxilo livres e ainda da configuração do biopolímero, ou seja, da compatibilidade do plastificante com o polímero (HAQ, HASNAIN e AZAM, 2014). Vários parâmetros podem apontar a compatibilidade entre plastificante e polímero, incluindo a polaridade, pontes de hidrogênio, constante dielétrica e parâmetros de solubilidade (CHOI e PARK, 2004)

Os plastificantes compatíveis mais estudados em bioplásticos à base de amido são os polióis, como o glicerol e o sorbitol, esses materiais interagem com as cadeias de amido aumentando a mobilidade molecular e, conseqüentemente, a flexibilidade dos seus filmes, no entanto, podem proporcionar o aumento da hidrofiliçidade e da permeabilidade ao vapor de água dos filmes plastificados. (MALI et al., 2005)

Portanto, as características dos bioplásticos dependem de um equilíbrio entre o grau de reticulação da matriz polimérica (por vezes, necessário para reduzir a solubilidade em água, mas induz a fragilidade) e adição de agentes plastificantes para melhor trabalhabilidade. Levando em consideração que, acima de uma concentração crítica, o agente plastificante pode exceder o limite de compatibilidade com o biopolímero, e uma separação de fases, com exclusão de plastificante pode ser observada (YANG e PAULSON, 2000).

Normalmente, biopolímeros e plastificantes são higroscópicos e, portanto, o teor de umidade do bioplástico é afetado por condições ambientais. Além disso, a água é o principal solvente da tecnologia de biopolímeros naturais. As suas moléculas reduzem a temperatura de transição vítrea e aumentam o volume livre de biomateriais, e, portanto, são considerados como plastificantes (VIEIRA, et al., 2011).

Vários estudos têm sido realizados no intuito de avaliar o efeito da concentração de plastificantes em bioplásticos elaborados a base de amido (ABDORREZA, CHENG e KARIM, 2011; AL-HASSAN e NORZIAH, 2012; SOLANO e GANTE 2014; ANTONIOU et al., 2014). Chang et al (2006) ao avaliar o efeito antiplastificante nas propriedades de tração de bioplásticos de mandioca observaram que diferentes tipos de materiais podem reagir de maneiras diferentes para a presença de níveis baixos de plastificantes.

Ao avaliar o efeito plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em bioplásticos de amido de mandioca, Shimazu et al (2007) comprovou que o glicerol quando utilizado em baixas concentrações ($\leq 15\text{g}/100\text{g}$ de amido) apresentou o efeito

antiplastificante, ou seja, as interações mais fortes entre o plastificante e o amido estão acontecendo por interações de ligação de hidrogênio, que induz a um decréscimo da mobilidade e da capacidade de ligação com a água. No mesmo estudo percebeu-se efeito antiplastificante para todas as concentrações de sorbitol (5 a 40g/100g de amido).

Os plastificantes, dependendo da concentração em que são empregados, podem causar um efeito chamado antiplastificante, isto é, ao invés de aumentar a flexibilidade e hidrofiliabilidade, podem causar um efeito contrário (GAUDIN et al., 2000). Geralmente, isto acontece quando são empregadas pequenas concentrações de plastificante (até 20 g/100 amido), então o plastificante interage com o biopolímero, mas não está presente em quantidade suficiente para aumentar a mobilidade molecular, fenômeno também dependente das condições de armazenamento (LOURDIN et al., 1997).

Aguirre, Borneo e León (2013) perceberam que a água e o glicerol atuam sinergicamente, resultando em filmes mais flexíveis. Afirmou ainda que ao avaliar as propriedades mecânicas de bioplásticos plastificados com glicerol e sorbitol, a água em mesma concentração, se comportou de maneira diferente na presença de glicerol e sorbitol e que o efeito plastificante desses polióis também pode ser explicado pela sua massa molecular e pela quantidade de grupos hidroxilo na sua estrutura química.

Apesar de serem polióis, o sorbitol e o glicerol apresentam diferenças em suas estruturas químicas, o sorbitol contém 6 carbonos ligados a 6 hidroxilas enquanto que o sorbitol possui 3 carbonos ligados a 3 hidroxilas, sendo assim o sorbitol apresenta maior capacidade de interação com as moléculas do biopolímero, fornecendo menor mobilidade às cadeias formadoras da matriz polimérica, diminuindo conseqüentemente a sua ligação com a água (MALI et al., 2005).

Além disso, a massa molar dos plastificantes pode ser relacionada com a diferença entre eles, plastificante como o glicerol que possui menor massa molar exerce uma plastificação mais efetiva que àqueles com maior massa molar como o sorbitol (SOTHORNVIT; KROCHTA, 2001).

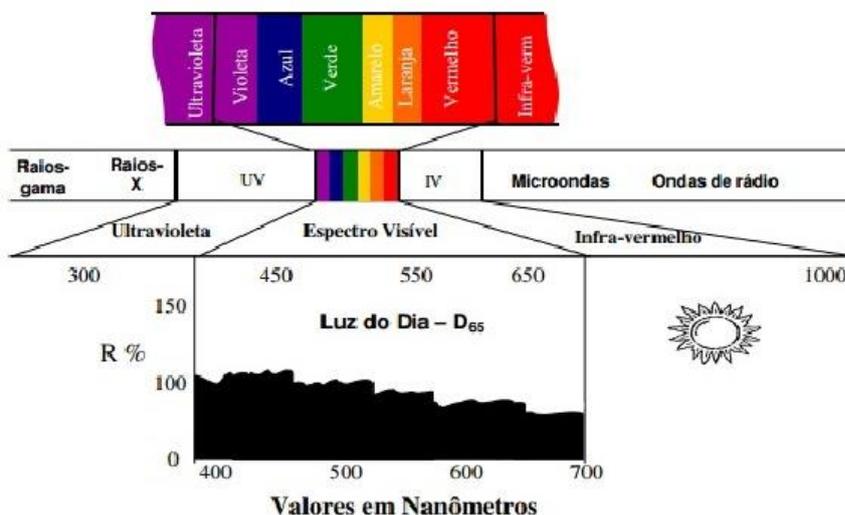
3.6 Colorimetria e Propriedades Óticas

No setor industrial, particularmente na indústria alimentícia a cor é utilizada para uniformizar a aparência do produto, esse parâmetro pode interferir na opinião do consumidor sendo que quando esse parâmetro não o agrada ele infere que a qualidade do produto não atende às suas expectativas. Em embalagens, a escolha adequada da cor pode resultar em grande atratividade e promoção do produto, das embalagens plásticas esperam-se

características de elevado brilho e transparência, para uma boa visualização do produto (OLIVEIRA et al., 1996).

A cor é a distribuição de energia radiante visível que impressiona os olhos, que parte de uma fonte de luz e reflete nos objetos, sob o ponto de vista físico. É o resultado de uma reação que ocorre com algumas moléculas, originando grupos que quando excitados eletronicamente emitem radiação característica. Elas se apresentam separadas porque são visualizadas em diferentes comprimentos de ondas, esses comprimentos se tornam mais longos à medida que se analisa o espectro (FARKAS, 2000). O espectro de luz visível, pode então assumir diversas cores em função do comprimento de onda, como visto na Figura 3.

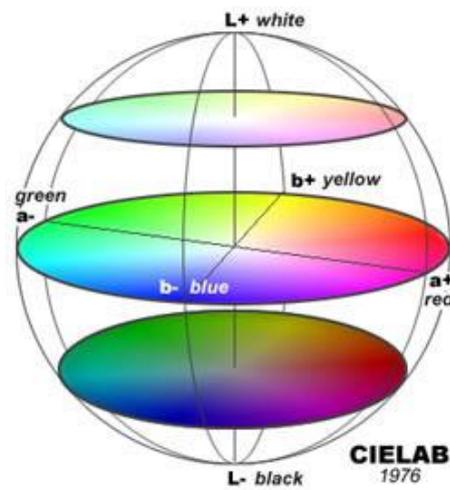
Figura 3 - Distribuição da Energia Espectral.



FONTE: OLIVEIRA et al., 2003.

Colorimetria é a ciência que busca com o auxílio de modelos matemáticos, especificar, quantificar e semelhar a percepção da cor pelo homem. Com o objetivo de obter a caracterização da cor, a Comissão Internacional de Iluminação (CIE - Commission Internationale de l'Éclairage) em 1976, estabeleceu o sistema Lab (Lightness, redness-greenness, yellowness-blueness), que nos fornece uma diferença de cor calculada pelo uso de escala de cores oponentes, especificada numericamente em um espaço tridimensional, definido pelas coordenadas retangulares, L* (luminosidade), a* (componente vermelho-verde) e b* (componente amarelo-azul) como visto na Figura 4, e pelas coordenadas cilíndricas do mesmo espaço, C* (croma ou intensidade cromática) e hue (tonalidade cromática) (OLIVEIRA et al, 2003).

Figura 4 - Espaço tridimensional de cor CIELab.



FONTE: OLIVEIRA et al., 2003.

Nesse sistema, L^* possui uma variação de 0 a 100, que corresponde do preto ao branco, o valor positivo de a^* representa uma medida da cor vermelha enquanto que o valor negativo representa uma medida do verde. Da mesma maneira, o b^* positivo refere-se a uma medida do amarelo e o b^* negativo a uma medida do azul. A tonalidade, hue, é representada por um ângulo de 0° a 360° , onde os ângulos de 0° a 90° são representados pelas colorações vermelha, laranja e amarela, os ângulos de 90° a 180° são os amarelos, amarelo-verdes e verdes; de 180° a 270° representam verdes, azul-verde e azuis e por fim os ângulos de 270° a 360° são referentes às cores azuis, púrpuras, magentas e novamente vermelhos (GONTARD et al., 1992).

Materiais transparentes absorvem e transmite parcialmente a luz que incide sobre eles, já os materiais opacos a absorvem parcialmente e refletem. O material pode modificar a luz que sobre ele incide de três maneiras distintas, sendo elas: absorção que é o fenômeno pelo qual um feixe de radiação transfere sua energia, parcial ou totalmente, para o material que atravessa, transmitância que é a fração desta energia que é transmitida pelo sistema e refletância que é a fração da luz incidente que não foi absorvida ou transmitida, mas foi refletida pelo sistema (ZILIO, 2014).

A cor e a transparência (opacidade) são as propriedades óticas que mais se destacam em bioplásticos, a cor está associada com a matéria-prima utilizada na elaboração do bioplástico tornando-se assim um importante parâmetro em sua caracterização. Ela pode ser avaliada por transmitância ou absorbância (ZILIO, 2014). A opacidade é de grande importância para bioplásticos utilizados para embalar alimentos, visto que produtos sensíveis a reações de

deterioração catalisadas pela luz, a proteção que os materiais opacos proporcionam se faz necessária (GONTARD et al., 1992).

Segundo Sánchez-González et al. (2010), a transparência dos bioplásticos está diretamente relacionada com a estrutura interna do polímero, quanto mais cadeias empacotadas mais opacos são os bioplásticos, enquanto que uma estrutura mais aberta na matriz polimérica proporciona bioplásticos mais transparentes.

Para a determinação da diferença total, tal como opacidade, saturação e tonalidade é necessário utilizar as equações de acordo com parâmetros avaliados pelo sistema CIELab. A diferença total de cor é calculada de acordo com a Equação 1.

$$\Delta E = \sqrt{[(L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2]} \quad (1)$$

Para o cálculo da opacidade utiliza-se a Equação 2.

$$Y = \frac{Y_p}{Y_b} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

Y: Opacidade (%);

Y_p: Opacidade da amostra colocada sobre o padrão preto;

Y_b: Opacidade da amostra colocada sobre o padrão branco.

A saturação deve ser avaliada de acordo com a Equação 3.

$$C = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (3)$$

Onde:

C: Saturação

a*: Cromo a da leitura com o fundo preto;

b*: Cromo b da leitura com o fundo preto.

A determinação da tonalidade é feita por meio da Equação 4.

$$H = \text{Atang} \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (4)$$

Onde:

H: Tonalidade

b*: Cromo b da leitura com o fundo preto;

a*: Cromo a da leitura com o fundo preto.

3.7 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas compreendem as respostas dos materiais às influências mecânicas externas, definindo assim, relações entre forças externas aplicadas ao material e sua capacidade de responder a essas forças. Essas influências externas provocam dois tipos de deformação nos materiais, a deformação elástica e a deformação plástica, que acarretam em alterações reversíveis ou irreversíveis nos materiais (DUTRA e PREITAS, 2014).

A deformação elástica é reversível, ou seja, ao aplicar-se uma carga ao material ele é deformado de modo que, ao retirar a carga ele recupera suas dimensões iniciais. Esse comportamento segue a Lei de Hooke, que diz que a tensão aplicada ao material varia linearmente com a deformação do mesmo. A razão entre a tensão aplicada e a deformação elástica alcançada pelo material define o módulo da elasticidade, também conhecido como módulo de Young (E), do material (GERE e GOODNO, 2010).

O módulo da elasticidade pode ser compreendido como sendo a resistência do material à deformação elástica, ou seja, quanto maior o módulo, maior a rigidez do material. Numa escala atômica a deformação elástica é percebida como pequenas alterações na posição dos átomos e na distorção das ligações interatômicas. Como consequência disso, a magnitude do módulo da elasticidade é uma medida da resistência à separação dos átomos adjacentes no volume deformado (ZANOTTO e MIGLIORE JR, 1991).

O comportamento plástico é iniciado a partir do momento em que o material, quando submetido a uma carga externa ultrapassa o seu limite de proporcionalidade causando assim uma deformação permanente e irreversível conhecida como deformação plástica. Na escala atômica o processo de deformação plástica vai depender do grau de ordenamento do material, para materiais poliméricos, por exemplo, a deformação plástica ocorre através da quebra das ligações intermoleculares e movimento das cadeias poliméricas (CALLISTER JR, 2012).

Os polímeros possuem um comportamento mecânico característico por apresentar os dois comportamentos descritos acima no mesmo material. Esse comportamento é conhecido como viscoelasticidade e ocorre devido a sua estrutura molecular, que proporciona uma combinação do comportamento viscoso como o de um líquido e também um comportamento elástico como dos sólidos elásticos (CALLISTER JR, 2012). O comportamento elástico ocorre devido às variações do ângulo de ligação entre os átomos da cadeia polimérica principal e grupos laterais, enquanto que o comportamento plástico se dá devido ao atrito entre as cadeias poliméricas (CANEVAROLO, 2006).

A propriedade mecânica de maior importância nos materiais é a resistência, ela permite que o material seja capaz de suportar uma carga sem que ocorra uma deformação excessiva ou ruptura, em outras palavras é a capacidade de resistir à ação de determinados tipos de esforços, como tração e compressão, por exemplo. Sendo assim, os ensaios mais utilizados para mensurar essa propriedade são os ensaios de tração ou compressão. (HIBBELER, 2010).

Com o intuito de avaliar a resistência e demais propriedades mecânicas dos bioplásticos utiliza-se o ensaio de tração, através do qual é possível avaliar, além da resistência, a elasticidade, a plasticidade, o alongamento e o módulo de Young. No ensaio de tração uma amostra é deformada até a sua ruptura mediante uma carga de tração gradativamente crescente que é aplicada uniaxialmente ao longo do eixo mais comprido do corpo de prova (CALLISTER JR, 2012).

O ensaio deve ser cuidadosamente programado para que reproduza o mais fielmente possível as condições de serviço, dessa maneira o corpo de prova é alongado a uma velocidade constante e a carga instantânea, aplicada com uma célula de carga, é medida pela máquina universal através de um software computacional. O resultado do ensaio é então registrado na forma de força em função do alongamento. A fim de minimizar os fatores geométricos dos corpos de prova, a carga e o alongamento são normalizados de acordo com seus respectivos parâmetros de tensão e deformação de engenharia. Nesse sentido, do ensaio de tração obtêm-se o diagrama tensão-deformação ou força-alongamento (HIBBELER, 2010).

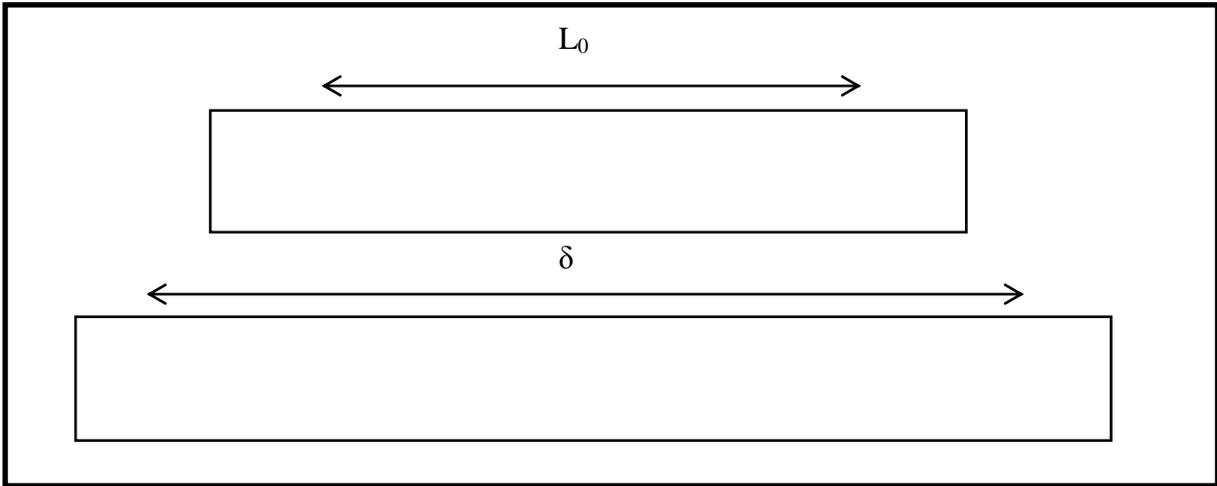
A tensão é definida como a resistência interna de uma força externa aplicada sobre um corpo, por unidade de área, a deformação é a variação de uma dimensão qualquer desse corpo, por unidade da mesma dimensão quando submetido a um esforço qualquer. O diagrama tensão-deformação é geralmente representado com a tensão e deformação de engenharia, também conhecida como tensão e deformação convencional. Para obter-se a tensão de engenharia (σ), a força aplicada (P) é dividida pela área original da seção transversal do corpo de prova, A_0 , como mostra a Equação 5 (GERE e GOODNO, 2010).

$$\sigma = \frac{P}{A_0} \quad (5)$$

Da mesma maneira, a deformação de engenharia (deformação específica) é obtida pela divisão do alongamento, δ , pelo comprimento original do corpo de prova, L_0 , como pode ser visto na Equação 6 e representado na Figura 5 (GERE e GOODNO, 2010).

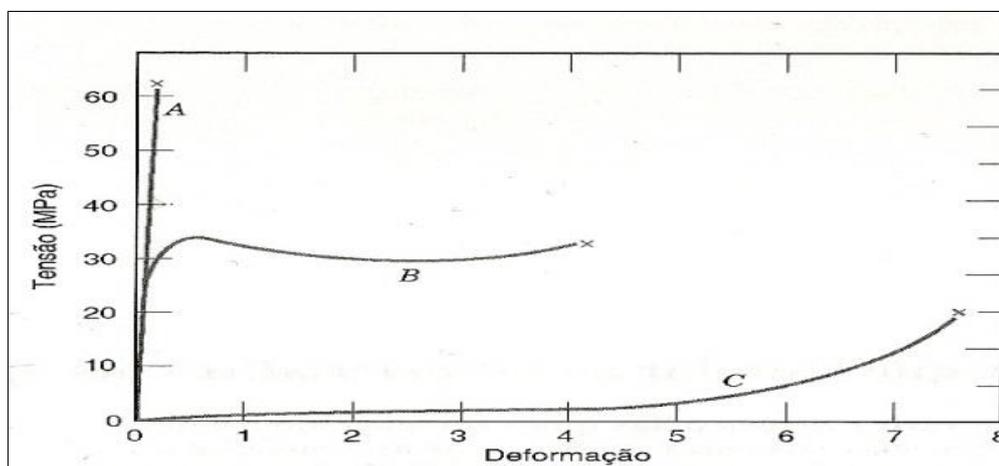
$$\varepsilon = \frac{\delta}{L_0} \quad (6)$$

Figura 5 - Demonstração das medidas de L_0 e δ no corpo de prova utilizado para realização do ensaio de tração de bioplásticos.



Em materiais poliméricos podem ser encontrados três tipos de comportamento no diagrama tensão-deformação tipicamente diferentes (Figura 6). A curva A ilustra o comportamento tensão-deformação apresentado por um polímero frágil, mostrando que este sofre fratura enquanto se deforma elasticamente. O comportamento apresentado pela curva B é de um material plástico, onde a deformação inicial é elástica seguida por escoamento e por uma região de deformação plástica. Finalmente, a deformação apresentada pela curva C é totalmente elástica; essa elasticidade é apresentada por uma classe de polímeros conhecida como elastômeros. Os bioplásticos apresentam um comportamento semelhante àquele percebido na curva B.

Figura 6 - Comportamento tensão-deformação para polímeros frágeis (curva A), plásticos (curva B) e altamente elásticos (curva C).



FONTE: CALLISTER JUNIOR, 2012.

Materiais diferentes provocam comportamentos diferentes no ensaio de tração, por exemplo, um polissacarídeo possui alta resistência à tração e pouca elongação, enquanto que materiais proteicos apresentam baixa resistência à tração e grande deformação. A estrutura da cadeia polimérica de um polissacarídeo é linear já as proteínas apresentam uma estrutura complexa devido às interações inter e intramoleculares dos grupos radicais (CHEN, 1995).

As propriedades mecânicas dependem do biopolímero utilizado e da sua alta coesão estrutural, que está relacionada com a aptidão do polímero em formar numerosas e/ou fortes ligações moleculares entre as cadeias poliméricas, o que dificulta a sua separação quando submetida às cargas mecânicas. A habilidade de formar ligações moleculares depende da extensão das cadeias poliméricas, do seu peso molecular, da sua geometria e da natureza e posição dos agrupamentos laterais (VICENTINI, 2003).

Os polímeros existentes devem atender a diversas exigências e requisitos na maior parte de suas aplicações por isso o conhecimento de suas propriedades mecânicas são de grande importância. Valores de resistência à tração e percentual de alongamento podem servir como base de desempenho mecânico de diferentes polímeros, contribuindo assim para a seleção desses materiais poliméricos (SRINIVASA et al., 2007).

Diversos estudos estão sendo realizados com o intuito de avaliar a propriedade mecânica de bioplásticos, especialmente aqueles elaborados com uma matriz polimérica. Al-Hassan e Norziah (2012) avaliaram o efeito do teor de proteína e do plastificante em bioplásticos de amido de sagu (*Metroxylon sagu*) puro e em misturas com proteína de peixes sobre as propriedades mecânicas. Eles utilizaram o amido puro e misturas amido:proteína nas concentrações 1:0, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, e 25% de plastificante (glicerol e sorbitol). Perceberam que tanto as diferentes concentrações de misturas amido:proteína quanto o plastificante afetaram as propriedades mecânicas do bioplástico.

Os bioplásticos que continham apenas o amido apresentaram maior resistência mecânica (9,8 MPa) que aqueles que foram elaborados com mistura de amido:proteína (1,28 MPa a 1,67 MPa). Os bioplásticos que continham sorbitol como plastificante apresentaram maior resistência em todas as concentrações de amido:proteína (10,27 MPa a 18,06 MPa) que aqueles que possuíam glicerol em sua formulação. Quanto ao percentual de alongamento, as misturas amido:proteína apresentaram maior o percentual (84,14% a 102,31% para o glicerol e 5,05% a 19,04% para o sorbitol) do que os bioplásticos realizados apenas com o amido (17, 11% para o glicerol e 4,33%), mostrando que a proteína agiu como um plastificante. O glicerol apresentou-se mais eficiente que o sorbitol como plastificante, apresentando os maiores valores para o percentual de alongamento (AL-HASSAN e NORZIAH, 2012).

Liu et al., (2014) estudaram as propriedades físico-químicas, mecânicas e térmicas de bioplásticos elaborados a base de quitosano com e sem a adição de sorbitol, para isso utilizaram o quitosano com diferentes graus de desacetilação (85% e 95%). Perceberam que quanto maior o grau de desacetilação do quitosano maior sua resistência à tração e seu alongamento percentual. Ao adicionar o sorbitol, verificou-se que a resistência a tração diminuiu e o percentual de alongamento aumentou.

De maneira semelhante Zhang et al., (2015) avaliaram as propriedades químicas, mecânicas e antimicrobianas de bioplásticos de amido de milho incorporados com ϵ -poli-L-lisina (ϵ -PL). Variaram a ϵ -PL nas concentrações de 0, 2, 4, 6, 8 e 10 g/100g de amido de milho. Foi analisado que quanto maior a concentração de ϵ -PL no bioplástico maior sua resistência a tração, sendo assim o controle 0% de ϵ -PL apresentou menor resistência (15,3 MPa) e o 10% de ϵ -PL maior resistência a tração (32,8 MPa). O mesmo comportamento foi percebido para o percentual de alongamento, onde o bioplástico contendo 0% de ϵ -PL apresentou 9,61 % de alongamento e o bioplástico contendo 10% de ϵ -PL apresentou 21,8% de alongamento.

Em todos os estudos avaliados foi possível perceber que a composição e concentração do biopolímero utilizado para elaboração do bioplástico assim como sua combinação com outras macromoléculas, além da adição de plastificantes interferem nas propriedades mecânicas do bioplástico em análise.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados na Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, campus Juvino Oliveira, situado na cidade de Itapetinga BA, nos laboratórios de Engenharia de Processos (LEP), Laboratório de Embalagens e Projetos Agroindustriais, Laboratório de Propriedades Físicas dos Alimentos e no Laboratório de Ensaio dos Materiais (LABEM).

4.1 Aquisição da matéria-prima

O amido de araruta da variedade comum foi adquirido na cidade de Conceição do Almeida-BA.

4.2 Composição Centesimal do Amido de Araruta

4.2.1 Umidade

O teor de umidade foi calculado através da perda de massa da amostra, a 105°C até obtenção da massa constante, segundo as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2004).

4.2.2 Cinzas

O teor de cinzas foi determinado por incineração do material em forno tipo mufla a 550°C, segundo as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2004).

4.2.3 Proteínas

A quantificação da proteína residual foi determinada pelo método micro-kjeldahl segundo Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, (2004). Para isso a amostra foi digerida com ácido sulfúrico e mistura catalítica (utilizada para acelerar a reação), seguido de destilação utilizando hidróxido de sódio e titulação com solução de ácido clorídrico. O fator de correção utilizado foi de %N x 6,25.

4.2.4 Teor de Lipídios

O teor de lipídios totais foi determinado pelo método de Bligh & Dyer (1959), com modificações. Foi pesado 5,0 g de amido de araruta em erlenmeyers de 250 mL, em seguida dissolveu-se o amido em uma mistura de clorofórmio, metanol e água na proporção 1:2:0,8 (20, 40 e 16 mL) respectivamente, proporção esta em que os três solventes coexistem em solução. A solução foi agitada por 15 min em placas (Tecnal- TE0851) a temperatura ambiente. Posteriormente, adicionou-se 20 mL de clorofórmio e 20 mL de água destilada, os recipientes foram tampados e agitados vigorosamente por mais 2 min causando a separação

total do clorofórmio, na camada inferior. Filtrou-se a solução com auxílio de um funil de separação por um período de aproximadamente 30 min. Em seguida, a parte inferior foi removida e transferida para béqueres previamente secos e pesados e aquecidos em placas aquecedoras (Tecnal) para evaporação do solvente. Os béqueres foram ainda mantidos na estufa por 30 min para completa remoção de solvente.

O teor de lipídios foi calculado através da Equação 7:

$$\% \text{ de Lipídios Totais} = \frac{P \times 100}{G} \quad (7)$$

Sendo:

- P = massa de lipídios (em gramas)
- G = massa da amostra (em gramas).

4.2.5 Determinação do Teor de Amido

Foi pesado 1,0 g de amostra, previamente seca (ou com umidade conhecida) em tubos. Posteriormente, adicionou-se 50 mL de HCl 1M. A solução foi então homogeneizada e os tubos foram tampados com algodão. Os tubos foram colocados em bloco digestor à temperatura de 120 °C por aproximadamente 3 h. Após este período o amido foi hidrolisado em açúcares e então 1 mL foi retirado para realização do teste com Lugol (Iodo em iodeto de potássio), onde adicionou-se 3 gotas de lugol e verificou-se a coloração resultante devendo esta ser amarelo. Em seguida, a amostra foi transferida para béqueres e com o auxílio de um pHmetro (Quimis) a solução foi neutralizada com NaOH 10% (m/v). Após a neutralização, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL e o volume completado com água destilada, em seguida realizou-se a titulação de açúcares por Lane-Eynon utilizando solução de Felhing A e B.

Para determinação do teor de amido utilizou-se a Equação 8:

$$\% \text{ de amido} = \frac{250 \times TL \times 90}{\text{vol. gasto} \times PA} \quad (8)$$

Onde:

- 250 mL é o volume total da diluição da amostra de amido;
- TL é o fator de correção para soluções A e B;
- 90 é o fator que transforma açúcares redutores em amido;

- Volume gasto na titulação em mL;
- PA é o peso da amostra de amido usada.

4.2.6 Determinação do teor de amilose

Para determinar o teor de amilose foi utilizado o método colorimétrico do iodo simplificado, que se baseia na transmissão da luz através de um complexo colorido que a amilose forma ao reagir com o iodo, de acordo com a metodologia de Martinez e Cuevas (1989). A leitura das absorvâncias foi realizada em um espectrofotômetro digital (biochrom libra s70), no intervalo de luz visível a um comprimento de onda de 610 nm. O teor de amilose foi obtido a partir da curva analítica construída com amilose de batata PA da marca Synth.

4.3 Elaboração do Bioplástico a Base de Amido de Araruta

Para produção dos bioplásticos utilizou-se amido de araruta, caseína (Synth) agente plastificante glicerol PA (Fmaia), sorbitol 70% (Synth) e água destilada. Os tratamentos foram constituídos por uma única concentração de amido, cinco concentrações de proteína e quatro concentrações de cada plastificante. A massa de amido utilizada foi de 4%. Para o plastificante sorbitol foram utilizadas as concentrações de 60%, 65%, 70 e 75%, para o glicerol foram utilizadas as concentrações de 30%, 35%, 40% e 45%, todas as concentrações foram calculadas sobre a massa de amido utilizado. As suspensões filmogênicas foram preparadas segundo metodologia proposta por Vicentini (2003), a técnica utilizada foi a tipo casting, definida como sendo aquela em que uma suspensão filmogênica é desidratada em um suporte. Para isto, todos os componentes foram homogeneizados, em seguida, foram agitados e aquecidos em placa aquecedora magnética (Fisatom 752A) até atingir temperatura de gelatinização completa do amido a 95 °C. A suspensão foi então, vertida em placas de vidro com 22,5 cm X 32,5 cm, conforme Figura 7 (a), e levadas à secagem em estufa de circulação e renovação de ar (Solab- SL102) à temperatura de 40 °C por 20 h. Antes da caracterização, os bioplásticos foram armazenados em recipientes hermeticamente fechados por 48 h contendo solução saturada de brometo de sódio (NaBr) o qual proporciona um ambiente com umidade relativa em torno de 58%, favorecendo a remoção dos bioplásticos das placas sem danificar, Figura 7 (b). Os bioplásticos foram caracterizados quanto à espessura, propriedades mecânicas, propriedades óticas, solubilidade, atividade de água e umidade.

Figura 7 - Elaboração dos bioplásticos. Onde: (a) Solução filmogênica vertida em placas de vidro e (b) Remoção do bioplástico da placa.



(a)

(b)

4.4 Análises dos bioplásticos

4.4.1 Umidade

O teor de umidade foi calculado através da perda de massa da amostra, a 105°C até obtenção da massa constante, segundo as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2004).

4.4.2 Atividade de água

A determinação da atividade de água foi realizada por leitura direta utilizando-se um medidor de atividade de água AquaLab (Decagon Devices Inc, Pullman, EUA), operando-se à temperatura de 25°C. As amostras foram dimensionadas com formato circular de 35 mm de diâmetro e colocadas em cápsulas plásticas do próprio equipamento. As análises foram realizadas em triplicata.

4.4.3 Análise de espessura

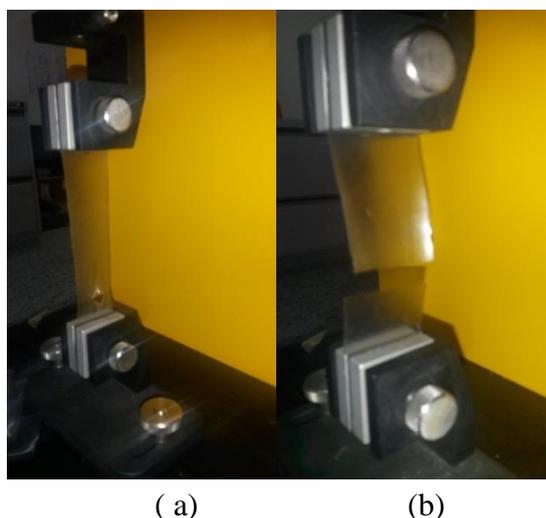
A espessura dos bioplásticos foi medida com o auxílio de um micrômetro de precisão (Kit B, Pantec, Brasil). Em cada amostra analisada foram realizadas 10 medidas, compreendendo as extremidades, pontos medianos e centrais. Nos corpos de prova das análises mecânicas, a espessura foi avaliada na área útil do corpo de prova. A espessura final de cada amostra foi considerada como a média das três repetições.

4.4.4 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos bioplásticos foram avaliadas por ensaio de tração em uma máquina universal de ensaios (CT3, Brookfield, USA) com célula de carga de 25 kg,

acoplado com garra TA-DGA Dual Grip Assembly. Os ensaios foram realizados segundo metodologia descrita pela ASTM (2009), com adaptações. Os corpos de prova possuíam 100 mm de comprimento total, dos quais 50 mm compreendiam a área útil analisada no ensaio, e 25 mm de largura. Em todos os tratamentos, as análises foram realizadas em decuplicata. Os corpos de prova foram tracionados a uma velocidade constante de 0,4 mm/s e 100% de alongamento até sua ruptura, força de gatilho 0,24 N (resistência necessária para iniciar a avaliação), e taxa de aquisição de dados de 10 pontos por segundo (10 PPS). Foram avaliadas a Tensão máxima (MPa), Tensão na ruptura (MPa) e o percentual de alongamento dos bioplásticos até atingir a força máxima e a força de ruptura. Na Figura 8 são ilustradas as etapas do ensaio mecânico.

Figura 8 - Ensaio mecânico. Onde: (a) Execução do ensaio e (b) Ruptura do corpo de prova.



4.4.5 Solubilidade

A solubilidade em água foi determinada de acordo com a metodologia descrita por Gontard et al., (1992), com modificações. Inicialmente foi determinada a massa seca das amostras de bioplástico contendo 2 cm de diâmetro em função da sua umidade em estufa de secagem e esterilização mantida a 105 °C por 24 h. Em seguida as amostras foram pesadas (mi) e transferidas para erlenmeyer contendo 50 mL de água destilada, onde permaneceram por 24 h sob agitação de 175 rpm, a 25 °C, utilizando-se uma mesa agitadora (QUIMIS). Após esse período as amostras foram retiradas da água e a massa seca (mf) novamente determinada nas mesmas condições descritas para a obtenção da massa seca inicial. A solubilidade em água foi expressa em porcentagem de material solubilizado. As análises foram realizadas em triplicata e os resultados foram obtidos através da Equação 9.

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{\text{Massa Inicial} - \text{Massa Final}}{\text{Massa Inicial}} \times 100 \quad (9)$$

4.4.6 Propriedades Óticas

A determinação instrumental de cor dos bioplásticos foi realizada em colorímetro (Colorquest XE, Hunter Lab, USA), calibrado com fundo preto e branco, o iluminante utilizado foi o D65 e observador 10°. Todas as amostras foram avaliadas por transmitância total. O sistema de leitura utilizado será o da CIELab. De cada bioplástico foi retirado três amostras com tamanho de 16 cm² e cada amostra foi analisada em cinco pontos distintos. A opacidade foi avaliada no mesmo equipamento utilizando-se como padrão o preto e o branco.

4.4.7 Delineamento Experimental

O delineamento experimental utilizado foi um fatorial completo: 2x4x5, sendo dois plastificantes em quatro concentrações distintas, glicerol (30%, 35%, 40% e 45%) e sorbitol (60%, 65%, 70% e 75%) e cinco concentrações de caseína (0%, 2%, 4%, 6% e 8%). Em todo experimento foi utilizado uma concentração de amido (4%) e as concentrações de plastificante e caseína foram calculadas sobre a massa de amido utilizada. Para análise dos resultados foi realizada uma análise de regressão múltipla, com nível de significância de 5% através do programa estatístico Statistical Analysis System – SAS, versão 9.1, a fim de determinar quais fatores influenciaram nas respostas para solubilidade, propriedades óticas, espessura, propriedades mecânicas, atividade de água e umidade.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Composição centesimal do amido de araruta

De acordo com os dados apresentados na Tabela 1, o amido de araruta apresentou um teor de amido de 90,20%, dos quais 26,44% correspondem a amilose e 73,56% a amilopectina. O teor de amido encontrado está dentro do exigido pela legislação brasileira, que estabelece um teor mínimo de 80% para amidos comerciais.

O teor de amilose é de importante para a produção de bioplásticos. Segundo Shimazu et al., 2007, quanto maior o teor de amilose no amido maior a resistência dos bioplásticos produzidos. De acordo com a classificação descrita por Juliano (2003) o amido avaliado no presente estudo apresenta um alto teor de amilose.

Outra característica do amido que afeta a morfologia dos bioplásticos é a proporção entre a amilose e amilopectina. As moléculas de amilose por apresentarem linearidade, quando em solução, se orientam paralelamente, aproximando-se para que se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Deste modo favorecem a formação de filmes fortes, estáveis e flexíveis (SHIMAZU et al., 2007). Dessa maneira, bioplásticos elaborados com amido que possui um alto teor de amilose são mais homogêneos, possuem maior resistência mecânica e melhores propriedades de barreira, enquanto que um alto teor de amilopectina causará aumento na tendência de separação de fases e consequentemente bioplásticos mais frágeis e quebradiços (KROGARS, 2003). No presente trabalho obteve-se uma relação de 1/2,9 que está próximo aos valores encontrados por Mali et al. (2006) 1/3,2, Solano e Gante (2014) 1/3,5 e Kittipongpatana e Kittipongpatana (2011) 1/3,0 para amido de ervilha, milho e jaca, respectivamente.

Tabela 1 – Composição centesimal do amido de araruta.

Constituintes	Teor (%)	Desvio Padrão (%)
Amido	90,20	± 0,12
Amilose	26,44	± 0,09
Amilopectina	73,56	
Proteína	0,14	± 0,02
Lipídios	0,01	± 0,00
Cinzas	0,28	± 0,01
Umidade	9,38	± 0,04

Foram encontrados valores de 9,38% de umidade, 0,28% de cinzas, 0,01 % de lipídios e 0,14% de proteína, sendo assim, todos os constituintes do amido avaliado encontram-se dentro dos padrões exigidos pela legislação. A soma dos teores de lipídeos, cinzas e proteína menores do que 1% são desejáveis e estão relacionadas ao grau de eficiência do processo de extração.

As cinzas são partes da planta da qual o amido foi extraído, pode variar de acordo com a fonte botânica, práticas agronômicas e método de extração do amido. De acordo com Leonel e Cereda (2002) quanto menor o teor de cinzas melhor a qualidade do amido, visto que, o teor de cinzas contabiliza a quantidade de minerais na amostra. Dessa maneira, grandes quantidades de minerais poderiam dificultar a formação do bioplástico devido a uma possível interação desses compostos com a amilose, amilopectina e o plastificante.

Dentre os constituintes presentes em menores concentrações, os lipídios são os que mais influenciam nas propriedades funcionais do amido. Eles afetam a gelificação, modificam o comportamento reológico e inibem a cristalização das moléculas reduzindo assim a retrogradação (ZHOU et al., 1998). De acordo com Moorthy (2001), o teor de lipídios pode ser considerado baixo quando apresentam valores menores que 1%.

A maioria dos lipídios está presente no grânulo do amido como complexo de inclusão com a amilose, podendo influenciar negativamente no inchamento do grânulo do amido e alterar a temperatura de gelatinização. Essas alterações podem influenciar diretamente na qualidade do bioplástico, visto que os lipídios podem ainda alterar a textura e viscosidade do amido além de limitar a amilose à retrogradação, dando origem a bioplásticos frágeis e quebradiços (SINGH et al., 2003; THOMAS e ATWEEL, 1999).

5.2 Caracterização dos bioplásticos

Os bioplásticos produzidos tanto com glicerol quanto com sorbitol para todas as concentrações de caseína utilizadas apresentaram-se de forma contínua e sem fraturas após a secagem sendo possível de realizar a caracterização dos mesmos. Concentrações inferiores de plastificantes foram testadas, porém os bioplásticos após a secagem apresentaram-se com fraturas ou com dificuldade de retirada das placas o que impossibilitava as análises.

5.2.1 Espessura

Os bioplásticos elaborados com glicerol não obtiveram diferença significativa na espessura ($0,193 \pm 0,03$ mm), dessa maneira, a concentração de plastificante bem como de proteína não interferiram significativamente na espessura dos bioplásticos. Para os

bioplásticos elaborados com sorbitol, a espessura variou de 0,153 mm a 0,270 mm, o modelo estatístico de regressão utilizado para o cálculo da espessura encontra-se na Equação 10.

$$\text{Espessura} = 0,165 + 0,011X_2 \quad R^2 = 0,74 \quad (10)$$

Onde:

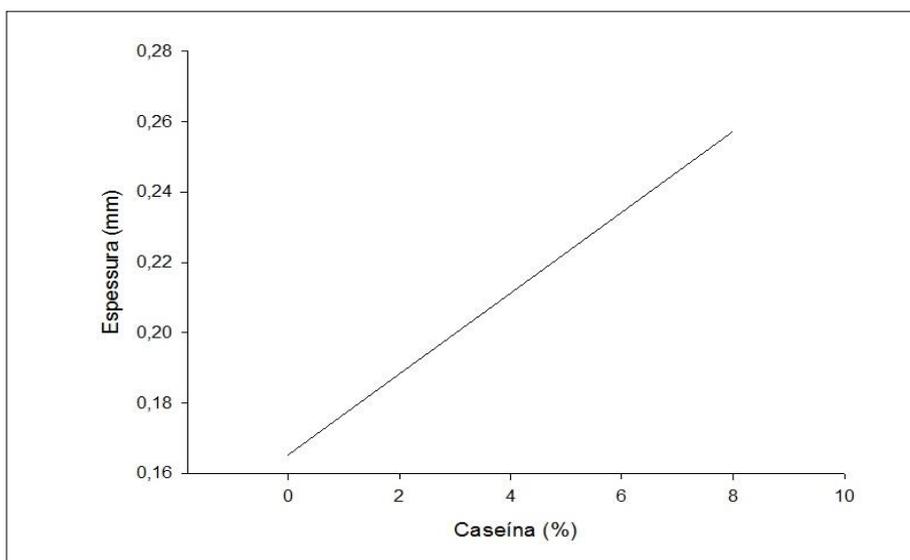
X_2 = Concentração de Caseína

O aumento da espessura nos bioplásticos plastificados com sorbitol foi linearmente proporcional ao aumento da concentração de caseína, como pode ser visto na Figura 9. Tal fato pode ser atribuído ao maior teor de sólidos totais presentes após a secagem dos filmes, comportamento semelhante foi observado por Zavareze et al., 2012.

Segundo Zhang e Han (2006) a espessura, muito mais do que uma simples relação de depósito de sólidos, é uma resposta à conformação molecular e geometria das interações entre a matriz polimérica do bioplástico.

O sorbitol é uma molécula que contém 6 hidroxilas livres o que faz com que o ele tenha maior dificuldade em interagir com as cadeias de amido e proteína do que o glicerol que possui 3 hidroxilas livres e por ser uma molécula menor interage de forma mais compactada à matriz polimérica. Essa dificuldade em interagir com as moléculas de proteína podem justificar aumento da espessura com o aumento do teor de caseína apenas para bioplásticos plastificados com sorbitol.

Figura 9 – Comportamento da espessura de bioplásticos plastificados com sorbitol.



A espessura é um parâmetro que influencia as propriedades dos bioplásticos e é definida como a distância perpendicular entre duas superfícies principais do material (CUQ et al., 1996). Ela pode variar devido a diversos fatores como concentração de polímero, presença de aditivos, quantidade de solução filmogênica vertida na placa e também pelo processo de obtenção dos bioplásticos (SOUZA, SILVA e DRUZIAN, 2012).

5.2.2 Solubilidade

Todos os filmes apresentaram-se inteiros e intactos quanto à forma, bem flexíveis e dobráveis ao manuseio, após permanecerem imersos em água por 24 horas sob agitação.

O glicerol não apresentou influência na solubilidade dos bioplásticos, apenas o teor de caseína adicionada à matriz polimérica interferiu na solubilidade. A equação de regressão que melhor se ajustou aos dados avaliados está apresentada na Equação 11.

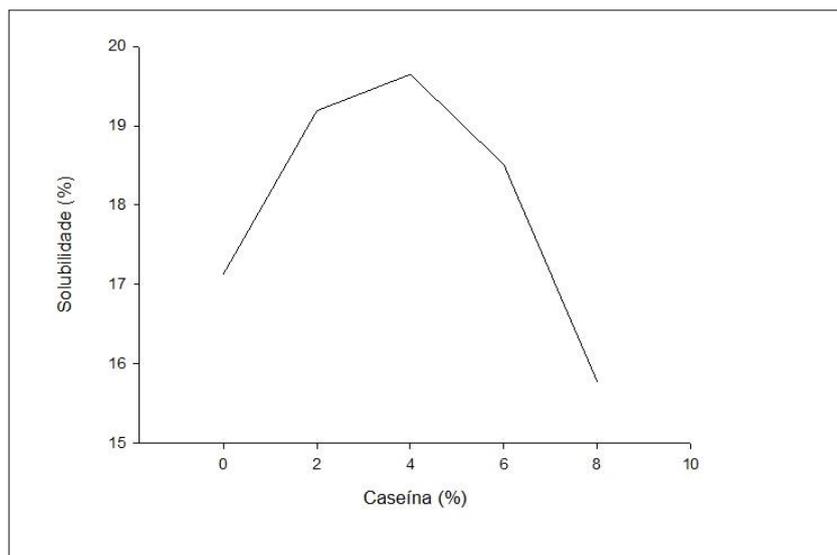
$$\text{Solubilidade} = 17,13 + 1,43X_2 - 0,2X_2^2 \quad R^2 = 0,79 \quad (11)$$

Onde:

X_2 = Concentração de Caseína

Foi possível perceber, de acordo com a Figura 10, que os bioplásticos que possuíam 3,57% de caseína em sua formulação apresentaram a maior solubilidade (19,65%) dentre as concentrações avaliadas. A concentração de 8% apresentou o menor valor de solubilidade (15,77%).

Figura 10 - Solubilidade de bioplásticos plastificados com glicerol.



A solubilidade dos filmes depende dos componentes de sua estrutura. Proteínas com alta massa molecular, como a caseína (18 – 25 kDa), são geralmente insolúveis ou pouco solúveis em água. Essas moléculas são interessantes, uma vez que podem formar filmes resistentes à água. Além disso, a solubilidade das proteínas depende muito do número e do arranjo de cargas na molécula, que dependerá da composição de aminoácidos (SGARBIERI, 1996). Como a caseína é pouco solúvel em água, os bioplásticos apresentaram um declínio na solubilidade com o aumento do teor da proteína.

Nos bioplásticos contendo de 0% até 3,57% de caseína a solubilidade aumentou visto que o amido interagiu com a proteína formando uma matriz polimérica, permitindo assim que o plastificante estivesse disponível para solubilizar em água. O declínio da solubilidade nos bioplásticos a partir deste ponto demonstra que, com o aumento do teor de caseína na matriz polimérica, o plastificante ficou envolvido pela matriz servindo de ponte de ligação entre as cadeias moleculares sendo assim, impedido de se solubilizar em água.

Para os bioplásticos plastificados com sorbitol, observou-se que tanto o plastificante quanto a adição de caseína interferiram na solubilidade. A Equação 12 mostra o modelo que mais se ajustou aos dados para os bioplásticos plastificados com sorbitol.

$$\text{Solubilidade} = 8,96 + 0,42X_1 - 0,68X_2 \quad R^2 = 0,65 \quad (12)$$

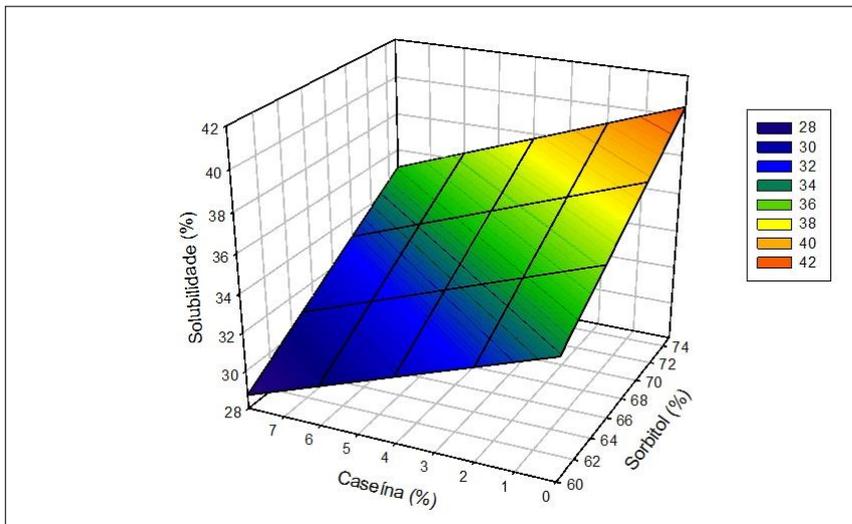
Onde:

X_1 = Concentração de sorbitol

X_2 = Concentração de caseína

O sorbitol influenciou positivamente para a solubilidade dos bioplásticos em água, ou seja, de acordo com a Figura 11, quanto maior o teor de sorbitol maior a solubilidade dos bioplásticos. Enquanto que a caseína apresentou um comportamento oposto, quanto maior o teor de caseína adicionada, menor a solubilidade do bioplástico. A solubilidade desses bioplásticos apresentou-se numa faixa de 28,72% a 40,46%, sendo que a menor solubilidade foi encontrada nos bioplásticos elaborados com 8% de caseína e 60% de sorbitol, e a maior solubilidade foi observada nos bioplásticos com 0% de caseína e 75% de sorbitol.

Figura 11 - Solubilidade de bioplásticos plastificados com sorbitol.



A hidrofiliçidade do sorbitol justifica esse aumento de solubilidade proporcional ao aumento de plastificante, visto que, quanto maior o número de hidroxilas livres maior será o numero de interações com a água favorecendo assim a solubilidade do material. O aumento da caseína proporciona uma redução na solubilidade dos bioplásticos, visto que com o aumento da concentração de proteína o plastificante serve de ponte de ligação na matriz polimérica, ficando dessa maneira, impedido de solubilizar em água.

Para aplicação dos bioplásticos como embalagens em alimentos o interesse é que ocorra redução da transferência de água entre o produto e o meio externo, e como esta propriedade está relacionada com a solubilidade do filme, filmes com alta solubilidade podem comprometer suas propriedades mecânicas e de barreira, comprometendo assim sua utilização como embalagem.

5.2.3 Umidade

A umidade corresponde à quantidade de moléculas de água, ou teor de água, que se encontra ligada ou não às diversas redes poliméricas. A umidade dos bioplásticos sofreu influencia tanto do glicerol quanto do teor de caseína (Equação 13)

$$\text{Umidade} = 5,27 + 0,54X_1 - 2,3X_2 + 0,24X_2^2 \quad R^2 = 0,78 \quad (13)$$

Onde:

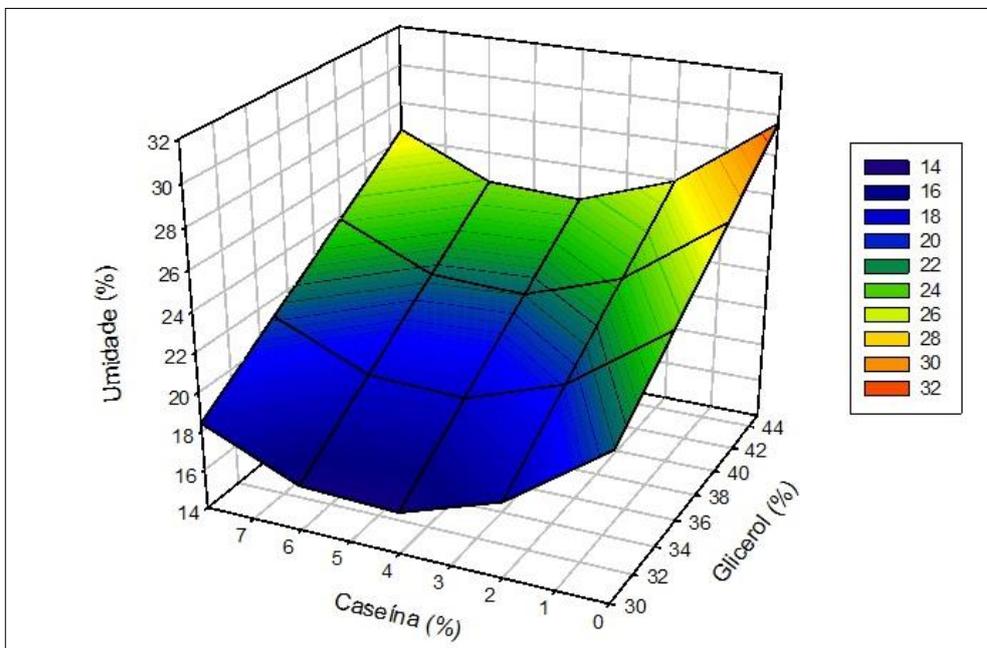
X_1 = Concentração de plastificante

X_2 = Concentração de caseína

Em todas as concentrações de caseína, quanto maior o teor de plastificante, maior a umidade. Para o glicerol, a umidade variou de 16,11% a 29,57%, sendo que a maior umidade foi percebida nos bioplásticos elaborados com 4% de caseína e 30% de glicerol e os bioplásticos que apresentaram maior teor de umidade foram aqueles elaborados com 0% de caseína e 45% de glicerol (Figura 12).

O glicerol interage com a matriz polimérica aumentando o espaço livre entre as cadeias, aumentando assim a entrada de água no bioplástico, aumentando consequentemente a umidade dos mesmos.

Figura 12 – Umidade de bioplásticos plastificados com glicerol.



Os bioplásticos plastificados com sorbitol possuíam umidade numa faixa de 7,14% a 13,35%, apresentando menor valor de umidade aqueles que foram elaborados com 6% de caseína e 60% de sorbitol e maior valor aqueles com 0% de caseína e 75% de sorbitol (Equação 14).

$$\text{Umidade} = 6,6 + 0,09X_1 - 1,71X_2 + 0,15X_2^2 \quad R^2 = 0,70 \quad (14)$$

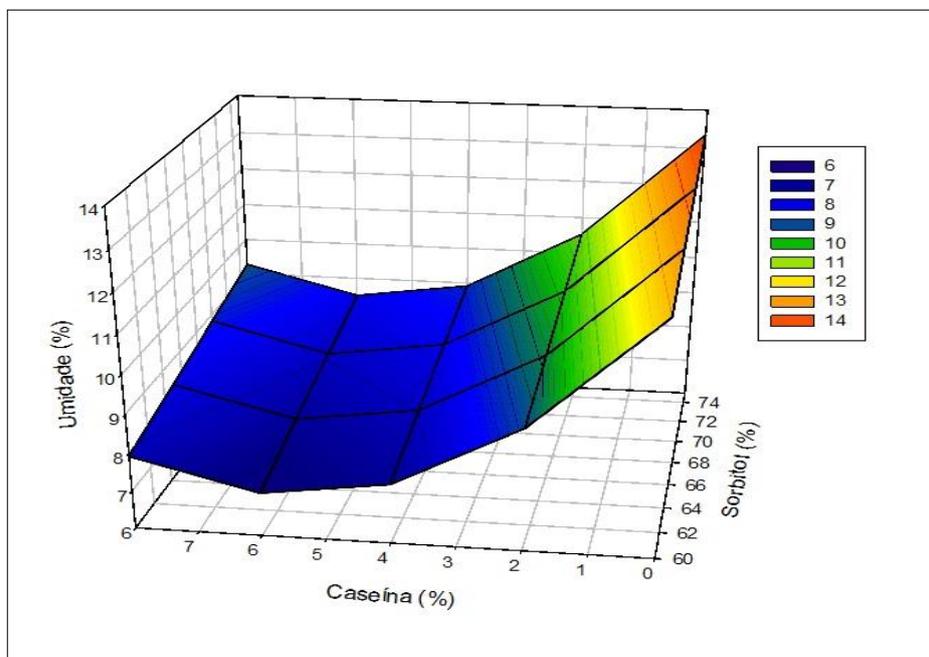
Onde:

X_1 = Concentração de plastificante

X_2 = Concentração de caseína

A Figura 13 mostra o comportamento dos bioplásticos plastificados com sorbitol, onde o aumento do teor de caseína reduziu a umidade dos filmes enquanto que o plastificante apresentou um comportamento contrário elevando a umidade dos filmes.

Figura 13 – Umidade de bioplásticos plastificados com sorbitol.



Com o aumento do teor de caseína as interações carboidrato/proteína aumentam e essas fortes interações impedem a absorção de água na matriz polimérica, o que justifica a diminuição da umidade com o aumento do teor de caseína. O aumento do teor de sorbitol aumenta a umidade devido à sua hidrofiliicidade, permitindo assim maior concentração de moléculas de água na matriz polimérica.

5.2.4 Atividade de água

A atividade de água define-se como a relação entre a pressão de vapor de um alimento com a pressão do vapor de água pura à mesma temperatura e varia de 0 a 1. É um dos parâmetros mais importantes para a indústria de alimentos visto que, através da atividade de água pode-se explicar a estabilidade do produto pela determinação da disponibilidade de água existente (água livre), já que essa dissociação permite a previsão das condições da participação dessa água em reações químicas e enzimáticas.

No presente estudo a atividade de água foi avaliada em todos os bioplásticos elaborados e não apresentou diferença significativa para nenhum dos tratamentos, dessa maneira pode-se perceber que, independente da concentração de plastificante ou de caseína adicionada à solução filmogênica para a formação do bioplástico, a atividade de água não será afetada. A

atividade de água para os bioplásticos plastificados com glicerol foi de $0,46 \pm 0,02$, e para os bioplásticos plastificados com sorbitol foi de $0,48 \pm 0,01$.

Embora a atividade de água não tenha sofrido influência do plastificante e da caseína, o mesmo não aconteceu com a umidade, mostrando que o teor de água presente na matriz polimérica pode variar, porém essa água encontra-se ligada à rede, ficando dessa maneira, indisponível para que ocorram reações químicas.

Com um aumento da atividade de água ocorre um inchamento excessivo da matriz polimérica, que leva a um incremento na difusão das moléculas de água e, conseqüentemente, diminui as propriedades de barreira destes materiais (KAMPER; FENNEMA, 1984). Sendo assim, um aumento na atividade de água é indesejável para bioplásticos.

5.2.5 Análises de Cor

Os parâmetros de cor foram determinados na superfície de secagem dos bioplásticos, ou seja, na superfície superior.

5.2.5.1 Diferença de cor

A diferença de cor (ΔE) exprime a coloração do material e em bioplásticos a cor pode afetar sua aceitação tanto em aplicações comestíveis como não comestíveis (embalagens). Os bioplásticos plastificados com glicerol apresentaram um declínio na diferença de cor quando a concentração de caseína foi aumentada e não houve diferença na concentração de glicerol (Equação 15).

$$\Delta E = 55,37 + 4,51X_2 - 0,55X_2^2 \quad R^2 = 0,55 \quad (15)$$

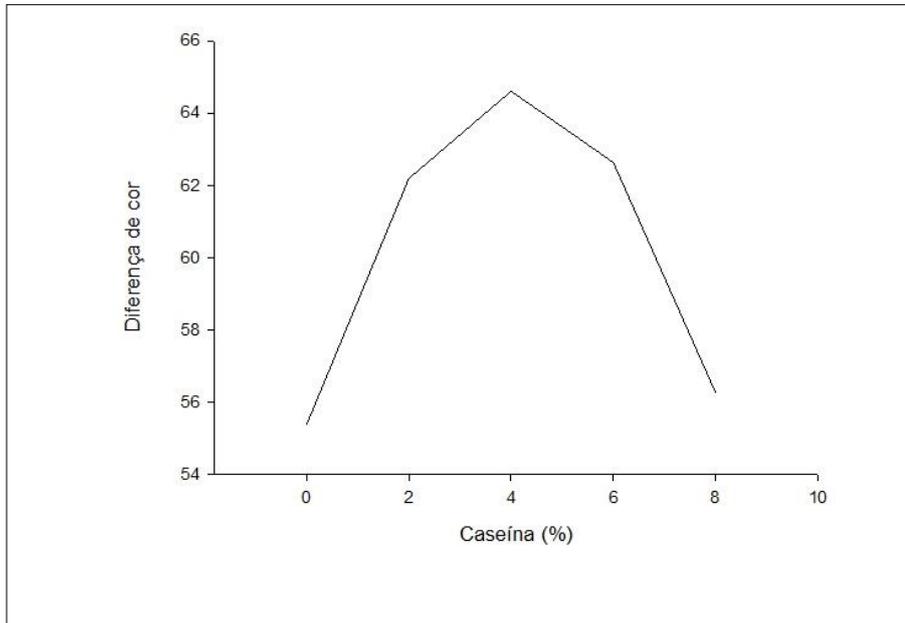
Onde:

ΔE = Diferença de cor

X_2 = Concentração de caseína

De acordo com a Figura 14, observou-se que a diferença de cor atingiu um ponto máximo com 4% de caseína e a partir desse ponto houve um declínio significativo. A diferença de cor variou de 55,37 a 64,61.

Figura 14 - Diferença de cor para bioplásticos plastificados com glicerol.



Segundo Su et al. (2012) normalmente em bioplásticos à base de proteínas, a cor é praticamente afetada pela concentração de proteína. A permeabilidade ao vapor de água presente em bioplásticos tenderá a diluir a cor amarela e diminuir a ΔE desses bioplásticos. Elevados valores de ΔE significa que os filmes têm menos variação de amarelecimento e menor intensidade de escuridão.

A ΔE dos bioplásticos plastificados com sorbitol foi influenciada tanto pela concentração de plastificante quanto a concentração de caseína (Equação 16). Apresentando uma elevação do ΔE até que a partir do ponto máximo a adição da caseína reduz o ΔE .

$$\Delta E = 82,06 - 0,29X_1 - 1,07X_2 - 0,31X_2^2 \quad R^2 = 0,64 \quad (16)$$

Onde:

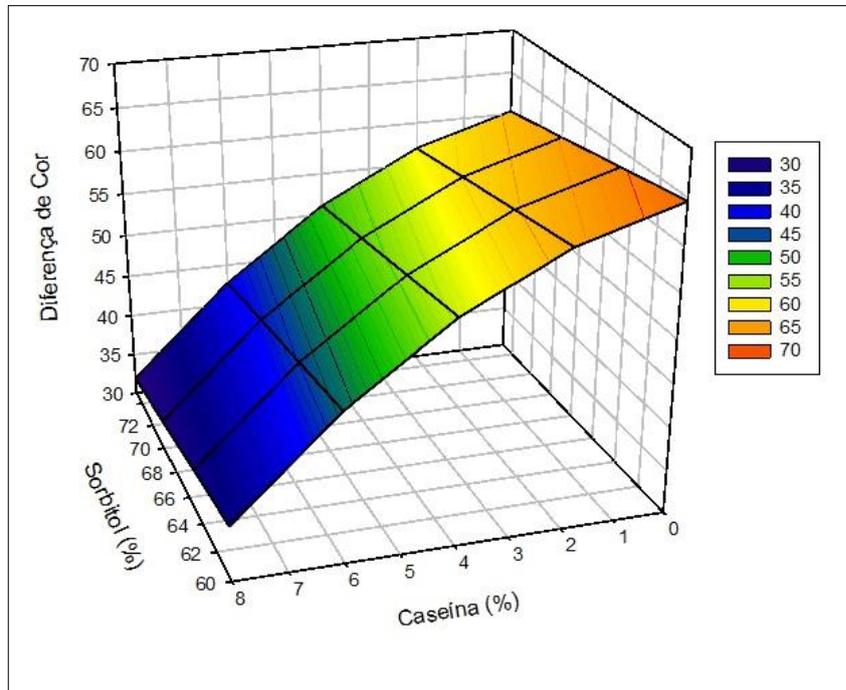
ΔE = Diferença de cor

X_1 = Concentração de plastificante

X_2 = Concentração de caseína

Os bioplásticos sofreram uma influência muito maior do teor de caseína que do plastificante adicionado à matriz polimérica, o menor valor de ΔE (31,91) foi encontrado na formulação de 8% de caseína e 75% de sorbitol, enquanto que o maior valor de ΔE (64,66) foi percebido nos bioplásticos com 0% de caseína e 30% de sorbitol, esse comportamento é ilustrado no gráfico de superfície de resposta ilustrado na Figura 15.

Figura 15 - Diferença de cor de bioplásticos plastificados com sorbitol



5.2.5.2 Opacidade

A avaliação da opacidade de um material demonstra sua maior ou menor transparência. A baixa transparência de um material é caracterizada pelo bloqueio da passagem de luz. Para a elaboração de bioplásticos que visam utilização como embalagens ou ainda como coberturas para alimentos, uma maior transparência tende a ser melhor (YANG; PAULSON, 2000) quando se deseja manter as características originais do produto, como a cor, por exemplo.

Os bioplásticos plastificados com glicerol apresentaram maiores valores de opacidade com o aumento do teor de caseína na matriz polimérica. A Equação 17 foi a que melhor se ajustou aos dados obtidos durante a análise.

$$\text{Opacidade} = 9,60 + 0,013X_1 + 0,59X_2 + 0,042X_2^2 - 0,016X_1X_2 \quad R^2 = 0,65 \quad (17)$$

Onde:

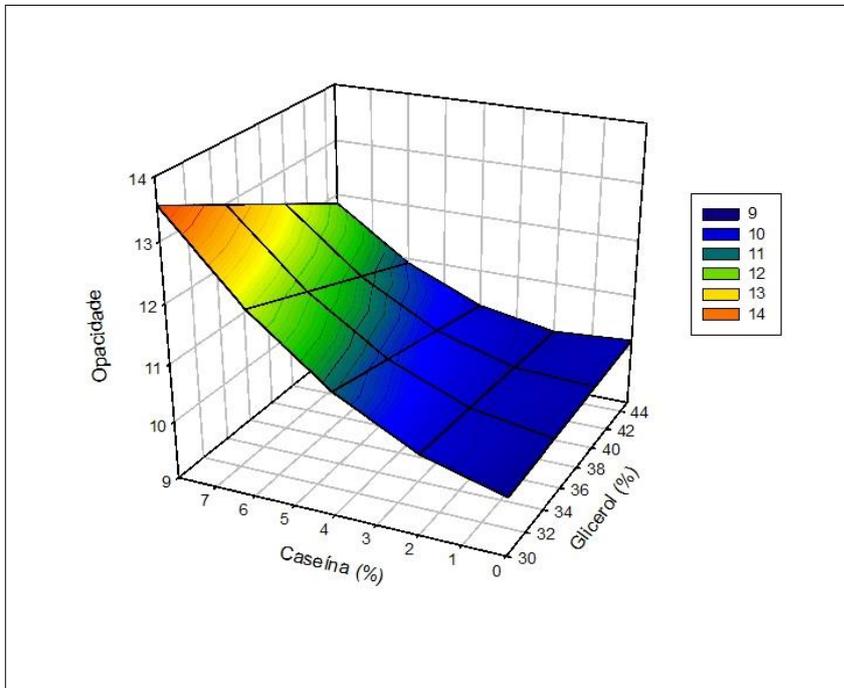
X_1 = Concentração de plastificante

X_2 = Concentração de caseína

A opacidade nos bioplásticos plastificados com glicerol obteve um declínio com o aumento do teor de plastificante, sendo que esse declínio foi intensificado com o aumento do teor da caseína, dessa maneira, a opacidade sofreu influência da concentração do plastificante,

do teor de caseína e também da interação entre os dois, como pode ser visto na Figura 16. A opacidade do bioplástico depende da estrutura da matriz polimérica (se mais amorfo será mais transparente e, se mais cristalino será mais opaco) (CRIPPA, 2006).

Figura 16 - Opacidade de bioplásticos plastificados com glicerol.



A opacidade dos bioplásticos diminuiu com o aumento da concentração de glicerol, provavelmente pelo efeito de diluição provocado pelo glicerol que é um produto incolor e transparente (PASCHOALICK et al., 2003).

Nos bioplásticos plastificados com sorbitol a opacidade sofreu influencia apenas da caseína, Equação 18 foi a que melhor se ajustou aos dados avaliados.

$$\text{Opacidade} = 10,02 + 0,03X_2 + 0,04X_2^2 \quad R^2 = 0,90 \quad (18)$$

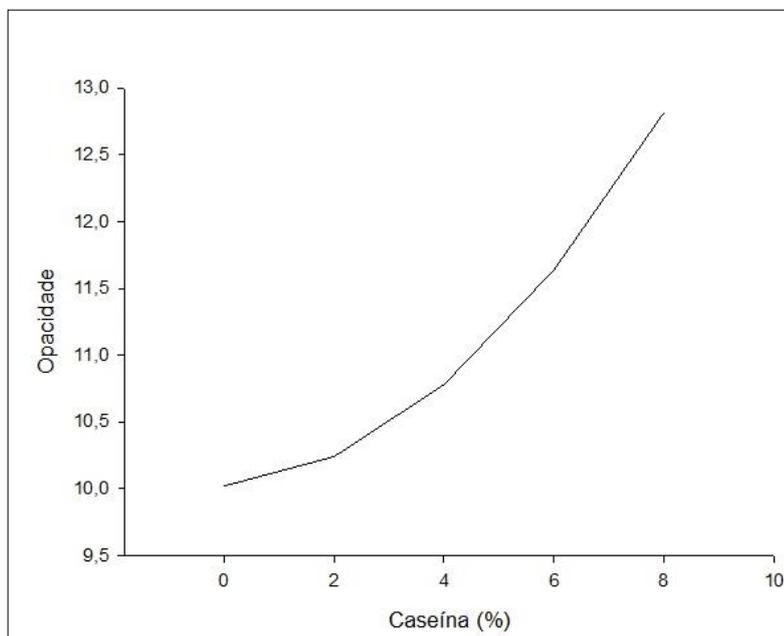
Onde:

X_2 = Concentração de caseína

De acordo com a Figura 17, é possível perceber que a opacidade aumentou com o aumento do teor de caseína nos bioplásticos, variando numa faixa de 10,02 a 12,82. Esse aumento na opacidade pode ser consequência da dispersão da luz produzida pelas moléculas de caseína completamente distribuídas na rede polimérica que constitui o bioplástico, reduzindo assim a luz total transmitida através da película. A presença de uma fase dispersa promove opacidade em decorrência das diferenças do índice de refração de ambas as fases, do

tamanho e da concentração das moléculas que formam a matriz polimérica (VILLALOBOS et al, 2005).

Figura 17 – Opacidade de bioplásticos plastificados com sorbitol



Para bioplásticos utilizados como embalagens de alimentos, dependendo da aplicação, menores valores de opacidade são desejáveis visto que, essa característica poderia influenciar de forma negativa na escolha do consumidor pelo produto embalado, devido a uma menor nitidez na visualização do alimento contido na embalagem. Porém, em outras finalidades esta opacidade é desejada, e um exemplo disso é quando o bioplástico será utilizado para revestir alimentos que podem sofrer influência da luz, como a opacidade impede que a luz seja transmitida para além da película esses alimentos estarão protegidos.

5.2.5.3 Tonalidade

A tonalidade dos bioplásticos plastificados com glicerol variou de -2,09 a 4,36, e sofreu influência tanto do plastificante quanto da concentração de caseína e também da interação entre essas duas substâncias (Equação 19). Foram avaliados valores negativos para a tonalidade desses bioplásticos.

$$\text{Tonalidade} = -8,99 + 0,23X_1 + 2,52X_2 - 0,057X_1X_2 \quad R^2 = 0,83 \quad (19)$$

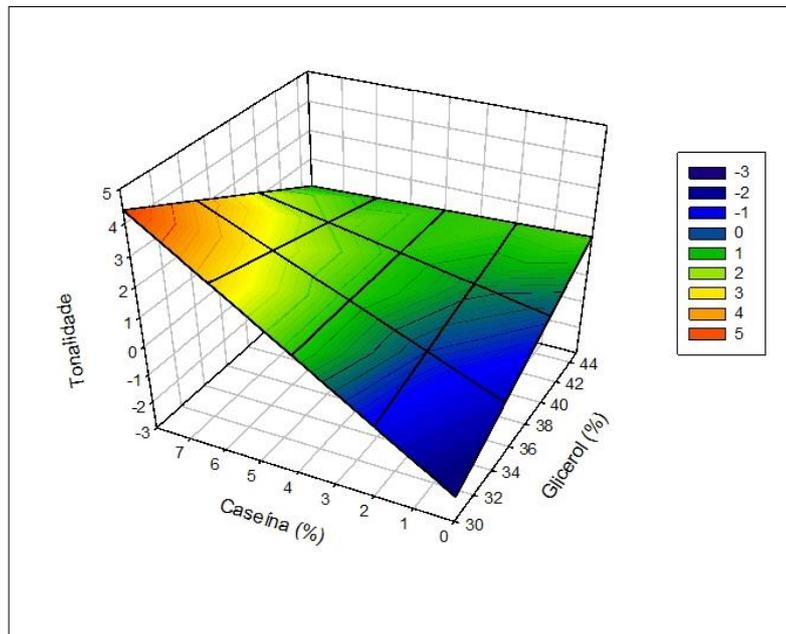
Onde:

X_1 = Concentração de plastificante

X_2 = Concentração de caseína

Como pode ser visto na Figura 18, com o aumento da concentração de caseína houve um aumento na tonalidade dos bioplásticos, para o plastificante, nas concentrações de 0%, 2% e 4% de caseína a tonalidade aumentou com o aumento da concentração do plastificante, nas concentrações de 6% e 8 % um comportamento inverso foi percebido, ou seja, houve um declínio na tonalidade com o aumento da concentração do plastificante.

Figura 18 - Tonalidade de bioplásticos plastificados com glicerol



A tonalidade dos bioplásticos plastificados com sorbitol não apresentou influência do plastificante, dessa maneira seu comportamento foi dependente da concentração de caseína adicionada à matriz polimérica. A Equação 20 apresenta o modelo estatístico que melhor se ajustou aos dados de tonalidade para bioplásticos plastificados com o sorbitol.

$$\text{Tonalidade} = 0,56 + 1,17X_2 - 0,12X_2^2 \quad R^2 = 0,88 \quad (20)$$

Onde:

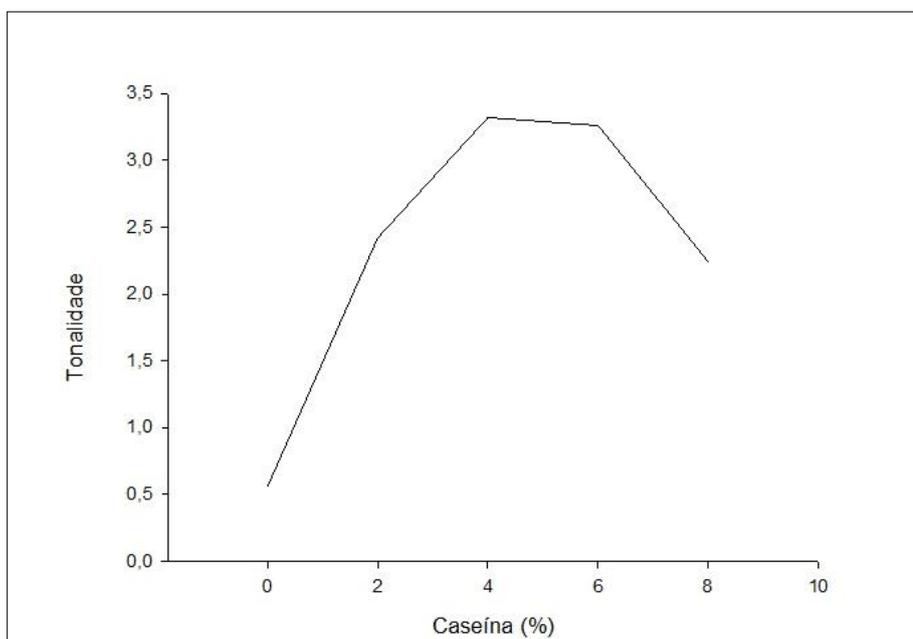
X_2 = Concentração de caseína

Os bioplásticos plastificados com sorbitol apresentaram um aumento na tonalidade com o aumento da concentração da caseína até determinado ponto (4%) a partir de então com o aumento do teor de caseína houve uma redução da tonalidade (Figura 19).

A tonalidade é a qualidade da cor que pode ser descrita pelas palavras vermelho, amarelo, verde, azul (REGULA, 2004). A diminuição da tonalidade e consequente aumento

da opacidade dos bioplásticos são devido ao complexo caseína/amido formar uma densa estrutura reticulada que é estabilizada por extensas pontes de hidrogênio que provavelmente apresenta uma estrutura altamente cristalina.

Figura 19 - Tonalidade de bioplásticos plastificados com glicerol



5.2.5.4 Saturação

Bioplásticos plastificados com glicerol obtiveram um aumento de saturação proporcional ao aumento da concentração de caseína (Equação 21).

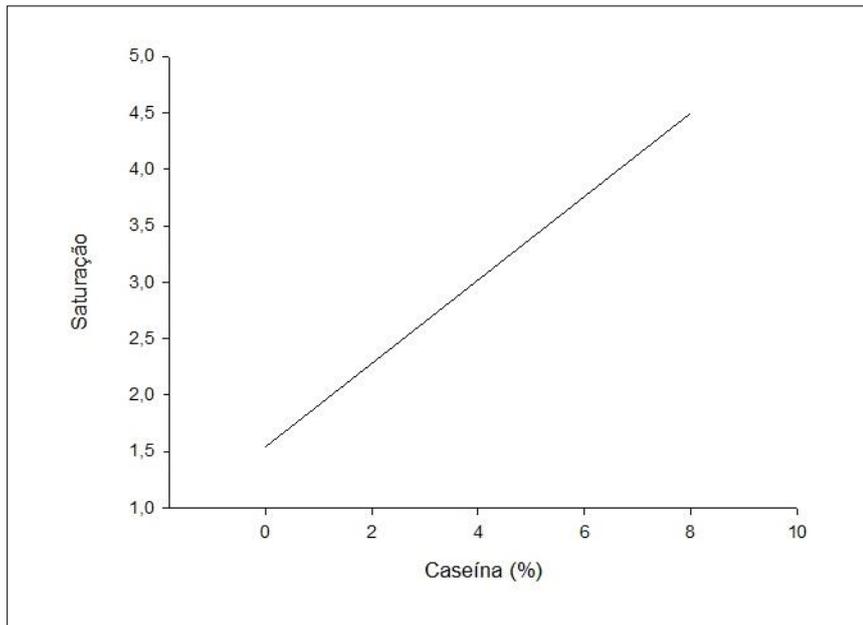
$$\text{Saturação} = 1,54 + 0,37X_2 \quad R^2 = 0,75 \quad (21)$$

Onde:

X_2 = Concentração de caseína

Os valores de saturação variaram de 1,54 a 4,5, sendo o menor valor na formulação de 0% de caseína e o maior valor nos bioplásticos elaborados com 8% de caseína (Figura 20). A saturação é a qualidade da cor pela qual se pode distinguir uma cor forte de uma cor fraca ou está relacionada a quantidade de cor existente (RÉGULA, 2004).

Figura 20 - Saturação de bioplásticos plastificados com glicerol



Os bioplásticos plastificados com sorbitol obtiveram valores de saturação numa faixa de 1,55 a 3,56. Sendo que o aumento da saturação ocorreu quando aumentou o teor de caseína na matriz polimérica. A Equação 22 apresenta o modelo estatístico que melhor se adequou aos valores de saturação dos bioplásticos avaliados.

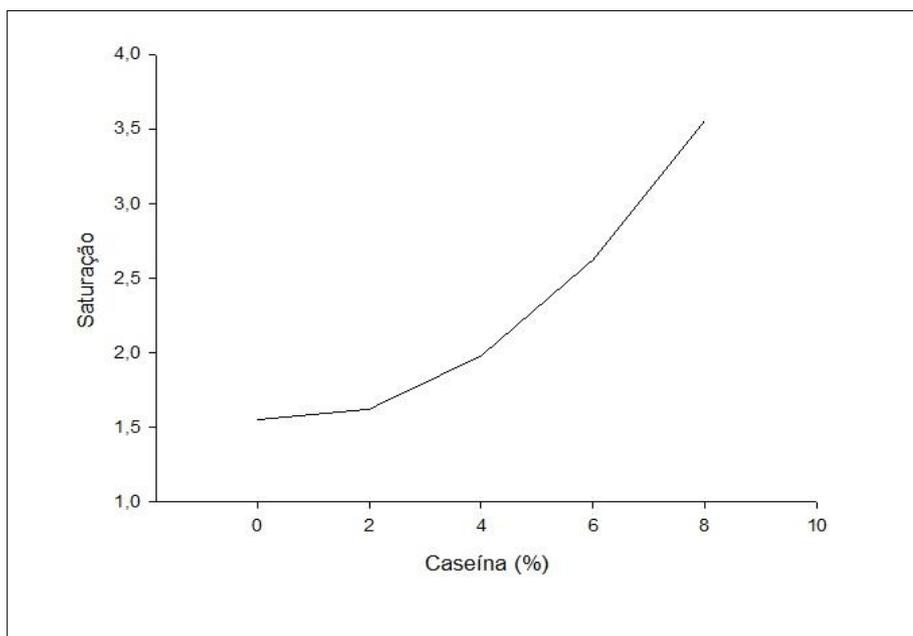
$$\text{Saturação} = 1,55 - 0,037X_2 + 0,036X_2^2 \quad R^2 = 0,72 \quad (22)$$

Onde:

X_2 = Concentração de caseína

Na Figura 21 é possível visualizar o comportamento da saturação para os bioplásticos plastificados com sorbitol. Segundo Lopes (2008) a saturação de uma cor corresponde à quantidade de cor branca que a cor apresenta. Logo, percebe-se que quanto maior o teor de caseína adicionada ao bioplástico maior a quantidade de cor branca o que infere também numa maior opacidade.

Figura 21 - Saturação de bioplásticos plastificados com sorbitol



5.2.6 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos bioplásticos foram avaliadas de acordo com os princípios da Norma D – 882 ASTM (2009). Para a realização dos ensaios de tração todos os corpos de prova foram avaliados visualmente quanto aos danos que poderiam influenciar nas respostas do ensaio. Dessa maneira, os corpos de prova avaliados não possuíam nenhum tipo de pico, corte ou bolha em toda sua superfície. Foram então avaliados quanto a resistência à tração e o percentual de deformação dos bioplásticos.

5.2.6.1 Resistência à tração

Para avaliação da resistência à tração dois parâmetros foram avaliados, a tensão máxima, ou seja, a máxima tensão suportada pelo bioplástico e a tensão na ruptura que se refere à tensão onde ocorreu a ruptura do material.

A tensão máxima e de ruptura avaliadas foram àquelas conhecidas como tensão máxima de engenharia e tensão de ruptura de engenharia, pois a área utilizada para o cálculo destas tensões foi a área inicial da seção transversal do corpo de prova e não a área correspondente ao momento em que essas tensões foram atingidas pelo bioplástico.

Ao avaliar a tensão máxima para os bioplásticos plastificados com glicerol através de uma regressão múltipla foi possível perceber que tanto o plastificante quanto a adição de

caseína na matriz polimérica afetaram a tensão máxima. O modelo estatístico que melhor se ajustou aos dados avaliados está apresentado na Equação 23.

$$\sigma_M = -6,3 + 0,47X_1 - 0,098X_2 - 0,0065X_1^2 \quad R^2 = 0,62 \quad (23)$$

Onde:

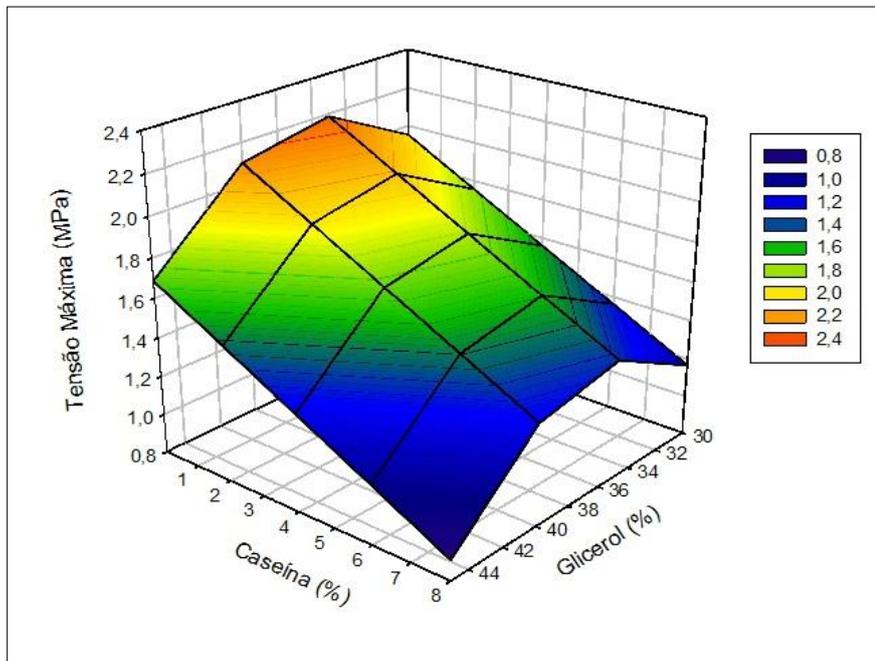
σ_M = Tensão máxima

X_1 = Concentração de plastificante

X_2 = Concentração de caseína

O glicerol influenciou de forma mais intensa a tensão máxima destes bioplásticos do que a caseína adicionada. É possível perceber que nas concentrações de 35% e 40% de glicerol os bioplásticos obtiveram uma tensão máxima maior do que em todas as outras concentrações utilizadas (Figura 22). Nas concentrações de plastificante inferiores a 35%, o glicerol interagiu com a matriz polimérica mas não o suficiente para aumentar a mobilidade molecular aumentando apenas o grau de interações e a rigidez da matriz, fenômeno este conhecido como efeito antiplastificante. a partir de 35% o glicerol aumentou a mobilidade molecular o que proporciona ao bioplástico maior flexibilidade.

Figura 22 - Tensão máxima de bioplásticos plastificados com glicerol.



Para a caseína, foi possível perceber que quanto maior o teor menor o valor de tensão máxima e conseqüentemente menor a resistência mecânica. O maior valor de tensão máxima (2,19 MPa) foi percebida na concentração de 0% de caseína e 35% de glicerol, enquanto que o menor valor (0,90 MPa) foi encontrado na concentração de 8% de caseína e 45% de glicerol. Para bioplásticos plastificados com sorbitol apenas o teor de caseína apresentou influência na tensão máxima (Equação 24).

$$\sigma_M = 2,78 - 0,35X_2 + 0,035X_2^2 \quad R^2 = 0,68 \quad (24)$$

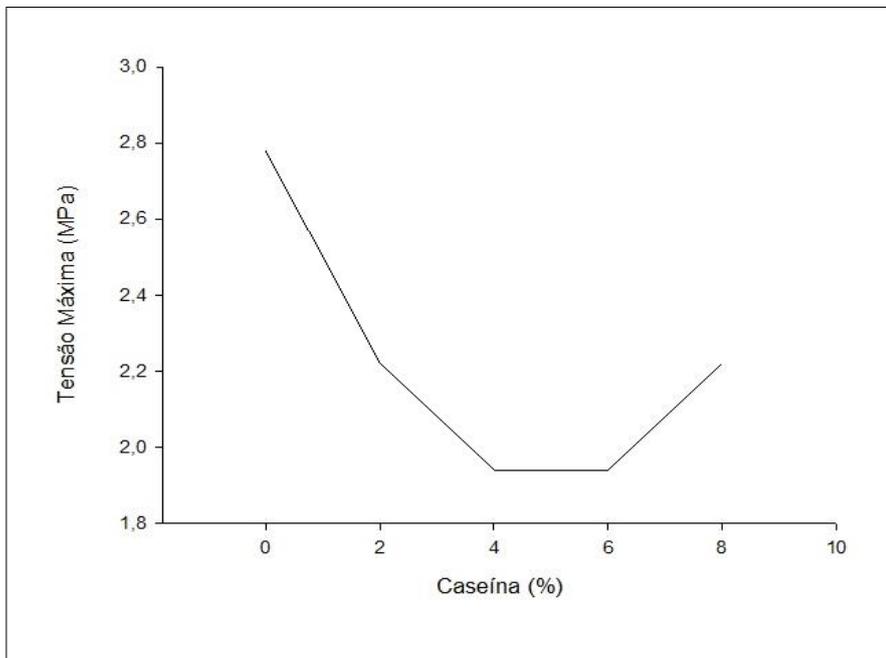
Onde:

σ_M = Tensão máxima

X_2 = Concentração de caseína

Como pode ser visto na Figura 23, na região entre 4% e 6% de proteína, apresenta-se uma região predominante de tensão máxima num valor crítico de 1,93 MPa, na região em que os bioplásticos continham menos de 4% de caseína houve uma redução da tensão máxima com o aumento do teor de caseína, efeito contrário foi percebido com bioplásticos que apresentavam mais de 6% de caseína em sua composição.

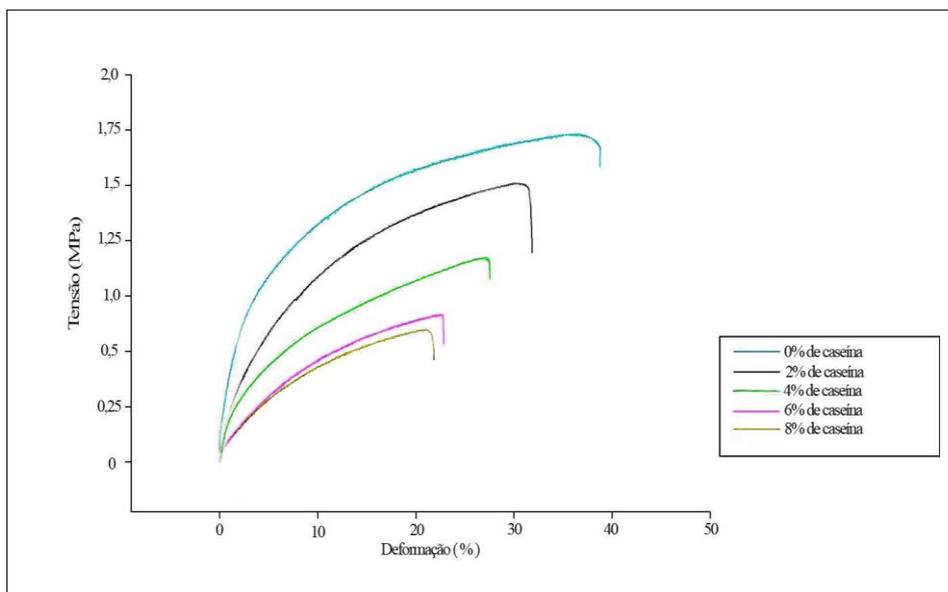
Figura 23 - Tensão máxima de bioplásticos plastificados com sorbitol.



Para ambos os plastificantes, tal como a proporção de caseína aumentou os bioplásticos tornaram-se menos resistentes, o que é coerente com o aspecto de uma fase dispersa de polímero rico em proteína, o que limita as forças de coesão da matriz de amido. A incompatibilidade dos dois materiais resulta numa matriz de amido interrompido, levando à redução da sua resistência mecânica.

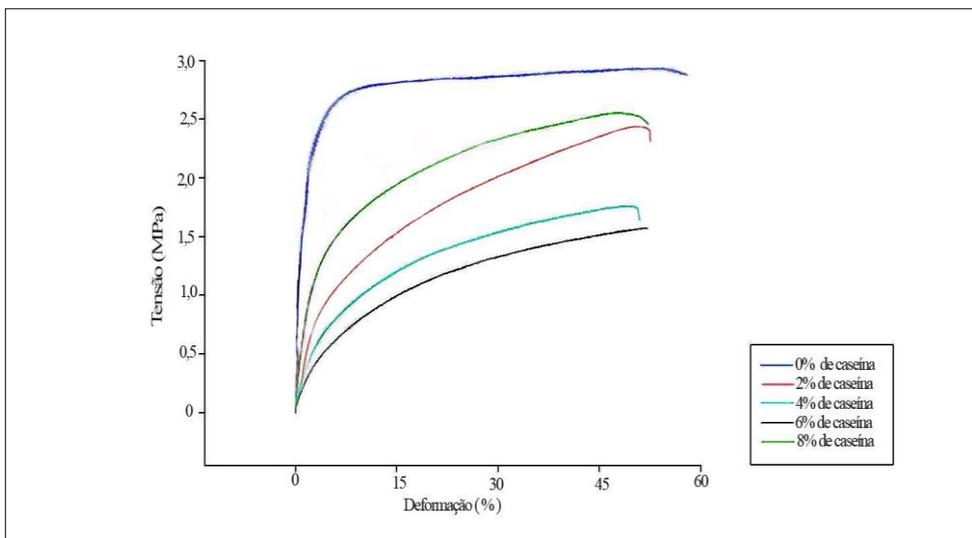
A Figura 24 ilustra o comportamento do diagrama tensão x deformação dos bioplásticos plastificados com um único nível de glicerol (30%) em todas as concentrações de caseína utilizadas. Sendo possível perceber nitidamente que quanto maior o teor de caseína menor a tensão máxima apresentada por esses bioplásticos.

Figura 24 - Diagrama tensão x deformação para bioplásticos plastificados com 30 % de glicerol.



Da mesma maneira a Figura 25 demonstra o diagrama tensão x deformação para os bioplásticos plastificados com sorbitol (60%). Onde é possível perceber que a tensão máxima diminuiu com o aumento do teor de caseína, exceto para a concentração de 8% onde a tensão máxima apresentou um valor maior do que aquela percebida com 6% de caseína.

Figura 25 - Diagrama tensão x deformação de bioplásticos plastificados com 60% de sorbitol.



Os bioplásticos plastificados com glicerol apresentaram uma influencia tanto do plastificante quanto do teor de caseína adicionado à matriz polimérica, bem como da interação entre a matriz polimérica e o glicerol, em sua tensão de ruptura (Equação 25).

$$\sigma_r = 1,76 - 0,0204X_1 - 0,33X_2 + 0,0097X_2^2 + 0,0049X_1X_2 \quad R^2 = 0,59 \quad (25)$$

Onde:

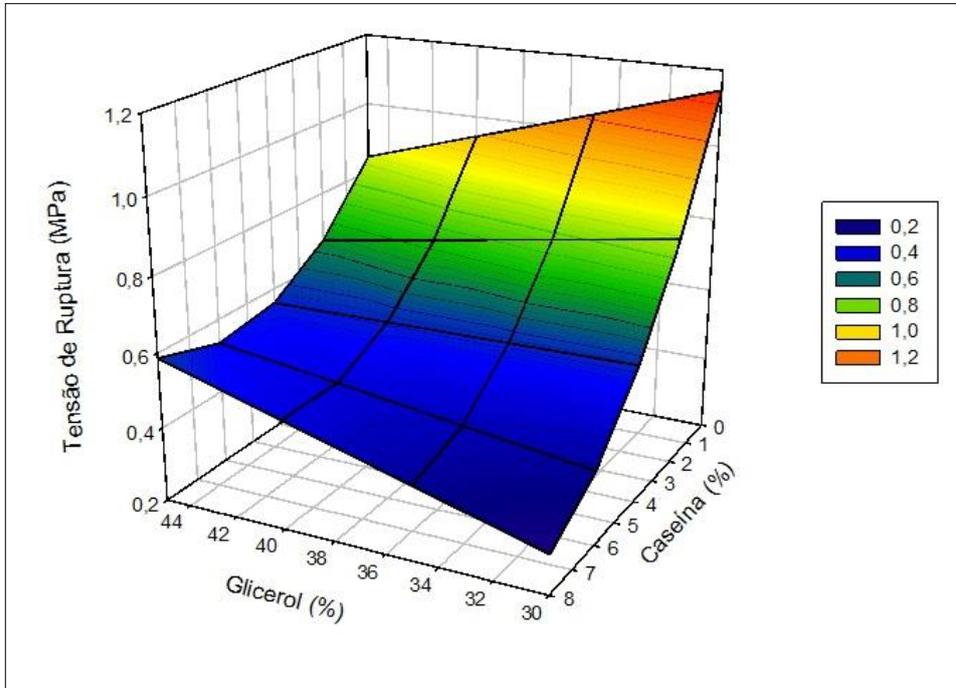
σ_r = Tensão de ruptura

X_1 = Concentração de plastificante

X_2 = Concentração de caseína

A tensão de ruptura diminuiu com o aumento do teor de caseína, para bioplásticos plastificados com glicerol. O plastificante apresentou um efeito semelhante, exceto àqueles que continham 6% e 8% de caseína em sua composição, nesses bioplásticos o aumento do teor de plastificante acarretou em um aumento da tensão de ruptura (Figura 26).

Figura 26 - Tensão de ruptura de bioplásticos plastificados com glicerol.



A menor tensão de ruptura corrobora com os resultados de opacidade e tonalidade, mostrando que há formação de aglomerados em concentrações maiores de caseína como, por exemplo, 6% e 8%. Esses aglomerados geram pontos de tensão que tornam o bioplástico mais frágil e quebradiço, diminuindo a tensão de ruptura.

Um comportamento semelhante foi percebido nos bioplásticos plastificados com sorbitol, onde o aumento na concentração de caseína diminuiu a tensão de ruptura, exceto para bioplásticos que continham 8% de caseína em sua formulação que apresentaram um singelo aumento na tensão de ruptura. Através da análise múltipla de regressão foi possível perceber que tanto o teor de caseína quanto o teor de plastificante influenciaram na tensão de ruptura, e a equação 24 foi o modelo que melhor representou esse comportamento.

$$\sigma_r = 4,11 - 0,0362X_1 - 1,05X_2 + 0,045X_2^2 + 0,0087X_1X_2 \quad R^2 = 0,69 \quad (26)$$

Onde:

σ_r = Tensão de ruptura

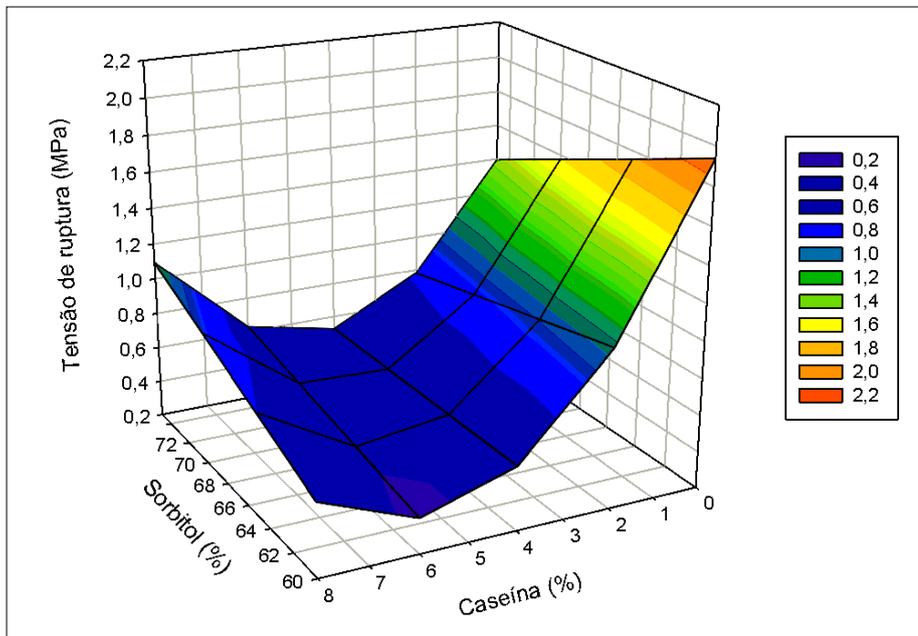
X_1 = Concentração de plastificante

X_2 = Concentração de caseína

É possível perceber através da Equação 26 que o teor de caseína influenciou a tensão de ruptura de forma mais intensa que o teor de plastificante e a interação entre o plastificante e a

caseína. O comportamento apresentado pela tensão de ruptura pode ser visualizado na Figura 27.

Figura 27 - Tensão de ruptura de bioplásticos plastificados com sorbitol.



O declínio da tensão de ruptura pode ser explicada como consequência de uma dispersão ineficiente da proteína na matriz polimérica demonstrando que a transferência de tensão de proteína e amido não ocorreu adequadamente. O comportamento mecânico ideal de bioplásticos deve vir acompanhado de altos valores de alongamento associados com baixos valores de tensão de ruptura (AUDIC e CHAUFER, 2005).

Comportamento semelhante foi percebido por Al-Hassan e Norziah (2012) que ao avaliarem se as propriedades mecânicas sofriam efeito do teor de proteína e do plastificante em bioplásticos de amido de sagu (*Metroxylon sagu*) puro e em misturas com proteína de peixe perceberam que Os bioplásticos que continham apenas o amido apresentaram maior resistência mecânica que aqueles que foram elaborados com mistura de amido:proteína.

5.2.6.2 Deformação

A deformação máxima é aquela deformação que o material atinge no momento em que sua tensão máxima é atingida. A deformação máxima de bioplásticos plastificados com glicerol no presente estudo foi determinada de acordo com a Equação 27. Foi possível perceber que tanto o glicerol quanto a caseína interferiram na deformação máxima desses materiais.

$$\varepsilon_M = 295,79 - 14,11X_1 + 10,6X_2 + 0,18X_1^2 - 0,49X_2^2 - 0,18X_1X_2 \quad R^2 = 0,71 \quad (27)$$

Onde:

ε_M = Deformação máxima

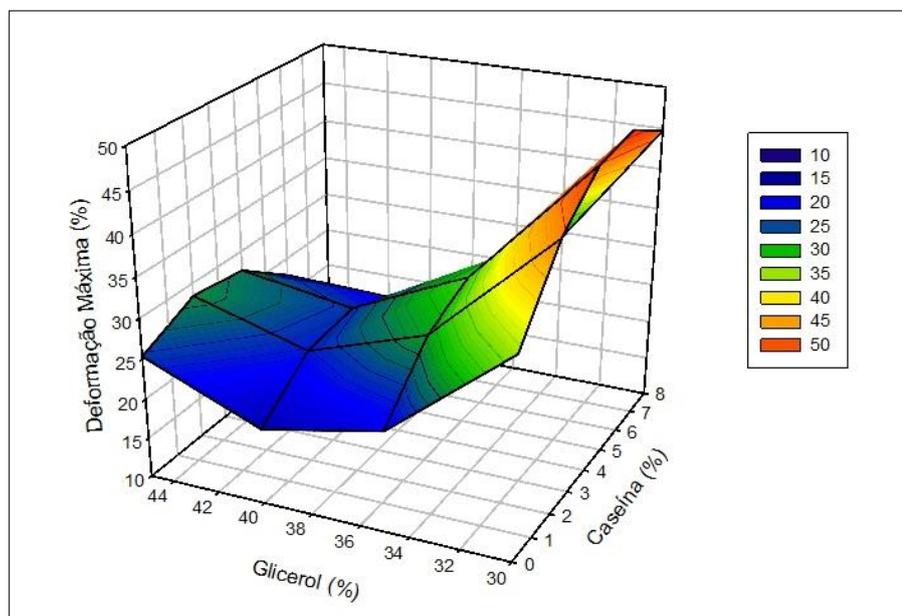
X_1 = Concentração de plastificante

X_2 = Concentração de Caseína

Assim, nota-se que tanto o teor de plastificante quanto o teor de caseína e a interação entre eles influenciaram na deformação máxima dos bioplásticos plastificados com glicerol. Na Figura 28 é possível perceber que o aumento do teor de caseína aumentou a deformação máxima dos bioplásticos plastificados com 30% de glicerol.

À medida que aumentou o teor de plastificante a adição de caseína proporcionou um leve aumento na deformação máxima até certo ponto (4% de caseína), proporcionando um declínio da deformação máxima após esse ponto (6% e 8% de caseína). O comportamento do plastificante apresentou-se diferente do esperado, visto que, quanto maior a concentração adicionada à matriz polimérica menor a deformação máxima do material. Dessa maneira, esses resultados estão de acordo com os resultados de tensão máxima para este plastificante, onde observou-se um efeito antiplastificante.

Figura 28 - Deformação máxima de bioplásticos plastificados com glicerol



Esse comportamento pode ainda ser comprovado com a não influência do glicerol na solubilidade dos bioplásticos em água, o que evidencia que o glicerol interagiu com a proteína

e com as cadeias de amilose e amilopectina do amido contidos na matriz polimérica de forma que não houve interação com as moléculas de água e conseqüentemente não houve mobilidade das moléculas, provocando assim um bioplástico menos flexível, o que comprova um efeito antiplastificante do glicerol neste trabalho. A caseína, no entanto, apresentou-se como um plastificante, fato que pode ser justificado pelo fato de uma dispersão ineficiente da caseína na matriz polimérica o que proporciona um bioplástico mais frágil e flexível.

Os bioplásticos plastificados com sorbitol apresentaram uma deformação máxima que sofreu influencia tanto do plastificante quanto do teor de proteína (Equação 28).

$$\varepsilon_M = -61,94 + 1,67X_1 - 1,33X_2 \quad R^2 = 0,65 \quad (28)$$

Onde:

ε_M = Deformação máxima

X_1 = Concentração de plastificante

X_2 = Concentração de caseína

A Figura 29 mostra a superfície de resposta do comportamento da deformação máxima dos bioplásticos plastificados com sorbitol, onde é possível perceber que o aumento do teor de sorbitol nos bioplásticos proporcionou uma maior flexibilidade nos mesmos enquanto que o maior teor de caseína diminuiu a tensão máxima dos bioplásticos tornando-os mais quebradiços.

A maior deformação máxima (63,31%) foi apresentada em bioplásticos que continham 0% de caseína e 75 % de sorbitol em sua composição enquanto que a menor deformação máxima (27,62%) foi percebida nos bioplásticos elaborados com 8% de caseína e 60% de sorbitol.

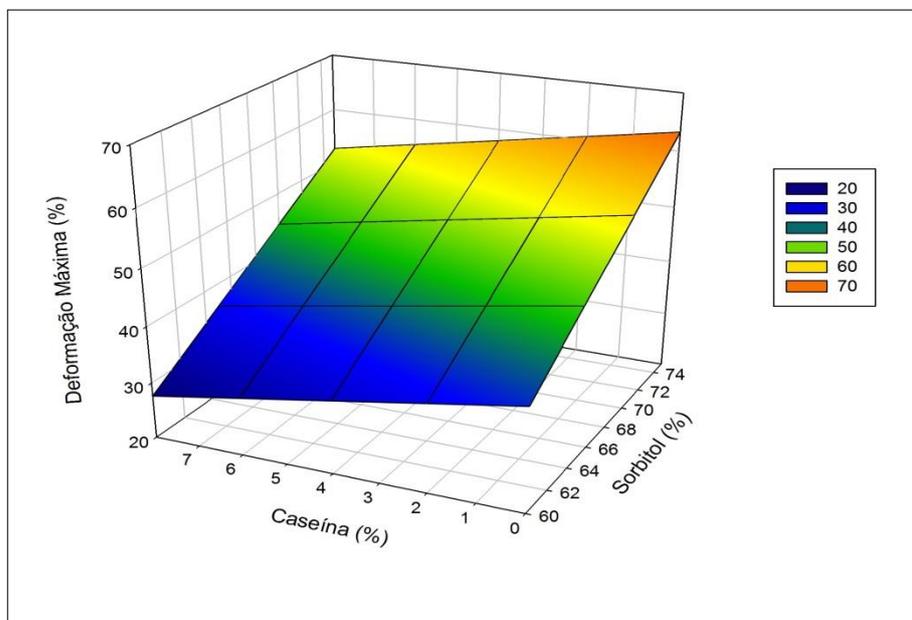


Figura 29 - Deformação máxima de bioplásticos plastificados com sorbitol.

O comportamento apresentado na Figura 29 mostra que o sorbitol agiu como plastificante reduzindo as forças intermoleculares da matriz polimérica e proporcionando uma mobilidade das moléculas o que torna o bioplástico mais flexível e maleável, fato que pode ter sido influenciado pela hidrofiliçidade do sorbitol. A caseína, devido a uma melhor interação com a matriz polimérica na presença desse plastificante proporcionou uma redução na deformação máxima.

A deformação na ruptura refere-se à deformação que o bioplástico consegue atingir até o momento em que se rompe ou começa a romper. A obtenção dessa informação é de importância para que seja possível mensurar o quanto esse bioplástico se alongará antes que ocorra uma ruptura do material, visto que após atingir a tensão máxima ele continua alongando até que ocorra o rompimento.

Os bioplásticos plastificados com glicerol apresentaram uma deformação de ruptura dependente tanto do teor de glicerol quanto da caseína adicionadas a matriz polimérica. O modelo estatístico que melhor se ajustou aos dados está demonstrado na Equação 29.

$$\varepsilon_r = 240,7 - 10,51X_1 + 6,78X_2 + 0,12X_1^2 - 0,8X_2^2 \quad R^2 = 0,59 \quad (29)$$

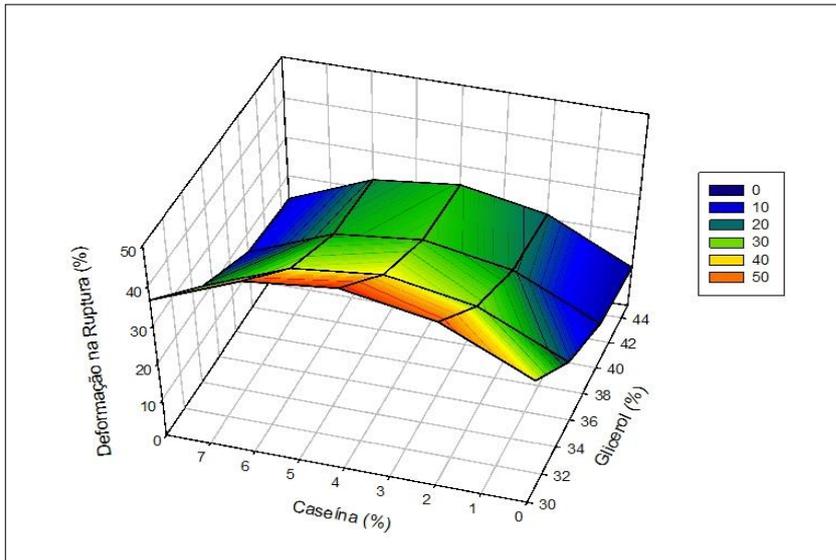
Onde:

ε_r = Deformação na ruptura

X_1 = Concentração de plastificante

X_2 = Concentração de caseína

Figura 30 - Deformação na ruptura para bioplásticos plastificados com glicerol



Os bioplásticos apresentam a característica de possuir uma deformação de ruptura próxima da deformação máxima. De acordo com a Figura 30, foi possível perceber que a caseína aumentou a deformação na ruptura até certo ponto. Comportamento semelhante ao encontrado para a deformação máxima.

O modelo estatístico que melhor se ajustou aos dados obtidos para a deformação na ruptura de bioplásticos plastificados com sorbitol está demonstrada na Equação 30.

$$\varepsilon_r = -18,32 + 1,06X_1 - 7,38X_2 + 0,87X_2^2 \quad R^2 = 0,68 \quad (30)$$

Onde:

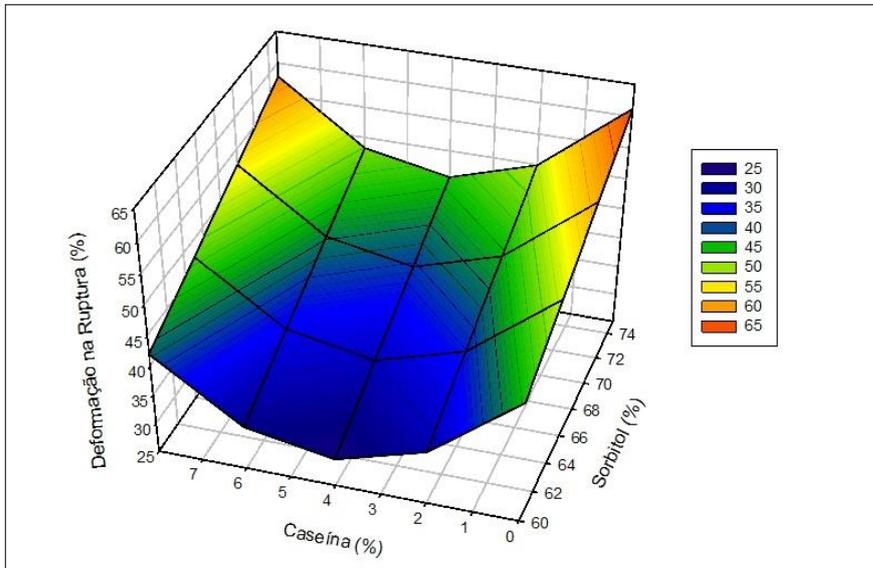
ε_r = Deformação na ruptura

X_1 = Concentração de plastificante

X_2 = Concentração de caseína

Para os bioplásticos plastificados com sorbitol a caseína apresentou um comportamento oposto (Figura 31). O aumento do teor de caseína proporcionou um declínio na deformação na ruptura desses materiais até aqueles bioplásticos que continham 4% de caseína em sua composição.

Figura 31 - Deformação na ruptura de bioplásticos plastificados com sorbitol.



Os bioplásticos que possuíam mais de 4% de caseína apresentaram um aumento na deformação na ruptura com o aumento do teor da proteína. Em todas as concentrações de caseína estudada o plastificante influenciou positivamente a deformação na ruptura, ou seja, quanto maior a concentração de plastificante presente na matriz polimérica maior a deformação na ruptura. O mesmo comportamento foi percebido para a deformação máxima dos bioplásticos plastificados com sorbitol.

A deformação é importante parâmetro mecânico visto que para a utilização em embalagens de alimentos é necessário que o bioplástico possua uma flexibilidade suficiente para que contenha o alimento sem que ocorra um rompimento do mesmo. Essa propriedade deve estar aliada a uma tensão de ruptura suficiente para que o bioplástico suporte a carga aplicada pelo alimento. A razão entre a tensão e a deformação deve ser avaliada para cada tipo de utilização do bioplástico, ou seja, dependendo da aplicação o bioplástico deverá ser mais rígido ou mais flexível.

6 CONCLUSÕES

A metodologia empregada no desenvolvimento dos bioplásticos à base de amido de araruta com adição de diferentes teores de caseína e plastificante mostrou-se satisfatória para a obtenção dos bioplásticos.

O amido da araruta apresentou-se como uma fonte de produção de bioplásticos, devido ao seu alto teor de amido e amilose e baixo teor dos constituintes menores que poderiam afetar negativamente a produção do bioplástico.

A partir do presente estudo pôde-se concluir que a adição da caseína interferiu nas propriedades dos bioplásticos. De maneira geral, a caseína diminuiu a resistência à tração e contribuiu superficialmente para o aumento da flexibilidade dos bioplásticos. A adição da caseína apresentou ainda como uma boa alternativa para reduzir efeitos de propriedades como solubilidade em água e umidade.

A caseína proporcionou ainda uma elevação na diferença de cor, opacidade, saturação e tonalidade dos filmes, propriedades desejáveis a depender da utilização a qual esses filmes serão destinados.

As características encontradas no presente trabalho sugerem a necessidade de um estudo de outras propriedades dos bioplásticos elaborados como, por exemplo, permeabilidade ao vapor de água, grau de intumescimento e propriedades térmicas dos filmes.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDORREZA, M. N.; CHENG, L. H.; KARIM, A. A. Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 1, 56-60 p. 2011.

ABIEF – Associação Brasileira da Indústria de Embalagens Plásticas Flexíveis. Disponível em: < http://www.abief.com.br/noticias_flex.php > Acesso em: 20 de Janeiro de 2015.

AGUIRRE, A.; BORNÉU, R.; LEÓN, A. E. Properties of triticale protein films and their relation to plasticizing-antiplasticizing effects of glycerol and sorbitol. **Industrial Crops and Products**, v. 50, 297-303 p. 2013.

ALAGIAPILLAI, O. A.; PEMJOSHUA, KATTALAM, S.; SUBRAMANIAN, V.; JAYASEKHAR, M. Jack: a new high yielding regular bearing variety in Tamil Nadu. **Madras Agricultural Journal**, v. 83, n. 5. 310-312 p. 1996.

ALDANA, D. M. L.; GÓMEZ, B. T.; OCA, M. M. M. AYERDI, S. G. S.; MERAZ, F. G. PÉREZ, L. A. B. Isolation and characterization of Mexican jackfruit (*Artocarpus heterophyllus* L.) seeds starch in two mature stages. **Starch/Starke**, v. 63, 364-372 p. 2011.

AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H. Starch-gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n. 1, 108-117 p. 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM Standard D833. "Standard Terminology Relating to Plastics." ASTM International. **ASTM D833**. West Conshohocken, PA. 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Shelling. **ASTM D882-95**. New York. 1995.

ANTONIOU, J.; LIU, F.; MAJEED, H.; QAZI, H. J.; ZHONG, F. Physicochemical and thermomechanical characterization of tara gum edible films: Effects of polyols as plasticizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, n. 13, 359-365 p. 2014.

AUDIC, J.; CHAUFER, B. Influence of plasticizers and crosslinking on the properties of biodegradable films made from sodium caseinate. **European Polymer Journal**, v. 41. p. 1934-1942. 2005

BILLMEYER JUNIOR, F. W.; SATZMAN, M. **Principles of colour technology**. New York: John Wiley, 240 p. 1981

BLIGH, E. G.; DYER; W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, 911-917 p. 1959.

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

BONA, J. C. **Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno**. (Dissertação) Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

BRASIL. Leis, decretos, etc. Decreto n. 12.486 de 20 de outubro de 1978. **Normas técnicas especiais relativas a alimentos e bebidas**. Diário Oficial do Estado de São Paulo, 21 out., 20 p. 1978.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Editora LTC, 8ª edição, 2012.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 277 p. 2006.

CAVALCANTE, M. T.; SILVA, V. C.; da COSTA, T. S.; FLORENCIO, I. M.; FLORENTINO, E. R. Obtenção do amido do endocarpo da manga para diversificação produtiva na indústria de alimentos. **Revista Verde (Mossoró – RN – Brasil)**, v.6, n.5, p. 80-83. 2011.

CEREDA, M.P.; FRANCO, C.M.L.; DAIUTO, E.R.; DEMIATE, J.M.; CARVALHO, L.J.C.B.; LEONEL, M.; VILPOUX, D.F.; SARMENTO, S.B.S. **Propriedades gerais do amido**. Campinas, Fundação Cargill, 2001.

CHANG, Y. P.; KARIM, A. B. D.; SEOW, C. C. Interactive plasticizing-antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 1, 1-8 p. 2006.

CHEN, H. Functional properties and application of edible films made of milk protein. **Journal of Dairy Science**, v. 78, n. 11, 2563-2583 p. 1995.

CHOI, J. S.; PARK, W. H. Effect of biodegradable plasticizers on thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutrate). **Polymer Testing**, v. 23, n. 4, 455-460 p. 2004.

CIE - Commission Internationale de L'Eclairage. Disponível em <<http://www.cie.co.at>> Acesso em 15/02/2015.

COPELAND, L.; BLAZEK, J.; SALMAN, H.; TANG, M. C. Form and functionality of starch. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 23, p. 1527-1534. 2009.

CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Functional properties of myofibrillar protein-based biopackaging as affected by film thickness. **Journal of Food Science**, Chicago, v.61, n.3, p.580-584, 1996.

CURVELO, A. A. S.; CARVALHO, A. J. F.; AGNELLI, J. A. M.; Thermoplastic starchcellulosic fiber composites: Preliminary results. **Carbohydrate Polymer**, v.45, p. 183-188. 2001.

DEBEAUFORT, F.; QUEZADA-GALLO, J.-A. e VOILLEY, A. Edible films and coatings: tomorrow's packagings: a review. **Critical Reviews in Food Science**, v. 38, n. 4, p. 299-313.1998.

DIEULOT, J. Y.; SKURTYYS, O. Classification, modeling and prediction of the mechanical behavior of starch-based films. **Journal of Food Engineering**, v. 119, n. 2, p. 188-195. 2013.

DUTRA, K. H.; FREITAS, V. D. **Tecnologia dos Materiais**. Apostila CEPEP. Disponível em < <http://kaiohdutra.files.wordpress.com/2010/10/apostila-completa.pdf>> Acesso em 30/07/14.

EUROPEAN BIOPLASTICS. Disponível em: <<http://en.european-bioplastics.org/market>> Acesso em: 20 de Julho de 2014.

FARKAS, C. **Encontro Brasileiro sobre Tecnologia Instrumental em Colorimetria e Aparência**. 2000.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade de resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29. n. 4. p. 811-816. 2006.

FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, E. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO, L. J. C. B.; LEONEL, M.; CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F.; SARMENTO, S. B. S. **Propriedades gerais do amido. Série: culturas de tuberosas amiláceas latino-americanas**. v. 1. Fundação Cargill, 224p. 2001.

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

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A.A. Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 11, n. 4, p. 697-702. 2010.

GODOY, J. C. Bioplásticos/Biopolímeros. Ministério do meio ambiente. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/secex_consumo/_arquivos/bioplasticos_industria_e_mercado.pdf>. Acesso em: 21 de julho de 2014.

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

HAQ, M. A.; HASNAIN, A.; AZAM, M. Characterization of edible gum cordia film: Effects of plasticizers. **LWT – Food Science and Technology**, v. 55, n. 1, 163-169 p. 2014.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, p. 231-240, 2008.

HIBBELER, R.C. Mecânica para Engenharia. Vol. Estática. São Paulo. Ed. Pearson Prentice Hall. 12ª edição. 2011.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas: métodos químicos e físico-químicos para análise de alimentos. 2a ed., São Paulo. 2004.

ISHIGURO, K.; NODA, T.; KITAHARA, K. **Retrogradation of swetpotato starch**. *Starch/Stärke*. v.52, n.1, p.13-17. 2000.

JANE, J.; CHEN, Y.Y.; LEE, L. F.; MCPHERSON, A. E.; WONG, K. S.; RADOSAVLJEVIC, M.; KASEMSUWAN, T. Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and past properties of starch. **Cereal Chemistry**, v. 76, p. 629-637, 1999.

JULIANO, B. O. **Rice chemistry and quality**. Philippines: Philippine Rice Research Institute, 480 p. 2003.

KITTIPONGPATANA, O. S.; KITTIPONGPATANA, N. Preparation and physicochemical properties of modified jackfruit starches. **LWT – Food Science and Technology**, v. 44, n.8, 1766-1773 p. 2011.

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

LEONEL, M.; CEREDA, M.P.; SARMENTO, S. B. S. Processamento de araruta (*Maranta arundinacea*) para extração e caracterização da fração amilácea. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 5, n. 93, p. 151-155, 2002.

LEWIS, M.J. **Propriedades físicas de los alimentos y de los sistemas de processado**. Zaragoza: Acribia, 1993

LIU, M.; ZHOU, Y.; ZHANG, Y.; YU, C.; CAO, S. Physicochemical, mechanical and thermal properties of chitosan films with and without sorbitol. **International Journal of Biological Macromoleculares**, v. 70, 340-346 p. 2014.

LIU, Z.; HAN, J. H. Film-forming characteristics os starch. **Journal of Food Science**, Chicago, v.70, n.1, p. 31-36, 2005.

LOURDIN, D.; COIGNARD, L.; BIZOT, H.; COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer: The Chemistry, Physics And Technology Of High Polymer*, London, v.38, n.21, p.5401- 5406, Oct. 1997.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156. 2010.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITKZY, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n.4, p.453-460. 2006.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITKZY, N. E. Mechanical and thermal properties of yam starch films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 19. n. 1. p. 157-164. 2005.

MARTINEZ, C.; CUEVAS, F. Evaluación de la calidad culinaria y molinera del arroz. **Guia de estudo**, CIAT. 1989.

MONTEIRO, D. A.; PERESSIN, V. A. Cultura da araruta. In: CEREDA, M. P. (Coord) *Agricultura: tuberosas amiláceas Latino Americanas*. São Paulo: Fundação Cargill. P. 440-447, 2002.

MUKPRASIT, A.; SAJJAANANTAKUL, K. Physico-chemical properties of flour and starch from jackfruit seeds (*Artarpus heterophyllus* Lam.) compared with modified starches. **International Journal of Food Science e Technology**, v. 39, 271-276 p. 2004.

NEVES, M. C. P.; COELHO, I. S. ALMEIDA, D. L. Araruta: Resgate de um cultivo tradicional. **Comunicado Técnico**. Embrapa. Rio de Janeiro, n. 79. 2005.

OLIVEIRA, A.P.V.; FRASSON, K.; YAMASHITA, F.; BENASSI, M.T. Medida instrumental de Cor em Sobremesas Lácteas de Chocolate: uma Técnica de Baixo Custo Versátil Utilizando Câmara Digital. **Brazilian Journal Food Technology**, v6, n.2, 191- 196 p. 2003.

OLIVEIRA, L. M.; ALVES, R. M. V.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; PADULA, M; GARCIA, E. E. C.; COLTRO, L. **Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis**. Campinas: Centro de tecnologia de embalagem – CETEA. 219 p. 1996.

PRADELLA J. G. C., Biopolímeros e intermediários químicos. **Relatório Técnico**. n. 84396-205. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. SP, Brasil, p.1-6, 2006.

SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, L.; CHAFER, M.; CHIRALT, A.; GONZÁLEZ, C. M. Physical properties of edible chitosan films containing bergamot essential oil and their inhibitory action on *Penicillium italicum*. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, 277-283 p. 2010.

SANTOS, L. S.; BONOMO, R. C. F.; FONTAM, R. C. I.; SANTOS, W. O.; SILVA, A. A. L. Gelatinization temperature and acid resistance of jackfruit seed starch. **CyTA - Journal of Food**, v. 7. 1-5 p. 2009.

SCHOCH, TJ; MAYWALD, EC. Preparation and properties of various legume starches. **Cereal Chemistry**, v.45, n.6, 564-573 p. 1968.

SECOM - SETOR DE PRODUÇÃO COMERCIAL. Estudo de mercado – Bioplásticos. Embaixada do Brasil em Tóquio. p. 1-14. 2007.

SEJIDOV, F. T.; MANSOORI, Y.; GOODARZI, N. Esterification reaction using solid heterogeneous acid catalysts under solvent-less condition. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 240, n. 2, 186-190 p. 2005.

SHAMADDAR, H. N. Jackfruit. T. K. Bose (Ed), **Fruits of India: Tropical and subtropical Naya Prokash**, Calcutta. 487-497 p. 1985.

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

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N. S.; GILL, B. S. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, v. 81, n. 2, 219-231 p. 2003.

SOLANO, A. C. V.; GANTE, C. R. Development of biodegradable films based on blue corn flour with potential applications in food packaging. Effects of plasticizers on mechanical, thermal, and microstructural properties of flour films. **Journal of Cereal Science**, v. 60, n. 1, 60-66 p. 2014.

SOUZA, A. C.; GOTO, G. E. O.; COELHO, A. C. V.; TADINI, C. C. Cassava starch composite films incorporated with cinnamon essential oil: Antimicrobial activity, microstructure, mechanical and barrier properties. **Food Science and Technology**, v. 54, n. 2, p. 346-352. 2013.

SOUZA, C. O. D.; SILVA, L. T.; DRUZIAN, J. I. Estudo comparativo da caracterização de filmes biodegradáveis de amido de mandioca contendo polpa de manga e acerola. **Química Nova**, v. 35, n. 02, p. 262-267, 2012.

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

SRINIVASA, P. C.; RAMESH, M. N.; THARANATHAN, R. N. Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. **Food Hydrocolloids**, v. 21, n.7, p. 1113-1122. 2007.

SWEEDMAN, M.C.; TIZZOTTI, M.J.; SCHAFERB, C.; GILBERT, R.G. Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 92. p. 905-920. 2013.

TELLES, M. R.; SARAN, L. M.; UNÊDA-TREVISOLLI, S. H. Produção, propriedades e aplicações de bioplástico obtido a partir de cana-de-açúcar. **Ciência & Tecnologia: FATEC-JB, Jaboticabal**, v. 2, n. 1, p. 52-63. 2011.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J. QI, X. Starch - composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v.39, n. 2, p. 151-165. 2004.

THAKHIEW, W.; DEVAHASTIN, S.; SOPONRONNARIT, S. Effects of drying methods and plasticizer concentration on some physical and mechanical properties of edible chitosan films. **Journal of Food Engineering**, v. 99. 216-224 p. 2010.

THOMAS, D.J., ATWELL, W. **Starches: Practical Guides for the Food Industry**. Minnessota: Eagan Press, 1999. p. 94.

VICENTINI, N. M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis a base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita**. Tese de doutorado em agronomia. Faculdade de Ciências Agrônomicas da UNESP, São Paulo, 2003.

VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. A.; SANTOS, L.O.; BEPPU, M. M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 3, 254-263 p. 2011.

VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M.A.; SANTOS, L. O.; BEPPU, M. M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 3, p. 254-263. 2011.

WILHELM, H.M.; SIERAKOWSKIA, M.R.; SOUZAB, G.P.; WYPYCHC, F. Starch films reinforced with mineral clay. **Carbohydrate Polymers**, v. 52. 101–110 p. 2003.

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

ZANOTTO, E. D.; MIGLIORE JR, A. R. Propriedades mecânicas de materiais cerâmicos: Uma introdução. **Cerâmica**, v. 37,247 p. 1991.

ZAVAREZE, E. R.; PINTO, V. Z.; KLEIN, B.; O HALAL, L. S. M.; ELIAS, M. C.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C. DIAS, A. R. G. Development of oxidised and heat–moisture treated potato starch film. **Food Chemistry**, v. 132, n. 1, 344-350 p. 2012.

ZHANG, L.; LI, R.; DONG, F.; TIAN, A.; ZHENGJUN, L.; DAI, Y. Physical, mechanical and antimicrobial properties of starch films incorporated with ϵ -poly-L-lysine. **Food Chemistry**, v. 166, n. 1, 107-114 p. 2015.

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

ZHOU, M.; ROBARDS, K.; GLENNIE-HOLMES, M.; HELLIWELL, S. Structure and pasting properties of oat starch. **Cereal Chemistry**, v. 75, n.3, 273-281 p. 1998.

ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. Composition and functional properties of rice. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 37, p. 849-868, 2002.

ZILIO, S. C. Óptica Moderna: Fundamentos e aplicações. Fotônica. IFSC/USP. Disponível em: <<http://www.fisica.net/optica/Optica-Moderna.pdf>>. Acesso em 01/08/2014.

ZULLO, R.; IANNACE, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 2. 376-383 p. 2009.