



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA - UESB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOPLÁSTICOS A BASE DE
AMIDO DA SEMENTE DE JACA PLASTIFICADOS COM GLICEROL OU SORBITOL**

RENATA FERREIRA SANTANA

**ITAPETINGA
BAHIA-BRASIL
2013**

RENATA FERREIRA SANTANA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOPLÁSTICOS A BASE DE
AMIDO DA SEMENTE DE JACA 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 de Alimentos, área de concentração em Engenharia de Processos de Alimentos, para obtenção do título de “Mestre”.

Orientadora:

Prof^a. D. Sc. Renata Cristina Ferreira Bonomo

Co-Orientadores:

Prof^a. D. Sc. Ana Clarissa dos Santos Pires

Prof^o. D. Sc. Luciano Brito Rodrigues

**ITAPETINGA
BAHIA-BRASIL
2013**

Santana, Renata Ferreira

Desenvolvimento e caracterização de biopolímeros a base de amido da semente de jaca plastificados com glicerol ou sorbitol / Renata Ferreira Santana. – Itapetinga, BA: Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2013.

83 fl..

Dissertação do Programa de Pós-Graduação “*Strictu Senso*” do Curso de Especialização em Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Sob a orientação da Prof^a. D. Sc. Renata Cristina Ferreira Bonomo e co-orientação da Prof^a D. Sc. Ana Clarissa dos Santos Pires e do Prof.. D. Sc. Luciano Brito Rodrigues.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA – UESB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS



Área de Concentração: Engenharia de Processos de Alimentos

Campus de Itapetinga-BA

DECLARAÇÃO DE APROVAÇÃO

Título: “DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOPLÁSTICOS A BASE DE AMIDO DE SEMENTE DE JACA PLASTIFICADOS COM SORBITOL OU GLICEROL.”

Autor: RENATA FERREIRA SANTANA

Orientadora: Prof^ª. Renata Cristina Ferreira Bonomo, DSc., UESB

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS DE ALIMENTOS, pela Banca Examinadora.


Prof^ª. Renata Cristina Ferreira Bonomo, DSc., UESB


Prof^ª. Geany Peruch Camilloto, DSc., UEFS


Prof^ª. Cristiane Martins Veloso, DSc., UESB

Data da Realização: 27 de Fevereiro de 2013.

Dedico este trabalho aos meus pais Sinvaldo e Maria da Paz, meus irmãos Clayton e Uériton, pelo amor incondicional, incentivo e por acreditar na minha capacidade de superação.

DEDICO!

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me proporcionado saúde, força e persistência para enfrentar todas as dificuldades durante esta árdua caminhada. À Ele toda a honra e toda a glória.

Aos meus pais Sinvaldo e Maria da Paz, meus irmãos Clayton e Uériton, por sempre me apoiarem em todos os momentos da minha vida, pelo carinho e incentivo a buscar novos conhecimentos, principalmente por serem meu exemplo de caráter e dignidade o que fez ser o que sou hoje. A Mateus pelo apoio incondicional em todos os momentos durante esta difícil caminhada. A tia Maura por não ter me deixado desistir deste sonho. A Jeane, amiga de todas as horas, agradeço a Deus por ter te colocado em meu caminho. A amiga Talita, com certeza se não fosse você nada disso seria possível. A Carlos, Estelita e Carol pelo apoio e carinho, pelos bons momentos de descontração. A Iedna e Jackson, Jéssica, Ramon e Bruno por terem me acolhido de braços abertos em Viçosa-MG.

À professora orientadora Renata Bonomo por ter me recebido e ter acreditado em mim. Obrigada pela orientação, oportunidades e ensinamentos que sempre levarei comigo.

Aos professores Luciano Brito e Ana Clarissa dos Santos pela co-orientação e por sempre se mostrarem presentes.

Aos professores Leandro Soares, Rafael Fontan e Paulo Bonomo, por terem sanado várias dúvidas quando tudo parecia está perdido.

Aos professores, Marcondes, Modesto pela colaboração com equipamentos.

Aos colegas de república, Larissa, Neto e Rosane pelos bons momentos. Aos alunos de iniciação científica: Marina, Gabriela, Taline, Paula, Simone, Gabriel e Olga pela colaboração. Aos colegas Milene, Rubner, Ada, Mariana e Laon, pela paciência e ensinamentos. William, Davi, Hudson pelo apoio nas análises mecânicas.

À Paulo Eduardo, pela ajuda e incentivo.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

A todos que de uma forma ou de outra fizeram parte desta minha caminhada meu muito obrigada.

RESUMO¹

SANTANA, Renata Ferreira, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Fevereiro de 2013. Desenvolvimento e caracterização de biopolímeros a base de amido de semente de jaca plastificados com glicerol ou sorbitol. Orientadora: Prof^a. D. Sc. Renata Cristina Ferreira Bonomo. Co-orientadores: Prof^a. D. Sc. Ana Clarissa dos Santos Pires e Prof^o. D. Sc. Luciano Brito Rodrigues.

Os objetivos do trabalho foram extrair o amido presente na semente de jaca, caracterizá-lo e desenvolver biopolímeros utilizando amido, e como plastificante glicerol ou sorbitol. Quanto ao amido realizou-se a composição centesimal e os biopolímeros foram caracterizados quanto à espessura, propriedades óticas, solubilidade, permeabilidade ao vapor de água - PVA, propriedades mecânicas, microscopia eletrônica de varredura, energia livre de interação hidrofóbica e biodegradabilidade. Os biopolímeros foram elaborados de acordo com a técnica de *casting*. Os tratamentos foram constituídos por 5 níveis de amido, 5 níveis de agente plastificante. A massa de amido utilizada foi de 2%, 3%, 4%, 5%, 6%. Para o plastificante sorbitol foram utilizadas concentrações de 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, e para o glicerol as concentrações foram de 20%, 30%, 40%, 50% e 60%, calculadas sobre a massa de amido utilizado. Para espessura de biopolímeros plastificados com glicerol, somente o amido influenciou na resposta, enquanto os biopolímeros plastificados com sorbitol foram influenciados pelo amido e pela interação entre amido e sorbitol. Para permeabilidade ao vapor de água, tanto para biopolímeros plastificados com glicerol ou sorbitol foram influenciados pela concentração de amido e plastificante, quanto maior a concentração destes maiores foram os valores de PVA. Nas propriedades óticas somente a concentração de amido influenciou nas respostas. Por meio da MEV foi possível identificar grânulos de amido que não foram totalmente gelatinizados o que acaba influenciando negativamente nas propriedades mecânicas. Quanto a biodegradabilidade observou-se, por meio de imagens que os biopolímeros apresentam ótima degradação, onde alguns foram totalmente degradados e os demais tinham iniciado processo de degradação por meio da ação de fungos e ou bactérias. Na análise de solubilidade os biopolímeros plastificados com glicerol foram influenciados pela concentração de amido, o aumento na concentração de amido provocava a elevação da solubilidade dos biopolímeros. Quanto aos biopolímeros plastificados com sorbitol, a resposta foi influenciada pela concentração de sorbitol e pela interação entre o amido e sorbitol. A medida que se elevava a concentração de sorbitol elevou-se a solubilidade dos biopolímeros. Na resistência a tração, tanto os biopolímeros plastificados com glicerol como os plastificados com sorbitol foram influenciados pela concentração do plastificante, observando que a maior resistência a tração foi verificada nos biopolímeros com menor concentração de plastificante. Na análise de energia livre de interação hidrofóbica, evidenciou-se o efeito antiplastificante dos biopolímeros plastificados com 40% de sorbitol. Estas características dos biopolímeros sugerem que os mesmos sejam aplicados e testados em alimentos com finalidade de aumentar a vida de prateleira dos produtos que apresentam alta perecibilidade.

Palavras-chaves: biopolímeros, amido, plastificantes.

ABSTRACT¹

The objectives of this study were to extract the starch present in the jackfruit seeds, characterized it and develop biopolymers using starch and glycerol or sorbitol as a plasticizer. As the starch held proximate composition and biopolymers were characterized for thickness, optical properties, solubility, permeability to water vapor - PVA, mechanical, scanning electron microscopy, energy free and hydrophobic interaction biodegradability. The biopolymers were prepared according to the technique of casting. The treatments consisted of five levels of starch, 5 levels of plasticizer. The mass of the starch used was 2%, 3%, 4%, 5%, 6%. For the plasticizer sorbitol concentrations used were 40%, 50%, 60%, 70%, 80% and glycerol concentrations were 20%, 30%, 40%, 50% and 60%, calculated on the mass starch used. For thickness of biopolymers plasticized with glycerol, only the starch influenced the response, while biopolymers plasticized with sorbitol were influenced by the interaction between starch and starch and sorbitol. Permeability for water vapor, both biopolymers plasticized with glycerol or sorbitol have been influenced by the concentration of starch and plasticizer, the higher the concentration of these values were higher PVA. In optical properties only starch concentration influence the answers. By means of SEM was possible to identify the starch granules were not totally gelatinized to which influences negatively the mechanical properties. As the biodegradability was observed by means of images which show great degradation biopolymers, which were totally degraded and some other degradation process was initiated by the action of bacteria or fungi and. In the analysis of biopolymers solubility plasticized with glycerol were influenced by starch concentration, the increase in starch concentration caused the increase in the solubility of polymers. Regarding the biopolymers plasticized with sorbitol, the response was influenced by the concentration of sorbitol, and the interaction between starch and sorbitol. As elava that the sorbitol concentration increased the solubility of biopolymers. In tensile strength, both biopolymers plasticized with glycerol as the plasticized with glycerol were influenced by the contraction of the plasticizer, noting that the largest tensile strength was observed in biopolymers with lower plasticizer concentration. In the analysis of the free energy of hydrophobic interaction, showed the effect of biopolymers antiplastificante plasticized with 40% sorbitol. These characteristics of biopolymers suggest that they are applied and tested in food with the purpose of increasing the shelf life of products with high perishability.

Keywords: biopolymers, starch, plasticizers.

SANTANA, Renata Ferreira, M.Sc. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, February, 2013. Development and characterization of the starch-based bioplastics seed jaca plasticized with glycerol or sorbitol. Adviser: Renata Cristina Ferreira Bonomo. Co-Advisers: Ana Clarissa dos Santos Pires and Luciano Brito Rodrigues.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Estrutura molecular, a) Amilose b); Amilopectina.....	18
Figura 02: Estrutura molecular, a) Glicerol; b) Sorbitol.....	22
Figura 04: Etapas do processo de extração do amido da semente de jaca	33
Figura 05: Ensaio mecânicos	37
Figura 06: Ilustração do teste de Permeabilidade ao vapor de água.....	39
Figura 07: Etapas do processo da análise de MEV.....	40
Figura 08: Análise de Hidrofobicidade	41
Figura 09: Espessura.....	47
Figura 10: Solubilidade	49
Figura 11: P.V.A.	50
Figura 12: Resistência a Tração	52
Figura 13: Gráfico Tensão (MPa) X Deformação	53
Figura 14: Gráfico Tensão (MPa) X Deformação	54
Figura 15: Elongação.....	55
Figura 16: Módulo de Young.....	56
Figura 17: Tonalidade.....	59
Figura 18: Saturação	60
Figura 19: Diferença de cor	61
Figura 20: Opacidade	63
Figura 21: Biopolímeros após 90 dias enterrados.....	64
Figura 22: Biopolímeros com 4g de amido e 30% de Glicerol.....	65
Figura 23: Biopolímeros com 4g de amido e 60% de Glicerol.....	66
Figura 24: Biopolímeros com 12g de amido e 30% de Glicerol.....	66
Figura 25: Biopolímeros com 12g de amido e 60% de Glicerol.....	66
Figura 26: Biopolímeros com 4g de amido e 50% de Sorbitol.....	67
Figura 27: Biopolímeros com 4g de amido e 80% de Sorbitol.....	67
Figura 28: Biopolímeros com 12g de amido e 50% de Sorbitol.....	67
Figura 29: Biopolímeros com 12g de amido e 80% de Sorbitol.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabelas 01- Componentes da tensão interfacial de líquidos de diferentes polaridades a 25°C	42
Tabela 02- Composição centesimal do amido da semente de jaca	44
Tabela 03- Energia livre de Interação Hidrofóbica de Biopolímeros Plastificados com Glicerol ou Sorbitol	58

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo Geral	14
2.2 Objetivos Específicos	14
3 REVISÃO DE LITERATURA	15
3.1 Biopolímeros	15
3.2 Amido	16
3.3 Bioplásticos a base de amido	20
3.4 Plastificantes	21
3.5 Propriedades dos biopolímeros	23
3.5.1 Permeabilidade ao vapor de água - PVA	23
3.5.2 Propriedades mecânicas	24
3.5.3 Solubilidade	27
3.5.4 Biodegradabilidade	27
3.5.5 Propriedades óticas	27
3.5.6 Ângulo de contato	28
3.5.7 Morfologia e estrutura dos bioplásticos	29
3.6 Jaca (<i>Artocarpus integrifolia</i> L.)	30
4 MATERIAL E MÉTODOS	32
4.1 Aquisição da matéria-prima	32
4.2 Método de extração do amido	32
4.3 Composição centesimal do amido extraído da semente de jaca	33
4.3.1 Umidade	33
4.3.2 Cinzas	33
4.3.3 Proteínas	33
4.3.4 Teor de lipídeos	33
4.3.5 Determinação do Teor de Amido	34
4.3.6 Determinação do teor de fibras	35
4.3.7 Determinação do Teor de Amilose	35
4.4 Preparo do filme a base de amido da semente de jaca	35
4.5 Análises dos bioplásticos	36
4.5.1 Propriedades óticas	36
4.5.2 Espessura	37
4.5.3 Propriedades mecânicas	37
4.5.4 Solubilidade	38

4.5.5 Permeabilidade ao vapor de água.....	39
4.5.6 Biodegradabilidade	40
4.5.7 Determinação da morfologia e estrutura dos bioplásticos	40
4.5.8 Avaliação da energia livre de interação hidrofóbica	40
4.6 Delineamentos experimental.....	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 Composição centesimal do amido da semente de jaca.....	44
5.2 Caracterização dos bioplásticos.....	46
5.2.1 Espessura.....	46
5.2.2 Solubilidade	48
5.2.3 Permeabilidade ao vapor de água- PVA	50
5.2.4 Propriedades mecânicas.....	51
5.2.5 Avaliação da energia livre de interação hidrofóbica	57
5.2.6 Análise de cor	58
5.7 Biodegradabilidade	63
5.8 Morfologia e estrutura dos bioplásticos	64
6 CONCLUSÃO.....	69
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

1 INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais causados pelo descarte de materiais não biodegradáveis levaram à pesquisa e desenvolvimento de materiais biodegradáveis com características que permitam a sua utilização na produção de embalagens a uma escala comercial (SHIRAI et al., 2013).

Estes polímeros são materiais degradáveis, em que a degradação resulta primariamente da ação de microrganismos, tais como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural, gerando dióxido de carbono - CO₂, metano - CH₄, componentes celulares e outros produtos, segundo estabelecido pela “American Standard for Testing and Methods” D833 (2008). Também podem ser definidos como materiais que se degradam em dióxido de carbono, água e biomassa, como resultado da ação de organismos vivos ou enzimas (LOTTO et al., 2004).

Neste contexto, a utilização do amido é uma opção promissora porque, além de ser biodegradável, é derivado de fonte renovável (biopolímero), e apresenta baixo custo de produção (MALI, 2002; SHIRAI, et al., 2013). No entanto, a utilização do amido requer a inclusão de algum plastificante, pois, quando este é produzido sem plastificante o material apresenta-se bastante quebradiço e sem flexibilidade o que acaba influenciando nas características mecânicas. Os plastificantes mais empregados na produção de biopolímeros são os polióis como glicerol e sorbitol (MALI, 2002).

O amido, carboidrato de reserva de vegetais, é constituído majoritariamente por dois polímeros: a amilose e a amilopectina. A amilose é representada pela estrutura linear da cadeia de amido, com ligação do tipo α (1-4). Quanto à amilopectina, trata-se de uma estrutura composta de uma parte linear com ligações α (1-4), e uma parte é ramificada com ligações α (1-6). A amilose juntamente com as ramificações da amilopectina representa a região amorfa do grânulo de amido; e a parte linear da amilopectina é considerada a região cristalina (OLIVEIRA, 2007). Outros constituintes menores podem ser encontrados no amido a sua quantidade irá determinar o melhor método de extração e purificação do amido.

Para produção de bioplásticos, é importante que se conheça a composição do amido. Sabe-se que as moléculas de amilose em solução, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se para que se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Portanto, quanto maior a proporção de amilose no amido, melhor serão os biopolímeros produzidos (SHIMAZU et al., 2007).

Estes materiais podem ser empregados na confecção de sacos de lixo, fraldas infantis, hastes flexíveis com pontas de algodão, recipientes para plantas, proteção de equipamentos durante o transporte; na produção de talheres, pratos e copos descartáveis,

na fabricação de canetas, lapiseiras, brinquedos e outras aplicações onde o caráter biodegradável seja requerido (RÓZ, 2003)

O uso de revestimentos e biopolímeros têm crescido constantemente na indústria de alimentos. Ambos ajudam a atender muitos desafios relacionados com o armazenamento e a comercialização de produtos alimentícios perecíveis. A funcionalidade e o desempenho dos biopolímeros dependem de suas propriedades mecânicas e de barreiras, que por sua vez dependem da composição do biopolímero, do processo de formação e o método de aplicação no produto (AHMAD et al., 2012).

Partes de vegetais como raízes e tubérculos, sementes e polpas de frutos 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 biopolímeros com diferentes características mecânicas e de barreira (BARBOSA et al., 2011).

O Brasil, em especial a região nordeste, apresenta uma grande diversidade de fruteiras nativas e exóticas (aquelas que não são nativas no Brasil) bem adaptadas às suas condições climáticas, representando um grande potencial sócio-econômico (OLIVEIRA, et al., 2010). A jaca é um fruto comercializado e consumido quase que exclusivamente na forma *in natura* o que leva a um índice elevado de perda na pós-colheita. Esse fato evidencia a necessidade de processos simples e baratos que possam oferecer para os produtores oportunidade de aproveitarem melhor o fruto da jaqueira e conseqüentemente seus subprodutos como as sementes (MELO et. al., 2006).

Vários trabalhos já foram desenvolvidos utilizando amido principalmente os de tubérculos, raízes e grãos. No entanto, espécies vegetais como a jaca, ainda são pouco exploradas para produção de tais biopolímeros, podendo estas ser pesquisadas, uma vez que, a semente, apresenta uma boa concentração de amido e amilose, valores estes, que se assemelham na constituição dos amidos mais comuns como milho, mandioca e outros.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver e caracterizar biopolímeros à base de amido da semente de jaca plastificados com sorbitol e glicerol.

2.2 Objetivos Específicos

- 1) Realizar extração do amido da semente de jaca.
- 2) Determinar a composição centesimal do amido extraído.
- 3) Elaborar biopolímeros com diferentes concentrações de amido da semente de jaca e de plastificante.
- 4) Caracterizar os biopolímeros obtidos por análises de permeabilidade ao vapor de água, solubilidade, espessura, ensaios de tração, propriedades óticas, energia livre de interação hidrofóbica, Microscopia Eletrônica de Varredura, biodegradabilidade.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Biopolímeros

Alguns dos fatores ambientais e sócio-econômicos que estão relacionados ao crescente interesse pelos biopolímeros são os grandes impactos ambientais causados pelos processos de extração e refino utilizados para produção dos polímeros provenientes do petróleo, a escassez do petróleo e o aumento do seu preço. Outro fator preponderante é a não biodegradabilidade da grande maioria dos polímeros produzidos a partir do petróleo, contribuindo para o acúmulo de lixo plástico sem destino apropriado que levará de dezenas a centenas de anos para ser novamente assimilado pela natureza (BRITO et al., 2011).

Os biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, e outras. As fontes renováveis são assim conhecidas por possuírem um ciclo de vida mais curto comparado com fontes fósseis como petróleo o qual leva milhares de anos para se formar (BRITO et al., 2011).

Os biopolímeros podem ser usados para a produção de todos os tipos de embalagem (bandejas, copos, garrafas, filmes – monocamadas, laminados, compósitos, etc.) usando os mesmos equipamentos e técnicas de processamento utilizadas para os polímeros convencionais, desde que sejam feitos os devidos ajustes de acordo com as propriedades reológicas do polímero em processamento (RÓZ, 2003).

Quanto a sua origem, os biopolímeros podem ser classificados em: a) renováveis: que são os extraídos diretamente da biomassa como amido, celulose, gelatina, caseína e outros; b) polímeros produzidos por meio da síntese de microorganismos ou bactérias modificadas geneticamente (polihidroxialcanoatos – PHAs, polihidroxitirato – PHB, etc.); c) polímeros produzidos por síntese química clássica usando monômeros de fonte renovável, como poliácido láctico – PLA; d) biopoliéster polimerizado a partir de ácido láctico e monômero, que podem ser produzidos pela fermentação de carboidratos (GABOARDI, 2007).

Os biopolímeros oriundos da biomassa podem ser classificados em três categorias gerais: hidrocoloidais representados por proteínas (gelatina, zeína, glúten) e os polissacarídeos (celulose e derivados, amidos e derivados, gomas e outros); lipídicos constituídos por ceras, lipídios e derivados; e compostos (que possuem componentes tanto dos lipídicos como dos hidrocoloidais) (BALDWIN, 1995; MATHLOUTHI, 1994).

Os biopolímeros hidrocoloidais possuem propriedades ópticas e mecânicas adequadas, baixa permeabilidade ao oxigênio, dióxido de carbono e lipídeos, mas são

altamente sensíveis à mistura e demonstram fracas propriedades separatórias de vapor d'água. Em contraste, filmes à base de lipídeos (ceras, lipídeos e derivados) possuem uma boa propriedade separatória de vapor d'água, mas são normalmente opacos e relativamente inflexíveis. Biopolímeros de lipídeos podem ser também frágeis e instáveis (rancidez) (FONSECA, 2009).

Assim sendo, os biopolímeros hidrocolóidais podem ser utilizados onde o controle de difusão de vapor d'água não é requerido. A maioria também possui propriedades mecânicas desejáveis, tornando-os úteis para melhorar a integridade estrutural de produtos frágeis. A solubilidade em água de biopolímeros de polissacarídeos é extremamente vantajosa em situações onde o biopolímero será consumido junto com o produto que é previamente aquecido para o consumo, pois durante o aquecimento, a embalagem de polissacarídeos seria dissolvida, não alterando as propriedades sensoriais do alimento (NISPEROS-GARRIEDOS, 1994).

3.2 Amido

O amido é um polissacarídeo de reserva de plantas superiores. É acumulado nos cloroplastos das folhas e nos amiloplastos dos órgãos de reservas, tais como, sementes, raízes, tubérculos, rizomas. Origina-se dos resíduos de glicose formados durante o processo de fotossíntese. Essas moléculas de glicose unidas pela ação de enzimas, na presença de Adenosina Trifosfato - ATP, formam estruturas complexas, amilose e amilopectina, constituintes majoritários do amido (BASTOS, 2010).

O amido é uma importante fonte de energia na alimentação humana onde cerca de 70% a 80% das calorias consumidas são de origem amilácea. Além disso, ele vem se destacando cada vez mais na indústria de alimentos não só pela sua importância nutricional mas também por atuar como um agente de melhoria das propriedades tecnológicas dos alimentos, como a viscosidade, solubilidade, força de gelatinização ou adesão nos produtos alimentares (CAVALCANTE et al., 2011; NWOKOCHA e WILLIAMS, 2011). O amido vem sendo empregado como coadjuvante em diversos processos na Indústria de Alimentos e em várias aplicações não alimentícias, como na indústria têxtil e na produção de papel (JACOB, 2006).

Seu estudo tem possibilitado a utilização na produção de embalagens biodegradáveis, de forma que esse material está cada vez mais sendo estudado como substituinte de materiais derivados do petróleo, este destaque é devido ao fato do amido ser um material de fonte renovável, biodegradável e não tóxico o que favorece sua utilização em diversos sistemas alimentares (CORRADINI et al., 2005; LIU et al., 2001).

As propriedades dos amidos são determinadas pela estrutura química e molecular dos polímeros e pela quantidade de outros componentes do amido, que apesar de serem constituídos praticamente de carboidratos, algumas substâncias como lipídeos, proteínas, fibras e cinzas (principalmente fósforo) estão presentes em sua composição e a quantidade destes constituintes variam de acordo com a fonte botânica, do método de extração e purificação utilizados. Quando se avalia o teor de outros nutrientes no amido extraído de produtos vegetais, está sendo observada a sua qualidade, pois de acordo com a quantidade de resíduos de proteínas e de lipídios, pode-se avaliar o processo de extração e o seu rendimento. É importante ressaltar que esses constituintes podem ser desejáveis ou não, dependendo da aplicação, pois geralmente afetam as propriedades tecnológicas do amido (CAVALCANTE et al., 2011; OLIVEIRA, 2007) .

O grânulo de amido é formado principalmente por dois polímeros de glicose, a amilose e a amilopectina. A amilose representa em média de 15% a 30% do amido enquanto que a amilopectina representa cerca de 70% a 85% do amido, sendo que esses teores variam em função da fonte botânica do amido (SILVA et al., 2002). A proporção entre essas duas moléculas e sua organização dentro do grânulo estão diretamente relacionadas com a funcionalidade do amido.

A amilose é formada por uma cadeia linear de unidades α -glicopiranoses unidas por ligações glicosídicas α (1,4). Ela pode conter de 350 a 1000 unidades de glicose em sua estrutura. A amilose apresenta estrutura helicoidal, α -hélice, formada por pontes de hidrogênio entre os radicais hidroxilas das moléculas de glicose. No processo de determinação da amilose, essa estrutura acomoda átomos de iodo, formando compostos de inclusão de cor azul intensa. A amilopectina apresenta uma estrutura ramificada, constituída por cadeias lineares de 20 a 25 unidades de α -D-glicoses unidas em α (1,4). Essas cadeias estão unidas entre si, por meio de ligações glicosídicas α (1,6). A amilopectina é constituída de 10 a 500 mil unidades de glicose e apresenta uma estrutura esférica (RIBEIRO e SERAVALI, 2007). A Figura 01 ilustra respectivamente a estrutura molecular da amilose e amilopectina.

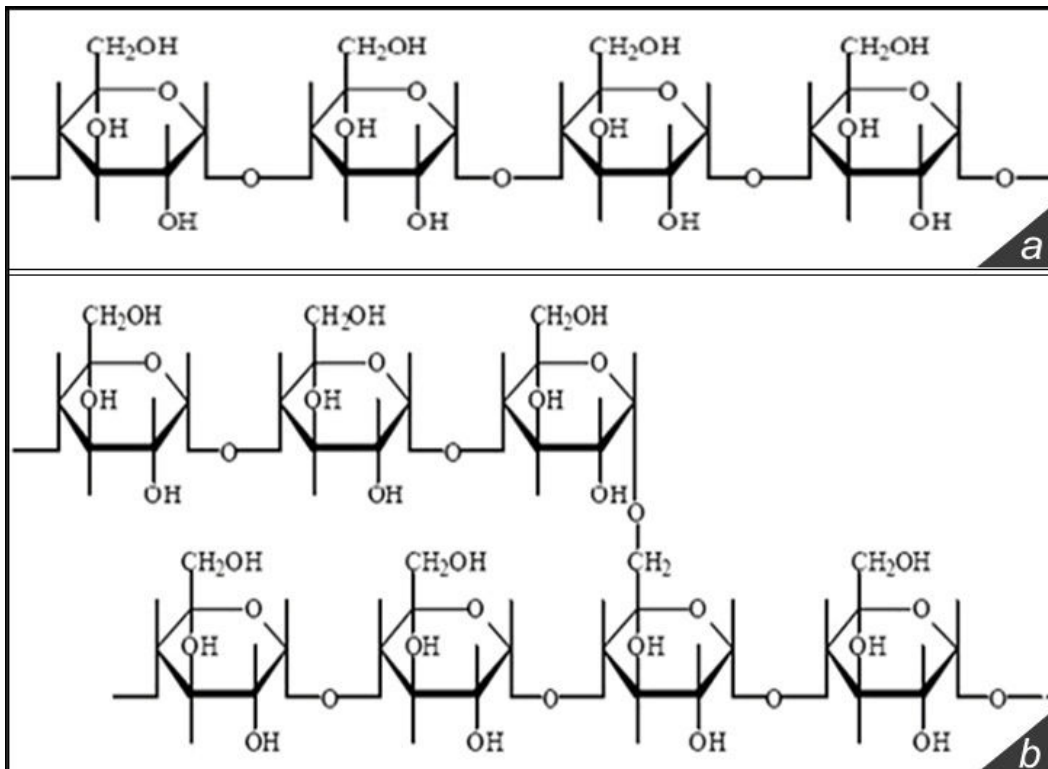


Figura 01: Estrutura molecular, a) Amilose b); Amilopectina.
Fonte: FENIMAN, 2004.

A proporção entre a amilose e amilopectina, afeta a morfologia dos biopolímeros; um alto teor de amilose proporciona a confecção de filmes mais homogêneos, enquanto que um alto teor de amilopectina causará aumento na tendência de separação de fases. Os biopolímeros produzidos com amido que possui maior concentração de amilose apresentam melhores propriedades de força mecânica e barreira, filmes de amilopectina são mais frágeis e quebradiços (KROGARS, 2003).

As moléculas de amilose em solução, devido a sua linearidade, tendem a se orientar 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).

Dentro do grânulo de amido, a amilose e a amilopectina encontram-se em camadas sucessivas em torno de um núcleo conferindo-lhe um caráter semicristalino (HULLEMAN et al., 1999; STADING et al., 2001). Os grânulos de amido apresentam birrefringência quando observados em microscópio óptico sob luz polarizada, devido à presença de regiões mais ordenadas (regiões cristalinas), formadas pelas partes lineares das moléculas de amilopectina, que possuem estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por ligações de hidrogênio entre grupamentos hidroxila. A região amorfa é composta pelas cadeias de amilose e pelas ramificações da amilopectina (SOUZA e ANDRADE, 2000). A zona amorfa do grânulo de amido é a região menos densa, o que os deixam mais susceptível ao ataque

de enzimas e também é a região em que absorve maior quantidade de água nas temperaturas abaixo do ponto de gelatinização (ALMEIDA, 2012)

Quanto aos constituintes menores do amido (umidade, proteínas, lipídios, fibras, minerais), estes são pertencentes a compostos principalmente de fragmentos da parede celular, componentes superficiais, removíveis por procedimentos de extração, e componentes internos (HOOVER, 2001).

Elevada fração de lipídeos, pode alterar características como a fixação de cor, o desenvolvimento de aromas e formação de complexos. Entretanto, para os amidos de tuberosas esse fator não é tão importante, devido ao baixo percentual deste componente nos mesmos (BULÉON et al., 1998). Além disso, a presença de lipídeos no amido pode causar um efeito redutor no inchamento dos grânulos individualmente (SINGH et al., 2003). Complexos de amilose com gorduras podem alterar as temperaturas de gelatinização do amido, alterando a textura e o perfil da viscosidade da pasta resultante e limitando a retrogradação (THOMAS e ATWEEL, 1999).

Segundo Hoover (2001), as proteínas e cinzas aparecem em pequena quantidade em amidos de tubérculos e não chegam a alterar suas propriedades tecnológicas. Dos minerais presentes nas cinzas, apenas o fósforo apresenta significância funcional (TESTER et al., 2004).

Segundo Noda et al. (2005), o fósforo, nas diversas formas que pode ocorrer, aparece ligado covalentemente aos grânulos nativos de amido, alterando algumas propriedades reológicas como, aumento na viscosidade e na consistência, além disso dão origem a pastas muito claras. Viera (2004), afirma que a presença de moléculas esterificadas com fósforo forma uma barreira impedindo que enzimas atinjam os sítios de ação. Comparado com outros amidos, o amido de batata possui um alto teor de fósforo, o que promove propriedades de viscosidade únicas (NODA et al., 2005).

Devido a sua ampla utilização, as indústrias de alimentos buscam incessantemente identificar espécies nativas que produzem amidos e féculas, com características físico-químicas adequadas, com a finalidade de substituir os amidos quimicamente modificados utilizados como estabilizadores, espessantes e na produção de embalagens biodegradáveis (RODRIGUES et al., 2004).

Portanto, é interessante o estudo do emprego do amido extraído da semente de jaca uma vez que alguns estudos já mostram a eficácia do mesmo no desenvolvimento de embalagens devido ao seu alto teor de amido (aproximadamente 94,55%) e amilose, que se aproximam dos outros amidos mais utilizados, além disso apresentam alta biodegradabilidade, comestibilidade e fácil manipulação, (FAKHOURI, 2007; MALI, 2002; SILVA et al., 2008).

3.3 Bioplásticos a base de amido

Em decorrência do grande impacto ambiental causado pelas embalagens plásticas de origem petrolífera, inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de desenvolver embalagens biodegradáveis utilizando o amido, como material termoplástico, o qual vem se destacando devido ao seu baixo custo e ao fato de ser amplamente distribuído na natureza (SILVA, 2011).

Para obtenção de biopolímeros, à base de amido, sua estrutura granular precisa ser destruída para dar origem a uma matriz polimérica homogênea e essencialmente amorfa (SOUZA e ANDRADE, 2000).

Quando o amido é solubilizado na presença de água fria no máximo 30% de água consegue penetrar nas regiões amorfas do grânulo, sem alterar as micelas (zonas cristalinas). Porém, quando o amido é aquecido na presença de um plastificante em excesso (água), as moléculas do amido começam a vibrar intensamente, resultando na quebra das ligações de hidrogênio intermoleculares que conduzem a perda da cristalinidade devido à entrada de água nas regiões micelares, fragmentação dos grânulos de amido, e despolimerização parcial das moléculas de amido. Com aquecimento contínuo na presença de água, resulta em perda total das zonas cristalinas, a birrefringência desaparece e o amido se torna transparente (RIBEIRO e SERAVALLI, 2007; TAGHIZADEH et al., 2012).

Durante o processo de gelatinização, a estrutura cristalina do amido é rompida devido ao relaxamento de ligações de hidrogênio e as moléculas de água interagem com os grupos hidroxilas da amilose e amilopectina, causando um aumento de tamanho dos grânulos e solubilização parcial do amido (ZAVAREZE et al., 2009). Como consequência da entrada e retenção da água, ocorre a substituição das ligações de hidrogênio existentes entre amilose/amilose, amilose/amilopectina e amilopectina/amilopectina por ligações amilopectina/água/amilopectina e, em menores proporções, amilose/água/amilopectina e amilose/água/amilose. Com a absorção de água, grande parte da amilose é liberada dos grânulos, contribuindo para o índice de solubilidade (MARCON et al., 2007). O índice de solubilidade é expressa como o peso de amostra de amido solúvel após aquecimento (PERONI, 2003).

Quando somente a água é utilizada para a plastificação, o material torna-se frágil principalmente na exposição à temperatura ambiente, provocando a evaporação de água (exsudação plastificante) que conduz ao modo fenômeno chamado retrogradação (TAGHIZADEH et al., 2012).

A técnica de “*casting*” é um procedimento bastante difundido na formação de biopolímeros. Este processo consiste na solubilização da macromolécula em um solvente, a aplicação desta solução filmogênica sobre um suporte e posterior evaporação do

solvente. Para a formação do bioplástico é necessário que a macromolécula possua a capacidade de formar uma matriz contínua e coesa (KROTCHA et al., 1994). O amido gelatinizado apresenta essa capacidade de formar filmes que está associada ao rompimento de sua estrutura semicristalina, permitindo desta forma a formação de uma matriz polimérica homogênea e amorfa (GENNADIOS e WELLER, 1990).

Os bioplásticos aumentam a qualidade de produtos alimentícios, protegendo-os de deterioração física, química e biológica (KESTER e FENNEMA, 1986). Ainda segundo o mesmo autor, estes podem proteger os alimentos contra perda de umidade, crescimento microbiano na superfície, mudanças químicas causadas pela luz, oxidação de nutrientes, contra perda de sabor, etc.

Estes devem ajudar a manter a qualidade dos alimentos depois que a embalagem é aberta, protegendo contra mudanças de umidade, oxigênio e perda de aroma. Os biopolímeros para embalagens devem apresentar adequada resistência à ruptura e à abrasão permitindo uma boa proteção do alimento sem perder qualidade por manuseio. Devem ser flexíveis o suficiente para se adaptar às eventuais deformações dos alimentos, sem danos mecânicos (ALVES et al., 1999; HENRIQUE et al., 2008).

3.4 Plastificantes

Os agentes plastificantes são substâncias de baixo peso molecular que são incorporadas durante o processamento de plásticos visando aumentar sua flexibilidade ou capacidade de alongamento. Eles reduzem as interações intermoleculares ao acoplar-se entre as cadeias da rede polimérica, ou seja, os plastificantes atuam basicamente diminuindo a intensidade de ligação entre as moléculas do polímero. Portanto, eles reduzem a viscosidade do material fundido, diminuem a temperatura de transição vítrea, bem como o módulo de elasticidade. Estas ligações, conhecidas como força de Van der Waals, conferem rigidez extremamente alta à alguns polímeros. O plastificante diminui estas forças, reduzindo a atração intermolecular e por consequência aumentando a flexibilidade da cadeia polimérica e provocando interferências nas condições de processamento e propriedades do produto final (BOLETIM TÉCNICO, 2002).

Nos materiais obtidos a partir do amido, o plastificante atua rompendo ligações de hidrogênio amido-amido entre hélices de amilopectina e formando ligações de hidrogênio amido-plastificante simultaneamente. A difusão e ingresso do solvente nos grânulos é um importante passo preliminar antes que a clivagem das ligações de hidrogênio amido-amido aconteça (TAN et al., 2004).

Os plastificantes são geralmente líquidos, inodoros, incolores e de baixa volatilidade e são classificados em monoméricos, aqueles com massa molecular de até 500 g/mol e poliméricos, com maior massa molecular, como os poliésteres, ésteres

complexos e óleos epoxidados. Os plastificantes devem ser compatíveis com os polímeros formadores dos filmes, reduzindo as forças intermoleculares e aumentando a mobilidade das cadeias (LAOHAKUNJIT e NNMHORM, 2004).

A composição, tamanho, e forma da molécula do plastificante influenciam a sua habilidade de interagir com as cadeias dos polímeros e ligar-se às moléculas de água, causando assim um maior efeito plastificante, já que a água é um plastificante efetivo nos filmes de biopolímeros hidrofílicos (SCHOCH e MAYMALD, 1968). Os mais comuns são os polióis, como o polietilenoglicol, o glicerol e o sorbitol. O mais usado é o glicerol, que é um plastificante com alto ponto de fusão, solúvel em água, polar, não-volátil, usado como adoçante na indústria de alimentos (OLABARRIETA, 2005).

A adição de plastificantes à solução filmogênica reduz a fragilidade do filme, e aumenta a flexibilidade e extensibilidade do mesmo. A incorporação desse agente modifica a organização molecular tridimensional da rede polimérica, diminuindo as forças de atração intermoleculares e aumentando o volume livre do sistema. A rede torna-se menos densa devido à redução das forças entre as cadeias, ocorrendo assim, a diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) e o aumento da mobilidade da estrutura polimérica (MALI, 2002). A Figura 02 ilustra a estrutura molecular do glicerol e sorbitol.

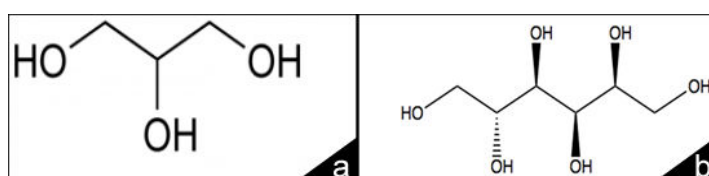


Figura 02: Estrutura molecular, a) Glicerol; b) Sorbitol.
Fonte: a) SCHEIBE, 2012; b) GARRET, 2012

Porém, a adição de plastificante pode aumentar a permeabilidade do filme, dependendo do tipo e quantidade adicionada. Esse aumento na permeabilidade é indesejável para a qualidade dos alimentos. Por isso é preciso otimizar o uso do plastificante para oferecer um balanço correto entre as propriedades mecânicas e de barreira do filme (OLABARRIETA, 2005).

As características essenciais de um bom plastificantes são baixa volatilidade e pouca ou nenhuma migração para a superfície, alta resistência à extração por água, óleos e solventes, compatibilidade com o polímero, baixa toxicidade e resistência térmica. A adição de plastificantes reduz a fragilidade de filmes, melhorando sua flexibilidade e extensibilidade (KROGARS, 2003).

A plastificação de um polímero consiste em adicionar os plastificantes para alterar a viscosidade do sistema, aumentando a mobilidade das macromoléculas. Quanto menor for a molécula do plastificante, maior será a sua inserção na matriz polimérica e maiores serão

os seus efeitos. Em polímeros semi-cristalinos, como é o caso do amido, a plastificação afeta primariamente as regiões amorfas, de forma que quanto maior o grau de cristalinidade menor é a ação do plastificante (RABELLO, 2000).

Os plastificantes, quando adicionados aos polímeros, atuam como solventes sendo que suas moléculas penetram na fase polimérica, modificando seu arranjo conformacional. Caso o plastificante seja compatível com o polímero, suas moléculas vão se posicionando entre as moléculas do polímero e provocam a separação entre elas. Com isso, há o aumento da mobilidade das cadeias e unidades monoméricas (CARR, 2007). Os rearranjos, pelo qual o polímero passa, resultam em uma diminuição da força intermolecular na cadeia polimérica, caracterizando a flexibilidade.

Para a produção de biopolímeros é extremamente importante à avaliação de algumas características, a fim de, produzir filmes com melhores propriedades ao fim destinado. Sendo assim, a permeabilidade ao vapor de água, propriedades mecânicas, solubilidade, espessura, hidrofobicidade, cor entre outras, podem influenciar a aplicação e utilização de tais filmes.

3.5 Propriedades dos biopolímeros

3.5.1 Permeabilidade ao vapor de água - PVA

A migração de vapor de água representa um dos principais fatores de alteração da qualidade sensorial e da estabilidade da estocagem dos alimentos (GONTARD et al., 1994). A transferência de água em materiais poliméricos ocorre por difusão molecular. O processo de difusão em sistema polímero – solvente depende do tamanho, natureza química, polaridade e configuração da molécula penetrante e do movimento molecular da cadeia do polímero na matriz do filme (KESTER e FENNEMA, 1986).

A permeabilidade ao vapor de água é definida como sendo a taxa de transmissão de vapor de água por unidade de área através do filme, de espessura conhecida, induzida por um gradiente de pressão entre duas superfícies específicas, de temperatura e umidade relativa especificada (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, E96-95, 1995).

A permeabilidade em filmes poliméricos se dá por meio de três etapas: (I) solubilização do permeante na superfície do biopolímero, (II) difusão do permeante através do biopolímero de acordo com o gradiente de concentração dos dois lados do biopolímero e (III) dessorção do permeante no lado oposto do biopolímero (GARCIA et al., 1989; KESTER e FENNEMA, 1986). As etapas I e II do processo de permeação dependem da solubilidade do permeante no polímero. A quantidade de permeante que irá se dissolver é determinada pelas ligações (van der Waals ou pontes de hidrogênio) entre o permeante e

as moléculas do polímero (DIAS, 2008; GARCIA et al., 1989; KESTER e FENNEMA, 1986). A difusão de moléculas pequenas através de materiais poliméricos se dá nas regiões amorfas, onde as cadeias macromoleculares estão mais afastadas, ou através dos espaços vazios formados pela movimentação da cadeia polimérica. A presença de domínios cristalinos diminui bastante a permeabilidade (MANO, 1991).

Segundo Mchugh e Krochta (1994), filmes com baixa permeabilidade são obtidos a partir de matrizes formadas por cadeias poliméricas lineares simples. A presença de cadeias laterais na matriz conduz a um aumento nos espaços livres facilitando a difusão do permeante.

3.5.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas surgem quando o material é submetido a esforços de natureza mecânica. Isso significa que essas propriedades determinam a maior ou menor capacidade que o material tem para transmitir ou resistir aos esforços que lhe são aplicados (HIBBELER, 2011).

Dentre as propriedades mecânicas, a mais importante é a resistência mecânica. Essa propriedade permite que o material seja capaz de resistir à ação de determinados tipos de esforços, como a tração e a compressão (resistência à tração e resistência à compressão), por exemplo. A resistência mecânica relaciona-se às forças internas de atração existentes entre as partículas que compõem o material. Além dessa propriedade tem-se: a elasticidade, plasticidade, dureza e fragilidade (HIBBELER, 2011).

As propriedades mecânicas dos materiais são verificadas pela execução de ensaios cuidadosamente programados, que reproduzem o mais fielmente possível as condições de serviço. Dentre os fatores a serem considerados nos ensaios incluem-se a natureza da carga aplicada, a duração de aplicação dessa carga e as condições ambientais. A carga pode ser de tração, compressão ou cisalhamento, e a sua magnitude pode ser constante ao longo do tempo ou então flutuar continuamente. O tempo de aplicação pode ser de apenas uma fração de segundo ou pode se estender por um período de muitos anos. Dentro das condições ambientais destaca-se a temperatura como fator de grande importância (CALLISTER JÚNIOR, 2012).

Um dos ensaios mecânicos de tensão-deformação mais usados é executado sob carga de tração. O ensaio de tração consiste na aplicação gradativa de carga de tração uniaxial nas extremidades de um corpo de prova especificado (CALLISTER JÚNIOR, 2012).

O resultado de um ensaio de tração é registrado na forma de um gráfico ou diagrama relacionando a carga (ou tensão) em função do alongamento (ou deformação)

(BEER, 2006). Assim, tensão é definida genericamente como a resistência interna de uma força externa aplicada sobre um corpo, por unidade de área. Deformação é definida como a variação de uma dimensão qualquer desse corpo, por unidade da mesma dimensão, quando submetido a um esforço qualquer (CALLISTER JÚNIOR, 2012). Esta deformação é também denominada deformação específica. A Figura 03 ilustra o diagrama de Força por alongamento.

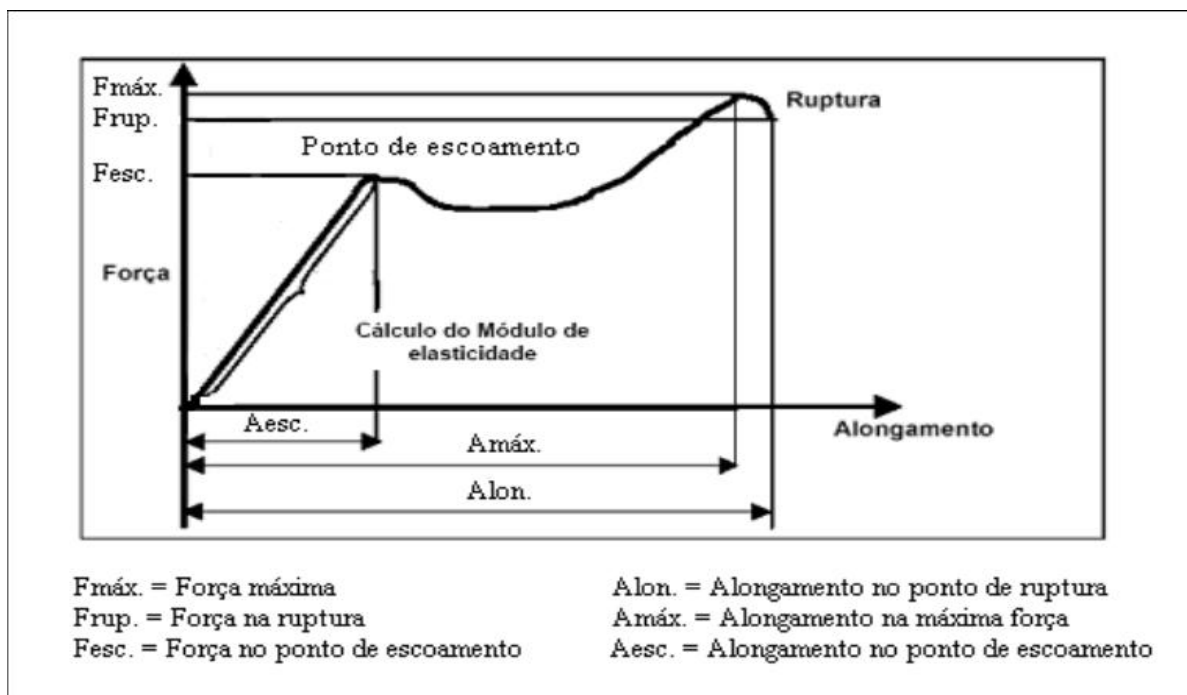


Figura 03 – Curva característica da relação Força versus alongamento.
Fonte: BONA, 2007.

Na Figura 03 observa-se que, inicialmente, o material oferece resistência crescente à solicitação de tração, a qual provoca seu alongamento. A partir de certo ponto, o aumento de resistência passa a ser menor para um mesmo aumento de deformação até o ponto de escoamento, a partir do qual é possível alongar o filme sem que este responda com um aumento de resistência. Continuando o alongamento, o material resiste até que ocorre sua ruptura (BONA, 2007).

O ensaio de tração pode ser utilizado para avaliar diversas propriedades mecânicas dos materiais de grande importância em projetos de máquinas e equipamentos mecânicos; é também bastante utilizado como teste para o controle das especificações da matéria prima fornecida. Além disso, os ensaios de tração são aplicados em diversos materiais dentre eles pode se citar: plásticos, na indústria têxtil, em metais e outros como, por exemplo, os bioplásticos (HIBBELER, 2011).

Para biopolímeros, as principais propriedades mecânicas são a resistência à tração, percentual de alongamento e o módulo de Young . A resistência à tração é expressa pela tração máxima desenvolvida pelo filme em um teste de tração, como mostra a Equação

(01). Os biopolímeros obtidos devem ser resistentes à ruptura e a abrasão, fazendo com que o produto embalado não perca sua integridade e proteção por manuseio e transporte. Além disso, ele deve possuir flexibilidade o suficiente para se adaptar a eventuais deformações no produto embalado sem dano mecânico (GONTARD et al., 1994).

$$T = \frac{F}{S} \quad (01)$$

Onde:

F: Última força máxima de ruptura

S: Área seção transversal

Segundo a norma ASTM D882-00 (2001) define o alongamento na ruptura (%) como uma representação do aumento percentual do comprimento (*m*) ou a relação percentual entre o alongamento do corpo-de-prova e seu comprimento inicial (*m*). A Equação (02) determina o % de alongamento

$$A (\%) = \frac{L_f - L_o}{L_o} \times 100 \quad (02)$$

Onde:

L_f: Alongamento final da amostra

L_o: Tamanho inicial da amostra.

O módulo de elasticidade é definido como a medida da razão entre a tensão de tração e a deformação dentro do limite elástico em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão, ou seja, na região linear da curva tensão versus deformação em que a resposta do corpo-de-prova ao alongamento (*m*) é crescente e proporcional à deformação imposta (conhecida como região elástica). O módulo de elasticidade é um indicador da rigidez do material, quanto maior for o módulo do material, maior será sua resistência à deformação e menor será a sua deformação elástica (ASTM, 2001).

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são de grande importância e interesse científico e tecnológico, devido aos requisitos e/ou exigências que os diversos polímeros existentes devem atender na maior parte de suas aplicações. Valores de propriedades mecânicas tais como resistência à tensão, percentual de alongamento, entre outros, podem servir como base de desempenho mecânico dos diferentes polímeros, contribuindo para seleção de materiais poliméricos para o projeto de uma peça ou produto (GONTARD et al., 1992).

Os ensaios de tensão são realizados através da aplicação de uma força ao material sob condições controladas, geralmente deformação a velocidade constante, até a ruptura do material ou até que a tensão ou deformação alcance um valor pré-estabelecido.

Durante o experimento, a carga ou tensão suportada pelo material (resposta do material) e a deformação a ele imposta são registrados (HIBBELER, 2011).

3.5.3 Solubilidade

O conhecimento da solubilidade em água de biopolímeros é importante, uma vez que a grande maioria dos filmes elaborados a partir de carboidratos e proteínas apresentam interações fortes com a água o que acaba elevando a solubilidade do material (VICENTINI, 2003). Além disso, a solubilidade é uma propriedade importante dos filmes no que se refere ao seu emprego, pois algumas aplicações requerem insolubilidade para manter a integridade do produto, como nos casos de utilização como proteção de alimentos onde a atividade de água é alta, ou quando o filme é submetido ao contato com água durante o processamento do alimento embalado (GONTARD et al., 1992).

3.5.4 Biodegradabilidade

Os plásticos são usados por um pequeno período de tempo em sua função como embalagem, posteriormente são jogados no lixo ou no ambiente, onde permanecem por vários anos. Isso resulta em enormes quantidades de plástico sendo descartadas, gerando problemas ambientais devido a sua não degradabilidade. O uso de polímeros biodegradáveis é uma alternativa para reduzir o volume de plástico e a poluição (ERCEG et al., 2005).

O termo biodegradável constitui a capacidade de um material se decompor em dióxido de carbono, metano (meio anaeróbio) ou água (meio aeróbio), compostos inorgânicos e outros, pela ação de microrganismos (ERCEG et al., 2005)..

O plástico biodegradável atua reduzindo a poluição ambiental e em alguns casos funcionam como um fertilizante para o solo após sua desintegração, isso por que estes biopolímeros sofreram ação de microrganismos e os compostos gerados poderão ser utilizados para aumentar o teor de carbono para o solo (THARANATHAN, 2003).

Wu (2003) investigou a biodegradabilidade de blendas compostas por amido e policaprolactonas - PCL. Neste trabalho, detectou-se que as misturas contendo a maior concentração de amido sofreu maior degradação sendo esta verificada pela perda de massa da amostra inicial nas 8 primeiras semanas, resultados observados nos materiais compostos por PCL/amido.

3.5.5 Propriedades óticas

Para uma boa apresentação visual do produto, às vezes é desejável que as embalagens plásticas apresentem elevado brilho e transparência (OLIVEIRA et al., 1996).

Entretanto, no acondicionamento de produtos sensíveis a reações de deterioração catalisadas pela luz, a proteção contra a incidência de luz se faz necessária (RIGO, 2006).

Um objeto é descrito como transparente quando a luz incidente o atravessa com o mínimo de absorção ou reflexão e, como opaco, quando absorve e/ou reflete toda a luz incidente nele, sem que ocorra alguma transmissão de luz (FERREIRA, 1981). A estrutura química do material, relacionada à sua massa molecular, e a sua espessura determinam a transparência ou a opacidade do polímero (DAVAÇO, 2006; ROCHA, 2009). Segundo Alves et al., (1998), a transparência está relacionada com o grau de cristalinidade porque as regiões cristalinas dos polímeros refletem ou desviam o feixe de luz incidente.

A opacidade dos filmes pode ser determinada através da luz refletida, com o auxílio de um espectrofotômetro. Para a avaliação desse parâmetro é recomendado que as amostras sejam avaliadas com a mesma data de fabricação, para que possíveis degradações do material não interfiram nos resultados (RIGO, 2006).

Pode-se também calcular a diferença total de cor em relação à amostra avaliada e um controle, que geralmente é o ar ou outro filme com o qual se deseja comparar a amostra. Para a avaliação dos parâmetros de cor também é recomendado que todas as amostras sejam avaliadas com a mesma data de fabricação para que possíveis degradações do material não interfiram nos resultados (MOURA, 2008).

Henrique et al., (2007) desenvolveram filmes de fécula de mandioca e caracterizaram quanto a cor e transparência. Determinou-se que os filmes de fécula de mandioca são brancos (valores de L próximo a 100).

3.5.6 Ângulo de contato

O ângulo de contato é representado pelo valor em graus que uma determinada substância líquida forma com a superfície, como por exemplo, o ângulo formado de uma gota de água sobre a superfície de um filme. Com a medição do ângulo de contato torna-se possível avaliar a afinidade seletiva da superfície com a substância líquida e caracterizar o comportamento cinético, em média, da molhabilidade de um material a nível macroscópico (BASTOS, 2010).

O método mais utilizado para analisar o ângulo de contato é o da gota séssil. Quando uma pequena gota é depositada em um substrato sólido, três regimes distintos podem ocorrer: Umedecimento parcial, completo ou seco. No umedecimento parcial, uma camada de líquido é adsorvido na superfície sólida e a gota adquire um formato de calota esférica, caracterizada pela existência de um ângulo de contato entre a tangente à gota e a superfície do substrato. No umedecimento completo, a gota forma um espesso e o ângulo de contato é nulo. No umedecimento a seco, o líquido é repelido pelo sólido e não

o umedece. O tipo de regime em um determinado experimento depende da interação efetiva entre as moléculas do líquido e do substrato sólido (PRAXEDES, 2010).

No umedecimento parcial, há a formação da chamada linha de contato (L), definida como a linha que delimita os meios sólido, líquido e gasoso. O ângulo de contato formado pelo líquido é medido pela linha que define a interface sólido-líquido-vapor (CHEN et al., 2009)

Superfícies sólidas que apresentam um ângulo $\theta > 90^\circ$ possuem menor molhabilidade e energia de superfície, sendo consideradas hidrofóbicas. Para essas superfícies a gota líquida tende a se movimentar sobre a superfície com uma mínima penetração nos poros capilares. Caso contrário, quando o ângulo formado é menor que 90° o material é denominado de hidrofílico, ou seja, maior molhabilidade e energia de superfície (SCHEIBE, 2012).

Como a interação entre as superfícies sólida e líquida aumenta com o tempo, o líquido se espalha até $\theta=0^\circ$. Superfícies reais raramente exibem um único ângulo de contato no equilíbrio termodinâmico e, dessa maneira, um ângulo de contato é medido quando a gota avança ou retrocede na superfície anterior à medida (BASTOS, 2010; EDWARDS et al., 1991; ULMAN, 1991;).

Alguns parâmetros são considerados importantes no momento do ensaio entre eles, temperatura, a vibração, a umidade relativa, a dimensão da gota e as características do material, como interações polares e apolares, cristalinidade da superfície, peso molecular, conformação das cadeias do material, rugosidade entre outros (ABBASIAN et al., 2004; BASTOS, 2010; SILVA et al., 2007;). Portanto, é imprescindível que se produza um material mais homogêneo possível, pois, no caso da rugosidade, por exemplo, pode aumentar o ângulo de contato que é maior do que 90° e diminuir aquele que é menor do que 90° .

Silva et al (2010) realizou medidas de ângulo de contato dos filmes compostos de amido de milho termoplástico, obtidos por vazamento e tratamento por plasma. Neste trabalho evidenciou-se que os filmes produzidos que não passaram por um tratamento com plasma são denominados hidrofílicos uma vez que, o valor do ângulo de contato foi de 40° . Quando estes foram submetidos ao tratamento com plasma verificou-se um aumento significativo da hidrofobicidade obtendo ângulo de contato igual a $77^\circ/100s$, os filmes que foram tratados com plasma por $900s$ apresentou ângulo de contato inicial de 120° .

3.5.7 Morfologia e estrutura dos bioplásticos

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica bastante utilizada com a finalidade de avaliar características superficiais das amostras, entre elas a morfologia, a

presença de defeitos e a homogeneidade da superfície (PEREIRA, 2008). Esta técnica permite uma alta resolução que pode ser atingida a uma grande profundidade de foco resultando em imagens com aparência tridimensional (RAMIRÉZ, 2011).

Teoricamente, vários materiais podem ser analisados por esta técnica. Porém, as amostras devem ser condutoras, para evitar acúmulo de carga, efeito este que prejudica na obtenção das imagens. Desta forma, para materiais que não são bons condutores tais como cerâmicas, vidros e polímeros, faz-se um recobrimento da superfície com uma camada muito fina de um metal condutor. Normalmente o ouro, a platina ou o carbono são utilizados para esse fim (MANNHEIMER, 2002).

Inúmeros trabalhos foram realizados (LOPES, 2011; OLIVEIRA, 2007; RAMIRÉZ 2011; SILVA 2011), entre outros utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, esta análise se torna muito importante, pois possibilita a observação da morfologia estrutural dos filmes formados.

3.6 Jaca (*Artocarpus integrifolia* L.)

A jaqueira (*Artocarpus heterophyllus*) pertence à família *Moraceae*, é uma árvore frutífera originária da Ásia, sendo, muito popular em países do Sudeste da Ásia e da África. A mesma encontra-se difundida de forma endêmica em quase todas as regiões tropicais do mundo, por apresentar uma grande facilidade de disseminação nas regiões de clima mais quente. A jaqueira foi introduzida no Brasil pelos portugueses e aqui se adaptou muito bem. Atualmente, é cultivada em toda a região Amazônica e na costa tropical, do Estado do Pará ao Rio de Janeiro (SOUZA, 2009).

As variedades mais cultivadas da jaqueira são: jaca-dura, a que produz frutos maiores e bagos de consistência mais rígida; jaca-mole, com frutos menores e bagos doces com consistência mole e a jaca-manteiga que apresenta bagos adocicados e consistência intermediária. Sua produção concentra-se entre os meses de dezembro e abril (Secretaria de Agricultura, Irrigação e Reforma Agrária do Estado da Bahia, 2004).

A polpa da jaca geralmente é consumida *in natura*, podendo ser utilizada também no preparo de doces, compotas, geleias, aguardente (LEMOS et al., 2012).

O aproveitamento das sementes que representa cerca de 15 a 25% da fruta, na alimentação humana é feito há bastante tempo. Em geral, as sementes frescas são consideradas ricas em amido, além de boas fontes de vitaminas do complexo B principalmente tiamina e riboflavina. Silva et al., (2008), realizou a caracterização centesimal do amido da semente de jaca, e encontrou valores de umidade, cinzas, lipídeos e açúcares redutores respectivamente igual a, 5,45, 0,12, 0,35 e 76,8%.

Várias plantas exóticas possuem características desejáveis quanto ao teor de amido, porém vem sendo pouco exploradas. A espécie *Artocarpus integrifolia* L. vem ganhando espaço, pois o amido encontrado nas sementes dos frutos possui características desejáveis e pelo fato de a espécie poder ser comumente encontrada em várias regiões brasileiras. Assim, surge a necessidade de estudar a utilização do amido dessa espécie vegetal na tecnologia de embalagens biodegradáveis.

4 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, situado no campus Juvino Oliveira na cidade de Itapetinga Ba, nos laboratórios de Engenharia de Processos (LEP), Laboratório de Embalagens e Projetos Agroindustriais, Laboratório de Ensaio dos Materiais (LABEM) em parceria com a Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

4.1 Aquisição da matéria-prima

A jaca, matéria-prima utilizada para extração do amido, foi adquirida na feira livre da cidade de Itapetinga, Bahia.

4.2 Método de extração do amido

Inicialmente, as sementes foram imersas em solução de hidróxido de sódio a 6% (m/v) por 30 min para facilitar a retirada da película que envolve as sementes de jaca. Em seguida as sementes foram lavadas em água corrente e imersas em solução de ácido cítrico a 3% (m/v) por 30 s, para neutralização da alcalinidade residual, posteriormente, as sementes foram imersas em solução de bissulfito de sódio a 0,2% (m/v) por 30 min. O bissulfito de sódio atua evitando a multiplicação microbiana, além de facilitar a entrada de água nas sementes e promover a separação da proteína aderida nas sementes.

A extração do amido foi realizada segundo metodologia proposta por Schoch e Maywald (2001) com modificações. As sementes de jaca imersas em solução de bissulfito de sódio (0,2% (m/v) em SO₂) foram trituradas em liquidificador industrial (Visa, 15 L e velocidade única de rotação), até que os resíduos apresentassem bem finos.

A massa triturada foi então prensada em tecido de algodão. A suspensão de amido obtido foi decantado por 30 min a temperatura ambiente (25 °C ± 2 °C) sendo este lavado várias vezes com solução de bissulfito de sódio. Em seguida a suspensão de amido foi centrifugado em centrífuga (Hitachi: CF 16RX) a 900g por 05 min a 25 °C. Após a centrifugação a parte superior, que apresentavam coloração marrom claro foi descartada obtendo-se o amido. O amido foi submetido à secagem em estufa tipo Demanda Bioquímica de oxigênio- BOD (tecna TE 391) com temperatura inicial de 45 °C, sendo esta aumentada a partir do momento em que o amido apresentava menor teor de água aumentado, uma vez que, a presença de água poderia levar à gelatinização do amido quando aquecido. O amido foi seco até chegar a uma umidade desejada (menor que 14%), favorecendo a maior conservação do amido inibindo a multiplicação microbiana. A Figura 4 ilustra as etapas de extração do amido da semente de jaca.

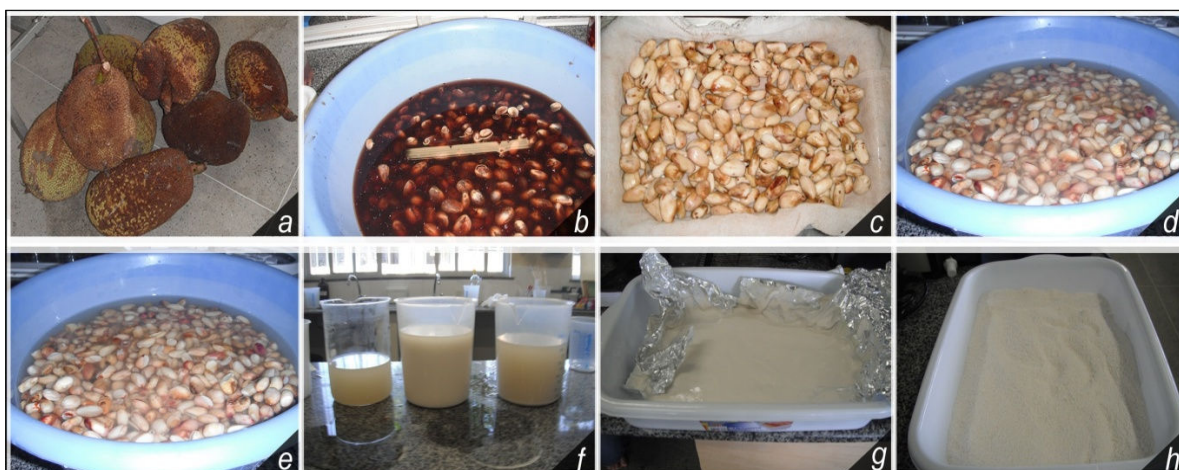


Figura 04: Etapas do processo de extração do amido da semente de jaca. Onde: a) Jaca; b) Sementes de jaca imersas em solução de hidróxido de sódio 6% (m/v); c) Sementes sem película; d) Sementes imersas em solução de ácido cítrico a 3% (m/v); e) Sementes imersas em solução de bissulfito de sódio a 0,02% (m/v); f) Decantação da suspensão de amido; g) amido úmido; h) Amido seco.

4.3 Composição centesimal do amido extraído da semente de jaca

4.3.1 Umidade

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

4.3.2 Cinzas

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

4.3.3 Proteínas

A quantificação da proteína residual foi determinada pelo método micro-kjeldahl segundo protocolo 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.

4.3.4 Teor de lipídeos

O teor de lipídios totais do amido da semente de jaca foi determinado pelo método de Bligh & Dyer (1959), com modificações.

Pesaram-se 5,0 g de amido da semente de jaca em erlemeyes de 250 mL, em seguida esta massa foi dissolvida 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. Em seguida, 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 e com auxílio de um funil de separação por um período de aproximadamente 30 min. Removeu-se a parte inferior em béqueres previamente secos e pesados e em placas aquecedoras (Tecnal) para evaporação do solvente. Em seguida os béqueres foram mantidos na estufa por 30 min para completa remoção de solvente.

O teor de lipídios da amostra foi calculado através da Equação 03:

$$\% \text{ Lipídios totais} = \frac{P \times 100}{G} \quad (03)$$

Sendo:

P = massa de lipídios (em gramas)

G = massa da amostra (em gramas).

4.3.5 Determinação do Teor de Amido

Pesou-se 1,0 g de amostra, previamente seca (ou com umidade conhecida) em tubos. Em seguida, adicionou-se 50 mL de HCl 1M. A solução foi homogeneizada e os tubos foram tampados com algodão. Os tubos foram então colocados em bloco digestor a temperatura de 120 °C por aproximadamente 3 h. Após este período o amido foi hidrolisado em açúcares e 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 este ser amarelo. A seguir a amostra foi transferida para béqueres e a com auxílio de um pHmetro (Quimis) a solução foi neutralizada com NaOH 10% (m/v). Após neutralização o volume foi transferido para balão volumétrico de 250 mL e o volume foi completado com água destilada, em seguida foi realizada a titulação de açúcares por Lane-Eynon utilizando solução de Felhing A e B.

Para determinação do teor de amido utilizou-se a Equação 04:

$$\% \text{ amido} = \frac{250 \text{ mL} \times TL \times 90}{\text{Média de vol. gasto mL} \times PA} \quad (04)$$

Onde,

- 250 mL é o volume total da diluição da amostra de amido;
- TL fator de correção para soluções A e B;
- 90 é o fator que transforma açúcares redutores em amido;
- Média de volume gasto na titulação mL;
- PA é o peso da amostra de amido usada.

4.3.6 Determinação do teor de fibras

Para determinação do teor de fibra total na amostra de amido da semente de jaca seguiu-se a metodologia descrita pela AACC (1975). O método consiste em uma digestão em meio ácido utilizado o ácido sulfúrico a 1,25% (v/v), seguido de uma digestão em meio básico utilizado hidróxido de sódio a 1,25% (m/v). Em seguida, foram realizadas sucessivas lavagens do material com água quente seguindo de uma filtração e os resíduos foram levados à estufa de circulação e renovação a 105 °C até secagem.

4.3.7 Determinação do Teor de Amilose

Na determinação do teor de amilose, foi utilizado o método colorimétrico do iodo simplificado, que se baseia na transmissão de 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 absorbâncias foram realizadas 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 obtida a partir da curva analítica construída com amilose de batata PA da marca (Synth).

4.4 Preparo do filme a base de amido da semente de jaca

Para produção dos bioplásticos utilizou-se amido da semente de jaca, agente plastificante glicerol PA (Fmaia) e sorbitol 70% (Synth), e água destilada. Os tratamentos foram constituídos por 5 níveis de amido, 5 níveis de agente plastificante. A massa de amido utilizada foi de 2%, 3%, 4%, 5%, 6%. Para o plastificante sorbitol foram utilizadas concentrações de 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, e para o glicerol as concentrações foram de 20%, 30%, 40%, 50% e 60%, 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 tanto, todos os componentes foram homogeneizados, em seguida, foram agitados e aquecidos em placa aquecedora magnética (Fisatom 752A) até atingir temperatura de gelatinização completa 95 °C, seguindo para banho ultrassônico de 40 KhZ (Unique ultra cleaner, 1400) por 20 min para remoção das bolhas formadas durante o processo. A suspensão foi então, vertida em placas de acrílico com (22,5 X 32,5) cm e levadas a secagem em estufa de circulação e

renovação de ar (Solab- SL102) a temperatura de 55 °C por 15 h. Antes da caracterização dos filmes os mesmos 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 filmes sem que eles fossem danificados.

Os bioplásticos foram caracterizados quanto às propriedades ópticas, espessura, propriedades mecânicas, solubilidade, permeabilidade ao vapor de água, hidrofobicidade, morfologia e estrutura dos bioplásticos e biodegradabilidade.

4.5 Análises dos bioplásticos

4.5.1 Propriedades óticas

A determinação instrumental de cor dos biopolímeros foi realizada em colorímetro (Colorquest XE- Hunter Lab - USA), com fundo preto e branco, utilizando o iluminante padrão D65 e observador a 10°. O equipamento acoplado a um computador foi calibrado utilizando os padrões preto e branco. O sistema de leitura utilizado foi o da CIELAB, representado pelas seguintes coordenadas: coordenada L*(luminosidade), coordenada de cromaticidade a* (-a verde, +a vermelho) e a coordenada de cromaticidade b* (-b azul, +b amarelo). Foram feitas três amostras de filmes com tamanho de 4cm² e cada um foi analisado cinco vezes alternando as posições do biopolímero.

Para determinação da diferença total de cor foram analisadas as médias obtidas dos padrões L* a* b*, utilizando a Equação (05):

$$\Delta E^* = \sqrt{[(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]} \quad (05)$$

Onde:

- Δ é a diferença entre cada parâmetro de cor dos tratamentos em relação ao padrão branco e preto.

A opacidade também foi calculada no mesmo aparelho, utilizando a Equação (06):

$$Y = \frac{Y_p}{Y_b} \times 100 \quad (06)$$

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 também foi determinada por meio da Equação (07)

$$C = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (07)$$

Onde:

C: saturação

a* : croma a da leitura com fundo preto

b* : croma b da leitura com fundo preto

A determinação da tonalidade foi feita por meio da Equação (08)

$$H = ATang\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (08)$$

Onde:

H= tonalidade

b* : croma b da leitura com fundo preto

a* : croma a da leitura com fundo preto

4.5.2 Espessura

A espessura dos biopolímeros foi medida em micrômetro de precisão do Kit B da Pantec. Em cada amostra de filme utilizado para caracterização foram realizadas três medidas, compreendendo as extremidades, pontos medianos e centrais e a espessura final de cada amostra foi considerada como a média das três repetições.

4.5.3 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos biopolímeros foram avaliados por teste de tração em uma máquina de ensaios (CT3, Brookfield, USA), com célula de carga de 25 kg, acoplado com garra TA-DAGA Dual Grip Assembly, segundo metodologia descrita pela ASTM (1995), com modificações. Para realização do ensaio de tração, foram utilizados corpos de prova com formato recomendado pela norma ASTM para teste de filmes poliméricos e dimensões ajustadas as dimensões do equipamento utilizado. Na Figura 05 são ilustradas as etapas dos ensaios mecânicos.



Figura 05: Ensaios mecânicos. Onde: a) Corpos-de-prova; b) Equipamento; c) execução do ensaio.

Os corpos de prova possuíam 100 mm de comprimento e 25 mm de largura nas extremidades. Foram analisados seis corpos de prova para cada tratamento. Os mesmos foram fixadas as garras do equipamento. A parcela do filme (corpo de prova) submetido ao teste apresentava um comprimento de 50 mm de comprimento e uma largura de 1,4 mm. Esta redução de espessura é recomendável em ensaios de tração em materiais diversos. Os corpos de prova foram tracionados a uma velocidade constante de 0,4 mm/s e 100% de deformação até sua ruptura. Os parâmetros avaliados foram: módulo de Young, Força máxima (N) e o percentual de alongamento (%).

O (%) de alongamento é determinado pela Equação (09).

$$A (\%) = \frac{L_f - L_o}{L_o} \times 100 \quad (09)$$

Onde:

L_f: Alongamento final da amostra

L_o: Tamnaho inicial da amostra

A resistência a tração é determinada pela Equação (10).

$$T = \frac{F}{S} \quad (10)$$

Onde:

F: Ultima força máxima de ruptura

S: Área secção transversal

4.5.4 Solubilidade

A solubilidade em água foi determinada segundo metodologia proposta por Gontard et al. (1992), com modificações. Inicialmente, a massa seca de amostras de filme de 2 cm de diâmetro foi determinada em função de sua umidade em uma estufa de secagem e esterilização (TECNAL- TE-393/I) mantida a 105 °C por 24 h, em seguida a amostra foi pesada (*mi*) e a amostra foi imersa em 50 mL de água destilada em erlenmeyer sob agitação a 175 rpm, a 25 °C, durante 24 h, utilizando-se uma mesa agitadora (QUIMIS). Após este período as amostras foram retiradas da água e a massa seca (*mf*) foi determinada nas mesmas condições descritas para obtenção da massa seca inicial. A solubilidade em água foi expressa em porcentagem de material solubilizado, calculada a partir dos resultados em duplicata. Equação (11).

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{\text{Massa Inicial} - \text{Massa Final}}{\text{Massa inicial}} \times 100 \quad (11)$$

4.5.5 Permeabilidade ao vapor de água

A Permeabilidade ao vapor de água foi determinada gravimetricamente segundo teste da ASTM (1995), modificado por Gontard et al. (1992). Os filmes, em forma de disco com 4,5 cm de diâmetro, foram colocados em célula contendo sílica gel (UR = 0%; 0 Pa pressão de vapor), formando uma membrana de modo a garantir que a difusão de umidade ocorresse exclusivamente através dos filmes. A célula foi colocada dentro de um dessecador contendo água destilada (UR = 100%; $0,4297 \times 10^4$ Pa pressão de vapor), em sala climatizada a 22 °C, com umidade relativa e pressão de vapor constante. A célula foi pesada em balança analítica (Scientech, As 210), com precisão de 0,0001 g, a cada 24 h, durante 7 d consecutivos. A permeabilidade foi calculada por meio da Equação (12). A figura 06 ilustra o esquema de realização do teste de permeabilidade ao vapor de água.

$$PVA = \frac{G \times V}{A \times T (P1 - P2)} \quad (12)$$

Em que:

PVA é a permeabilidade ao vapor de água ($\text{g m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$); G é o ganho de massa (g) da célula durante 24 h; V é a espessura (m) média do filme; A é a área (m^2) de permeação do filme; T é o tempo (s) e P1-P2 é o gradiente de pressão (Pa) de vapor entre as superfícies do filme ($0,4297 \times 10^4$ Pa). As análises de permeabilidade ao vapor de água foram realizadas em duplicata.

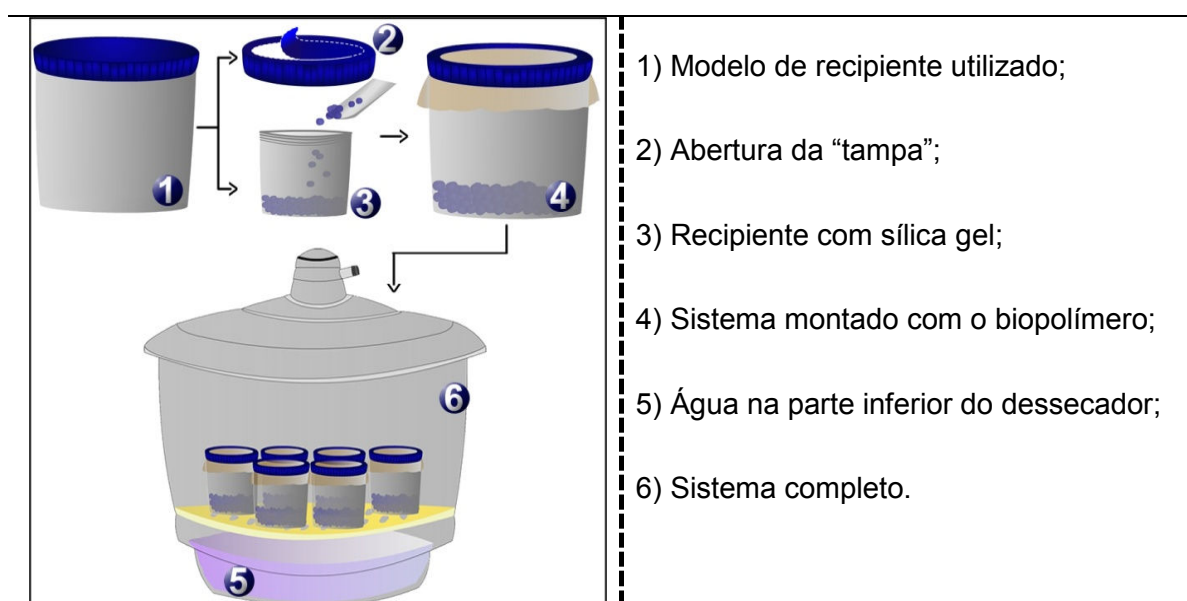


Figura 06: Ilustração do teste de Permeabilidade ao vapor de água.

4.5.6 Biodegradabilidade

O estudo da biodegradabilidade dos filmes foi avaliado segundo a perda de massa ao longo do tempo de mistura em um ambiente do solo com umidade relativa em torno de 1,8% por um período de 90 dias. Amostras de 4 cm² foram pesadas e enterradas em recipientes com 15 cm de profundidade. A cada mês os filmes foram retirados e lavados com água destilada e seca em estufa a 50 °C por 24 h e deixados em dessecador por 24 h. As amostras foram pesadas antes de serem novamente enterradas. As análises foram realizadas em triplicata (CHANDRA e RUSTGI, 1997).

4.5.7 Determinação da morfologia e estrutura dos bioplásticos

A morfologia das amostras de filme de amido plastificados com glicerol e sorbitol foi realizada no núcleo de microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Viçosa, em microscópio eletrônico de varredura (Leo 1430 VP). Foram fixados dois pequenos pedaços de filmes um em posição perpendicular e outro superficial, com auxílio de fita dupla face no porta-amostra de alumínio. Em seguida as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro, em metalizador (Balzers FDU 010) durante 3 min, seguindo para análise em microscópio eletrônico de varredura. As imagens foram feitas em aumentos de 500, 1000, 3000, 5000 e 8000 vezes. Os filmes selecionados para análise foram aqueles que continham 2 e 6% de amido, e glicerol nas concentrações de 30 e 60%; nas concentrações de 50 e 80%. Na Figura 07 são ilustradas as etapas da análise de morfologia.

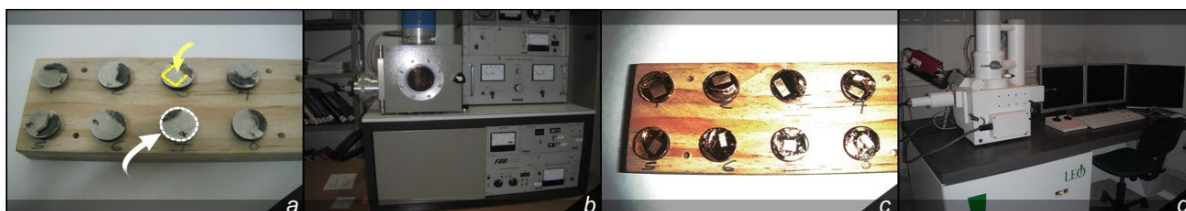


Figura 07: Etapas do processo da análise de MEV: a) pequenas amostras de filmes (seta amarela) no porta-amostra (seta branca); b) metalizador; c) Amostras com fina camada de ouro; d) Microscópio eletrônico de varredura.

4.5.8 Avaliação da energia livre de interação hidrofóbica

A energia livre de interação hidrofóbica dos filmes foi avaliada por meio da medida do ângulo de contato em equipamento goniômetro (EASY DROP KRUSS FM40), operado em ar e temperatura ambiente (24 °C) reduzindo o máximo a luz do ambiente para que não houvesse interferência na leitura do ângulo.

Amostras de (2 X 1) cm de filme foram recortadas e fixadas em lâminas de vidro com auxílio de fita adesiva dupla face. As medidas dos ângulos de contato foram realizadas com 3 líquidos: água destilada, formamida e alfa-bromonaftaleno, onde uma gota séssil de 2 µL foi depositada na superfície de cada amostra. A imagem da gota foi

captada por uma câmara que é acoplada ao computador e o ângulo de contato foi calculado pela média da medida durante 10 segundos sendo que a cada segundo foi dado um valor de ângulo. As análises foram realizadas em duplicata. A figura 08 ilustra as etapas envolvidas na análise do ângulo de contato em goniômetro.



Figura 08: Análise de Hidrofobicidade: a) amostras de filmes fixados em laminas; b) Equipamento; c) Imagem da gota formada.

A Equação (13) de Young-Good-Girifalco-Fowkes relaciona o ângulo de contato formado pelo líquido sobre uma superfície sólida com os componentes da tensão interfacial do líquido (γ_l^{LW} , Y_l^+ e Y_l^-) e da superfície (γ_s^{LW} , Y_s^+ e Y_s^-). Para a realização das medidas, deve-se utilizar um líquido apolar e dois polares. Os líquidos usados devem cumprir o requisito de ter tensão interfacial superior à tensão interfacial do sólido para que este não espalhe muito rapidamente e impossibilite a medida.

$$(1 + \cos \theta)\gamma_l = 2(\sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+\gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- + \gamma_l^+}) \quad (13)$$

Na equação, Y_l^{TOT} é a tensão interfacial total do líquido; γ_l^{LW} é a tensão interfacial das forças de interações de Lifshitz-van der Waals; Y_l^+ é a tensão interfacial do componente doador de elétrons dos componentes ácido-base e os subscritos s e l indica superfície e líquido, respectivamente. Para líquidos apolares, a componente polar da tensão interfacial é nula.

Após a medição do ângulo de contato da superfície com três líquidos de polaridades diferentes usando-se as equações, com auxílio da tabela podem ser obtidos os valores das tensões interfaciais da superfície (γ_s^{LW} , Y_s^+ e Y_s^-).

A energia livre global de interação, ΔG_{sas}^{tot} , entre as moléculas da superfície (S) imersa em água (a) é calculada pelo somatório das componentes apolar (ΔG_{sas}^{LW} – interações de Lifshitz-van der Waals) e polar (ΔG_{sas}^{AB} – interações ácido-base de Lewis) da energia livre global de interação, por meio da Equação (14).

$$\Delta G_{sas}^{tot} = \Delta G_{sas}^{LW} + \Delta G_{sas}^{AB} \quad (14)$$

Sendo ΔG_{sas}^{tot} e ΔG_{sas}^{AB} , as componentes apolar e polar respectivamente, de energia livre global de interação, entre a superfície (s) e a água (a).

A componente apolar é determinada pela Equação (15)

$$\Delta G_{sws}^{LW} = -2 \sqrt{\gamma_s^{LW} - \gamma_w^{LW}} \quad (15)$$

A componente polar é calculada pela Equação (16)

$$\Delta G_{sws}^{AB} = -4 \left(\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_w^+ \gamma_w^-} - \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_w^-} - \sqrt{\gamma_w^+ \gamma_s^-} \right) \quad (16)$$

Para se determinar os três componentes da tensão interfacial das superfícies determinou-se o ângulo de contato formado por 3 líquidos de polaridade diferentes com os valores contidos na tabela (2) aplicando se a Equação (13) para cada um dos líquidos usados chegou-se ao seguinte sistema de equações:

$$\gamma_s^{LW} = 11,1(1 + \cos \theta_B)^2 \quad (17)$$

$$5,049\sqrt{\gamma_s^+} + 5,049\sqrt{\gamma_s^-} = 36,4(1 + \cos \theta_w) - 15,55(1 + \cos \theta_B) \quad (18)$$

$$6,293\sqrt{\gamma_s^+} + 1,510\sqrt{\gamma_s^-} = 29(1 + \cos \theta_F) - 20,806(1 + \cos \theta_B) \quad (19)$$

Tabela 01- Componentes da tensão interfacial de líquidos de diferentes polaridades a 25°C.

Líquido	Tensão Interfacial (MJ/m ²)			
	γ_l^{Tot}	γ_l^{LW}	γ_l^+	γ_l^-
α - bromonaftaleno	44,40	44,40	0,00	0,00
Água	72,80	21,80	25,50	25,50
Formamida	58,00	39,00	2,28	39,60

Fonte: VAN DER MEI e BUSSCHER (1998).

Quanto maior o valor absoluto de mais hidrofóbica é a superfície por apresentar valores negativos ou mais hidrofílica quando apresenta valores positivos (VAN OSS e GIESE, 1995)

4.6 Delineamentos experimental

O delineamento experimental utilizado foi um fatorial completo: 5x5x2, onde foi utilizado 5 concentrações de amido (2%, 3%, 4%, 5% e 6%); 5 concentrações de plastificante, sendo que foi utilizado sorbitol (40%, 50%, 60%, 70% e 80%) e glicerol (20%, 30%, 40%, 50%, 60%). A concentração de plastificante foi calculado sobre a massa de amido utilizada.

Para análise dos resultados foi feito uma análise de regressão múltipla, através do programa estatístico Statistical Analysis System- SAS, versão 9.1, onde se determinava quais os fatores influenciaram nas respostas para espessura, solubilidade, PVA, as análises mecânicas, propriedades óticas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Composição centesimal do amido da semente de jaca

Na tabela 2 é apresentado a composição centesimal do amido da semente de jaca.

Tabela 02- Composição centesimal do amido da semente de jaca

Constituintes	%	Desvio Padrão (%)
Açúcares totais	5,30	-
Amido	86,71	±0,42
---Amilose	30,08	±0,10
---Amilopectina	69,92	± 0,06
Proteína	1,17	±0,03
Lipídeos	0,30	±0,01
Fibras	0,15	± 0,02
Cinzas	0,21	±0,03
Umidade	7,16	± 0,04

Os valores de umidade, encontrados no trabalho (7,16%) apresentaram-se conforme o estipulado pela legislação brasileira para amidos comerciais a qual determina no máximo 14% de umidade.

Com relação ao teor de cinzas, estes estão presentes nos grânulos de amido em pequenas quantidades, geralmente valores menores que 0,5%, sendo que estes valores variam segundo as fontes botânicas, práticas agrônômicas e procedimentos de extração do amido (FLORES, 2005; BRASIL, 1978).

O valor de cinzas contabiliza a quantidade de minerais presentes na amostra. Sendo assim, grandes concentrações de minerais poderiam dificultar a formação de biopolímeros devido a uma possível interação entre estes compostos com amilose, amilopectina e o plastificante.

O fósforo, por exemplo, a presença deste mineral em grandes quantidades alteram as propriedades reológicas do gel, com formação uma pasta clara e aumento na consistência do gel o que poderá alterar a espessura dos biopolímeros (NODA, et al., 2005).

O teor de lipídeo encontrados no amido da semente de jaca foi baixo e semelhante a grande maioria de amidos de outras fontes botânicas como inhame (0,27%), mandioca (0,28), milho (0,29) (Mali et al., 2006). Segundo Moorthy (2001), o teor de lipídeos pode ser considerado baixo quando apresenta valores menores que 1%.

O teor elevado de lipídeos no amido pode causar uma fixação da cor do gel e conseqüentemente a cor dos biopolímeros, podendo causar alterações de aromas e formação de complexos. Além disso, o lipídeo pode influenciar negativamente no inchamento do grânulo de amido, alterar a temperatura de gelatinização, conseqüentemente a textura e perfil de viscosidade, e em uma forma bem direta na formação de biopolímeros seria a limitação da amilose a retrogradação, originando biopolímeros mais frágeis e quebradiços (ATWEEL e THOMAS, 1999; BULEON et al., 1998; SINGH et al., 2003).

O valor de proteína encontrado foi 1,17%. Apesar de ser um valor relativamente baixo de proteína a Legislação Brasileira (1978), determina que para amidos comerciais este valor deva ser de no máximo 0,1%.

HOOVER (2001) relata que a concentração de proteína presente no amido por ser baixa não chega a influenciar nas propriedades tecnológicas do gel.

A pureza do amido extraído esta foi confirmada devido às baixas concentrações de cinzas e fibras. Segundo Vilpoux e Cereda (1995), são aceitáveis valores para fibras menores de 0,59%, para evitar que se restrinja a sua aplicação em alguns sistemas alimentares.

Os filmes produzidos apresentam propriedades variadas segundo a fonte botânica do amido que conseqüentemente possuem diferentes concentrações de amilose no grânulo. Neste trabalho encontrou-se (26,09%) de amilose no grânulo de amido. Este valor se aproxima da maioria dos amidos tradicionais e mais utilizados, como é o caso do milho (28%), mandioca (14-18%), batata (18-20%), entre outros, o que contribui de forma significativa para a formação de filmes de boa qualidade (CORRADINI, 2007; FONSECA, 2009).

O teor de amilose do amido da semente de jaca é uma importante constituição, pois, a aplicação do amido na produção de biopolímeros baseia-se nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose, para formar géis e filmes (SHIMAZU et al., 2007).

A amilose presente no amido é responsável pela capacidade de formação de biopolímeros. Este processo de formação envolve duas etapas em que a primeira é a gelatinização (inchaço, ruptura e lixiviação de componentes solúveis do amido- amilose) e a segunda compreende a retrogradação (redução da solubilidade do amido dissolvido). No processo de gelatinização, a fase contínua da suspensão viscosa é constituída por amilose e a fase descontínua é constituída por amilopectina. No processo de retrogradação, a amilose mostra-se mais rápida quando se compara a amilopectina. (FLORES et al., 2007). Isto se deve a sua forma linear, em solução, tendendo a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para que se formem ligações de hidrogênio entre as hidroxilas

dos polímeros adjacente, resultando em polímeros com afinidade reduzida a água favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes (SHIMAZU et al., 2007).

Com relação ao teor de amilose, podem ser classificados em: cerosos (0 - 4%); muito baixa amilose (5 - 12%); baixa (12 - 20%); intermediária (20 - 25%) e alta (25 - 33%) (JULIANO, 2003). Sendo assim, o amido extraído pode é considerado de alto teor de amilose.

O teor de amido encontrado está de acordo com a legislação brasileira (1978), em que determina que o mínimo aceitável é de 80% e neste trabalho foi encontrado 86, 71%.

5.2 Caracterização dos bioplásticos

Todos os bioplásticos produzidos com amido da semente de jaca e plastificante (glicerol ou sorbitol), com exceção para aqueles com 20% de glicerol e 40% de sorbitol, se mostraram contínuos, sem fraturas ou rupturas após a secagem. Nos bioplásticos com 20% de glicerol e em todas as concentrações de amido apresentou o efeito antiplastificante caracterizado como um material com fraturas, sendo estes impossibilitados de serem caracterizados. Nos biopolímeros plastificados com 40% sorbitol apresentaram efeito antiplastificante, em menor proporção, o que possibilitou o mesmo de ser caracterizado.

5.2.1 Espessura

Os bioplásticos elaborados com diferentes concentrações de amido e plastificante apresentaram variações em sua espessura. Para aqueles em que se utilizou o glicerol, a espessura variou de 0,099 mm a 0,1599 mm, sendo que a menor espessura foi dos bioplásticos com menor concentração de amido 2% e a maior espessura os de 6% de amido, ou seja, somente a concentração de amido exerceu influencia sobre a espessura. Observou-se um efeito linear da espessura, onde à medida que se aumenta a concentração de amido elevou-se também a espessura. A Equação (20) apresenta o modelo estatístico utilizado para calculo da espessura. Na Figura 09 a) ilustra o comportamento de bioplásticos plastificados com glicerol.

$$\text{Espessura} = 0,0699 + 0,0075 * X_1 \quad (20)$$

Onde:

X_1 = Concentração de amido

Laohakunjit E Noomhorm (2004) observaram em filmes a base de amido de arroz com glicerol que apenas as concentrações de amido influenciaram em tal propriedade, fato que também foi observado no presente trabalho.

Para sorbitol, as variações de espessura foram de 0,055 mm a 0,2104 mm, sendo que a menor espessura foi observada em biopolímeros com menor concentração de amido (2%) e a maior em bioplásticos de maior concentração de amido (6%).

Por meio de uma análise de regressão múltipla, verificou-se que a espessura dos biopolímeros plastificados com sorbitol foi influenciada pela concentração de amido e pela interação entre o amido e o sorbitol, como mostra a Equação (21). A Figura 09 b) ilustra o comportamento de biopolímeros plastificados com sorbitol.

$$\text{Espessura} = -0,00295 + 0,0113 * X_1 + 0,000081 * X_1 * X_2 \quad (21)$$

Onde:

X_1 = Concentração de amido

X_2 = Concentração de Sorbitol

Para se obter um efeito plastificante, as concentrações de sorbitol empregados para produção de bioplásticos, foram de 40% a 80% (m/m). O sorbitol é um molécula que contem 6 hidroxilas livres portanto, enquanto a molécula de glicerol contém 3 hidroxilas, isso faz com que o sorbitol tenha maior dificuldade em interagir com as cadeias de amido, necessitando de uma maior proporção deste plastificante, o que causa aumento na viscosidade do gel e conseqüentemente aumento na espessura dos biopolímeros.

Shimazo et al., (2007), observaram em filmes a base de amido de mandioca plastificado com glicerol e sorbitol, que filmes com maior teor de plastificante, que continham maior teor de amido apresentaram a maior espessura.

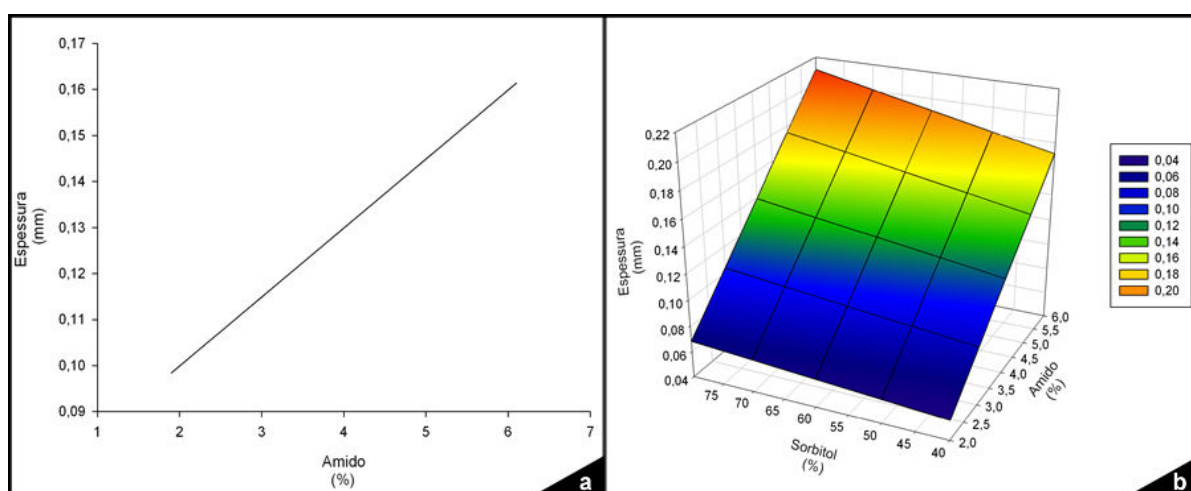


Figura 09: Espessura, a) Biopolímeros plastificados com Glicerol, b) Biopolímeros plastificados com Sorbitol.

5.2.2 Solubilidade

A solubilidade dos biopolímeros fornece uma indicação do comportamento que o filme pode ter quando imerso em água ou em contato com ambientes úmidos ou superfícies aquosas (MATA JUNIOR et al., 2011).

Após a imersão e agitação dos biopolímeros por um período de 24 h estes se apresentavam inteiros, íntegros e bastante flexíveis durante o manuseio. Fato semelhante foi verificado em trabalho realizado por Mata Junior et al.,(2011) que avaliou a solubilidade de biopolímeros plastificados com glicerol e amido de ervilha associado a goma xantana.

Na análise de regressão múltipla para os bioplásticos plastificados com glicerol, verificou-se que somente o amido exerceu influência na solubilidade. A Equação (22) foi a que melhor se ajustou aos dados. A Figura 10 a) ilustra o comportamento dos bioplásticos quanto a solubilidade.

$$\text{Solubilidade} = 12,99 + 0,856 * X_1 \quad (22)$$

Onde:

X_1 = Concentração de amido

Observou-se que houve um aumento crescente à medida que se elevou a concentração de amido nos biopolímeros produzidos. Isso pode ser justificado devido ao fato de que houve uma maior exposição de hidroxilas do amido quando se compara com o plastificante, pois a proporção de amido foi maior do que a proporção de plastificante dos filmes. Os valores de solubilidade dos biopolímeros plastificados com glicerol variaram entre 16,42% a 23,26%.

Tapia-Blacido (2003) encontrou solubilidade entre 40 e 60% em filmes biodegradáveis elaborados com farinha de amaranto e glicerol e observou que quanto maior a concentração do glicerol maior é a solubilidade dos filmes biodegradáveis. Moura (2008) desenvolveu filmes de amido de *Hedychium coronarium* e glicerol, e relatou o mesmo comportamento.

No presente trabalho utilizaram-se maiores concentrações de amido do que os trabalhos citados anteriormente, portanto, a concentração de glicerol é proporcionalmente menor. A molécula de glicerol possui apenas 3 hidroxilas livres, quando comparada à molécula de amido que possui várias hidroxilas livres. Dessa forma, as hidroxilas do glicerol se ligaram as hidroxilas do amido, entretanto, algumas hidroxilas do amido ainda ficaram livres para interagir com a água fazendo com que a concentração de amido tivesse maior influencia na solubilidade do biopolímero.

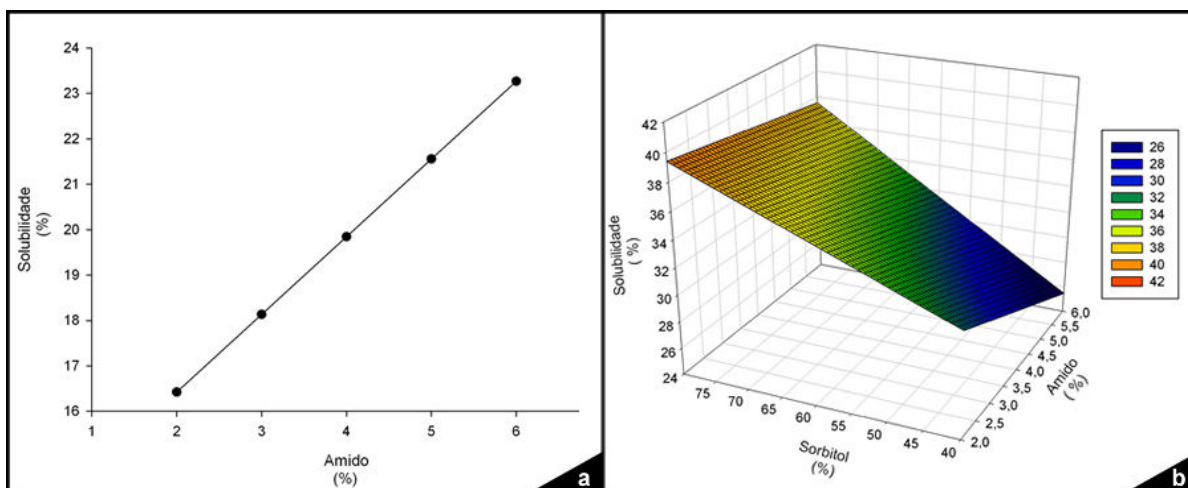


Figura 10: Solubilidade, a) Biopolímeros plastificados com Glicerol, b) Biopolímeros plastificados com Sorbitol.

Quanto ao sorbitol, a solubilidade foi influenciada pelas concentrações de amido, sorbitol e a interação entre as duas variáveis. A Equação (23) foi a que melhor se ajustou aos dados para sorbitol. A Figura 10 b) ilustra o comportamento dos biopolímeros plastificados com sorbitol quanto a solubilidade.

$$\text{Solubilidade} = 29,40 - 1,33 * X_1 + 0,1367 * X_2 + 0,0137 * X_1 * X_2 \quad (23)$$

Onde:

X_1 = Concentração de amido

X_2 = Concentração de Sorbitol

A solubilidade em água dos biopolímeros de amido de jaca, plastificados com sorbitol, encontrou-se em uma faixa de 25,48 a 38,93% de solubilidade em água, onde a menor solubilidade foi observada em filmes com 6% de amido e 40% de plastificante e a maior solubilidade foram nos filmes com 6 g de amido e 80% de plastificante.

Observou-se que à medida que se eleva a concentração de sorbitol elevava-se também a solubilidade, isso é justificável devido a hidroflicidade do plastificante em que quanto maior a quantidade de hidroxilas livres maior será o número de interações com a água elevando assim a solubilidade do material.

O amido influenciou negativamente na solubilidade dos biopolímeros, ou seja, ao se elevar a concentração de amido ocorreu uma diminuição na solubilidade. Neste caso, o número de hidroxilas livres do sorbitol foi proporcionalmente maior que o número de hidroxilas livres do amido, como dito anteriormente necessita-se de uma maior quantidade de sorbitol para que se tenha um efeito plastificante desejável, no entanto, este aumento promove a elevação da solubilidade devido a grande hidroflicidade do sorbitol.

5.2.3 Permeabilidade ao vapor de água- PVA

A permeabilidade ao vapor de água é considerada uma das propriedades de barreira de materiais. O seu conhecimento é imprescindível para eventuais aplicações dos filmes em embalagens, porém não é uma propriedade restritiva. Um material muito permeável ao vapor de água poderá ser indicado para embalagens de vegetais frescos, enquanto um filme pouco permeável poderá ser indicado para produtos desidratados (RIBEIRO et al, 2011).

Nos biopolímeros plastificados com glicerol, observou-se por meio de análise de regressão múltipla, a influência da concentração de amido e glicerol. Assim, a medida que aumenta a concentração de glicerol e amido ocorre o aumento na PVA. A Equação (24) apresenta o modelo estatístico que melhor se ajustou a PVA. Na Figura 11 a) é apresentado o comportamento dos bioplásticos plastificados com glicerol.

$$PVA = -0,00036 + 0,00010 * X_1 + 0,000085 * X_2 \quad (24)$$

Onde:

X_1 = Concentração de amido

X_2 = Concentração de Glicerol

A maior permeabilidade ao vapor de água foi detectado em biopolímeros compostos de 6% de amido e 80% de glicerol (0,001374 g.m/dia.m²) e o mínimo foi de 2% de amido e 30% de glicerol (0,000307 g.m/dia.m²).

Ribeiro et al (2011) relataram que as alterações na permeabilidade dos filmes de amido de jaca são dependentes e diretamente proporcionais à presença do glicerol.

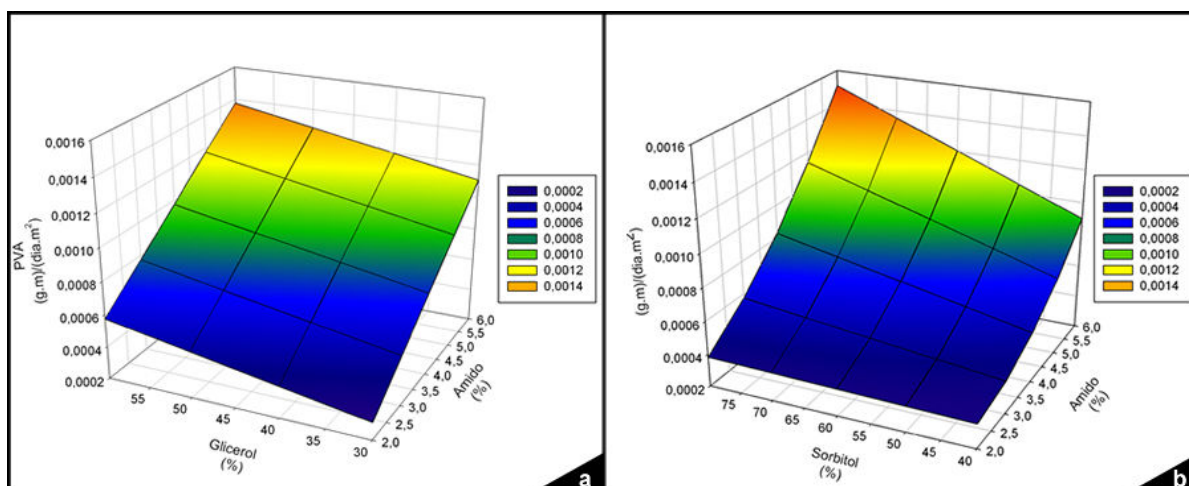


Figura 11: P.V.A., a) Biopolímeros plastificados com Glicerol, b) Biopolímeros plastificados com Sorbitol.

Para permeabilidade ao vapor de água de bioplásticos plastificados com sorbitol, verificou-se a influência da concentração de amido, sorbitol e a interação entre as duas

variáveis. O modelo estatístico utilizado para análise de PVA para sorbitol está representado pela Equação (25). A Figura 11 b) ilustra comportamento dos biopolímeros plastificados com sorbitol.

$$\text{PVA} = 0,00068 - 0,00012 \cdot X_1 - 0,0000064 \cdot X_3 + 0,0000073 X_1^2 + 0,0000018 \cdot X_1 \cdot X_3 \quad (25)$$

Onde:

X_1 = Concentração de amido

X_3 = Concentração de Sorbitol

Os filmes com 6% de amido e 80% de sorbitol apresentaram o maior valor de permeabilidade (0,001507 (gxm/di xm^2)), enquanto os filmes de 2% de amido e 40% de sorbitol apresentaram a menor permeabilidade (0,00034(gxm/di xm^2)).

De acordo com Mali *et al.*, (2004), Laohakunjit e Noomhorm (2004) e Müller, Yamashita e Laurindo (2008), a permeabilidade dos filmes biodegradáveis está associada à disponibilidade de grupos hidroxilas para interação com a água e quanto maior for a disponibilidade maior será a permeabilidade dos mesmos.

De acordo com Martelli *et al.*, (2006), o aumento da PVA, na presença de plastificante, pode ser devido a modificações na rede de amido, tornando-a menos densa, em razão do aumento da mobilidade polimérica, associado à característica hidrofílica do plastificante que aumenta a sorção de moléculas de água.

Resultado semelhante foi encontrado em trabalho desenvolvido por Prates (2010), onde foi utilizado amido extraído da fruta-de-lobo com sorbitol, verificando que, quanto maior a concentração de plastificante maior é o valor da permeabilidade ao vapor de água.

5.2.4 Propriedades mecânicas

Nas propriedades mecânicas, foi possível determinar a resistência a tração por meio da divisão da força máxima suportada pela amostra pela sua área secção transversal; a porcentagem de alongação e módulo de Young o qual foram determinados através da parte linear do gráfico de tensão x deformação.

- Resistência à tração

Por meio de uma análise de regressão múltipla, determinou-se para a resistência a tração dos bioplásticos plastificados com glicerol que somente o plastificante (glicerol), teve influência na resposta. O modelo estatístico utilizado para glicerol esta representado na Equação (26). A Figura 12 a) ilustra o comportamento dos biopolímeros plastificados com glicerol.

$$\text{Resistência a tração} = 4,6082 - 0,0493 * X_2 \quad (26)$$

Onde:

X_2 = Concentração de Glicerol

Observa-se que a resistência à tração de bioplásticos plastificados com glicerol apresentou um efeito linear decrescente, onde à medida que se eleva a concentração de glicerol ocorre uma redução na resistência à tração. Sendo assim, a menor resistência a tração foi observado em biopolímeros com maior concentração de plastificante 60% (1,65 MPa), enquanto que a maior resistência foi observada em biopolímeros de menor concentração de glicerol 30% (3,12 MPa).

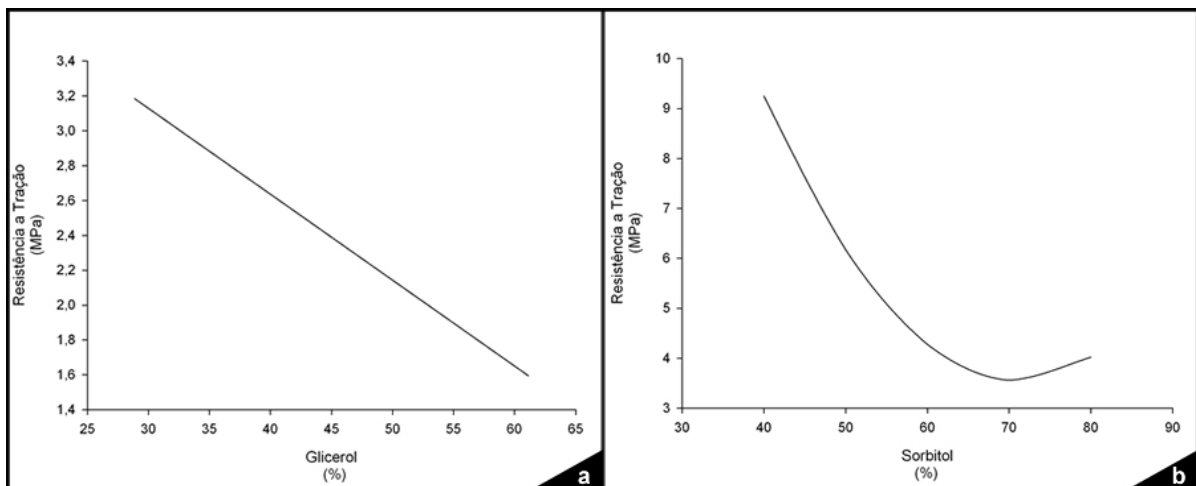


Figura 12: Resistência a Tração (Mpa), a) Biopolímeros plastificados com Glicerol, b) Biopolímeros plastificados com Sorbitol.

Quanto aos bioplásticos plastificados com sorbitol, observou-se por meio de análise de regressão múltipla, que a resistência a tração também foi influenciado somente pela concentração do plastificante (sorbitol). A Equação (27) representa o modelo estatístico utilizado para resistência a tração. A Figura 12 b) ilustra o comportamento dos biopolímeros plastificados com sorbitol.

$$\text{Resistência a tração} = 33,35 - 0,8387 * X_3 + 0,0059 * X_3^2 \quad (27)$$

Onde:

X_3 = Concentração de Sorbitol

O comportamento dos bioplásticos plastificados com sorbitol é semelhante ao de glicerol, onde com aumento na concentração de sorbitol ocorre uma diminuição na

resistência a tração. Os menores valores encontrados para a resistência a tração foram para os filmes plastificados valores próximos a 75-80% de sorbitol (3,55 MPa), e o maior valor foi para biopolímeros com 40% de sorbitol (9,25 MPa).

Na Figura 13 ilustra o diagrama de tensão em função da deformação de bioplásticos compostos por 6% de amido e glicerol. Observa-se que quanto menor a concentração de glicerol maior é a tensão dos biopolímeros.

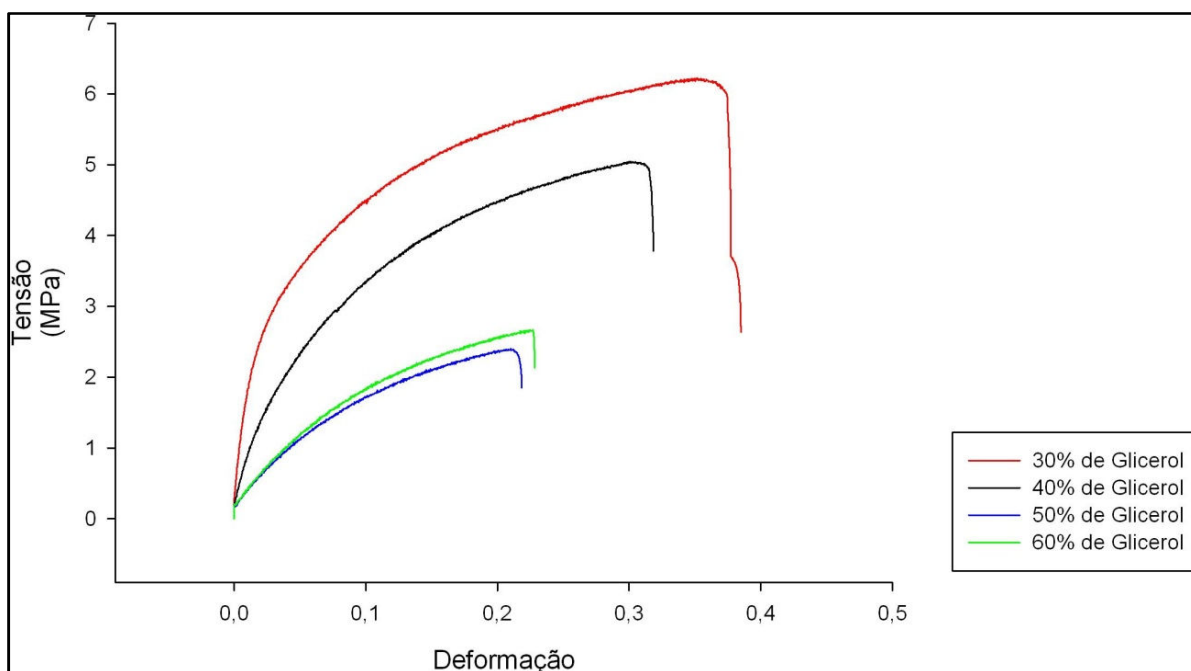


Figura 13: Gráfico Tensão (MPa) x Deformação

Resultado semelhante foi encontrado em trabalho realizado por Dias et al., (2010), onde investigaram o efeito do glicerol e sorbitol em filmes de amido e farinha de arroz. Observou-se que a medida que se aumentou a concentração de plastificante ocorreu uma redução na resistência a tração. Eles ainda relatam que os filmes de glicerol apresentaram menor valor de resistência a tração, fato que também foi observado neste trabalho.

Isso está relacionado com o tamanho das moléculas dos polímeros (glicerol e sorbitol). O glicerol é uma molécula menor com apenas 3 átomos de carbono, por isso, ele possui maior capacidade de penetrar e interagir com as cadeias de amido (CUQ et al., 1997).

Neste trabalho, observou-se que quanto menor a concentração de plastificante (glicerol ou sorbitol), maior foi a resistência a tensão. Isso por que, a medida que se eleva a concentração de plastificante, haverá maior interação entre hidroxilas do amido x plastificante, elevando também a mobilidade das moléculas, resultando na redução da resistência a tração dos bioplásticos.

A Figura (14) ilustra o comportamento tensão x deformação dos biopolímeros com sorbitol e 6% de amido. Observa-se que quanto maior concentração de sorbitol menor é a resistência à tração. .

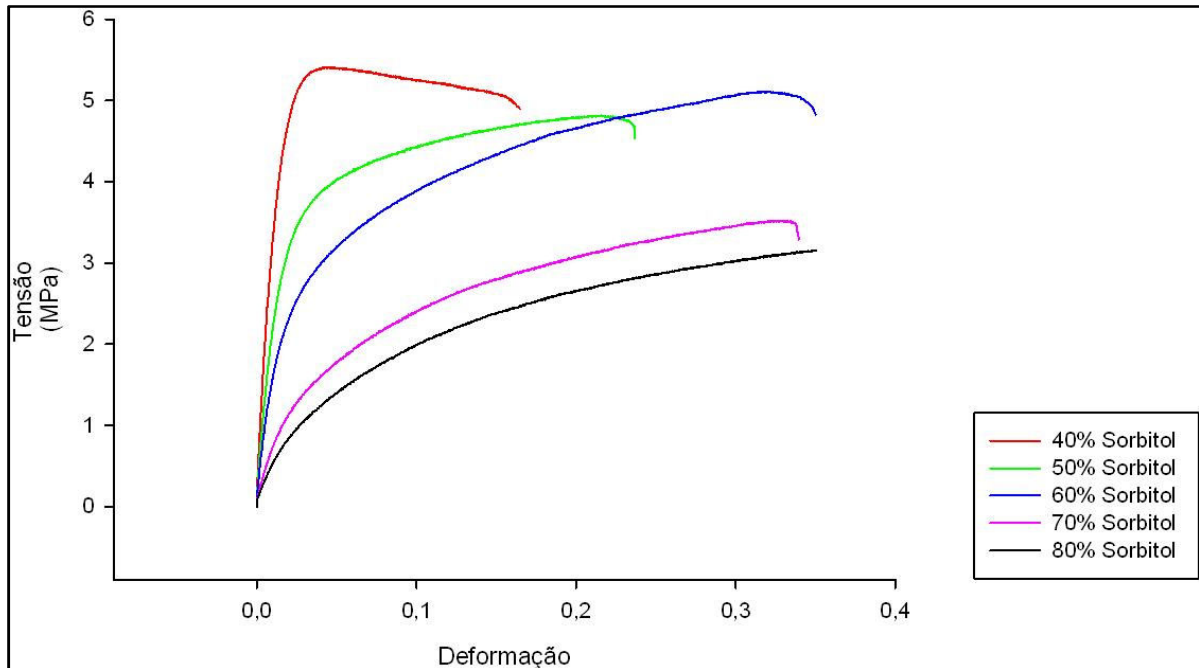


Figura 14: Gráfico Tensão (MPa) X Deformação

- Alongamento (%)

Na determinação do percentual de alongamento dos bioplásticos plastificados com glicerol, observou-se por meio de análise de regressão a influência do amido e do glicerol. Pela Equação (28) determinou-se o percentual de alongamento dos biopolímeros.

$$\text{Alongamento (\%)} = 29,55 + 5,32 * X_1 - 0,528 * X_3 - 0,3181 * X_1^2 \quad (28)$$

Onde:

X_1 = Concentração de amido

X_3 = Concentração de Glicerol

Analisando a Figura 15 b) observa-se que a medida que se aumenta a concentração de amido eleva-se o percentual de alongamento, este fato foi observado até a concentração de 5% observando um decréscimo na concentração de 6%. Quanto a

concentração de glicerol verificou-se que quanto menor a concentração maior era o alongamento sofrido pelo material.

Ao contrario que foi relatado neste trabalho, Rei et al., (2011) relata que quanto maior a concentração de plastificante maior a capacidade de alongamento do material termoplástico.

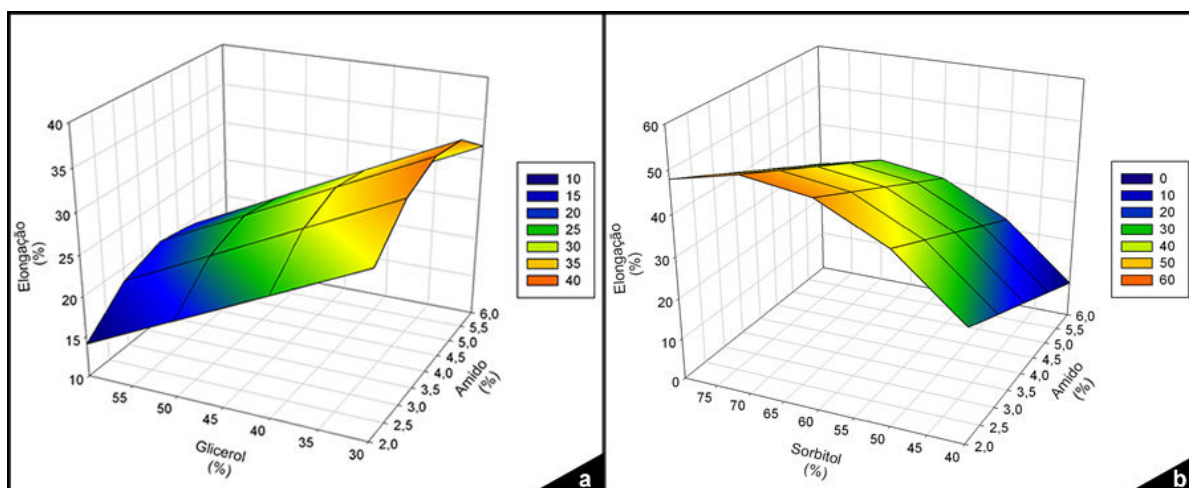


Figura 15: Elongação (%), a) Biopolímeros plastificados com Glicerol, b) Biopolímeros plastificados com Sorbitol.

O alongamento dos biopolímeros plastificados com sorbitol foi influenciado pela concentração de amido e sorbitol. Como mostra a Equação (29). A Figura 15 a) ilustra comportamento dos biopolímeros compostos por sorbitol.

$$\text{Alongamento (\%)} = -77,35 - 2,33 * X_1 + 4,01 * X_2 - 0,0292 * X_2^2 \quad (29)$$

Onde:

X_1 = Concentração de amido

X_2 = Concentração de Sorbitol

Assim observa-se que quanto maior a concentração de sorbitol maior foi o percentual de alongamento dos biopolímeros.

- Módulo de Young

De acordo com análise estatística, para glicerol, determinou-se que o módulo de Young foi influenciado pela concentração de amido e glicerol e a interação entre eles. O modelo utilizado para determinação do módulo de Young está representado através da Equação (30). A Figura 16 a) ilustra comportamento dos biopolímeros plastificados com glicerol.

$$\text{Módulo de Young} = 106,87 - 0,0348 * X_3^2 + 0,1564 * x_1 * x_3 \quad (30)$$

Onde:

X_1 = Concentração de amido

X_3 = Concentração de Glicerol

Quanto maior a concentração de amido e menor concentração de plastificante maior foram os valores de módulo de Young. Sendo assim, os valores de módulo de Young variaram entre: 19,12 a 131,85 MPa.

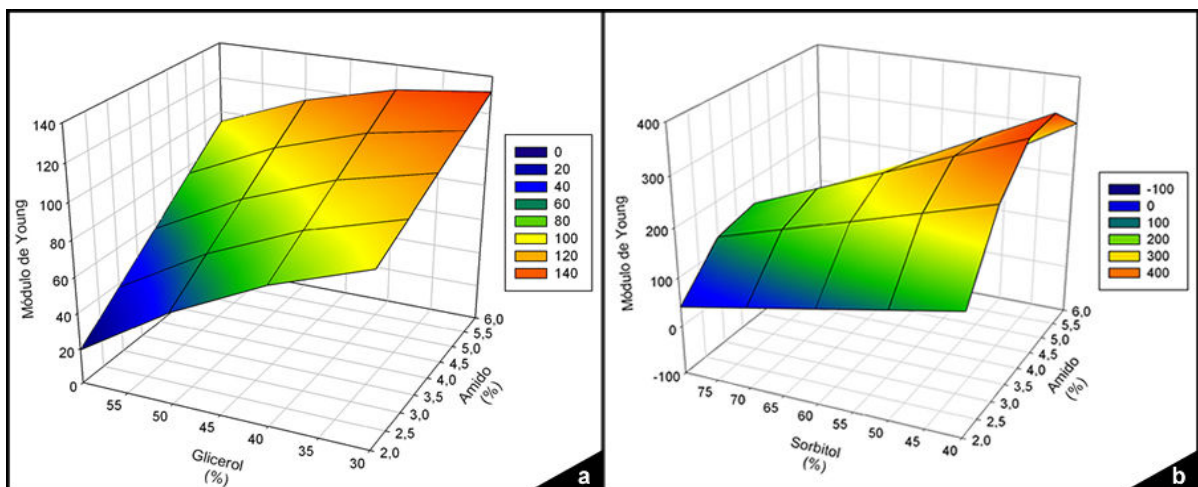


Figura 16: Módulo de Young, a) Biopolímeros plastificados com Glicerol, b) Biopolímeros plastificados com Sorbitol.

Para biopolímeros plastificados com sorbitol, observou-se que o módulo de Young foi influenciado pela concentração de amido e sorbitol e pela interação entre amido e sorbitol. Como mostra a Equação (31). A figura 16 b) ilustra comportamento dos biopolímeros compostos com sorbitol.

$$\text{Módulo de Young} = - 335,84 + 181,96 * X_1 - 8,44 * X_2^2 - 0,6762 * X_1 * X_2 \quad (31)$$

Onde:

X_1 = Concentração de amido

X_2 = Concentração de Sorbitol

Os valores encontrados para o módulo de elasticidade (MPa) variou de 19,04 à 498,17 MPa, sendo que os menores valores foram dos filmes com 2% de amido e os maiores foram os filmes de 5% de amido.

Estudo realizado por Moraes (2009) avaliou o módulo de elasticidade, força de ruptura e alongamento de filmes produzidos com amido de glicerol e nanoargilas com 0,20 g de glicerol/g de fécula, apresentaram maiores valores de força de ruptura, menores alongamentos e quanto a sua rigidez foram significativamente maiores quando comparados aos filmes com 0,30 g de glicerol. Mali et al., (2005) explica este comportamento pela disponibilidade de grupos hidroxilas do glicerol para interagir com a cadeia polimérica do amido.

5.2.5 Avaliação da energia livre de interação hidrofóbica

Os biopolímeros de amido plastificados com sorbitol e glicerol apresentam duas superfícies diferentes em cada uma das suas faces. A superfície que fica em contato com a placa de acrílico se apresenta com alto brilho e lisa, enquanto a interface que ficou exposta ao ar apresentou-se com aspecto rugoso e fosco. A análise de hidrofobicidade foi realizada somente pela superfície rugosa. Isso por que, em caso de aplicação dos biopolímeros esta será a superfície que estará em contato com alimento quando o mesmo for aplicado.

Analisando a interação global ΔG_{sas}^{TOT} (mJ/m²), observou-se que, para biopolímeros plastificados com glicerol compostos com 2% de amido e 40% de glicerol foram os menos hidrofílicos (-2,87), e os de 6% de amido e 40% de glicerol o mais hidrofílico (41,35).

Farias et al., (2011), desenvolveu trabalho utilizando amido, glicerol e polpa de acerola liofilizada, determinou-se que quando se elevou a concentração de polpa elevou-se também o ângulo de contato em água dos biopolímeros o qual variou entre 22,24 a 29,76°, no entanto, este trabalho evidencia a hidrofobicidade somente por medida de contato com água.

Silva (2010) avaliou a molhabilidade de filmes de amido recobertos por plasma. Neste trabalho evidenciou-se, a hidrofiliidade do material analisado uma vez que, os filmes sem recobrimento apresentaram um valor de ângulo de contato de 37°C com rápido declínio de acordo com o tempo de exposição com a água. Após recobrimento com plasma, o ângulo de contato foi de 85°C.

Na análise do ângulo de contato de biopolímeros plastificados com sorbitol, observou-se que aqueles compostos em todas as concentrações de amido e 40% de sorbitol foram os filmes menos hidrofílicos, isso pode ser justificado, pelo efeito antiplastificante dos biopolímeros, o qual se manifesta reduzindo a hidrofiliidade do material, no entanto torna-o mais quebradiço e rígido. Assim, a menor hidrofiliidade foi evidenciado em biopolímeros compostos por 6% de amido e 40% de sorbitol. Quanto a maior hidrofiliidade, aqueles com 2% de amido e 80% de sorbitol apresentaram maior

valor de ΔG_{sas}^{TOT} (40,13). A Tabela (03) apresenta os valores de delta G^{TOT} para bioplásticos plastificados com glicerol e sorbitol.

Tabela 03 – Energia livre de Interação Hidrofóbica de Bioplásticos Plastificados com Glicerol ou Sorbitol

Glicerol		Sorbitol	
Bioplásticos	ΔG_{sas}^{TOT}	Bioplásticos	ΔG_{sas}^{TOT}
2.30	24,442	2.40	-3,1810
2.40	- 2,876	2.50	1,6723
2.50	28,849	2.60	31,5109
2.60	10,325	2.70	23,3018
3.30	16,230	2.80	40,1388
3.40	27,145	3.40	-16,729
3.50	25,399	3.50	5,159
3.60	14,745	3.60	33,896
4.30	36,449	3.70	22,305
4.40	21,842	3.80	34,788
4.50	31,376	4.40	-25,609
4.60	15,301	4.50	12,319
5.30	39,295	4.60	26,839
5.40	39,849	4.70	35,795
5.50	35,956	4.80	32,709
5.60	5,805	5.40	-24,669
6.30	32,584	5.50	12,219
6.40	41,359	5.60	18,470
6.50	34,982	5.70	29,938
6.60	30,853	5.80	30,740
		6.40	-28,161
		6.50	9,242
		6.60	10,570
		6.70	28,440
		6.80	27,407

Na coluna dos bioplásticos os primeiros números representam a % de amido utilizado e o 2º número representa a concentração de plastificante utilizada.

5.2.6 Análise de cor

- Tonalidade

A tonalidade é a qualidade da cor que pode ser descrita pelas palavras vermelho, amarelo, verde, azul (RÉGULA, 2004).

O modelo estatístico utilizado para calcular a tonalidade de bioplásticos utilizando glicerol é descrito por meio da equação (32), o que determina a influencia somente do amido para tal propriedade.

$$\text{Tonalidade} = - 1,0719 - 0,0593 * X_1 + 0,0025 * X_1^2 \quad (32)$$

Onde:

X_1 = Concentração de amido

Observando a Figura 17 a), verifica-se que a tonalidade dos bioplásticos plastificados com glicerol apresentaram valores negativos, sendo que quanto maior a concentração de amido menor foi a tonalidade dos biopolímeros analisados. Sendo assim os valores variaram de -1,28 a -1,44 representando respectivamente biopolímeros com 2% e 6% de amido.

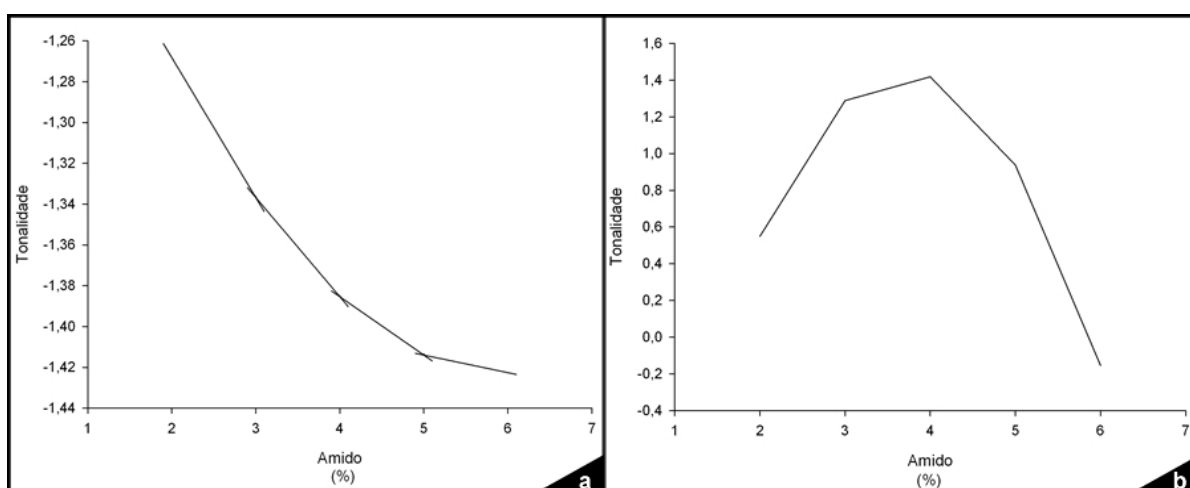


Figura 17: Tonalidade, a) Biopolímeros plastificados com Glicerol, b) Biopolímeros plastificados com Sorbitol.

Para bioplásticos plastificados com sorbitol, a tonalidade também foi influenciada somente pela concentração de amido. A Equação (33) foi a que melhor se ajustou aos dados. A Figura 17 b) ilustra comportamento dos biopolímeros compostos com sorbitol.

$$\text{Tonalidade} = - 2,76 + 1,1329 * X_1 - 0,0763 * X_1^2 \quad (33)$$

Onde:

X_1 = Concentração de amido

Quanto a tonalidade dos biopolímeros plastificados com Sorbitol, houve um aumento crescente dos filmes com 2%, 3%, e 4% de amido seguido de um decréscimo brusco nos filmes de 5% e 6%.

- Saturação

A saturação é aquela qualidade da cor pela qual se pode distinguir uma cor forte de uma cor fraca ou que está relacionada à quantidade de cor existente a intensidade de uma tonalidade (RÉGULA, 2004).

Para biopolímeros plastificados com glicerol, a Equação (34) representa o que melhor se ajustou aos dados. Observa-se que somente o amido influenciou na saturação destes bioplásticos.

$$\text{Saturação} = -1,82 + 0,6 * X_1 - 0,0299 * X_1^2 \quad (34)$$

Onde:

X_1 = Concentração de amido

Observando a figura 18, a) houve um aumento crescente até 5% de amido seguido de um pequeno decréscimo na concentração de 6% na saturação. O menor valor de saturação foi nos biopolímeros com 2% de amido (0,099) e o maior foi nos biopolímeros com 10 g de amido (1,19). Isso significa que houve um aumento na intensidade da cor dos biopolímeros até certo ponto.

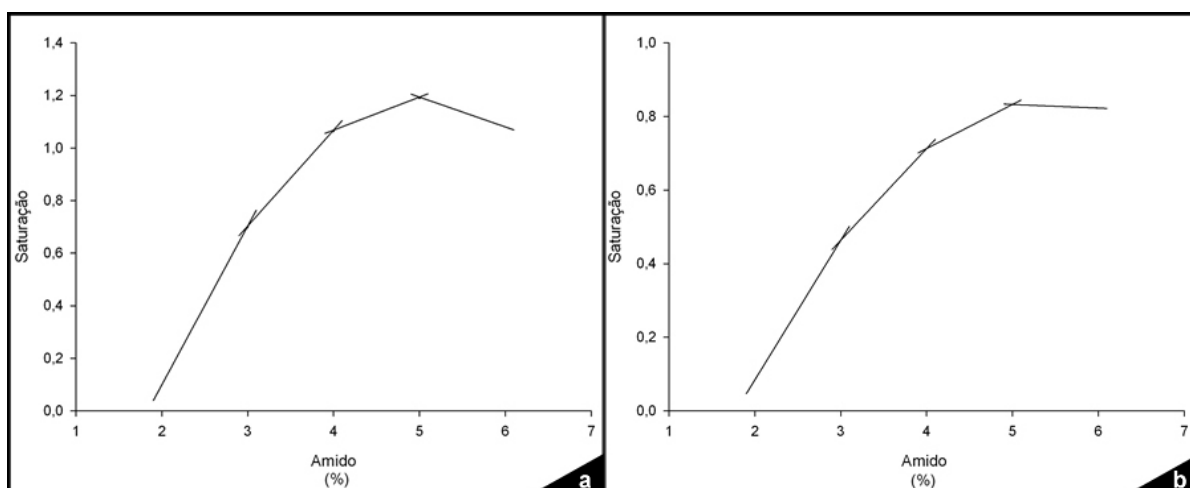


Figura 18: Saturação, a) Biopolímeros plastificados com Glicerol, b) Biopolímeros plastificados com Sorbitol.

Para bioplásticos plastificados com sorbitol a Equação (35) foi a que melhor se ajustou ao modelo. A Figura 18 b) ilustra o comportamento dos biopolímeros plastificados

com sorbitol. E semelhante ao glicerol à saturação foi influenciada somente pela concentração de amido.

$$\text{Saturação} = -1,06 + 0,35 * X_1 - 0,016 * X_1^2 \quad (35)$$

Onde:

X_1 = Concentração de amido

Observou-se um efeito linear, onde a medida que se eleva a concentração de amido eleva-se também a saturação dos bioplásticos, os valores de saturação variaram de 0,084 a 0,82, respectivamente 2% e 6% de amido.

Lopes (2008) relata que a saturação de uma cor corresponde à quantidade de cor branca que a cor apresenta. Uma saturação de 1 significa que a cor é pura (está na periferia), enquanto uma saturação de 0 significa que a cor é totalmente branca e, neste caso, o valor do parâmetro H (tonalidade) é irrelevante.

- Diferença de cor

Na diferença de cor, para biopolímeros plastificados com glicerol, somente o amido influenciou na resposta, como mostra a Equação (36). Observou-se um efeito decrescente onde a medida que se eleva a concentração de amido houve uma diminuição na diferença de cor. A figura 19 a) ilustra tal comportamento.

$$\text{Diferença de cor} = 53,46 - 0,72 * X_1 + 0,031 * X_1^2 \quad (36)$$

Onde:

X_1 : Concentração de amido.

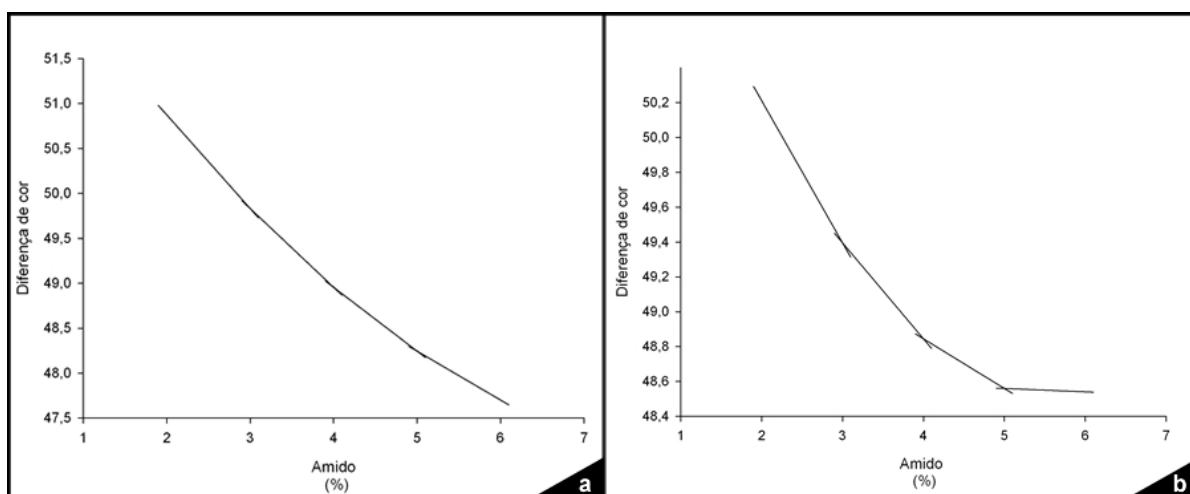


Figura 19: Diferença de cor, a) Biopolímeros plastificados com Glicerol, b) Biopolímeros plastificados com Sorbitol.

Para bioplásticos plastificados com sorbitol, evidenciou a influencia do amido como mostra a Equação (37). A Figura 19 b) ilustra comportamento dos biopolímeros compostos por sorbitol.

$$Y_{(\text{Sorbitol})} = 52,64 - 0,749 * X_1 + 0,033 * X_1^2 \quad (37)$$

Onde:

X_1 : Concentração de amido.

Observou-se que ao se elevar a concentração de amido houve uma redução na diferença de cor de biopolímeros.

- Opacidade

A opacidade é o espalhamento de luz em uma amostra, responsável pela redução no contraste de objetos vistos através dessa amostra, e corresponde ao percentual de luz transmitida que é espalhado em uma direção que desvia mais do que um ângulo especificado comparado à luz incidente (BASSO et al., 2006).

Quanto à opacidade dos bioplásticos plastificados com glicerol, verificou-se por meio da Equação (38) que somente o amido influenciou na opacidade.

$$\text{Opacidade} = 13,29 + 0,449 * X_1 + 0,0208 * X_1^2 \quad (38)$$

Onde:

X_1 : Concentração de amido.

Analisando a Figura 20 a) observou-se que a medida que se elevou a concentração de amido, houve um aumento na opacidade do material, apresentando valores que variaram de 15,42 a 21,68, correspondendo respectivamente a biopolímeros de 2% e 6% de amido.

A opacidade é uma propriedade de grande importância na aplicação dos biopolímeros como embalagem alimentícia e está associada à morfologia não homogênea da matriz filmogênica emulsionada, na qual partículas lipídicas provocam uma luz visível que dispersa através do filme, causando a opacidade (YOSHIDA e ANTUNES, 2009).

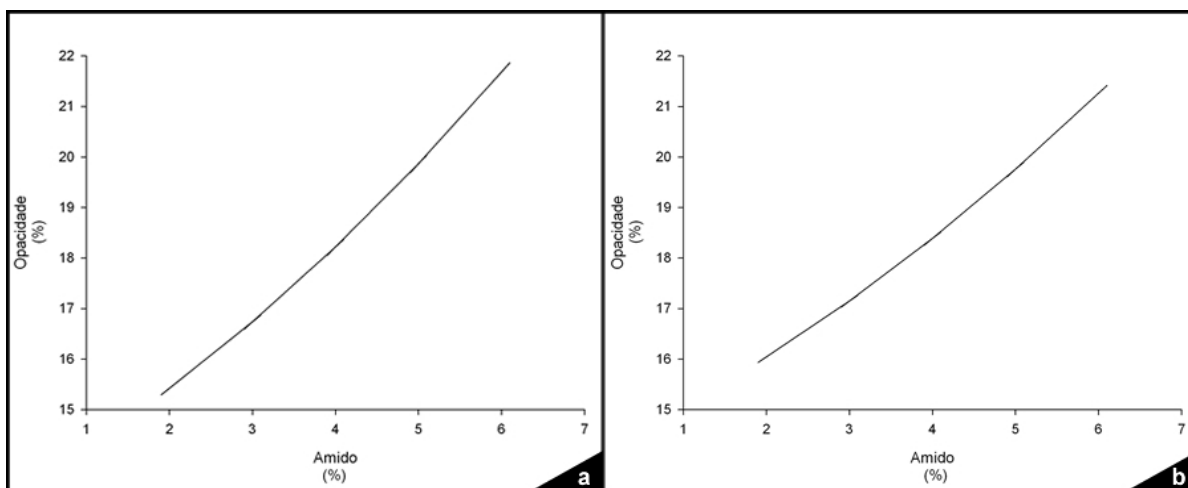


Figura 20: Opacidade, a) Biopolímeros plastificados com Glicerol, b) Biopolímeros plastificados com Sorbitol

$$Y_{(\text{Sorbitol})} = 14,228 + 0,388 * X_1 + 0,0165 * X_1^2 \quad (39)$$

Onde:

X_1 = Concentração de amido

Nos bioplásticos plastificados com sorbitol, novamente somente o amido influenciou na opacidade dos materiais, como mostra a Equação (39). A Figura 20 b) ilustra o comportamento dos biopolímeros quanto a opacidade.

Comportamento semelhante aos biopolímeros plastificados com glicerol, a medida que se elevou a concentração de amido, elevou-se a opacidade dos biopolímeros, os valores variam de 16,04 a 21,26%, sendo respectivamente biopolímeros com 2% e 6% de amido.

Tratando-se de bioplásticos empregados como embalagens de alimentos, menores valores de opacidade são ideais, pois, a aplicação dos mesmos poderia influenciar de forma negativa na escolha dos produtos pelo consumidor, devido a uma menor nitidez na visualização do produto contido na embalagem. Porém, esta opacidade é desejada quando irá aplicar em produtos que possam sofrer influencia com a luz.

5.7 Biodegradabilidade

Na análise de biodegradabilidade, amostras de filmes foram enterradas durante 90 dias em solo com umidade relativa em torno de 2,17%. Verificou-se que no período de 90 dias houve redução de peso em todas as amostras analisadas.

Os filmes de 2% de amido e 30 e 40% respectivamente de glicerol e sorbitol, foram totalmente degradadas no solo, isso provavelmente foi possível devido a sua massa de amido e plastificante a qual foi a menor quando se compara aos outros biopolímeros

estudados. Sendo assim, neste caso pode-se determinar que os bioplásticos são biodegradáveis pois os mesmos foram degradados em um período menor que 180 dias. Para um bioplástico ser denominado de biodegradável este deverá ser degradado por microorganismos por um período de no máximo 180 dias.

Nos demais bioplásticos, observou-se a presença de pontos escuros nos biopolímeros, provavelmente decorrente da formação de colônias de bactérias e/ou fungos, os quais foram os responsáveis pelo início do processo de degradação do material no solo.

Assim sendo, os biopolímeros apresentaram uma ótima degradação no solo, onde algumas amostras foram degradadas e outras como ilustram a figura 21, já se encontravam em processo de degradação pela ação de fungos e bactérias.

Em ensaios preliminares, amostras dos biopolímeros foram enterradas em solo com profundidade de 15 cm, onde os mesmos foram expostos a todas as alterações climáticas (junho, 2011). Após um mês os mesmos foram retirados para análise, no entanto, todas as amostras tinham sido degradadas o que mostra que a degradação pode variar de acordo com umidade do solo, pois este período do ano foi marcado com chuvas aumentando assim a umidade do solo.

Bona (2007) analisou a biodegradação de blendas compostas de amido e polietileno por um período de 120 dias. Em seu trabalho, foi detectado também a presença de alguns pontos nos materiais decorrentes da colonização de bactérias.

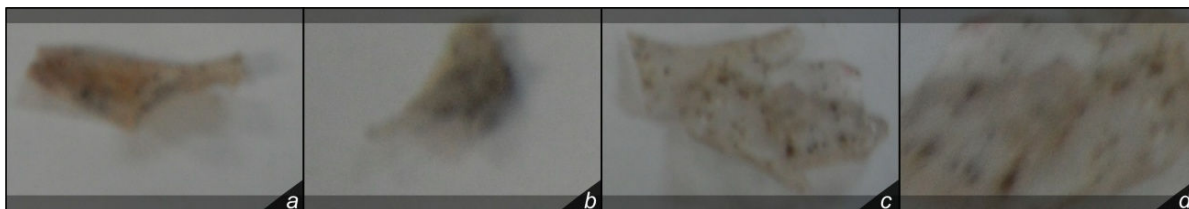


Figura 21: Biopolímeros após 90 dias enterrados. Onde: a) 2% de amido e 40% de glicerol; b) 2% de amido e 60% sorbitol; c) 6% de amido e 40% glicerol; d) 6% de amido e 60% de sorbitol

5.8 Morfologia e estrutura dos bioplásticos

Nas análises de microscopia somente os biopolímeros elaborados com 2% de amido e 30%, 60% de glicerol; 6% de amido e 30%, 60% de glicerol foram avaliados. Quanto aos de sorbitol, foram analisados biopolímeros nas concentrações de 2% de amido e 50% e 80% de sorbitol; 6% de amido e 50% e 80% de sorbitol.

As Figuras a seguir apresentam as microcópicas dos filmes de amido adicionados de glicerol e sorbitol. De modo geral observa-se, que nas imagens da superfície dos filmes exposta ao ar, apresenta-se com aspecto rugoso e com algumas depressões. Moraes (2009), também relata em seu trabalho que os filmes a base de amido, incorporados de nanoargilas e fibras de celulose apresentaram este mesmo aspecto rugoso quando se comparava a parte dos filmes em que estavam em contato com a placa de acrílico.

Rindlav- Westling e Gatenholm (2003), observaram que filmes produzidos com amido de batata com maior concentração de amilose apresentaram uma superfície com maior rugosidade.

As micrografias evidenciaram a presença de alguns grânulos de amido intactos, o que significa que o amido não foi totalmente gelatinizado durante o processo de produção dos filmes. Trabalho realizado por Silva (2011), em que produziu filmes de amido de pinhão, glicerol e goma xantana, também detectou a presença de grânulos de amido não gelatinizado. A presença de grânulos não completamente fundidos na matriz dos filmes leva a uma redução da força da flexibilidade e alongação, como resultado de uma matriz menos coesa de amilose e amilopectina amorfas (VANSOEST; VLIEGENTHART, 1997).

Analisando os filmes na secção transversal, pode-se observar que os filmes apresentam-se com estrutura irregular, com relevos e sulcos. Neste corte foi possível evidenciar também a presença de grânulos de amido não gelatinizado. A presença de sulcos verificados pode ser devido a presença de microbolhas formadas durante o processo de gelatinização. Fato semelhante foi evidenciado no trabalho realizado por Wu et al (2009).

Além disso, as imagens da secção transversal demonstram separação de fases devido a presença de espaços vazios na matriz polimérica. Estes espaços podem ser decorrentes da volatilização dos plastificantes sob o alto vácuo do MEV. Blazec (2012), estudando blendas compostas por poli (3-hidroxi-butirato) e poli (etilenoglicol), verificou a presença de espaços vazios semelhantes aos citados neste trabalho, como sendo decorrente da formação do vácuo no MEV.

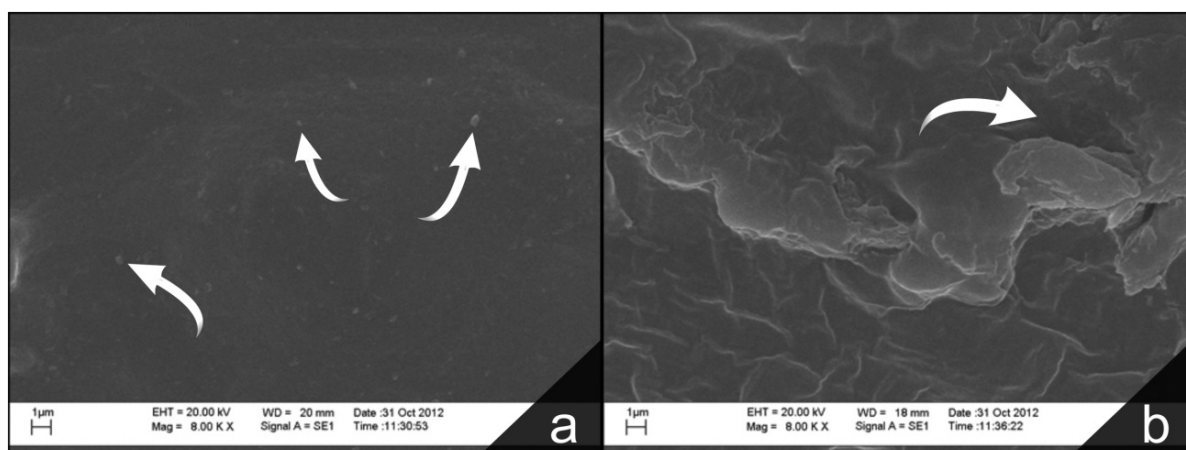


Figura 22: Biopolímeros com 2% de amido e 30% de Glicerol, a) Imagem da superfície rugosa do biopolímero com 8000x de aumento; as setas estão indicando a presença de grânulos de amido não gelatinizado; b) Imagem da secção transversal do biopolímero com 8000x de aumento; a seta indica a presença de sulcos no biopolímero.

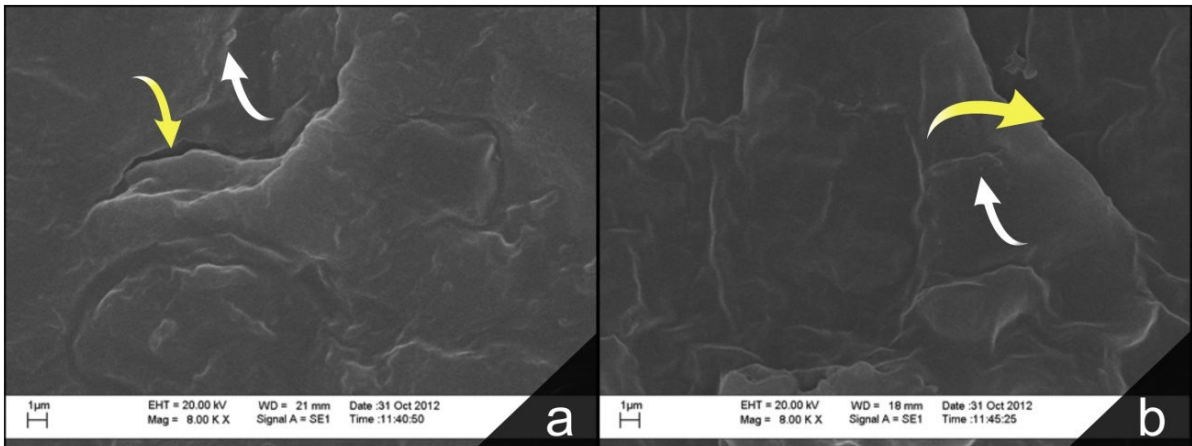


Figura 23: Biopolímeros com 2% de amido e 60% de Glicerol, a) Imagem da superfície rugosa do biopolímero com 8000x de aumento; b) Imagem da secção transversal do biopolímero com 8000x de aumento. As setas brancas estão indicando a presença de grânulos de amido não gelatinizado; as setas amarelas indicam a presença de sulcos no biopolímero.

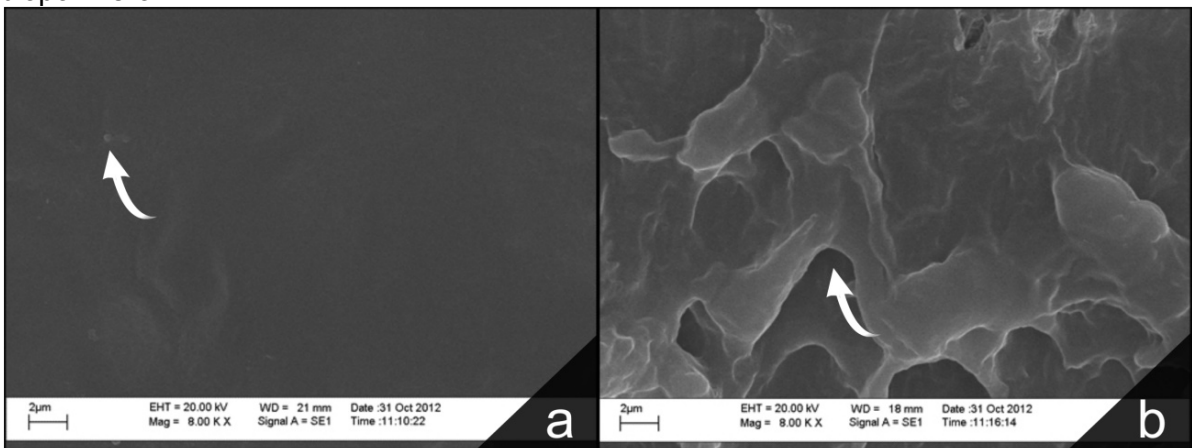


Figura 24: Biopolímeros com 6% de amido e 30% de Glicerol, a) Imagem da superfície rugosa do biopolímero com 8000x de aumento; a seta está indicando a presença de grânulos de amido não gelatinizado; b) Imagem da secção transversal do biopolímero com 8000x de aumento; a seta indica a presença de sulcos no biopolímero.

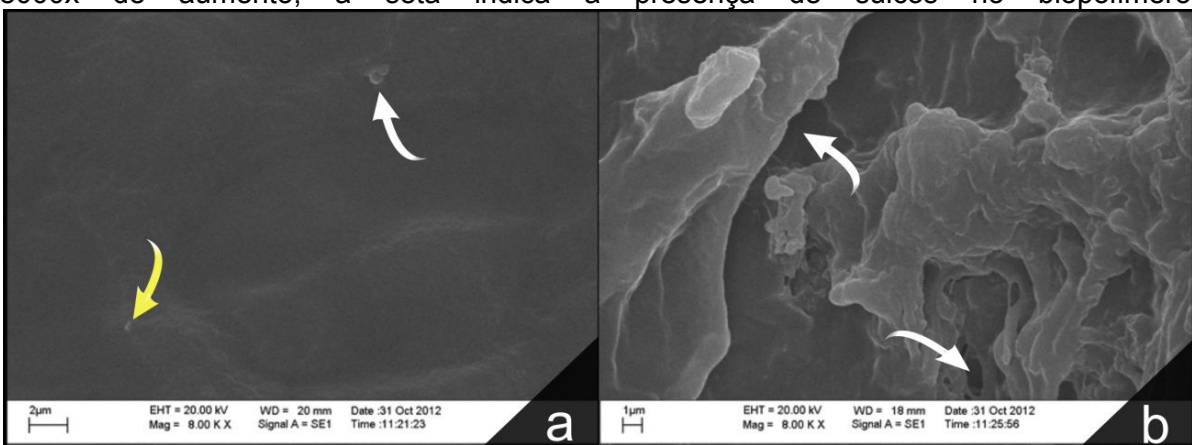


Figura 25: Biopolímeros com 6% de amido e 60% de Glicerol, a) Imagem da superfície rugosa do biopolímero com 8000x de aumento; a seta branca está indicando a presença de bolha no material e a seta amarela indica presença de grânulos de amido não gelatinizado; b) Imagem da secção transversal do biopolímero com 8000x de aumento; as setas indicam a presença de sulcos.

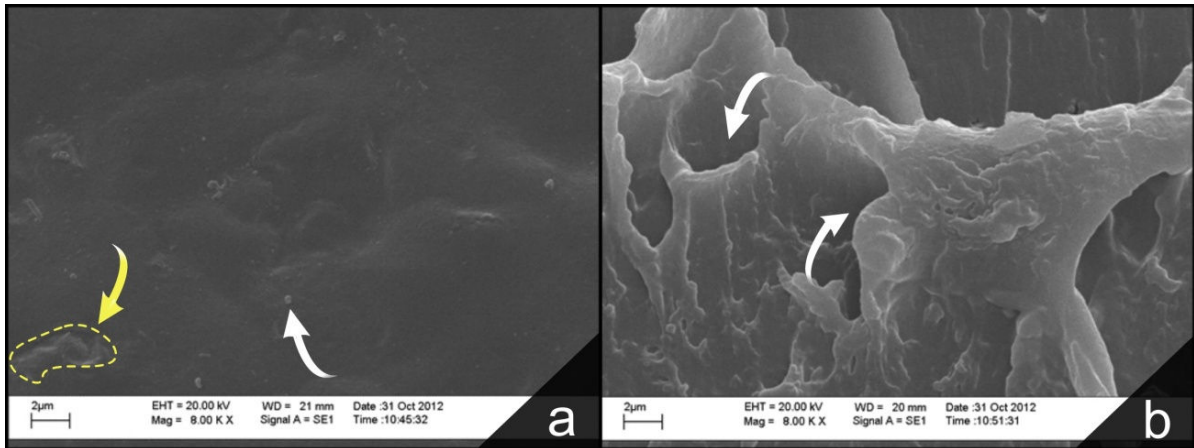


Figura 26: Biopolímeros com 2% de amido e 50% de Sorbitol, a) Imagem da superfície rugosa do biopolímero com 8000x de aumento; a seta amarela está indicando a presença de bolha no material e a seta branca indica presença de grânulos de amido não gelatinizado; b) Imagem da secção transversal do biopolímero com 8000x de aumento; as setas indicam a presença de sulcos.

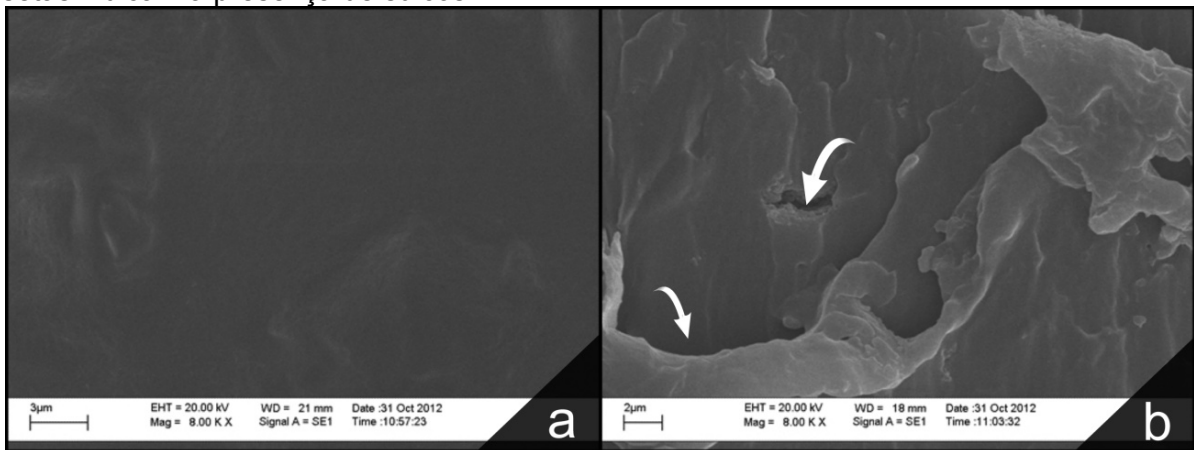


Figura 27: Biopolímeros com 2% de amido e 80% de Sorbitol, a) Imagem da superfície rugosa do biopolímero com 8000x de aumento; b) Imagem da secção transversal do biopolímero com 8000x de aumento; as setas indicam a presença de sulcos.

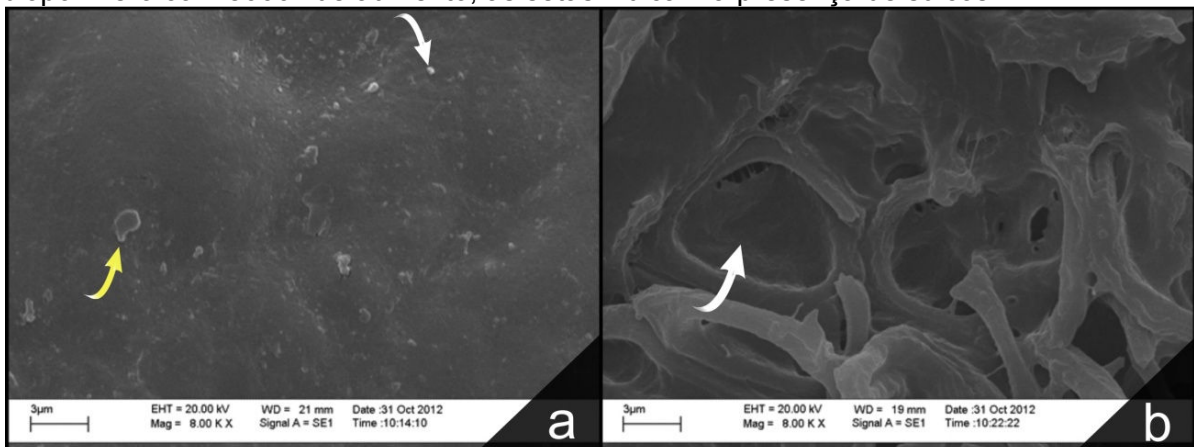


Figura 28: Biopolímeros com 6% de amido e 50% de Sorbitol, a) Imagem da superfície rugosa do biopolímero com 8000x de aumento; a seta amarela está indicando a presença de bolha no material e a seta branca indica presença de grânulos de amido não gelatinizado; b) Imagem da secção transversal do biopolímero com 8000x de aumento; a seta indica a presença de sulcos.

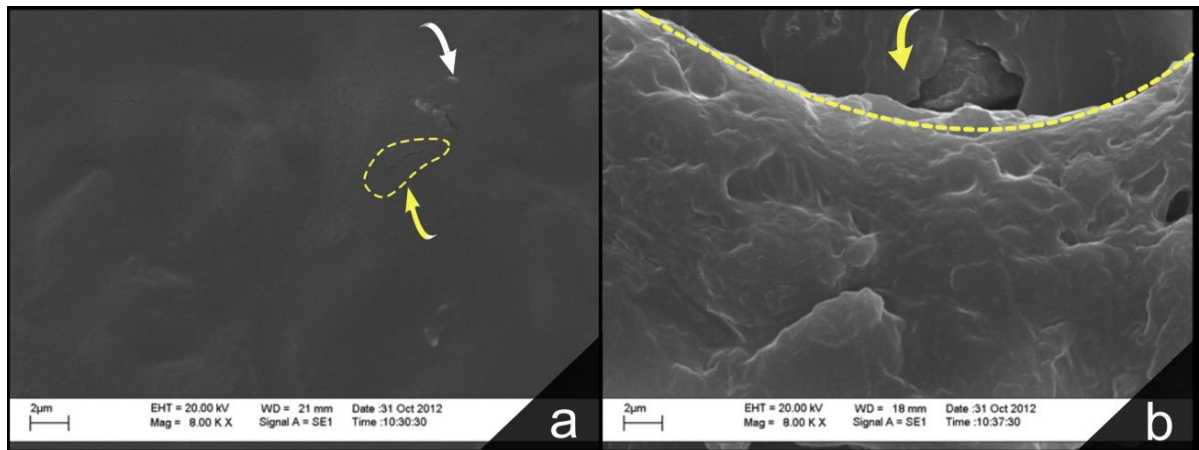


Figura 29: Biopolímeros com 6% de amido e 80% de Sorbitol, a) Imagem da superfície rugosa do biopolímero com 8000x de aumento; a seta amarela está indicando a presença fissura no material e a seta branca indica presença de grânulos de amido não gelatinizado; b) Imagem da secção transversal do biopolímero com 8000x de aumento; as setas indicam a presença de sulcos.

6 CONCLUSÃO

Com relação aos objetivos gerais e os resultados obtidos por meio da pesquisa da produção de biopolímeros a base de amido da semente de jaca plastificados com glicerol ou sorbitol, conclui-se que a metodologia empregada na produção de biopolímeros foi satisfatória.

Quanto ao amido da semente de jaca obtido, observa-se que o mesmo apresenta boas propriedades para produção de biopolímeros por apresentar valores altos de amido e amilose, e baixos valores dos constituintes menores. No entanto, torna-se importante a otimização da extração do amido, por ser um processo muito trabalhoso o que poderia limitar o uso do amido da semente de jaca em escala industrial.

Além disso, torna-se necessário a melhoria em algumas características dos biopolímeros, como por exemplo, desenvolver uma técnica que melhor padronize a espessura dos materiais desenvolvidos. A permeabilidade ao vapor de água, ainda é alta quando se compara polímeros sintéticos utilizados para embalar alimentos, o que se deve enfatizar o desenvolvimento de mais pesquisas na área a fim de melhorar tais características.

Quanto à biodegradabilidade dos biopolímeros produzidos, pode se notar uma ótima degradação por ação de microorganismos o que seria uma grande vantagem destas embalagens. Nas análises de microscopia eletrônica de varredura, evidenciou-se a presença de grânulos de amido não gelatinizado o que pode ter interferido em algumas análises, portanto, deve-se elevar o tempo de aquecimento para produção de biopolímeros para garantir a completa gelatinização do amido.

A energia livre de interação hidrofóbica foi determinada e por meio desta análise foi possível verificar a força de hidrofobicidade dos biopolímeros plastificados com glicerol e sorbitol. Foi possível confirmar o efeito antiplastificante verificado nos biopolímeros compostos por 40% de sorbitol e em todas as concentrações de amido, por apresentar valores negativos, e quanto mais negativos forem mais hidrofóbicos serão as amostras.

Todas as propriedades óticas dos biopolímeros foram influenciadas pela concentração de amido utilizada, entretanto, todos os biopolímeros se apresentaram sem grandes diferenças.

Os biopolímeros apresentaram uma boa resistência a tração, sendo que todos os biopolímeros foram influenciados pela concentração de plastificante utilizada, sendo ele glicerol ou sorbitol. A solubilidade dos biopolímeros plastificados com glicerol foi influenciada pela concentração de glicerol e os biopolímeros plastificados com sorbitol foram influenciados pelo e a interação entre sorbitol e amido, à medida que se elevou a concentração de plastificante houve aumento na solubilidade.

Estas características dos biopolímeros sugerem que os mesmos sejam aplicados e testados em alimentos com finalidade de aumentar a vida de prateleira dos produtos que apresentam alta perecibilidade.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASIAN, A; GHAFARIANA, S.R.; MOHAMMADIA, N.; FALLAHIB, D. The contact angle of thin-uncured epoxy films: thickness effect. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 236, p.133–140, 2004.

AHMAD, M.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T.; AGUSTINI, T. W. Physico-mechanical and antimicrobial properties of gelatin film from the skin of unicorn leatherjacket incorporated with essential oils. **Food Technology**. v. 28, p. 189-199, 2012.

ALMEIDA, E. C. **Amido modificado de taro (*Colocasia Esculenta L Schott*): propriedades funcionais**. Tese doutorado. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2012.

ALVES, R. M. L.; GROSSMANN, M. V. E.; SILVA, R. S. S. F. Pre – gelatinized starch of *Dioscorea alata* – functional properties. **Food Chemistry**, Oxon, v. 67, n. 2, p.123-127, 1999.

ALVES, R. M. V. **Ensaio para avaliação de embalagens plásticas rígidas**. Campinas: Centro de Tecnologia de Embalagem/ITAL. 224p, 1998.

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

ASTM Standard D833, 2008. “Standard Terminology Relating to Plastics.” ASTM International. **ASTM D833**. West Conshohocken, PA, 2008.

BALDWIN, E. A., et al. Effect of coatings and prolonged storage conditions on fresh orange flavor volatiles, degrees Brix and ascorbic acids levels. **Journal Agricultural of Food Chemistry**, v. 43, p. 1321-1331, 1995.

BARBOSA, H. R. Permeabilidade, estabilidade e funcionalidade de filmes biodegradáveis de amido de caroço de jaca (*artocarpus heterophyllus*). **Revista Agrotecnologia**, Anápolis, v.2, n.1, p.73–88, 2011.

BASSO, G. M.; PAULIN-FILHO, P. I.; BRETAS, R. E. S. Correlação entre propriedades reológicas e ópticas de filmes tubulares de polietileno linear de baixa densidade com diferentes distribuições de ramificações curtas. **Polímeros**. vol.16, n.2, p. 149-157, 2006.

BASTOS, D. C. **Estudo da redução da hidrofiliidade de filmes biodegradáveis de amido de milho termoplástico com e sem reforço de fibra de bananeira através do tratamento por plasma de SF6**. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010.

BATISTA, J. A.; TANADA-PALMU, P. S.; GROSSO, C. R. F. Efeito da adição de ácidos graxos em filmes à base de pectina. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, vol. 25, n.4, 2005.

BEER, F.P.; JOHNSTON, R.E.; EISENBERG, E.R. **Mecânica Vetorial para Engenheiros**. Vol. Estática. Ed. MacGraw-Hill. 7ª edição. S. P. 2006.

BLAZEC, G. R. **Estudo da blenda poli (3-hidroxibutirato)/ poli (etilenoglicol)**. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.

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

BOLETIM TÉCNICO. Efeito dos plastificantes na dureza dos compostos de pvc. n.º1 pvc. julho, 2002.

BONA, J. C. **Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

BRASIL. Resolução n.º 12/78 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. **Aprova as normas técnicas especiais do Estado de São Paulo, revistas pela CNNPA, relativas a alimentos (e bebidas)**. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, jul. 1978.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A.. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

BRISTON, J.H. **Plastic Films**, 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1988, p. 349-407.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, p. 85-112, 1998.

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

CARR, L. G. **Desenvolvimento de embalagem biodegradável tipo espuma a partir de fécula de mandioca**. Tese (doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Engenharia Química. São Paulo, 2007.

CAVALCANTE, M. T.; SILVA, V. C.; da COSTA, T. S.; FLORÊNCIO, 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.

CHANDRA R., RUSTGI R., Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends, **Polym. Degrad. Stab.**, v. 56, 185-202 (1997).

CHEN, H.; ZHANG, F. CHEN, T.; XU S.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Comparative analysis of the dynamic contact angles for two types of super hydrophobic layered double hydroxide film surfaces. **Chemical Engineering Science**, v. 64, p.2957 – 2962, 2009.

CORRADINI, E.; LOTTI, C.; DE MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S. MATTOZO, L. H. C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.15, n.4, p. 268-273, 2005.

CUQ, B. GONTARD. N., CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** 45, 622–626, 1997.

DAVAÇO, T. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes à base de gelatina, triacetina, ácido esteárico ou ácido capróico e surfactantes**. Tese (Mestrado em Alimentos e Nutrição) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

DIAS, A. B. **Desenvolvimento e Caracterização de filmes biodegradáveis obtidos de amido e de farinha de arroz**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico (CTC). Florianópolis, 2008.

DIAS, A. B.; MÜLLER, C. M. O.; LAROTONDA, F. D. S.; LAURINDO, J. B. Mechanical and barrier properties of composite films based on rice flour and cellulose fibers. **Food Science and Technology**, v.44, p.535-542, 2010.

EDWARDS, D.A.; BRENNER, H.; WASAN, D. **Interfacial transport processes and rheology**. Butterworth-Heinemann (Reed Publishing Inc.), USA, 1991.

ERCEG, M.; KOVAČIĆ, T.; KLARIĆ, I. Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n° 2, p.313-318, 2005.

FARIAS, M. G.; DE LIMA, R. F. M.; DE CARVALHO, C. W. P. Efeito do ângulo de contato e atividade de água em filmes de amido com polpa de fruta. **III Simpósio Brasileiro de Pós-Colheita – SPC**, 2011

FAKHOURI, F. M., FONTES, L. C. B.; GONÇALVES, P. V. de M.; MILANEZ, C. R.; STEEL, C. J.; QUEIROZ, F. P. C. Filmes comestíveis compostos a base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas crimson. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, p. 369-376, Campinas, 2007.

FENIMAN, C.M. **Caracterização de raízes de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) da cultivar IAC 576-70 quanto à cocção, composição química e propriedades do amido em duas épocas de colheita.** Dissertação- Universidade Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2004.

FERREIRA, V.L.P. **Princípios e aplicações da colorimetria em alimentos.** Campinas: Ital, Instruções Técnicas, n.19, 1981. 85p.

FLORES, P. B. C. **Elaboración de películas degradables de almidón de plátano: evaluación de sus propiedades mecánicas e dy barrera.** Dissertação de mestrado. Instituto Politécnico Nacional. Yautepec, 2005.

FLORES, S., FAMÁ, L. ROJAS, A. M. GOYANES, S.; GERSCHENSON, L. Physical properties of tapioca-starch edible films: influence of filmmaking and potassium sorbate. **Food Research International**, v. 40, p. 257-265, 2007.

FONSECA, S. F. **Utilização de Embalagens Comestíveis na Indústria de Alimentos.** Trabalho acadêmico apresentado ao Curso de Bacharelado em Química de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2009.

GALDEANO, M. C. **Filmes e laminados biodegradáveis de amido de aveia com diferentes plastificantes produzidos por casting e extrusão.** (Tese doutorado). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

GABOARDI, F.; **Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradação de blendas de phb e pebd com e sem aditivos pró-oxidantes;** Itatiba; 2007; 117 p.;Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais); Universidade São Francisco.

GARCÍA, E.E.C.; PADULA, M.; SARANTÓPOULOS, C.I.G.L. **Embalagens plásticas: propriedades de barreira.** Campinas: ITAL, 1989. 42 p.

GARRET, R. Química nova interativa. 2012.

GENNADIOS, A. y WELLER, C. Edible films and coatings from wheat and corn proteins. **Food Technology** V. 44 nº 10 : p. 63-69, 1990.

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

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, p.190-199, 1992.

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.

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

HULLEMAN, S. H. D.; KALISVAART, M.G.; JANSSEN, F.H.P.; FEIL, H.; Vliegenthart, J.F.G. Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression moulded potato starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 39, p. 351-360, 1999.

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

JACOB, R.F. **Estudo das propriedades das blendas de amido termoplástico e látex natural**. (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

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

KESTER, J. J.; FENNEMA, O. R., Edible Films and Coatings: A Review. **Food Technology**, v. 40, n. 12, p. 47-59, 1986.

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

KROTCHA, J. M.; BALDWIN, E. A.; NISPERO-CARRIEDO, M. O.; In: **Edible Coating and Films to Improve Food Quality**. Ed. Technomic Publishing Company, Inc. USA., 10a. ed., 1994, 379p

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

LEMONS, D. M.; DE SOUSA, E. P.; DE SOUSA, F. C.; SILVA, L. M. M.; TAVARES, R. R. S. Propriedades físico-químicas e químicas de duas variedades de jaca. **Revista Verde (Mossoró – RN)**, v. 7, n. 3, p. 90-93, jul-set, 2012.

LIMA, A. S.; MARCELLINI, P. S. ; RAMOS, A. L. D. ; MENEZES, A. L. N. ; SILVA, E. A. ; SANTOS, A.. Produção de paes de forma com incorporação de farinha de semente de jaca (*Artocarpus heterophyllus*). In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Recife-PE, 2004. Anais... Recife-PE: **SBCTA**, 2004. 1 CD-ROM.

LIU, Z.Q.; YI, X.S.; FENG, Y. Effects of glicerynin and glycerol monostearate on performance of thermoplastic starch. **Journal of Material Science**, s.l., v. 36, n. 7, 2001.

LOPES, A. L. C. V. **Estudos da plastificação de amido com derivados do glicerol**. Dissertação de mestrado. Universidade Aveiro, 2011.

LOPES, J. M. B. Cor e luz. **Licenciatura em Engenharia Informática e de computadores**. 2008.

LÓPEZ, O. V. LECOT, C. J. ZARITZKY, N. E., García, M. A. Biodegradable packages development from starch based heat sealable films. **Journal of Food Engineering**, 2011.

LOTTO, N. T.; CALIL, M.R.; GUEDES, C.G.F.; Rosa, D.S. The effect of temperature on the biodegradation test. **Materials science and engineering**. V.24, 2004.

MALI, S. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized fillms from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 75, n. 4, p. 453-460, 2006.

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

MALI, S.; Grossmann, M. V. E.; GARCIA, M. A.; Martino, M. N.; ZARITZKY, N. E. Microstructural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, p. 379-386, 2002.

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

MARTELLI, S. M.; MOORE, G.; LAURINDO, J. B.; Mechanical properties, water vapour permeability and water affinity of feather keratin films plasticized with sorbitol. **Journal of Polymer and the Environment**, v. 14, p. 215-222, 2006.

MANNHEIMER, W. A. *Microscopia dos Materiais: Uma Introdução*. Rio de Janeiro,

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. Editora Edgard Blücher LTDA, São Paulo, SP, 1999.

MARAN, J. P.; SIVAKUMAR, V.; SRIDHAR, R.; THIRUGNANASAMBANDHAM, K. Development of model for barrier and optical properties of tapioca starch based edible films. **Carbohydrate Polymers** , 2012.

MARCON, M. J. A; AVANCINI, S. R. P; AMANTE, E. R. **Propriedades Químicas e Tecnológicas do Amido de Mandioca e do Polvilho Azedo**. Florianópolis: Ed. UFSC, 2007.

MARTÍNEZ, C.; CUEVAS, F. Evaluación de la calidad culinaria y molinaria del arroz.

MATHLOUTHI. M., **Food packaging and preservation**. v. 1, Gaithersburg: Aspen, p. 292, 1994 .

MATTA JÚNIOR, M. D.; SARMENTO, S. B. S.; SARANTOPOULOS, C. I. G. L.; ZOCCHI, S. S. propriedades de barreira e solubilidade de filmes de amido de ervilha associado com goma xantana e glicerol. **Polímeros**, vol. 21, nº 1, p. 67-72, 2011

McHUGH, T. H., KROCHTA, J. M. Sorbitol vs glycerol plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 42, p.841-845, 1994.

MELO, G. L.; VIEIRA, G.; ARAÚJO, A.; SOUZA. I. V de.; LACERDA, T. Caracterização das propriedades físicas e físico-químicas da jaca in natura e desidratada. Anais. In: **XII Seminário de iniciação científica da UESC ciências agrárias**, Santa Cruz: UESC, p. 114 – 115, 2006.

MOOTHY, S. N. **Tuber crop starches**. 2ª ed. Thiruvananthapuram: Central Tuber Crops Research Institute, 2001.

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

MORAES, J. O. **Propriedades de filmes de amido incorporados de nanoargilas e fibras de celulose**. (Dissertação em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

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

NISPEROS-CARRIEDOS, M. O edible coatings and films based on polysaccharides. In: Krochta, J. M.; Baldwin, E. A.; NISPEROS-CARRIEDO, M. O. **edible coatings and films to improve food quality**. Lancaster: Technomic publishing p.305-355, 1994.

NODA, T.; TAKIGAWA, S.; MATSUURA-ENDO, C.; KIM, C. S. J.; HASHIMOTO, N.; YAMAUCHI, H.; HANASHIRO, I.; TAKEDA, Y. Physicochemical properties and amylopectin

structure of large, small and extremely small potato starch granules. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 60, p. 245-251, 2005.

NWOKOCHA, L.M.; WILLIAMS, P. A. Structure and properties of *Treculia africana*, (Decne) seed starch. **Carbohydrate Polymers** v. 84, p. 395–401, 2011.

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

OLIVEIRA, D. C. **Caracterização e potencial tecnológico de amidos de diferentes cultivares de mandioca (*manihot esculenta crantz*)**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

OLIVEIRA, L. F., GODOY, R. L. O., BORGES, S. V. Desenvolvimento tecnológico de jaca (*artocarpus heterophyllus, lam.*) desidratada. 2010

OLIVEIRA, L.M. et al. **Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis**. Campinas: Centro de Tecnologia de Embalagem/ITAL, 1996. 219 p.

OLIVEIRA, T. M. **Desenvolvimento e avaliação de filme biodegradável de polietileno incorporado ao amido de grão-de-bico (*Cicer arietinum L.*)**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Viçosa MG. Viçosa, 2007.

PERONI, F.H.G. **Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, São Paulo, 2003.

PEREIRA, A. G. B. **Blendas de poli(óxido de etileno) com diferentes amidos: avaliação da miscibilidade e da velocidade de crescimento de esferulitos**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.

PRATES, M. F. O.; ASCHERI, D. P. R. Efeito da cobertura de amido de fruta-de-lobo e sorbitol e do tempo de armazenamento na conservação pós-colheita de frutos de morango. **Revista B.CEPPA**, v. 29, n. 1, p. 21-32, Curitiba 2011.

PRAXEDES, A. P. P. **Dinâmica de umedecimento de fluidos em filmes de quitosana dopada com dansilas**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Alagoas-Instituto de Física, Maceió, 2010.

RABELLO, M. S. **Aditivação de polímeros**. São Paulo, Artliber editora Ltda. P. 242, 2000.

RAMIRÉZ, M. G. L. **Desenvolvimento de biocompositos de amido termoplástico reforçados por fibra de coco verde**. Tese de doutorado. (Ciências Agrárias). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

RAPHAEL, E. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de amido de mandioca: nativo, acetilado, oxilado - acetilado**. Dissertação de mestrado. Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo. 2006.

RÉGULA, Luiz M. **Padrões virtuais e tolerâncias colorimétricas no controle instrumental das cores**. Dissertação (Mestrado em Metrologia) - Curso de Pós-graduação em Metrologia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. São Paulo: Edgard Blücher / Instituto Mauá de Tecnologia, 2004.

RIGO, L.N. **Desenvolvimento e caracterização de filmes comestíveis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões URI, Erechim, 2006.

RINDLAV-WESTLING, A.; GATENHOLM, P. Surface composition and morphology of starch, amylose and amylopectin films. **Biomacromolecules**, v.4 p. 166-172, 2003.

ROCHA, G. O. **Obtenção e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de misturas de amido de mandioca e extrato protéico de soja**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica - RJ, 2009.

RODRIGUES, R. M.; OLIVEIRA, R. B.; REGES, C. M. - Determinação do Teor Protéico da Polpa e Carço de Jaca (*Artocarpus integrifolia*) in natura e desidratado. **XI Jornada De Iniciação X Científica**, Universidade Federal do Tocantins, Palmas, Tocantins, 2004.

RÓZ, A. L.; O futuro dos plásticos: biodegradáveis e fotodegradáveis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, p. 4-5, 2003.

SACHS, P. G. D. **Uso de software em análise de interesse agrônomo**: determinação de dimensões e cores. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Curso de Pós graduação em Agronomia, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

SCHEIBE, A. S. **Produção e caracterização de embalagem biodegradável de amido de mandioca e fibras usando a técnica de tape-casting**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

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

BRASIL. **SECRETARIA DE AGRICULTURA, IRRIGAÇÃO E REFORMA AGRÁRIA.** Cultura – Jaca, Governo da Bahia, 2004.

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**, Londrina, v. 28, n. 1, p. 79 – 88, 2007.

SHIRAI, M. E. V.; GROSSMANN, S.; MALI, F.; YAMASHITA, P.S.; GARCIA, C. M O. M. Development of biodegradable flexible films of starch and poly(lactic acid) plasticized with adipate or citrate esters. **Carbohydrate Polymers**, v.92, p. 19– 22, 2013.

SILVA, E. M. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de pinhão.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011.

SILVA, F. O.; MARTIBS, M. I. E.; ANDRIAZZI, C. V. G. Custo de implantação de lichia em dois espaçamentos, Estado de São Paulo. Im: **Congresso Brasileiro de Fruticultura**, xxvii, Belém: UFPEL, 2002.

SILVA, J. H. V; JORDÃO FILHO; RIBEIRO; M. L. G; SILVA, E. L; Efeitos da inclusão do farelo de sementes de jaqueira (*Artocarpus heterophyllus* Lam.) na ração sobre a produção, pigmentação da gema e umidade fecal em codornas. **Revista Ciênc. Agrotec.**, v.31, n. 2, 2007.

SILVA, M. L. V. J. **Tecnologia para produção de superfícies hidrofóbicas em filmes de amido de milho termoplástico por plasma.** Universidade Federal do Rio de Janeiro: Escola Politécnica, Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, W. R.; SERRANO, M. T. R.; MOURA, W. S.; ASCHERI, D. P. R. Extração e composição centesimal de amido do caroço de jaca (*Artocarpus heterophyllus*). **48º Congresso Brasileiro de Química. Química na proteção ao meio ambiente e a saúde.** Rio de Janeiro, 2008.

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(2): p. 219-231, 2003.

SOUZA, R. C. R; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 10, n. 1, p. 24-30, 2000.

SOUZA, T. S. A. Desidratação osmótica de frutículos de jaca (*Artocarpus integrifolia* L.): aplicação de modelos matemáticos. **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá-PR, v.31, n.2, p.225-230, 2009.

STADING, M.; RINDLAV-WESTLING, A., GATENHOLM P.; Humidity-induced structural transitions in amylase and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**; v. 45, p.209-217, 2001.

Standard test method for water vapor transmission of material – E96-95, **Annual book of ASTM**, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials. 1995.

TAGHIZADEH, A.; FAVIS, B. D., FAVIS, B. D. Effect of High Molecular Weight Plasticizer on the Gelatinization of Starch under Static and Shear Conditions. **Carbohydrate Polymers**, 2012.

TAN, I.; WEE, C. C.; SOPADE, P. A. HALLEY, P. J. Investigation of the starch gelatinization phenomena in water glycerol systems: application of modulated temperature differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 2, p.191-204, 2004.

TAPIA- BLACIDO, D. R. **Elaboração e caracterização de biofilmes a base de farinha de amaranto (*Amaranthus caudatus*)**. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 2003.

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

THARANATHAN, R.N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food. Science & Technology*, v. 14, n°3, p.71–78, 2003.

THOMAS, D. J.; ATWEEL, W. **Starches: practical guides for the food industry**. Minnesota: Eagan Press, 1999.

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

VAN DER MEI, B. R.; BUSSCHER, H. J. A reference guide to microbial cell surface hydrophobicity based on contact angles. **Colloids and surfaces**, v. 11, p. 213-221, 1998

VAN SOEST, J. J. G.; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. **Trends in Biotechnology**, Kidlington Oxford, v. 15, n. 6, p. 208- 213, 1997.

VAN OSS, C. J.; GIESE, R. F. The hydrophilicity and hydrophobicity of clay minerals. **Clays and clay minerals**, v. 43, p. 474-477, 1995

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

VIEIRA, F.C. **Efeito do tratamento com calor e baixa umidade sobre características físicas e funcionais dos amidos de mandioca (arracacia xanthorrhiza), de batata-doce (ipomoea batatas) e de gengibre (zingiber officinale)**. Dissertação (mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", São Paulo, 2004.

VILPOUX, O.; CEREDA, M. P. **Caracterização das fecularias no Brasil**. Botucatu: Centro de Raízes Tropicais, UNESP, 1995.

WU, C. S. Physical properties and biodegradability of maleated polycaprolactone/starch composite. **Polymer Degradation and Stability** v. 80, p. 127–134, 2003.

WU, H.; LIU, C.; CHEN, J.; CHANGA, P. R.; CHEN, Y.; ANDERSONA, D. P. Structure and properties of starch/a-zirconium phosphate nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 358–364, 2009.

YOSHIDA, C. M. P.; ANTUNES, A. J. **Aplicação de filmes proteicos à base de soro de leite**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 29, n. 2, 2009.

ZAVAREZE, E. R; RODRIGUES, A. O.; STORCK, C. R.; de ASSIS, L. M.; WALLY, A. P. S.; DIAS, A. R. G. Poder de inchamento e solubilidade de amido de arroz submetido ao tratamento térmico com baixa umidade. **Braz. J. Food Technol.**, II SSA, 2009.