



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA – UESB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
E CIÊNCIA DE ALIMENTOS
Área de Concentração: Ciência de Alimentos



**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES À BASE DE
AMIDO DE ARARUTA (*MARANTA ARUNDINACEA* L.) COM ADIÇÃO DE
ÓLEO DE LICURI (*SYAGRUS CORONATA*) E TWEEN 80**

ITAPETINGA
BAHIA – BRASIL
Fevereiro de 2019

AMANDA ALVES ROCHA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES À BASE DE
AMIDO DE ARARUTA (*MARANTA ARUNDINACEA* L.) COM ADIÇÃO DE
ÓLEO DE LICURI (*SYAGRUS CORONATA*) E TWEEN 80**

Dissertação apresentada como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia.

Orientadora: Profa. *DSc.* Cristiane Martins Veloso
Co-orientador: Prof. *DSc.* Leandro Soares Santos

ITAPETINGA
BAHIA – BRASIL
2019

660.634

R571d Rocha, Amanda Alves

Desenvolvimento e caracterização de filmes à base de amido de araruta (maranta arundinacea l.) com adição de óleo de licuri (syagrus coronata) e tween 80. / Amanda Alves Rocha. - Itapetinga: UESB, 2019.

57p.

Dissertação apresentada como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Sob a orientação da Profª. D.Sc. Cristiane Martins Veloso e coorientação do Prof. D.Sc. Leandro Soares Santos.

1. Amido de araruta - Bioplásticos. 2. Amido de araruta - Polímeros naturais. 3. Bioplásticos – Óleo vegetal. I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos. II. Veloso, Cristiane Martins. III. Santos, Leandro Soares. IV. Título.

CDD(21): **660.634**

Catálogo na fonte:

Adalice Gustavo da Silva – CRB/5-535

Bibliotecária – UESB – Campus de Itapetinga-BA

Índice Sistemático para Desdobramento por Assunto:

1. Amido de araruta - Bioplásticos
2. Amido de araruta - Polímeros naturais
3. Bioplásticos – Óleo vegetal



Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Recredenciada pelo decreto estadual nº 16.825 de 04.07.2016
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos
PPG-ECAL / UESB



Áreas de Concentração: Engenharia de Alimentos
Ciência de Alimentos

DECLARAÇÃO DE APROVAÇÃO

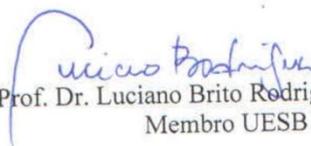
Título: DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES À BASE DE AMIDO DE ARARUTA (*Maranta Arundinacea* L.) COM ADIÇÃO DE ÓLEO DE LICURI (*Syagrus Coronata*) E TWEEN 80.

Autor (a): AMANDA ALVES ROCHA

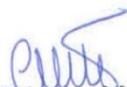
Orientador (a): Prof.ª Dr.ª Cristiane Martins Veloso

Coorientador (a): Prof. Dr. Leandro Santos Soares

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


Prof. Dr. Luciano Brito Rodrigues Membro
Membro UESB


Prof. Dr. Biano Alves de Melo Neto
Membro Externo - IFBAIANO/ Uruçuca


Prof.ª Dr.ª Cristiane Martins Veloso
Orientadora - UESB
Presidente da Banca

Itapetinga-BA, 27 de fevereiro de 2019.

Dedico essa conquista a Deus e meus pais Ivaldo e Rejane.

*“Bendito sejas tu, ó Deus, com todo o louvor mais sincero!
Sejas bendito para sempre! Bendito sejas tu, pela alegria
que me deste.”*

(Tob.8,15-16)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, “porque realizou em mim maravilhas aquele cujo nome é santo (Lc 1,49).” Senhor, eu te louvo e te bendigo, pois além da tua misericórdia, teus sonhos para minha vida são maiores que o meu. A Maria, mãe de misericórdia, intercessora inefável. O teu sim nos deu vida nova.

Ao meu pai José Ivaldo, minha mãe Rejane, e meu irmão Rafael. Pelo incentivo e apoio durante toda minha vida acadêmica. Pelo amor, carinho e cuidado mesmo a distancia. Por todas as lições de honestidade e bondade que moldaram minha moral e meu caráter. Muito obrigada, eu amo vocês!

À minha orientadora, professora Cristiane Veloso, pela orientação na construção da dissertação, pelos ensinamentos e incentivo que me permitiram, não só, me tornar mestre, mas crescer como pessoa e profissional.

Ao meu co-orientador, professor Leandro Soares, pela amizade, orientação, explicações sobre filmes e amido, pela paciência que me atendeu em todas as vezes que eu o procurei, além do incentivo que motivaram a minha autoconfiança.

Ao Laboratório engenharia de processos, o LEP, na pessoa do coordenador, professor Rafael Fontan, e também a professora Renata Bonomo, pela disposição de espaço, material e contribuições para a execução do meu projeto.

À minha prima Welliny e João, seu esposo, pela acolhida na Bahia e pela amizade de uma vida inteira, além dos auxílios e incentivos, não apenas durante o mestrado, mas ao longo da minha trajetória acadêmica. E a toda minha família que mesmo a distancia não deixaram de torcer e me incentivar.

Ao meu namorado, Hudson Maia Junior, pelo companheirismo e auxílio nesses dois anos de mestrado, pelo incentivo no cumprimento das disciplinas, pelo auxílio no experimento e na escrita. Obrigada também por todo o cuidado, carinho, amor e respeito que tem por mim. Você foi meu maior apoio para alcançar essa conquista. Amo você!

À Izis Rafaela, pela amizade sincera, pelos conselhos, companhia, conversas motivadoras, momentos de descontração e pelo apoio emocional em todos os momentos difíceis em razão das exigências da vida acadêmica e da saudade de casa. “Valeu, miguis!”

Às amigas Dayanne, Hosana e Nágela, pelas orações incentivo e apoio. A Luiza e Barbara, pela amizade e companhia aqui em Itapetinga e aos amigos do grupo de oração “Irmãos a caminho” pelos momentos de descontração em Deus, em especial a coordenadora Bárbara, pela amizade, conselhos, conversas e pelo apoio espiritual.

À minha turma de mestrado, por tudo que vivemos juntos nesses dois anos, em especial a Thainnane, Janaína e Hanna que me acolheram na chegada a Itapetinga. A Joseane e Jaqueline pelos auxílios nas disciplinas e amizade, e Alexandre pela amizade.

A todos os colegas do laboratório LEP que dividiram suas experiências de pesquisa comigo, em especial a Jéssica Sousa, Luciana, Gabriela, Mateus, Gabriel e Olga que me auxiliaram nas análises e aos alunos de iniciação científica Mateus e Beatriz pela ajuda com extração do amido.

Ao corpo docente do pós- graduação em engenharia e ciências de alimentos que compartilharam o seus conhecimentos comigo, em especial o professor Paulo Bonomo. A equipe e a coordenação do Labem, Ueco, Labmesq e Laboratório de propriedades físicas de alimentos, pelos empréstimos de material e equipamento que viabilizaram minhas análises. E a Jamile pelo cuidado auxílio com as burocracias e amizade. Ao seu Gilberto e Tarcísio, pela paciência e companhia nas noites de experimentos na uesb.

Aos órgãos de fomento Capes e Fapesb pelo financiamento das bolsas de mestrado.

A todos minha eterna gratidão!

“ Don't stop believin, hold on to the feeling...”
“Não pare de acreditar, mantenha o sentimento...”
(Steve Perry)

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
RESUMO	v
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1. Amido	3
2.1.1. Amido de Araruta	4
2.2. Plastificantes	5
2.2.1. Óleo de Licuri	6
2.2.2. Surfactante - Tween 80	7
2.3. Bioplástico à base de amido e óleo	7
3. OBJETIVOS	11
3.1. Geral	11
3.2. Específicos	11
4. MATERIAIS E MÉTODOS	12
4.1. Matéria prima	12
4.2. Obtenção do amido	12
4.3. Caracterização química do amido de araruta	12
4.3.1. Umidade, cinzas, proteínas e lipídeos.....	12
4.3.2. Teor de amilose aparente	12
4.3.3. Teor de amido total – Método da Antrona.....	13
4.4. Caracterização físico-química do óleo de licuri	14
4.4.1. Umidade e cinzas	14
4.4.2. Quantificação dos ácidos graxos.....	14
4.4.3. Densidade.....	15

4.4.4.	Índice de acidez	15
4.4.5.	Índice de saponificação.....	16
4.4.6.	Índice de peróxido	16
4.4.7.	Índice de refração.....	17
4.5.	Obtenção de filme de amido de araruta com óleo de licuri e Tween80	17
4.6.	Caracterização de filmes de amido de araruta com óleo de licuri e Tween80 ...	18
4.6.1.	Espessura	18
4.6.2.	Solubilidade em água.....	18
4.6.3.	Atividade de água (Aa)	19
4.6.4.	Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	19
4.6.5.	Propriedades mecânicas	20
4.6.6.	Avaliação da cor dos filmes	21
4.6.7.	Difração de raio-x (DRX)	22
4.7.	Planejamento Experimental.....	22
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
5.1.	Caracterização química do amido de araruta.....	23
5.2.	Caracterização físico-química do óleo de licuri	23
5.3.	Caracterizações dos filmes de amido de araruta, óleo de licuri e Tween80	26
6.	CONCLUSÕES.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formulações dos filmes de amido de araruta e óleo de licuri.	18
Tabela 2 - Resultados das análises químicas	23
Tabela 3 - Identificação e quantificação de ácidos graxos de Óleo de Licuri	24
Tabela 4 - Resultados das análises físico-químicas de Óleo de licuri.	25
Tabela 5 - Resultados da caracterização dos filmes de amido de araruta, óleo de licuri e tween 80.	27
Tabela 6 - Equações de parâmetros ajustados com efeitos significativos para óleo de licuri e tween80.....	28
Tabela 7 - Resultados de testes mecânicos em filmes de amido de araruta, óleo de licuri e tween 80.....	31
Tabela 8 - Resultados de coordenadas de cor de filmes de amido de araruta, óleo de licuri e tween.....	34

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Demonstração de pontos de espessura em amostra utilizados na análise.....	19
Figura 2 – Demonstração do corpo de prova utilizado nos testes mecânicos.	20
Figura 3 - Atividade de água em filmes de amido de araruta e óleo de licuri. (°) valores experimentais para Aa; (- -) representação do modelo matemático quadrático ajustado aos dados.....	29
Figura 4 - Permeabilidade a vapor de água em filmes de amido de araruta e óleo de licuri...30	30
Figura 5 - Permeabilidade a vapor de água em filmes de amido de araruta e óleo de licuri...32	32
Figura 6 - Percentual de alongamento em filmes de amido de araruta e óleo de licuri. (°) valores experimentais para A%, (- -) modelo matemático quadrático ajustado aos dados.	33
Figura 7 - Coordenada a em filmes de amido de araruta e óleo de licuri. (°) valores experimentais para a*; (- -) representação do modelo matemático quadrático ajustado aos dados.....	35
Figura 8 - Padrões de difração de raios X de filmes de amido araruta com óleo de licuri e branco.(a) A1 e C3, (b) B2 e D4, (c) E5 e F5, (d) G7 e H8, (e) I9 e J10, (f) L11 e M12 e (g) N13 e Branco.....	36

RESUMO

ROCHA, Amanda Alves. **Desenvolvimento e Caracterização de Filmes à Base Amido de Araruta (*Maranta arundinacea* L.) Com Adição de Óleo de Licuri (*Syagrus coronata*) e Tween 80**. Itapetinga, BA: UESB, 2019, 57p. Dissertação. (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos, Área de concentração: Ciência de Alimentos).¹

Os bioplásticos são materiais elaborados a base de componentes biológicos e podem ser aplicados em situações semelhantes aos plásticos convencionais, em especial na indústria de alimentos. O amido tem despontado como um dos componentes mais estudados para essa finalidade. Contudo, os filmes de amido são quebradiços e hidrofílicos, características que tornam a sua aplicação limitada. Para melhorar essas características componentes como os lipídios também têm sido incluídos na formulação dos filmes. O objetivo deste trabalho foi elaborar e caracterizar filmes de amido de araruta com adição de óleo de licuri e Tween 80. Nessa perspectiva, foi feita uma caracterização da matéria-prima através de análises de características químicas do amido de araruta e características físico-químicas e de qualidade no óleo de licuri. Os filmes foram elaborados em um processo de otimização com treze ensaios, composto por cinco níveis de óleo de licuri e cinco níveis de Tween 80. Foi elaborado também um filme sem o óleo (branco) para melhor entender efeitos dos dois componentes nos filmes de amido de araruta. A caracterização dos filmes foi feita por meio da análise de espessura, solubilidade e atividade de água, permeabilidade ao vapor de água, testes mecânicos, análise de cor e difração de raio-X. Os resultados demonstram que o amido de araruta tem teor de amilose na faixa ideal para aplicação em filmes e baixos teores de umidade, lipídios, proteínas e minerais. Já o óleo de licuri demonstrou ter um perfil de ácidos graxos favorável para uso em filmes, além de estar dentro dos padrões de qualidade para uso na indústria de alimentos. Foi observado que o óleo de licuri e o Tween 80 influenciaram em todas as propriedades analisadas quando comparadas ao controle. No entanto, as mudanças foram mais acentuadas nas propriedades mecânicas, nas quais a resistência à tração foi reduzida e o módulo de elasticidade e o percentual de alongamento na ruptura sofreram redução e aumento em pontos específicos respectivamente. A adição do óleo influenciou a permeabilidade a vapor de água e atividade de água dos filmes. O padrão de difração de raio-x demonstrou características de material amorfo com a adição do óleo e variação do Tween 80.

Palavras-chave: Bioplástico. Polímeros naturais. Óleo vegetal. Surfactante.

¹ Orientadora: Cristiane Martins Veloso, DSc. UESB e Co-orientador: Leandro Soares Santos, DSc. UESB.

ABSTRACT

Rocha, Amanda Alves - **Development and Characterization of Arrowroot Starch Films (*Maranta arundinacea L.*) with Addition of Licuri Oil (*Syagrus coronata*) and Tween 80.** Itapetinga, BA: UESB, 2019, 57p.

Bioplastics are materials made from biological components and they can be applied in similar situations than the conventional plastics, especially in the food industry. Starch has emerged as one of the most studied components for this purpose. However, starch films are rigid, brittle, and hydrophilic. Those characteristics become their application limited. To improve these features, components, such as lipids, have been included in the formulation of films. The objective of this work was to elaborate, and characterize arrowroot starch films with addition of licuri oil and Tween 80. The characterization of the raw material was made by chemical analysis of arrowroot starch and physicochemical analysis of licuri oil. The films were elaborated in an optimization process with thirteen tests, composed of five levels of licuri oil and five levels of Tween 80. A film without the oil (control) was also elaborated to understand the effects of the two components in the arrowroot starch films. The characterization of the films was made by thickness measure, solubility and water activity, water vapor permeability, mechanical tests, color and X-ray diffraction analysis. The results showed that the arrowroot starch had ideal range of amylose content for application in films and low moisture, lipids, proteins, and minerals contents. On the other hand, the licuri oil showed a favorable fatty acid profile for use in films, similar to the quality standard for the use in the food industry. It was observed that the licuri oil and the Tween 80 influenced all analyzed properties when compared to the control. However, the changes were more pronounced in mechanical properties in which tensile strength was reduced, and Young's modulus and engineering strain were reduced and increased at specific points, respectively. The addition of the oil influenced the water vapor permeability and water activity of the films. The X-ray diffraction pattern showed characteristics of amorphous material with the addition of oil and variation of Tween 80.

Keywords: Bioplastic. Natural polymers. Vegetable oil. Surfactant.

1. INTRODUÇÃO

Uma das alternativas apontadas como capaz de atender as demandas ambientais geradas pela grande utilização do plástico são os bioplásticos. Estes podem ser matérias plásticas de base biológica e biodegradáveis, não biodegradáveis derivados totalmente ou parcialmente de polímeros de base biológica e biodegradável derivado de material fóssil (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2018). Nesse contexto, os filmes são películas plásticas que tem a finalidade de proteger o conteúdo alimentício contra contaminação, deterioração e danos físicos (GALUS & KADZIŃSKA, 2015) que podem ser elaborados com matéria-prima de base biológica e renovável a exemplo dos filmes de amido (ASHOK et al., 2018).

Os biopolímeros que compõem os filmes podem ser polissacarídeos, proteínas e lipídios, dentre as quais nesses grupos destacam-se: o amido, a quitosana, a celulose, a proteína do soro de leite, a gelatina e a zeína, além dos óleos vegetais e ceras (VIEIRA et al., 2011; ASHOK et al., 2018). O amido destaca-se na produção de filmes por ser um biopolímero de obtenção fácil, barata, de alta rentabilidade e em razão da sua composição química, que consiste em polímeros de amilose e amilopectina, capazes de formar uma rede matricial ideal para os filmes (ZAVAREZE et al., 2012; GORDILLO et al., 2014; SAGNELLI et al., 2016; GUTIÉRREZ et al., 2018). Uma fonte de amido não convencional é a araruta (*Maranta arundinacea L.*), um rizoma muito comum no Brasil e pouco explorada economicamente. O amido de araruta apresenta em sua composição um teor de amilose superior a 20 %, essa característica tem feito com que esse amido chame a atenção dos pesquisadores que buscam novas matérias primas para filmes (GORDILLO et al., 2014; NOGUEIRA et al., 2018).

Apesar das vantagens relacionadas a obtenção, custo e composição do amido e a sua utilização em filmes, os bioplásticos elaborados com essa matéria-prima são frágeis, fazendo-se necessária a modificação dessa característica (MALI et al., 2010; VIEIRA et al., 2011; ISOTTON et al., 2015; MANIGLIA et al., 2019). Os plastificantes são compostos que adicionados aos filmes dispõem-se entre as suas cadeias poliméricas causando modificações nas suas propriedades funcionais, e com isso, podem auxiliar a superar essas limitações. Os plastificantes mais utilizados em filmes são os polióis como glicerol e sorbitol (MALI et al., 2010). Estes compostos são substâncias hidrofílicas, que associadas ao amido, tornam os filmes ainda mais higroscópicos (MANIGLIA et al., 2019).

Uma das opções que têm sido estudadas para superar as limitações causadas pelo caráter hidrofílico dos principais elementos que formam os filmes é a adição de componentes hidrofóbicos, como os lipídios, nas suas formulações (MALI et al., 2010; VIEIRA et al., 2011; GHASEMLOU et al., 2013; BASIAK et al., 2015; SONG et al., 2018). Dentro desta perspectiva, o óleo de licuri é um

lipídio de fonte vegetal com limitado números de estudos que abordem sua aplicação fora do âmbito culinário e cujas características como abundância, baixa toxicidade, perfil de ácidos graxos, a presença de compostos ativos como vitaminas e antioxidantes o tornam um objeto estudo interessante e inovador no âmbito da aplicação em filmes (TEIXEIRA et al., 2010; BELVISO et al., 2013; IHAA et al., 2014).

No entanto, a polaridade do amido e demais componentes dos filmes pode ser uma barreira para o acréscimo de lipídios em filmes, fazendo-se necessária a adição de um componente, como os surfactantes, que torna possível a interação de todos os componentes da formulação (VIEIRA et al., 2011). O Tween 80 é um surfactante hidrofílico, não iônico, muito utilizado em filmes, e que vem sendo mencionado como ingrediente que facilita a miscibilidade das formulações de filmes compostos de elementos hidrofóbicos e hidrofílicos (SOUZA et al., 2013; SONG et al., 2018).

Dessa forma, a possibilidade de tornar os filmes de amidos capazes a substituir os plásticos convencionais com a adição de componentes que podem atender as principais expectativas de melhorias das propriedades dos filmes justificam os esforços em construir esse trabalho, que teve como objetivo desenvolver e caracterizar filmes utilizando amido de araruta, óleo de licurí e Tween80.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Amido

O amido é considerado o segundo polímero natural mais abundante na terra, ficando atrás apenas da celulose. Esse composto é encontrado nos vegetais na forma de grânulos, com características distintas, como forma e tamanho, que variam a depender da fonte de origem, sendo esta uma particularidade útil para identificá-lo (PÉREZ et al., 2009; BLENNOW et al., 2013).

O grânulo de amido é composto por dois polímeros: a amilose e a amilopectina (PÉREZ et al., 2009). A amilose é um carboidrato pouco ramificado e formado por unidades de glicose ligadas, prioritariamente, por ligações α -1,4. Já a amilopectina é formada por unidades de glicose ligadas por ligações α -1,4 em maiores proporções (95%) e α -1,6, em menores proporções (5%) que caracterizam a ramificação desse polímero (DAMONDRAD et al., 2010; BLENNOW et al., 2013). Esses dois polímeros estão associados entre si por ligações de hidrogênio de forma paralela, resultando em um complexo com regiões amorfas e cristalinas. Quando posto sob luz polarizada, o grânulo apresenta birrefringência, exibindo uma forma conhecida como "cruz de malta" (DAMODARAN et al., 2010).

A proporção de amilose e amilopectina no grânulo de amido é variável a depender da fonte, do grau de maturação da planta ou tipo de amido. Os amidos nativos são amidos na sua forma mais natural, ou seja, sem qualquer alteração por modificações químicas, físicas, enzimática ou genética. Esse tipo de amido geralmente contém uma proporção maior de amilopectina (70%-80%) e menor de amilose (20%-30%), exceto as variedades cerosas, que são compostas essencialmente por amilopectina. Já os amidos que passam por modificações podem apresentar grandes quantidades de amilose podendo chegar até 65% do grânulo (PÉREZ et al., 2009; SAGNELLI et al., 2016).

A proporção de amilose do amido é importante para formação de gel, pois interfere nas suas propriedades e determinam a aplicação do amido (GORDILLO et al., 2014). O gel se forma quando as ligações de hidrogênio existentes nos grânulos são rompidas em presença de água e sob aquecimento. Esse processo permite que a água penetre além das regiões amorfas e promova a desestruturação e desorganização das regiões cristalinas. O resultado é uma pasta viscosa que, quando mantida sob aquecimento, atinge a forma de gel. O resfriamento do gel possibilita a formação de novas ligações de hidrogênio e, com isso, ocorre o reagrupamento das regiões cristalinas com perda de água (sinérese) e aumento da firmeza do gel. Esse fenômeno é conhecido como retrogradação e é irreversível (DAMODARAN et al., 2010).

O teor de amilose, a capacidade de formar gel e retrograda-se são determinantes para a aplicação do amido em filme. A estrutura mais linear da amilose, comparada à da amilopectina,

permite que se formem ligações de hidrogênio entre grupos adjacentes de hidroxila das cadeias poliméricas do amido, contribuindo para que suas moléculas sejam orientadas em paralelo. O resultado desse processo é a formação de estruturas cristalinas coesas também denominadas de matrizes (VIEIRA et al., 2011; GORDILLO et al., 2014; NOGUEIRA et al., 2018). Essa e outras vantagens como o baixo custo, abundância e por ser de fonte renovável fazem com que amido seja um dos biopolímeros mais estudados na atualidade para aplicações em bioplásticos (ZAVAREZE et al., 2012; GORDILLO et al., 2014; SAGNELLI et al., 2016; NOGUEIRA et al., 2018).

2.1.1. Amido de Araruta

O amido pode ser encontrado em diversas fontes. As mais comuns são milho, mandioca, batata e arroz, que são amplamente estudadas e utilizadas pela indústria. No entanto, o amido pode ser encontrado em fontes alternativas, podendo apresentar propriedades físico-químicas diferentes e com isso ter novas aplicações (PÉREZ et al., 2009). Uma fonte de amido não convencional é a Araruta (*Maranta arundinacea* L.), uma planta nativa das regiões tropicais das Américas que pertence à família Marantácea (*Calanthea* e *Maranta*), grupo das Zingiberales. No Brasil, são produzidas três variedades de araruta: a creoula, a banana e a comum. A variedade comum é a mais difundida, pois produz um rizoma de cores claras, em forma de fuso, que medem de 10 a 25 cm e são cobertos por uma escama delicada na qual se extrai um amido claro com ótima digestibilidade, o que faz com que seja bastante apreciado (CHARLES et al., 2016).

A produção mundial de araruta é pequena, tornando-a escassa. Esse e outros aspectos, relacionados à dificuldade de obter seu amido com maior grau de pureza fez com que este produto perdesse espaço no mercado para outros tipos de amidos, como o de mandioca, deixando o amido de araruta próximo à extinção. No entanto, as qualidades funcionais e tecnológicas do amido de araruta atraíram novamente a atenção da indústria e também de pesquisadores para novas aplicações, fazendo com que ressurgisse o interesse pelo cultivo da araruta, trazendo o seu amido de volta ao mercado (GORDILLO et al., 2014; RODRIGUES et al., 2018).

O amido de araruta é reconhecido pela leveza, alta digestibilidade e capacidade de gelificação, características que agregam qualidade aos produtos na qual são aplicadas. As aplicações mais comuns desse amido são: em biscoitos, mingaus, produtos destinados à alimentação infantil, de idosos e pessoas com debilidades que dificultam a digestão. Esse amido também vem sendo muito utilizado como um aditivo com a finalidade de melhorar a estabilidade de géis de diferentes pastas alimentares (PEPE et al., 2015; VILLAS-BOAS & FRANCO, 2016; RODRIGUES et al., 2018).

Muitas das possibilidades de aplicação do amido de araruta são favorecidas pelo teor de amilose encontrado na sua espécie nativa. Em filmes, por exemplo, o teor de amilose do amido nativo favorece as propriedades físicas (GORDILLO et al., 2014; NOGUEIRA et al., 2018). O amido de araruta apresenta teor de amilose na faixa de 17% a 25%, para a variedade comum, podem atingir valores máximos de 35% (VILLAS-BOAS & FRANCO 2016; RODRIGUES et al., 2018). Em concentrações médias, ou seja, aproximadamente 24%, a amilose proporciona a formação de matrizes lineares e coesas, com maior capacidade de plastificação, o que beneficia principalmente as propriedades de barreira a vapor de água, ampliando as possibilidades de aplicação e de processamento dos filmes formados com esse amido (GORDILLO et al., 2014; FU et al., 2018).

2.2. Plastificantes

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) define um plastificante como uma substância ou componente que é incorporado a um material, geralmente um plástico ou elastômero, com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, trabalhabilidade ou distensibilidade. Na maioria das vezes, os plastificantes são compostos não voláteis de baixa massa molar que aos seres adicionados à matriz polimérica se dispõem entre suas cadeias, afastando-as umas das outras, diminuindo a atração intermolecular (HANANI et al., 2014).

A escolha do plastificante adequado a ser utilizado na formulação de um filme depende principalmente da estrutura química desse plastificante, peso molecular, da compatibilidade com o polímero e o solvente, sendo requisitos fundamentais a baixa volatilidade, não toxicidade e ser miscível, de forma que não haja separação de fases durante o processo de secagem. De modo geral, quando o plastificante interage bem como o tipo de material utilizado para formar filme, a microestrutura será mais linear e uniforme, garantindo um melhor resulta. Além disso, ao optar por um plastificante, devem ser levadas em conta as modificações desejadas no produto final (VIEIRA et al., 2011; HANANI et al., 2014; SUDERMAN et al., 2018)

Nos filmes de amido, os plastificantes mais utilizados são os polióis, como o glicerol e o sorbitol (MALI et al., 2010; VIEIRA et al., 2011). A eficácia em plastificação destes compostos está relacionada ao tamanho das suas moléculas e a estreita semelhança de suas estruturas químicas com a estrutura do amido (MALI et al., 2010; GUO et al., 2012). Dentre eles, o glicerol destaca-se como o mais eficiente plastificante, por ser uma molécula pequena, que pode ser inserido facilmente entre as cadeias poliméricas (NGUYEN VU & LUMDUBWONG 2016).

As investigações mais recentes sobre a utilização do glicerol em filmes de amido apontam que esse plastificante é eficiente em promover melhoram as propriedades mecânicas dos filmes, proporcionando elasticidade e aumentando o percentual de alongamento na ruptura, essas

características podem ser favoráveis para aplicação em produtos que requerem um tipo de embalagem com elasticidade e maior capacidade de deformação. (NGUYEN VU & LUMDUBWONG, 2016; SAGNELLI et al., 2017).

2.2.1. Óleo de Licuri

À medida que a indústria do bioplásticos cresce, segue crescendo na mesma proporção à demanda por novos plastificantes, pois o uso dos ftalatos (os mais utilizados na atualidade), tem sido questionado devido aos problemas de toxicidade, que estão relacionados à migração destes compostos. Desta forma, buscam-se alternativas aos plastificantes tradicionais, que assim como os biopolímeros, sejam provenientes de fontes biológicas e que atendem a requisitos como baixa toxicidade, baixa migração e biodegradabilidade (FENG et al., 2018; VIEIRA et al., 2011).

Os plastificantes de base biológica podem ser obtidos de fontes vegetais ou animais, nesse conjunto estão os óleos obtidos de fonte agrícolas vegetais, subprodutos delas, ou até mesmo de resíduos. Os óleos vegetais, como óleo de soja, óleo de linhaça, óleo de mamona e óleo de girassol despontam neste grupo como alternativas altamente disponíveis, de baixo custo, não-tóxicos, de fontes renováveis e não-voláteis (FENG et al., 2018; BASIAK et al., 2015).

Dentro desta perspectiva, uma fonte de óleo que pode ser ampliável para essa finalidade é o licurizeiro (*Syagrus coronata*), uma palmeira típica do semiárido do Brasil que cresce principalmente em partes de Minas Gerais, Bahia, Sergipe e Alagoas. Esta espécie frutifica durante todo o ano, mas os meses de março, junho e julho são os mais favoráveis para a produção. É conhecida popularmente como “licuri” ou “Ouricuri”, denominação também aplicadas ao seu fruto, que se desenvolve em cachos e são caracterizados como drupas de forma oval, com coloração variante em tons de amarelo-claro a laranja, que têm 3,0 cm de comprimento e 1,8 cm de diâmetro (IHAA et al., 2014).

O fruto do licuri apresenta em sua composição 49,2% de lipídeos, 11,5% de proteína e 13,2% de carboidratos. A sua amêndoa também é rica em lipídeo, vitaminas e compostos antioxidantes, o que qualificam esse fruto como rentável para extração de óleo (BELVISO et al., 2013). O óleo extraído do licuri é rico em ácidos graxos saturados (60,50%), com predominância dos ácidos láurico, mirístico e palmítico, respectivamente. Mas possui também uma boa quantidade de ácidos graxos insaturados com predominância de ácido oléico (TEIXEIRA et al., 2010; BAUER et al., 2013). O licuri também possui vitamina A, cálcio, magnésio, ferro, cobre zinco, além de carotenoides e compostos fenólicos (CREPALDI et al., 2001; PAULA et al., 2015). A presença destes compostos, associada as suas propriedades químicas, sugerem que o óleo de licuri possa ser uma alternativa de plastificante de fonte renovável e que possivelmente acrescente propriedades ativas a filmes elaborados com este lipídeo (FENG et al., 2018).

2.2.2. Surfactante - Tween 80

A seleção de componentes para formulações dos filmes é normalmente baseada na compatibilidade, quantidade necessária para plastificação, características desejadas para o produto final. A compatibilidade entre plastificante e polímero é de grande importância para plastificação efetiva (VIEIRA et al., 2011). Em filmes formados a partir de emulsões lipídicas os surfactantes, emulsificantes e tensoativos são aditivos essenciais para garantir a compatibilidade e a miscibilidade, para evitar a migração de componentes lipídicos (GALUS & KADZIŃSKA, 2015).

Os surfactantes são substâncias anfifílicas que possuem em sua estrutura uma parte hidrofílica que tende a ligar-se a parte polar e outra hidrofóbica capaz de ligar-se com a parte apolar da molécula. O sistema água/óleo é imiscível e instável devido à energia de superfície (energia livre de Gibbs) da interface óleo/água. A presença de moléculas de surfactante reduz essa tensão interfacial entre as fases de óleo e água, reduzindo também a força motriz para a coalescência o que impede a formação de camadas de separação (ARAUJO, 2015).

O Tween, Span e a lecitina de soja são os surfactantes mais utilizados em filmes (VIEIRA et al., 2011). O polissorbato 80, polioxietileno sorbitano monooleato, também conhecido como Tween 80 (Tw80) faz parte da classe dos tween, tais como Tween 20, Tween 40 e Tween 60, que contêm monolaurato, monopalmitato, monostealato e monooleato, respectivamente, e é um surfactante hidrofílico, não iônico, com estrutura formada a partir de ácido graxo monoinsaturado (oleico). Esse surfactante é geralmente utilizado em alimentos contendo amido, pois ele pode interagir com a amilose formando um complexo que retarda a retrogradação do amido (TAOKA et al., 2011). Em filmes, essa característica garante a estabilidade da embalagem no armazenamento, além disso, os acréscimos dos surfactantes em filmes tornam a matriz mais coesa, contribuindo para as propriedades mecânicas e de barreira (SOUZA et al., 2013; SONG et al., 2018)

2.3. Bioplástico à base de amido e óleo

Os plásticos sintetizados a partir do petróleo apresentam características adequadas para proteção de alimentos contra danos mecânicos e contaminação externa, além de estarem disponíveis com custo relativamente baixo. No entanto, a demanda gerada pela utilização de polímeros sintéticos tem chamado à atenção para problemas ambientais decorrentes de sua utilização (ASHOK et al., 2018). Esse cenário coloca a poluição causada por materiais plásticos como um dos problemas ambientais mais graves no século XXI (THAKUR et al., 2018).

Atualmente, as estratégias propostas para contrapor esta situação baseiam-se principalmente em duas vertentes: (i) impedir que os resíduos plásticos retornem ao meio ambiente através de sistemas de gestão de resíduos; e (ii) substituir o plástico à base de derivados petroquímicos por materiais de base biológica e/ou biodegradável (CALABRÒ & GROSSO, 2018). Os bioplásticos são plásticos não biodegradáveis constituídos totalmente ou parcialmente de materiais de base biológica, ou seja, matéria-prima renovável e biodegradável ou biodegradável derivados de fontes fósseis, que têm aspetos semelhantes aos plásticos convencionais, mas podem oferecer vantagens adicionais como: redução na emissão de carbono durante a degradação, opções de gerenciamento de resíduos, como a compostagem, ou até mesmo um maior percentual de degradação (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2018).

Entre os tipos de bioplásticos, os filmes são materiais finos e planos de espessura arbitrariamente limitada elaborados com polímeros de base biológica, biopolímero (ou agropolímeros) oriundos de biomassas ou resíduos agrícolas que podem ser: polissacarídeos como amido, quitosana, celulose, quitina e gomas; proteínas de origem animal como caseína, soro de leite, colágeno/gelatina; proteínas de origem vegetal como a zeína, soja e glúten; e lipídios, como os óleos vegetais e ceras (VIEIRA et al., 2011; ASHOK et al., 2018), e cuja a finalidade da aplicação é proteger o conteúdo alimentício contra contaminação, deterioração e danos físicos (GALUS & KADZIŃSKA, 2015). Hoje, os bioplásticos, como os filmes, são considerados uma parcela inovadora da indústria da tecnologia, capaz de dissociar o crescimento econômico de recursos esgotáveis e de reduzir os impactos ambientais causados pelo uso desses recursos (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2018).

Por esta razão, nos últimos anos, as atenções das pesquisas têm sido focadas em materiais capazes de oferecer aos bioplásticos propriedades funcionais competitivas e que atendam às exigências de aplicação do mercado (MOURA et al., 2017; THAKUR et al., 2018; CALABRÒ & GROSSO, 2018). O amido é um dos biopolímeros que têm sido considerados como um dos mais promissores para esse fim (CALABRÒ & GROSSO, 2018). No entanto, os filmes elaborados com amido geralmente apresentam propriedades mecânicas inadequadas, que culminam em uma fragilidade que os tornam quebradiços (MALI et al., 2010). Essas características, além de outras deficiências relacionadas ao caráter higroscópico do material, que são também fatores limitantes para o uso dos bioplásticos, dificultam à sua produção em larga escala (MANIGLIA et al., 2019).

Algumas alternativas têm sido testadas com a finalidade de melhorar essas limitações. Uma delas é a adição de plastificantes à matriz polimérica (SUDERMAN et al., 2018; MANIGLIA et al., 2019). Os plastificantes podem reduzir a densidade da cadeia polimérica e também aumentar a resistência à tração e a flexibilidade. Além disso, outras propriedades dos bioplásticos também podem ser alteradas com a adição de plastificantes como: grau de cristalinidade, propriedades

ópticas como brilho, transparência e cor, comportamento térmico e resistência à degradação biológica (VIEIRA et al., 2011; SUDERMAN et al., 2018).

Em bioplásticos à base de amido, os plastificantes mais utilizados são os polióis, como o glicerol e o sorbitol. No entanto, outros componentes, como proteínas, lipídios ou surfactantes, também vem sendo estudados devido a sua capacidade de modificar as propriedades funcionais dos filmes, em especial as propriedades mecânicas e de barreira que são essências para definir a aplicação do bioplástico (MALI et al., 2010; VIEIRA et al., 2011; ASHOK et al., 2018).

Os lipídios como os óleos vegetais, ceras e ácidos graxos, têm sido citados como constituintes que podem proporcionar melhoras nas propriedades dos filmes, modificando seu comportamento mecânico, tornando-os mais flexíveis, reduzindo a solubilidade ou alterando suas propriedades de barreira, como a permeabilidade a vapor de água e gases (GALUS & KADZIŃSKA, 2015; BASIAK et al., 2015). No entanto, essas mudanças dependem das propriedades químicas, tais como polaridade dos ácidos graxos presentes no óleo, que é influenciada pela distribuição dos grupos químicos, pelo comprimento das cadeias alifáticas e pela presença e grau de instauração (GALUS & KADZIŃSKAR, 2015).

Nesse sentido, a baixa polaridades de ácidos graxos saturados favorecem as propriedades de barreira a vapor de água, e de um modo geral os lipídeos proporcionam redução do módulo de elasticidade e aumento do percentual de alongamento dos filmes de amido (VALENZUELA, ABUGOCH & TAPIA, 2013; CAETANO et al., 2018). Ao passo que os ácidos graxos insaturados são citados como eficientes barreiras contra oxigênio, e causam menos interferências nas propriedades ópticas dos filmes (GALUS & KADZIŃSKA, 2015). Além disso, outros lipídeos, como os óleos essenciais, também podem acrescentar propriedades ativas como: atividade antioxidante, antibacteriana e antimicrobiana aos bioplásticos (SOUZA et al., 2013; GHASEMLOU et al., 2013; SONG et al., 2018).

Basiak et al. (2015) desenvolveram filmes de amido de mandioca, plastificados com glicerol e com óleo de canola, e observaram que a adição desse elemento reduziu a permeabilidade ao vapor de água.

Jamróz et al. (2018) observaram que a adição de óleo essencial de lavanda em filmes de amido de batata e gelatina proporcionou o aumento na estabilidade térmica dos filmes, além de acrescentar capacidade antioxidante e antimicrobiana.

Caetano et al. (2018) observaram que o acréscimo de óleo essencial de orégano e glicerol em filmes de amido de mandioca contribuiu para aumentar o alongamento. Os filmes também mostraram atividade antioxidante e antimicrobiana satisfatória em testes in vitro e em carne.

Aziz et al. (2018) observaram que a incorporação de óleo de rícino em filmes de alginato de sódio, reduziu os picos de cristalinidade dos filmes, aumentou significativamente a estabilidade

térmica, melhorou as propriedades mecânicas dos filmes, pois aumentou a resistência a ruptura e elasticidade, além de acrescentar propriedades antibacterianas.

Song et al. (2018) elaboram filmes de amido de milho e trigo, óleo essencial de limão e tensoativos (Span 80 e Tween 80) e observaram o efeito desses componentes nas propriedades físicas e ativas. Os resultados demonstraram que o óleo reduziu a permeabilidade ao vapor de água, a solubilidade e a resistência à tração. A presença de surfactante acentuou esses resultados. Os filmes também apresentaram eficiência em atividades antimicrobiana.

O amido é um polímero natural com potencial para elaboração de bioplástico com propriedades similares as do plástico sintético, podendo ser utilizado em aplicações dentro da indústria. Além disso, os lipídios parecem atender as principais expectativas de modificações nas propriedades desse material, ampliando as possibilidades de aplicação.

3. OBJETIVOS

3.1. Geral

Avaliar o efeito da adição de óleo de Licuri (*Syagrus coronata*) e Tween 80 em filmes à base de amido de araruta nativo (*Maranta arundinacea* L.) e glicerol.

3.2. Específicos

- ✓ Produzir filmes a base de amido de araruta com a adição de óleo de Licuri e Tween 80;
- ✓ Determinar as propriedades químicas do amido de araruta;
- ✓ Caracterizar o óleo de licuri quanto às suas propriedades físico-químicas;
- ✓ Verificar o efeito das diferentes concentrações de óleo de licuri e Tween 80 nas propriedades funcionais dos filmes;
- ✓ Avaliar o impacto das diferentes concentrações de óleo de licuri e Tween 80 na cristalinidade da matriz do filme.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Matéria prima

O amido foi obtido a partir de rizomas de araruta da variedade comum (*Maranta arundinacea* L.) (Conceição de Almeida, Bahia, Brasil). Foram utilizados também: Óleo de licuri (*Syagrus coronata*) (marca: DI derivados de licuri, Cadeirão Grande, Bahia, Brasil); Glicerol (Cromoline); Tween 80 (Reatec). Todos os outros reagentes utilizados foram de grau analítico.

4.2. Obtenção do amido

As pontas dos rizomas foram cortadas, descartadas e deixadas em repouso em água para a remoção da casca. Após a remoção das cascas, os tubérculos foram cortados em fatias de aproximadamente 6 mm de espessura. A araruta foi então triturada na proporção de 1:1 (massa de araruta/volume de água) em um liquidificador por 5 min. A solução foi peneirada em um tecido fino e a fibra que ficou retida retornou ao liquidificador com a mesma quantidade de água para ser novamente triturada (5 min) e peneirada. A suspensão de amido foi deixada em repouso por 3 h. A primeira água foi retirada e adicionada água limpa, deixando-o em repouso por mais 1 h. Esta última etapa foi repetida até que a última água de lavagem apresentasse a coloração transparente, ponto no qual se podia observar o amido branco ao fundo do recipiente.

4.3. Caracterização química do amido de araruta

4.3.1. Umidade, cinzas, proteínas e lipídeos

O conteúdo de umidade foi determinado pelo método n° 92510, o teor de cinzas foi determinado segundo a técnica n° 92303, o teor de proteínas da amostra de amido foi determinado pelo método n° 979.09 e o teor de lipídios foi obtido pelo método 920.39 C, todos da AOAC, 1997.

4.3.2. Teor de amilose aparente

O teor de amilose aparente foi determinado utilizando-se 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. A análise foi conduzida seguindo a metodologia descrita por Martinez e Cuevas (1989) com adaptações. Amostras de amido de araruta de 0,2g previamente

desengordurado foram transferida para balão volumétrico de 100 mL, sendo acrescida de 1 mL de etanol (95%) e 9 mL de solução de hidróxido de sódio (1 mol. L^{-1}) colocada em banho-maria ($100\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ min}$), resfriada durante 30 min e completado o volume com água destilada. Na construção da curva padrão, foram utilizados 40 mg de amilose pura (Sigma) submetida ao mesmo procedimento. Nessas mesmas condições foi feita uma amostra branca. Logo após, foram retiradas alíquotas de 1, 2, 3, 4, e 5 mL do balão volumétrico e foram acrescidos de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1 mL de ácido acético (1 mol. L^{-1}) e de 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2 mL de solução de iodo (4% p/v) preparada três horas antes da análise e, respectivamente, completando-se o volume a 100 mL com água destilada. Para a leitura das amostras, foi retirada uma alíquota de 2 mL e transferida para balão volumétrico de 100 mL, em que foi adicionado 1 mL de ácido acético e 2 mL de solução de iodo, sendo, então, completado o volume de cada balão volumétrico com água destilada. As leituras de absorbância foram feitas 30 min após adição da solução de iodo em comprimento de onda de 590 nm.

4.3.3. Teor de amido total – Método da Antrona

O método para a determinação do amido total foi realizado baseado de acordo com a normativa nº 20 (BRASIL, 1999), com adaptações. Inicialmente 5g da amostra de amido de araruta, previamente desengordurada em papel filtro e hexano, foram pesadas em tubo de ensaio e adicionou-se 10 mL de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 à 72%). O tubo foi posto em banho-maria (Tecnal, Te-184, Brasil) a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 h e periodicamente agitada em agitador vortex (VX-200, Labnet, Brasil). Em seguida, o conteúdo foi transferido para um balão volumétrico de 500 mL, o volume do balão completado com água e homogeneizado.

A curva padrão foi feita com solução de D-glicose ($0,01\text{ g/mL}$) em alíquotas de 0, 100, 200, 300, 400, 500, 600 e 700 μL e água destilada de 1000 até 300 μL (até atingir o volume final de 1 mL) foram colocados em tubos de ensaios e mantidos em banho de gelo ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$). Nesse momento, 2000 μL de uma solução de antrona (0,2 g de antrona em 100 mL de solução 80% de H_2SO_4) foram adicionados aos tubos, que foram também agitados e levados a banho maria ($100\text{ }^{\circ}\text{C}/11\text{ min}$). Logo após, foram novamente resfriados até atingir a temperatura ambiente e feitas as leituras no espectrofotômetro (Q898UV2, Quimis, Brasil) em comprimento de onda de 620 nm.

Para determinação do teor de amido foi preparado uma solução de 200 μL de solução da amostra (diluição definida após testes com as demais diluições da curva) e 800 μL de água destilada foram resfriados em banho de gelo, em seguida, 2000 μL de solução de antrona foram adicionadas. A solução foi agitada e posta em banho-maria ($100\text{ }^{\circ}\text{C}/11\text{ min}$), resfriadas em banho de gelo até atingir a temperatura ambiente e realizada a leitura em espectrofotômetro (620 nm). Nessas mesmas

condições, foi preparada uma amostra branca contendo apenas 800 µL de água destilada e 2000 µL de solução antrona. Os valores calculados para teor de amido foram obtidos segundo a Equação 1.

$$\text{Amido (\%)} = A \times F \times 100 \times 0,9 P \quad (1)$$

Onde: A = absorvância da amostra (nm);

F = fator de correção da curva;

0,9 = fator de conversão de glicose para amido; e

P = massa da amostra (g).

4.4. Caracterização físico-química do óleo de licuri

4.4.1. Umidade e cinzas

A umidade foi determinada por método Ai 2-75 e o teor de cinzas foi determinado por método Ba 5a-49 (AOCS, 2009).

4.4.2. Quantificação dos ácidos graxos

A identificação e quantificação dos ácidos graxos do óleo de licuri foram feitas após transesterificação das amostras do óleo para a obtenção de ésteres metílicos de ácidos graxos, conforme procedimento de Bannon et al. (1982), com modificações, descritas por Simionato et al. (2010). As amostras de 1,0 µL. de ésteres de ácidos graxos foram injetados em duplicata em um cromatógrafo à gás (GC-2010 PLUS, Shimadzu, Japão), equipado com Detector de Ionização de Chama (DIC), coluna capilar de sílica fundida (Restek Rt-2560, 120m, 0,25mm d.i) e sistema de autoinjeção Aoc-20i (Shimadzu). Utilizando-se os seguintes parâmetros de operação: temperaturas do injetor e detector, 140°C e 260°C, respectivamente. A temperatura da coluna foi programada a 140°C por 5 min, seguida por uma rampa de aquecimento de 3°C/min até atingir 245°C, permanecendo nesta temperatura por 20 min. As vazões dos gases (White Martins) foram de 40 mL/min para o hidrogênio, 30 mL/min para o nitrogênio e 400 mL/min para o ar sintético. O tempo total de análise foi de 60 min.

A quantificação foi feita em relação ao padrão interno, tricosanoato de metila (23:0) (Sigma, USA). Já os ácidos graxos foram identificados por comparação dos tempos de retenção das amostras com um padrão contendo uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME Mix C4-C24, Supelco, USA). As áreas dos picos dos ésteres metílicos de ácidos graxos foram determinadas através do software GC Solution. O limite de detecção foi estimado visualmente a

partir de diluições sucessivas, de 10 vezes cada, de um padrão de tridecanoato de metila 2,0 mg/mL, até desaparecimento do pico. A última diluição onde se pode identificar o pico característico foi determinada como o limite de detecção. O limite de quantificação foi estipulado como 10 vezes maior que o limite de detecção.

A concentração dos AG contidos nas amostras foi calculada conforme Joseph & Ackman (1992), de acordo com a Equação 2.

$$C = \frac{A_X \times M_{23:0} \times F_{Rt}}{A_{23:0} \times M_a \times F_{tc}} \quad (2)$$

Onde: C é a concentração dos AG (mg/g);

A_X = área dos ésteres metílicos dos ácidos graxos;

$A_{23:0}$ = área do padrão interno;

$M_{23:0}$ = massa do padrão interno adicionado à amostra (mg);

M_a = massa da amostra (g);

F_{Rt} = fator de resposta teórico dos ésteres metílicos de ácidos graxos;

F_{ct} = fator de conversão para expressar os resultados em mg de ácidos graxos por g de lipídios totais (LT).

4.4.3. Densidade

Realizou-se a medida da densidade através da injeção de óleo em um densímetro digital de bancada (DMA 5000M ANTON PAAR, Graz, Áustria) ajustado a 40 ° C, seguindo as especificações do método Cc 7-2 AOCS (2009)

4.4.4. Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado pelo método Cd 3d-63 AOCS (2009). Foram pesados, em triplicada, 2 g de óleo em frasco erlenmeyer de 125 mL, adicionou-se 25 mL de solução de éter-álcool (2:1) neutra e duas gotas do indicador fenolftaleína, em seguida foi feita a titulação com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol.L⁻¹ até o aparecimento da coloração rósea. O índice de acidez foi calculado de acordo com a Equação 3.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V \times f_c \times 0,01}{P} \quad (3)$$

Onde: V = volume de solução de hidróxido de sódio gasto na titulação (mL);

f_c = fator da solução de hidróxido de sódio;

P = massa da amostra (g).

4.4.5. Índice de saponificação

O índice de saponificação foi determinado pelo método da Cd 3-25 AOCS (2009) com adaptações. Foram pesados 5 g de óleo, em triplicada, e adicionado 50 mL da solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) 4% m/m. A amostra foi aquecida até sua completa saponificação, logo após foi adicionado 1 mL do indicador e feita titulação com solução de ácido clorídrico (HCl) 0,05 mol. L⁻¹. O índice de saponificação foi obtido através da Equação 4.

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{28,06 \times f \times (A-B)}{P} \quad (4)$$

Onde: A = volume gasto na titulação da amostra (ml);

B = volume gasto na titulação do branco (ml);

f = fator da solução de HCl; e

P = massa da amostra (g).

4.4.6. Índice de peróxido

O índice de peróxido foi determinado pelo método Cd 8-53 AOCS (2009). Pesou-se, em triplicata, 5 g de óleo de licuri em um frasco erlenmeyer de 250 mL, e adicionou-se 30 mL da solução ácido acético - clorofórmio 3:2 agitando-se até a dissolução da amostra. Foram adicionados 0,5 mL da solução saturada de iodeto de potássio (KI) e mantido em repouso ao abrigo da luz por 1 min. Foram adicionados 30 mL de água e titulado com solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol. L⁻¹ até que a coloração amarela tenha quase desaparecida. Em seguida, acrescentou-se 0,5 mL de solução de amido indicadora (1%) e mais uma vez fez-se a titulação. O índice de peróxido foi calculado através da Equação 5.

$$\text{Índice de peróxido} = \frac{(A-B) \times \text{Mol} \times B \times f \times 100}{P} \quad (5)$$

Onde: A = volume da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra (ml);

B = volume da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco (ml);

Mol = molaridade da solução de tiosulfato de sódio (mol);

f = fator da solução de tiosulfato de sódio; e

P = massa da amostra (g).

4.4.7. Índice de refração

O índice de refração foi determinado utilizando o método Cc 7-2 AOCS (2009). Utilizou-se um refratômetro digital (Q767BD, Quimis, China) acoplado a um banho termostático (Tecnal, Te-184, Brasil) a 40°C. Foram adicionadas gotas de óleo de licuri no prisma de leitura do refratômetro, em seguida foram lidos os resultados e feita correção de temperatura.

4.5. Obtenção de filme de amido de araruta com óleo de licuri e Tween80

Os filmes foram elaborados em 13 ensaios com 9 tratamentos, que correspondiam a associação de 5 níveis de óleo de licuri (OL) e 5 de emulsificante Tween 80 (Tw80), com 5 repetições do ponto central. Além disso, foi elaborado um filme contendo apenas o amido e glicerol nas mesmas proporções e condições de secagem que os demais, denominado de branco (Bra). As concentrações utilizadas de OL e Tw80 foram definidos em testes prévios que tiveram como base os estudos de Souza et al. (2013). As concentrações de amido e glicerol foram mantidas fixas em todos os ensaios, o volume total das soluções foi de 200 ml e a técnica utilizada foi o “casting”, um processo na qual um material líquido ou viscoso é introduzido em um molde ou superfície para solidificar sem o uso de pressão externa.

O preparo das soluções foi conduzido de acordo com a metodologia proposta por Song et al. (2018) e Bonomo et al. (2017), com modificações nas temperaturas de secagem, aquecimento e velocidade de agitação do gel. As dispersões de água destilada e amido de araruta (3% m/v) foram aquecidos (80 °C) sob agitação constante até a completa gelatinização do amido (16 min) e então adicionado glicerol na proporção de 45 % em relação a massa do amido (m/v). Em seguida, o gel foi resfriado a 40 °C. O emulsificante foi misturado ao óleo de licuri em ultra-turrax (GE 700 Basic, Metabo, Alemanha) por 4 min a 2300 rpm. Os valores acrescentados seguiram as proporções citadas na Tabela 1 e foram obtidos sobre a massa do amido.

Na etapa de incorporação do óleo ao gel as soluções foram agitadas no homogeneizador ultra-turrax por 8 min em uma velocidade de 7000 rpm e deixadas em repouso por 30 min para remoção natural das bolhas incorporadas durante a homogeneização. Logo após foram espalhadas em placas de vidro com 22,5 cm x 32,5 cm e levadas à secagem em desidratador de bandeja com circulação de ar (PEG 100 Pardal, Pardaltec, Brasil) a uma temperatura de 40 °C por 12 h. Os filmes foram retirados cuidadosamente das placas e armazenados em dessecadores contendo solução saturada de brometo de sódio (NaBr) ($53 \pm 1\%$ de HR e $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$), por 48 h antes das análises de caracterização dos filmes.

Tabela 1 - Formulações dos filmes de amido de araruta e óleo de licuri.

Formulação	Óleo (%m/v)	TWEEN- 80 (%v/v)	Amido (%m/v)	Glicerol (%m/v)
A1	4,9	0,76	3,0	45,0
B2	14,1	0,76	3,0	45,0
C3	4,9	1,04	3,0	45,0
D4	14,1	1,04	3,0	45,0
E5	3,0	0,90	3,0	45,0
F6	16,0	0,90	3,0	45,0
G7	9,5	0,70	3,0	45,0
H8	9,5	1,10	3,0	45,0
I9*	9,5	0,90	3,0	45,0
J10**	9,5	0,90	3,0	45,0
L11**	9,5	0,90	3,0	45,0
M12**	9,5	0,90	3,0	45,0
N13**	9,5	0,90	3,0	45,0

*Ponto central **repetição do ponto central

4.6. Caracterização de filmes de amido de araruta com óleo de licuri e Tween80

4.6.1. Espessura

A medida da espessura dá informações sobre a aglomeração dos comportes dos filmes após secagem fornecendo, por tanto, informações sobre a padronização das condições de secagem e densidade do material. A espessura dos filmes foi medida em micrômetro digital (13101-25, Pantec, Brasil) com 0,001 mm de precisão. Em cada amostra de filme foram realizadas 7 medidas, compreendendo 4 nas extremidades, 2 nos pontos medianos e 1 no ponto central (Figura 1).

4.6.2. Solubilidade em água

A solubilidade em água indica a capacidade dos filmes de dissolver-se em água e é útil para determinar as condições de aplicação dos filmes. A solubilidade em água de amido de araruta foi determinada segundo a metodologia proposta por Gontard et al. (1992) com adaptações. Os filmes foram cortados em discos (2 cm de diâmetro) e secos a 105 °C durante 24 horas para determinar a matéria seca inicial. Em seguida, foram pesados, imersos em 50 mL de água contendo traços de

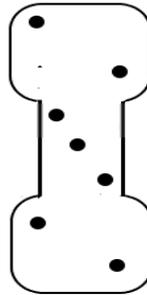
azida sódica (0,02% m/v), para evitar o crescimento de microrganismos, e mantidos assim por 24 h a 21° C. Durante esse tempo, as amostras foram periodicamente agitadas de modo lento (manualmente). Os discos de filme foram retirados e novamente secos (105 °C/24 h) para determinar o peso da matéria final que não foi solubilizada em água. O peso da matéria seca solubilizada foi calculado segundo a Equação 6.

$$\text{Solubilidade \%} = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad (6)$$

Onde: M_i = massa inicial após secagem de 24h (g) e

M_f = massa final após imersão em água e secagem (g).

Figura 1- Demonstração de pontos de espessura em amostra utilizados na análise.



4.6.3. Atividade de água (Aa)

A atividade de água reflete o estado de energia da água relacionado à disponibilidade de interação da água na matriz, dando informação sobre estado de plastificação do filme. A atividade de água foi medida em analisador de atividade de água por ponto de orvalho (4TEV, AquaLab, EUA) configurado a 25 °C, sendo as amostras posicionados de modo que cobrissem toda a base da porta amostra.

4.6.4. Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água é a capacidade de permeação do vapor de água através do filme. Esse parâmetro pode ser utilizado como base para determinação da condições de utilização dos bioplásticos. A PVA foi determinada segundo teste da ASTM E 96-16 (2002) com adaptações. Os filmes foram cortados em discos (4,5 cm de diâmetro) e colocados em célula contendo sílica gel (UR = 0%; 0 kPa de pressão de vapor). As células foram mantidas em um

dessecador com água destilada (UR = 100%; 2,34 kPa de pressão de vapor), em ambiente climatizado (21 °C), tendo sua massa aferida em balança (Mettler, Toledo, Brasil) a cada 24 h, durante 7 dias consecutivos. A permeabilidade ao vapor de água foi calculada por meio da Equação 7.

$$P.V.A = \frac{Gxe}{AxT(P1 - P2)} \quad (7)$$

Em que: PVA = permeabilidade ao vapor de água ($\text{g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$);

G = ganho de massa da célula durante 24 h (g);

e = espessura média do filme (m);

A = área de permeação do filme (m^2);

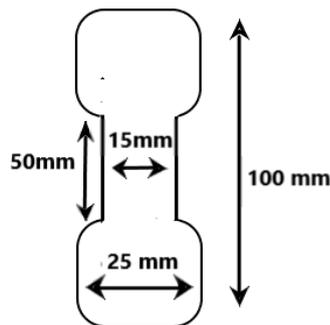
T = tempo (dias);

P1-P2 = gradiente de pressão de vapor entre as superfícies do filme (kPa).

4.6.5. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas são importantes para definição de aplicação dos bioplásticos. Esses parâmetros foram avaliados segundo metodologia descrita pela ASTM D882-18 (2018) com adaptações de Bonomo et al. (2017). Os testes foram realizados em uma máquina de ensaios (CT3, Brookfield, EUA), com célula de carga de 25 kg, acoplada com garra de tração (TA-DGA, EUA). A área útil dos corpos de prova teve dimensões de 50 mm de comprimento e 15 mm de largura (Figura 2). Os corpos de prova foram tracionados a uma velocidade constante de 0,4 mm/s e 100% de deformação, até sua ruptura.

Figura 2 – Demonstração do corpo de prova utilizado nos testes mecânicos.



Os parâmetros avaliados foram: Módulo de Young ou modulo de elasticidade (E), que representa a capacidade que um material possui em resistir ao alongamento refletindo por tanto a medida da sua rigidez; a resistência à tração (RT), que corresponde à força máxima que o material suporta sem romper-se; e o percentual de alongamento (A%), que é a variação de comprimento entre dois pontos do corpo de prova e expressa a deformação do material.

O percentual de alongamento foi determinado através da Equação 8.

$$A\% = \frac{L_f - L_0}{L_0 \times 100} \quad (8)$$

Onde: L_f = alongamento até a ruptura (mm);

L_0 = tamanho inicial da amostra (mm).

A resistência à tração foi determinada pela Equação 9.

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (9)$$

Onde: F = força de ruptura (N);

S = área secção transversal (mm).

O módulo de Young ou módulo de elasticidade foi calculado pelo coeficiente angular da porção linear da curva de tensão/deformação, utilizando como ferramenta para cálculo o Pacote MS Excel 2016.

4.6.6. Avaliação da cor dos filmes

A avaliação da cor dos filmes foi feita de modo instrumental, por reflectância, em um colorímetro (Colorquest XE, Hunter Lab, EUA) calibrado com padrão preto e branco. As configurações do teste foram: iluminante D65, o observador a 10° e componente especular excluída. As medições foram feitas em 5 pontos diferente de amostras do filme com 16cm² e usado o espaço de cor CIE Lab.

A cor foi apresentada em termos de L , a e b . O índice de luminosidade (IL) foi calculado utilizando a Equação 10.

$$IL = 100 - [(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}]^{0,5} \quad (10)$$

Onde: L^* : é 0 para preto e 100 para o branco;

a^* : indicado vermelho (+) para verde (-);

b^* : indicados amarelo (+) para azul (-).

4.6.7. Difração de raio-x (DRX)

Os resultados da análise por difração de raio-X (DRX) mostram o padrão de cristalinidade de das matrizes filmogênica, que reflete o grau de plastificação e interação dos compostos e coesão da matriz. Os difratogramas de DRX foram obtidos utilizando-se amostras de filmes foram cortadas em discos de 2 cm de diâmetro e um difratômetro de bancada (D2 PHASER, Bruker, EUA) equipado com fonte de radiação Cu K α monocromática ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A tensão do gerador foi de 30 kV e a corrente foi de 10 mA. A cristalinidade do filme foi avaliada de $2\theta = 5^\circ$ a 60° (4° por minuto) à temperatura ambiente.

4.7. Planejamento Experimental

O experimento trata-se de um processo de otimização, portanto foi realizado um delineamento composto central rotacional (DCCR) 2^2 com 4 pontos axiais e 5 repetições do ponto central, com metodologia de superfície de resposta. As variáveis independentes foram as concentrações do óleo de licuri (OL) e concentração de Tween 80 (Tw80), estudadas em 5 níveis de concentrações diferentes. As variáveis dependentes foram: atividade de água, espessura, solubilidade, permeabilidade ao vapor de água, resistência à tração, módulo de Young, percentual de alongamento e parâmetros L, a, b de cor.

A análise estatística foi realizada com o auxílio do Software Statistical Analysis System (SAS) University. As análises químicas do amido, físico-químicas do óleo, análise de atividade de água, de solubilidade, permeabilidade ao vapor de água e cor dos filmes foram realizadas em triplicata. Os ensaios mecânicos e as medidas de espessura foram realizados em quintuplicata.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização química do amido de araruta

Os resultados para o teor de amido total para o amido de araruta, de umidade e de cinzas (Tabela 2) estão dentro do recomendado para amido pela RDC nº 263, de 22 de setembro de 2005, que devem ser, no mínimo, 80,0% para teor de amido, 14,0% para umidade e 0,50% de cinzas (BRASIL, 2005).

Tabela 2 - Resultados das análises químicas

Análises químicas	Amido de Araruta
Teor de amido (%)	89,83 ± 0,06
Amilose (%)	21,63 ± 0,11
Lipídeo (%)	0,12 ± 0,02
Proteína (%)	0,07 ± 0,01
Umidade (%)	10,27 ± 0,07
Cinza (%)	0,04 ± 0,01

* Base úmida / Média ± desvio padrão

De modo geral, os amidos apresentam em sua composição baixas porcentagens de proteínas e lipídeos. Pequenas quantidades desses componentes indicam pureza do amido (VILLAS-BOAS & FRANCO, 2016). Além disso, em grandes quantidades, os lipídeos, proteínas, e minerais podem interferir nas propriedades físico-químicas e tecnológicas do amido (LEONEL & CEREDA, 2002), além de afetar a microestrutura dos filmes e as suas propriedades físicas e térmicas (GUO et al., 2012).

O amido de araruta é reconhecido pelas suas propriedades tecnológicas que estão associadas ao teor de amilose de sua espécie nativa (RODRIGUES et al., 2018). O teor de amilose aparente obtido para o amido de araruta está dentro das faixas encontradas em amidos extraídos de rizomas como a araruta e também está dentro do desejável para aplicação em filmes (NOGUEIRA et al., 2018; GORDILLO et al., 2014). O teor de amilose influencia no grau de polimerização da matriz do filme e na suas propriedades de barreira. Em torno de 20% de teor de amilose, valor próximo ao encontrado no amido analisado (Tabela 2), o amido é capaz de formar filmes com maior resistência mecânica. Além disso, favorece a formação de matrizes mais coesas que podem ser mais resistentes à umidade e aos gases (COLUSSI et al., 2017).

5.2. Caracterização físico-química do óleo de licuri

Os resultados das análises de identificação e quantificação de ácidos graxos (AG) do óleo de licuri demonstram a presença de 54,34% de ácidos graxos insaturados (AGI) com predominância de

ácido oléico (C18:1n9c) que compõe 43,32% do grupo de AGI. Os ácidos graxos saturados (AGS) compõem 45,65% dos AG presentes no óleo. Nesse grupo há uma maior ocorrência de ácido palmítico (C16:0), que corresponde a 37,42% dos AGS do óleo (Tabela 3).

Tabela 3 - Identificação e quantificação de ácidos graxos de Óleo de Licuri

Ácidos Graxos	Concentração mg/g
Ácido Caprílico (C8:0)	1,80 ± 0,12
Ácido Cáprico (C10:0)	1,58 ± 0,11
Ácido Láurico (C12:0)	19,99 ± 1,38
Ácido Mirístico (C14: 0)	2,10 ± 0,03
Ácido Pentadecanóico (C15:0)	0,45 ± 0,04
Ácido Palmítico (C16: 0)	466,31 ± 32,75
Ácido Palmitoléico (C16:1)	1,30 ± 0,08
Ácido Margárica (C17: 0)	1,34 ± 0,10
Ácido Esteárico (C18:0)	69,18 ± 4,82
Ácido Oléico (C18:1n9c)	539,83 ± 38,03
Ácido linolelaídico (C18:2n9c)	129,94 ± 9,18
Ácido α-linolênico (C18:3n3)	3,70 ± 0,24
Ácido γ-linolênico (C18:3n6)	2,11 ± 0,14
Ácido araquídico (C20)	4,83 ± 0,34
Acido eicosadienóico (C20:2)	0,80 ± 0,06
Ácido di-homo-α-linolênico (C20:3n6)	0,70 ± 0,05

Média ± desvio padrão

O perfil de AG do OL analisado foi diferente do já mencionados na literatura, que citam maiores quantidades de AGS com predominância de ácido láurico e pequenas quantidades de AGI (BAUER et al., 2013; IHAA et al., 2014; TEIXEIRA et al., 2010;). O perfil de AG do óleo de licuri pode ser afetado pelo processo de extração, fazendo com que haja predominância de AG que resistem mais a esse processo (BAUER et al., 2013). A composição observada no óleo analisado pode ter sido favorecida pelo processo de extração, que por tratar-se de um processo físico no qual se evita qualquer forma de oxidação, preserva os AG mais instáveis como AGI. As propriedades funcionais dos filmes elaborados com lipídios dependem de propriedades específicas desse componente como suas estruturas químicas, polaridade e características da cadeia alifática (GALUS & KADZIŃSKA, 2015). Nesta perspectiva, o OL tem grandes quantidades de AG de cadeias longas

e lineares. A livre rotação dos carbonos tornam esses AG mais flexíveis e com maior facilidade de empacotamento, além de ter alta hidrofobicidade.

Essas características podem favorecer as propriedades mecânicas, a microestrutura da rede polimérica e tornar mais resistente à umidade os filmes elaborados com esse tipo de lipídios (GALUS & KADZIŃSKA, 2015). A presença da dupla ligação em alguns dos AG presentes no óleo reduz a permeabilidade de gases devido ao pouco espaçamento ocupado pelas cadeias carbônicas. Essas características podem conferir aos filmes melhores propriedades de barreiras a gases. Além disso, a temperatura de fusão do óleo torna-o líquido a temperatura ambiente, causando pouca interferência na opacidade dos filmes e melhores propriedades óticas do material elaborado (VIEIRA et al. 2011).

O óleo de licuri analisado apresentou baixo teor de umidade (Tabela 4), que foi inferior aos valores encontrados por Trevizam et al. (2013) (3% a 4%). O teor de umidade encontrado representa uma maior estabilidade, pois o óleo será menos susceptível a ação de lipases, resultando em baixa acidez e índice de rancidez oxidativa, evitando que produtos oriundos de oxidação lipídicos sejam transferidos aos bioplásticos gerando aromas e sabores de ranço e diminuindo --seu potencial de aplicação (TREEVIZAM et al 2014; MARINA et al., 2009).

As cinzas correspondem à parcela de substâncias inorgânica presente na amostra após a incineração. Em análises feitas com óleo de licuri não foram encontrados traços de resíduos, o que indicaria a presença de contaminantes metálicos ou impurezas derivadas de um processo de extração mal empregado. Além disso, a ausência de minerais, principalmente de transição, é desejável, pois muitos desses compostos são agentes pró-oxidantes, diminuindo a estabilidade oxidativa do óleo e compromete os filmes produzidos com ele (IHAA et al., 2014).

Tabela 4 - Resultados das análises físico-químicas de Óleo de licuri.

Análises físico-químicas	Óleo de licuri extra virgem
Umidade (%)	0,53 ± 0,04
Cinzas (%)	-
Índice de Acidez (mgKOH.g⁻¹)	0,56 ± 0,12
Índice de Saponificação (mgKOH.g⁻¹)	246,4 ± 4,0
Índice de peróxido (meq. 1000g⁻¹)	-
Índice de refração (IR a 40 ° C)	1,44 ± 0,04
Densidade (g/cm³)	0,909 ± 0,01

Média ± desvio padrão

Algumas propriedades dos lipídios são importantes para a definição de sua qualidade, conservação, processamento e aplicação. O índice de acidez é uma delas. O valor para este índice encontrado no trabalho está dentro do aceitável segundo os critérios da RDC n° 270 de 22 de

setembro de 2005 (BRASIL, 2005), que estabelece o máximo de 4,0 mg KOH.g⁻¹ para óleos prensados a frio e não refinados. O resultado indica um baixo teor de ácidos graxos livres no óleo de licuri o que sugere, além de uma conservação adequada, uma alta resistência à ação de lipases oxidativas. (MARINA et al., 2009).

Outro indicador de qualidade para óleos é o índice de peróxido. Esse parâmetro demonstra o grau de oxidação em lipídeos. Não foram encontrados peróxidos no óleo de licuri, isso indica que o óleo é estável à oxidação (MARINA et al., 2009). Essa condição é favorecida pelas condições de extração e possivelmente pela presença de compostos antioxidantes (BAUER et al., 2013). O valor de matéria saponificável está dentro da faixa de valores estabelecidos pelo *Codex Alimentarius* (2003) para óleos comestíveis semelhantes ao de licuri, como o óleo de coco (245 a 256 mgKOH.g⁻¹) e indica a presença de ácidos graxos de baixo peso molecular esterificados ao glicerol. Esta é uma condição desejável, pois esse aspecto favorece a plastificação da matriz com maior eficiência.

No que diz respeito ao índice de refração o resultado foi semelhante aos citados para azeite de coco (1,448-1,450) e palma (1,448-1,450) no *Codex Alimentarius* (2003), isso demonstram a boa qualidade do processo de extração do óleo de licuri, assim como uma a resistência do óleo à oxidação. Já o resultado de densidade foi menor que os encontrados por Ihaa et al. (2014), Teixeira et al. (2010) a 25 °C que foram de 0,922 g.cm⁻³ e 0,920 g.cm⁻³, respectivamente. Esse parâmetro possui sensibilidade para identificar variações na composição do óleo ocasionadas por adulteração ou oxidação lipídica. Nesse sentido, o resultado observado indica que o óleo de licuri está na sua composição pura, sem adição de água, conservantes ou contaminações e que sua densidade pode variar a depender da temperatura.

5.3. Caracterizações dos filmes de amido de araruta, óleo de licuri e Tween80

A espessura média dos filmes de amido de araruta com OL e Tw80 foi de 0,12 mm (Tabela 5). As diferentes concentrações desses componentes nos filmes não causaram variações significativas ($Y = \bar{Y}$) nesse parâmetro. Porém, a espessura aumentou em 25% quando comparado com a espessura do filme sem óleo (Branco), que foi de 0,09 mm ($\pm 0,01$). A influência do acréscimo de óleo na espessura dos filmes de amido é causada pelo alojamento das partículas desse componente na rede polimérica acarretando um aumento de descontinuidades (CHIUMARELLI & HUBINGER, 2014). Essas alterações podem acarretar aumento de volume da matriz e na espessura, o que pode explicar o efeito causado pelo acréscimo de OL e Tw80 na espessura dos filmes de amido quando comparados ao filme branco. No entanto, o processo de formação de emulsão distribui as partículas dos constituintes dos filmes de forma equilibrada (GALUS & KADZÍŃSKA, 2015) o que pode reduzir a percepção das diferentes concentrações do óleo adicionado no filme, causando um impacto mínimo sob a espessura. A adição de óleo essencial de tomilho e poejo

também não causaram efeitos sobre a espessura dos filmes de amido de milho (GHASEMLOU et al., 2013) e na espessura dos filmes de amido de milho com óleo essencial de limão e surfactantes (SONG et al., 2018).

Tabela 5 - Resultados da caracterização dos filmes de amido de araruta, óleo de licuri e tween 80.

Filme	Espessura (mm)	Solubilidade (%)	Atividade de Água	Permeabilidade ao vapor de água (g.mm.m ⁻² .dia.kPa)
A1	0,14 ± 0,01	13,50 ± 0,59	0,5435 ± 0,03	7,02 ± 0,60
B2	0,14 ± 0,02	8,42 ± 1,14	0,4600 ± 0,01	21,30 ± 3,38
C3	0,10 ± 0,02	5,65 ± 0,96	0,4888 ± 0,01	9,92 ± 2,01
D4	0,11 ± 0,03	11,54 ± 0,89	0,4872 ± 0,02	25,24 ± 4,40
E5	0,18 ± 0,01	15,51 ± 1,64	0,5534 ± 0,01	19,53 ± 3,11
F6	0,11 ± 0,01	13,71 ± 0,65	0,4249 ± 0,02	25,93 ± 4,47
G7	0,12 ± 0,02	14,41 ± 0,48	0,3746 ± 0,02	9,74 ± 1,47
H8	0,12 ± 0,02	13,41 ± 1,70	0,3673 ± 0,01	10,52 ± 1,64
I9	0,10 ± 0,00	13,04 ± 0,38	0,6394 ± 0,01	18,18 ± 2,88
J10	0,11 ± 0,00	11,29 ± 1,75	0,6141 ± 0,03	22,24 ± 3,38
L11	0,14 ± 0,01	11,34 ± 0,64	0,6198 ± 0,03	14,56 ± 2,80
M13	0,14 ± 0,04	9,32 ± 0,82	0,6201 ± 0,03	13,69 ± 1,41
N13	0,13 ± 0,01	9,70 ± 0,85	0,5471 ± 0,03	17,96 ± 0,46

Média ± desvio padrão

A média de solubilidade dos filmes de amido de araruta com OL e Tw80 foi de 11,60% (Tabela 5), enquanto que o valor para solubilidade encontrado no filme sem óleo foi de 18,79% ($\pm 0,92$) demonstrando uma redução de 38,26% na solubilidade, provavelmente causada pelo acréscimo do óleo, já que o Tw80 tem caráter hidrofílico. O óleo, em razão da sua hidrofobicidade, cria uma barreira de proteção a matriz contra a umidade (BASIAK et al., 2015). Contudo, não ocorreu uma mudança significativa na solubilidade ($Y = \bar{Y}$) para as diferentes formulações de OL e Tw80.

A solubilidade dos filmes de amido pode estar relacionada com a interação dos componentes formadores da rede polimérica e da polaridade deles, valores mais baixos para solubilidade em água poderão estar relacionados com uma maior interação entre os componentes formadores da rede polimérica (SCHMIDT et al., 2013). Assim, o Tw80 pode favorecer a interação do OL com a matriz polimérica, reduzindo a quantidade de hidroxilas livres para interação com a água, além disso, o OL é constituído por molécula hidrofóbica, esses fatores reunidos podem reduzir a lixiviação da matriz

e favorecer a redução da solubilidade. Efeitos de redução na solubilidade em água foram observados em filmes de amido de mandioca e ácido esteárico (SCHMIDT et al., 2013), em filmes de amido de trigo e óleo de rícino (BASIAK et al., 2015) e em filmes de amido de milho, óleo essencial de limão e surfactantes (SONG et al., 2018).

A partir dos dados experimentais para atividade de água (A_a), permeabilidade ao vapor de água (PVA), módulo de Young (E), percentual de alongamento (A%) e cor foram elaborados ajustes estatísticos com a finalidade de gerar modelos matemáticos capazes de prever o comportamento destas variáveis (Tabela 6).

Tabela 6 - Equações de parâmetros ajustados com efeitos significativos para óleo de licuri e tween80.

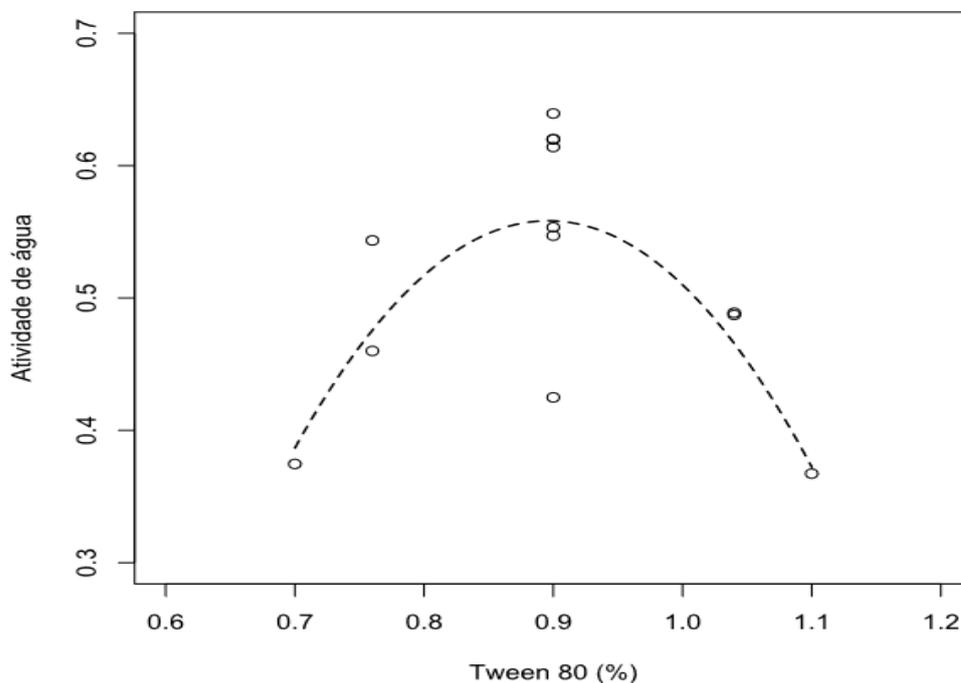
Equações decodificadas	R ²	Efeito
$A_a = -3,03 + 2,42Tw80 - 4,47Tw80^2$	80%	Quadrático
$PVA = 163,30 + 1,05 Ole + 376,16 Tw80 - 205,07 Tw80^2$	90%	Linear e Quadrático
$E = -156,99 + 2,64 Ole + 356,54Tw80 - 0,150le^2 - 191,07Tw80^2$	98%	Linear e Quadrático
$A\% = 3,72 + 2,420le - 0,130le^2$	78%	Quadrático
$a = -0,14 + 0,27 Tw80 - 0,15Tw80^2$	70%	Quadrático

Resultados expressos em um intervalo de confiança < 0,05

A atividade de água (A_a) foi significativamente influenciada pela presença do Tw80 na formulação dos filmes ($p < 0,05$). Para esta variável foi obtido um modelo quadrático (Tabela 6), onde foi observada uma redução da atividade de água em concentrações abaixo e acima de 0,89% (v/v) de Tw80. Em comparação feita com o filme branco que teve A_a igual a 0,6075 ($\pm 0,0005$), a adição de OL e Tw80 reduziu em 16,1% a atividade de água dos filmes (Tabela 5). Esse comportamento foi favorecido pela presença do óleo, um componente hidrofóbico na matriz que reduz o conteúdo de água na matriz (JIMÉNEZ et al., 2013; BASIAK et al., 2015). A atividade de água expressa o estado de energia da água, ou seja, a disponibilidade da água para ocorrência de reações. Baixos valores de atividade de água limitam a mobilidade dos reagentes, pois reduz a possibilidades de interações (LABUZA, 1980). O Tw80 é um componente anfifílico e por esse motivo tem a capacidade de formar interações com a água, o amido e o óleo (SONG et al., 2018). Em baixas concentrações de Tw80 há um favorecimento da interação água-amido e, conseqüentemente, redução da atividade de água.

Por outro lado, em concentrações mais altas, pode haver uma maior interação do Tw80 com o amido, deixando a água disponível. Isso explica o comportamento observado no ponto máximo de 0,89% v/v de Tw80 (Figura 3). Nesse ponto, acredita-se que o Tw80 está abaixo da sua concentração micelar crítica (CMC) e, por esse motivo, os componentes hidrofóbicos podem permanecer em menor quantidade na matriz, prevalecendo a plastificação por componentes hidrofílicos como a água (ARAÚJO, 2015). Isso pode aumentar a atividade de água dos filmes.

Figura 3 - Atividade de água em filmes de amido de araruta e óleo de licuri. (°) valores experimentais para Aa; (- -) representação do modelo matemático quadrático ajustado aos dados.

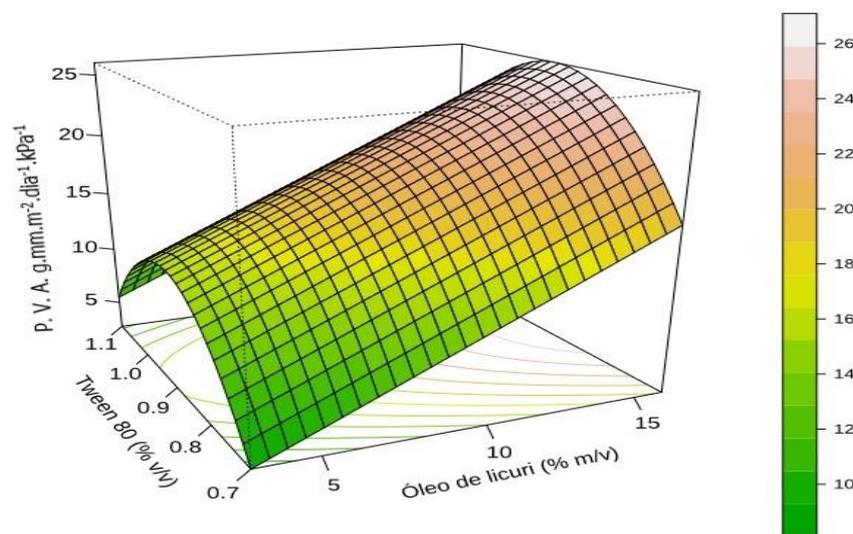


Acima do ponto de máximo pode haver interações entre os grupos funcionais do óleo com o amido favorecendo a expulsão da água da matriz e reduzindo a água disponível no sistema e a mobilidade dessa molécula. Essa relação também foi descrita em filmes de amido de milho, com ácido esteárico, palmítico e oleico (JIMÉNEZ et al., 2013).

Para a permeabilidade ao vapor de água (PVA) as duas variáveis estudadas tiveram influência significativa ($p < 0,05$). Os componentes tiveram efeitos independentes, onde o OL demonstrou comportamento linear crescente e o Tw80 efeito quadrático (Tabela 6). A PVA é a quantidade de vapor de água que passa através de uma unidade de área da embalagem, expressa em taxa de permeabilidade (SARANTOPOULOS & TEIXEIRA, 2017). A taxa de PVA do filme branco foi de 6,5 g.mm.m⁻².dia.kPa, este valor é 48,3 % menor em relação ao observado nas concentrações próximas a 0,91% de Tween, ponto máximo para Tw80, e 3% de óleo de licuri onde foi observado uma PVA de 19,53 g.mm.m⁻².dia.kPa (Tabela 5).

A capacidade de permeação do vapor de água através de uma embalagem é influenciada por dois processos: o fluxo livre e a permeação. O primeiro ocorre através de eventuais falhas na matriz e é livre de influências de demais fatores. Já o segundo, é dependente de dois fatores solubilização dos componentes de filme e do processo de difusão, esses fatores variam a depender das características da matriz e do meio de solubilização (água e óleo) (SARANTOPOULOS & TEIXEIRA, 2017). A adição de lipídios nos filmes pode levar à formação de zonas de descontinuidade durante a secagem e como consequência, as taxas de permeabilidade ao vapor de água são aumentadas (VIEIRA et al., 2011). Nessa perspectiva, o aumento ocasionado pelo OL na PVA nos filmes pode estar sendo causado por um aumento de fluxo livre relacionado a possíveis descontinuidades, pela presença de poros e fraturas na rede poliméricas, que cresce com o aumento da concentração de OL (Figura 4). Essa ideia é reforçada pelos efeitos descritos na espessura e na solubilidade quando comprados os filmes com óleo com o filme branco. Além disso, foi observado um aumento da PVA com o aumento das concentrações de óleo de girassol em filmes de amido de milho (GARCÍA et al., 2000) de óleo de canola em filmes de amido de mandioca (KECHICHIAN et al., 2010) e de ácido esteárico em filmes de amido de mandioca (SCHMIDT et al., 2013).

Figura 4 - Permeabilidade a vapor de água em filmes de amido de araruta e óleo de licuri.



Já o comportamento da PVA com a adição de Tw80 pode ser explicado pelo efeito promovido por esse surfactante sobre o óleo, e sobre os polímeros de amilose e amilopectina. O nível de interação desses componentes afeta diretamente o grau de reticulação da matriz polimérica (GALUS & KADZINSKA, 2015). Dentro dessa perspectiva, sugere-se que o aumento da PVA

observadas no ponto de máximo, pode ter sido favorecido pela concentração do Tw80 na solução (0,91% v/v), que nessa faixa favorece a interação Tw80-amido dificultando interação entre os demais componentes da solução filmogênica. O resultado é diminuição da coesão, além de outros possíveis defeitos, que tornam a matriz amorfa e mais permeável (VIEIRA et al., 2011). O contrário ocorre em concentrações maiores que a do ponto máximo (para Tw 80), onde a PVA diminui. O aumento da concentração de Tw80 promove uma maior interação óleo-amido, aumentando também a quantidade de componente hidrofóbico na matriz o que pode reduzir a PVA (GHASEMLOU et al., 2013). Já a redução da PVA observada nas concentrações abaixo do ponto máximo, pode ser causada pela a interação amido-amido, que torna a matriz mais linear e por esse motivo, mais coesa e menos permeável (Figura 4).

As propriedades mecânicas dos filmes foram descritas através da resistência à tração (RT), do percentual de alongamento à ruptura (A%) e do módulo de Young (E) (Tabela 7). Todos os parâmetros do filme de amido de araruta foram afetados pelos acréscimos de OL e Tw80. Para modelagem de superfície de resposta, somente para o E e o A% as variáveis tiveram efeitos significativos e independentes nos filmes ($< 0,05$) (Tabela 6). Os modelos de superfície de respostas tiveram comportamento quadrático para os parâmetros (Figuras 5 e 6).

Tabela 7 - Resultados de testes mecânicos em filmes de amido de araruta, óleo de licuri e tween 80.

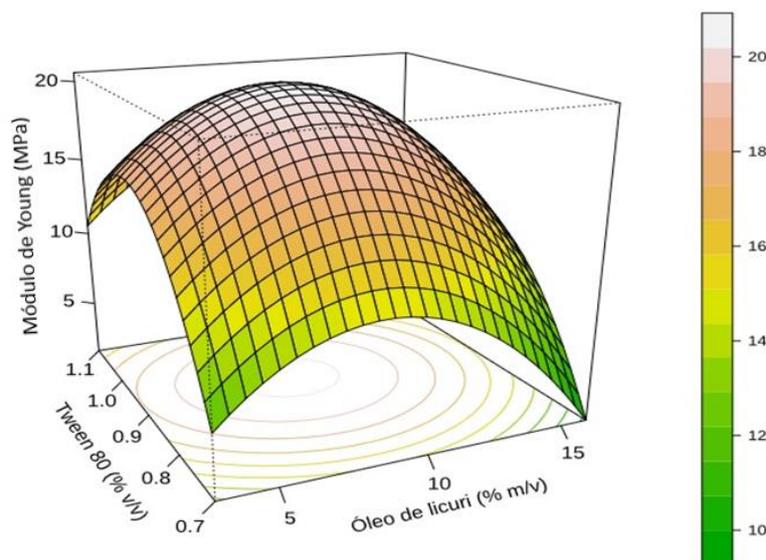
Filme	Resistencia à Tração (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Percentual de Alongamento (%)
A1	0,35 ± 0,01	8,28 ± 0,48	7,9 ± 0,01
B2	0,34 ± 0,02	6,0 ± 0,44	9,4 ± 0,01
C3	0,45 ± 0,05	12,49 ± 0,45	10,7 ± 0,04
D4	0,43 ± 0,02	17,80 ± 0,47	11,5 ± 0,00
E5	0,41 ± 0,04	20,78 ± 0,40	13,3 ± 0,02
F6	0,42 ± 0,03	10,53 ± 0,36	9,8 ± 0,01
G7	0,52 ± 0,02	15,12 ± 0,79	14,3 ± 0,07
H8	0,41 ± 0,11	13,95 ± 0,73	13,5 ± 0,03
I9	0,56 ± 0,04	20,08 ± 0,65	13,3 ± 0,01
J10	0,44 ± 0,05	19,63 ± 0,59	14,5 ± 0,03
L11	0,50 ± 0,07	20,24 ± 0,73	21,8 ± 0,01
M12	0,43 ± 0,09	21,61 ± 0,52	17,9 ± 0,02
N13	0,43 ± 0,03	19,55 ± 0,42	13,2 ± 0,01

Média ± desvio padrão

A média de RT dos filmes de amido de araruta, com OL e Tw80 foi de 0,44 MPa (Tabela 7), com o acréscimo do OL e o Tw80, houve uma redução de 66% quando comparado ao filme branco que teve 1,3 MPa ($\pm 0,33$) de RT. A diminuição nos valores de resistência à tração pode estar relacionada a problemas de coesão na rede polimérica causada pela baixa interação entre OL e o amido, ou por descontinuidades geradas inserção do lipídio (VIEIRA et al., 2011). A redução da resistência à tração também foi relatada em filmes de amido de mandioca com óleo essencial de tomilho (SAPPER et al., 2018).

O E teve um aumento crescente até concentrações próximas à 0,93% Tw80 (v/v) e 8,52% OL (m/v). Por outro lado, em quantidades maiores e menores desses valores foi vista uma redução do módulo de Young (Figura 3). Com o A% ocorreu uma situação semelhante, houve aumento até concentrações próximas a 9,2% OL (m/v) e redução desse percentual abaixo e acima desse valor (Figura4). Em comparação feita com o filme branco que apresentou 35,8 MPa ($\pm 3,25$) de E e 3% ($\pm 0,02$) A%, foi observada uma redução de 42% no seu ponto máximo de E enquanto que o A% teve um incremento de 79% (Tabela 7). Isso demonstra que a adição do OL e Tw80 nos filmes de amido de araruta reduziu sua rigidez e aumentou o alongamento na ruptura.

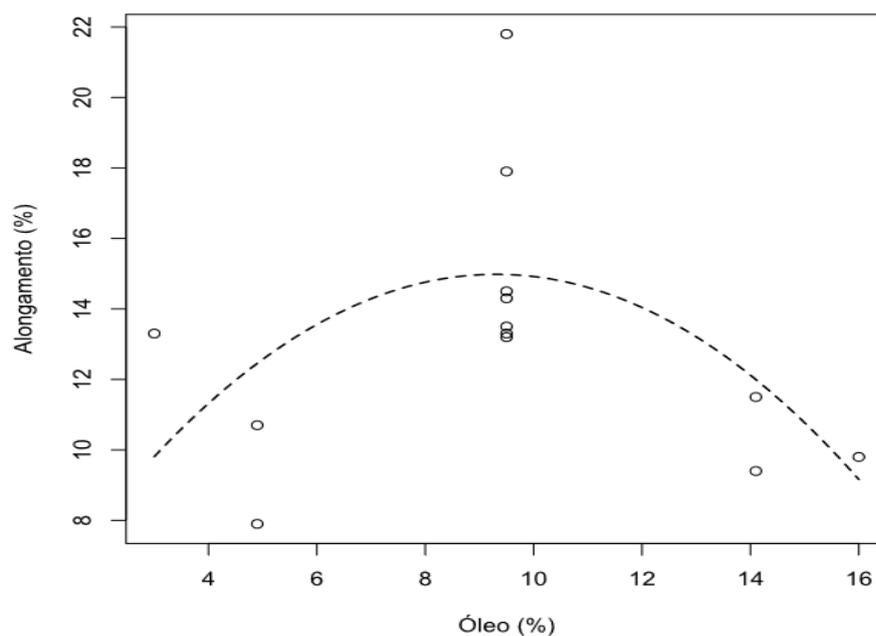
Figura 5 - Permeabilidade a vapor de água em filmes de amido de araruta e óleo de licuri.



O Tw80 influencia nas propriedades mecânicas, reduzindo a resistência à tração e a rigidez do material em razão da sua interação com os demais componentes do filme (SONG et al., 2018). Isso pode acontecer porque em concentrações abaixo do ponto de máximo existe uma prevalência de interação amido-amido, fazendo com que a matriz se forme com uma maior proporção de ligações de hidrogênio. A situação é favorecida pelo conteúdo de óleo na rede polimérica, que em menores quantidades se dispõe na matriz, criando uma situação de plastificação que favorece a

redução da rigidez do filme e ainda o mantém coeso (SCHMIDT et al., 2013). O aumento do conteúdo de Tw80 até a proporção de 0,93%, seu ponto de máximo, promove uma interação do amido com esse componente que, possivelmente, pode interferir nas formações das zonas de junção, implicando em uma maior rigidez, como observado nesse ponto. Em proporções acima do ponto, o Tw80 passa a favorecer a interação óleo-amido. Isso implica em maiores quantidades de moléculas de óleo na matriz, redução das ligações hidrogênio e aumento da prevalência de interações hidrofóbicas. O resultado será a formação de uma matriz enfraquecida, em razão do tipo de ligação, e descontínua, devido o encaixe das moléculas de óleo (SONG et al., 2018). Esses fatores podem explicar a redução da rigidez observada acima do ponto máximo. O impacto do tipo de interação entre os comportamentos nas propriedades dos filmes também foi descrito em filmes de alginato de sódio, cloreto de cálcio e óleo de rícino (AZIZ et al., 2018).

Figura 6 - Percentual de alongamento em filmes de amido de araruta e óleo de licuri. (°) valores experimentais para A%, (- -) modelo matemático quadrático ajustado aos dados.



Quando lipídeos são adicionados à filmes posicionam-se entre cadeias de amilose e amilopectina, que formam a rede polimérica, de modo que a mobilidade da matriz aumenta ocasionando uma maior flexibilidade e deformação no rompimento (SCHMIDT et al., 2013; VIEIRA et al., 2011). Além disso, características químicas do óleo tais como a composição de ácidos graxos, o tamanho e a saturação da cadeia desses ácidos graxos podem ser determinantes para o comportamento mecânico dos filmes (GALUS & KADZIŃSKA, 2015). Esses efeitos parecem ser determinantes para redução do E nas proporções de OL abaixo e acima de 8,54% (v/m) de OL, onde está o ponto máximo e onde o material está mais rígido. Abaixo desse ponto a redução do E pode estar sendo causada pelo efeito estérico do óleo entre cadeias poliméricas. Porém, na

proporção do ponto máximo esse efeito não é o suficiente para contrapor a rigidez causada pela interação do Tw80-amido, ocorrendo um aumento da rigidez. Já em concentrações maiores que esse valor, haverá mais óleo na matriz, e a redução da rigidez nesse ponto pode ser um reflexo características de cadeia dos ácidos graxos presentes no OL. As cadeias lineares e com baixa saturação do ácido oléico e palmítico possibilita a livre rotação dos carbonos tornando essas estruturas mais flexíveis. Essa característica pode refletir na rigidez dos filmes (GALUS & KADZIŃSKA, 2015). As longas cadeias alifáticas dos grupos funcionais presentes na composição de ácido graxo do OL também favoreceram o aumento do A% dos filmes que parece crescente com acréscimo do OL até a concentração 9,2% OL (v/m) onde há o ponto máximo desse efeito. O contrário ocorre em proporções maiores, onde a grande quantidade de moléculas de OL na matriz a deixa densa e limita a movimentação das suas cadeias. Esse fator pode ocasionar redução do A% (AURAS et al., 2009).

A adição de OL e Tw80 não influenciou significativamente na luminosidade (L^*), e nas coordenadas amarelo/ azul (b^*) ($Y = \bar{Y}$) (Tabela 8).

Tabela 8 - Resultados de coordenadas de cor de filmes de amido de araruta, óleo de licuri e tween.

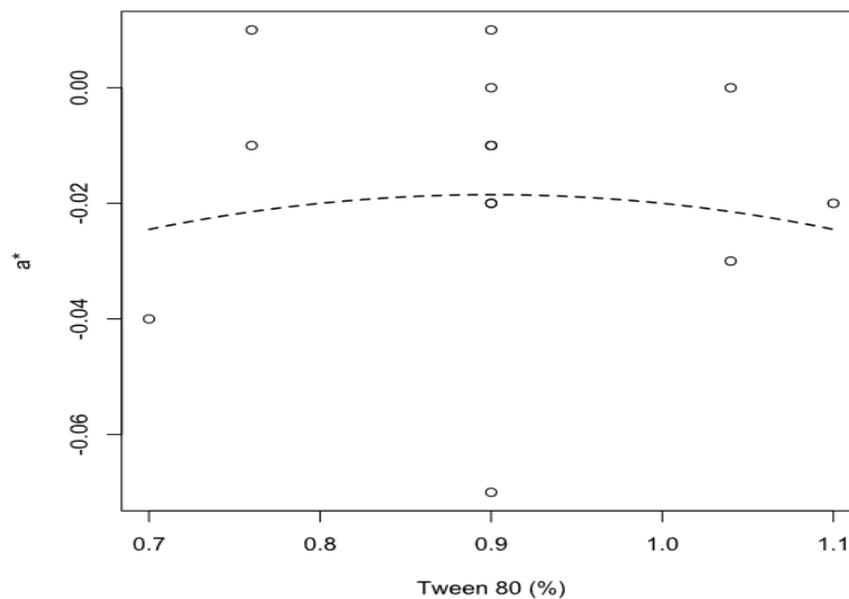
Filme	L^*	a^*	b^*
A1	40,55 ± 0,36	0,01 ± 0,01	0,81 ± 0,02
B2	40,19 ± 0,11	0,01 ± 0,01	0,79 ± 0,03
C3	39,92 ± 0,14	0,00 ± 0,01	0,81 ± 0,03
D4	41,03 ± 0,02	0,03 ± 0,01	0,80 ± 0,01
E5	40,33 ± 0,08	0,02 ± 0,03	0,88 ± 0,03
F6	40,38 ± 0,24	0,00 ± 0,01	0,82 ± 0,03
G7	40,27 ± 0,41	0,04 ± 0,05	0,94 ± 0,11
H8	40,45 ± 0,14	0,02 ± 0,05	0,75 ± 0,05
I9	40,30 ± 0,35	0,01 ± 0,01	0,77 ± 0,03
J10	40,10 ± 0,17	0,01 ± 0,01	0,81 ± 0,06
L11	39,96 ± 0,52	0,01 ± 0,01	0,86 ± 0,03
M13	41,21 ± 0,29	0,02 ± 0,03	0,77 ± 0,07
N13	40,73 ± 0,19	0,07 ± 0,01	0,85 ± 0,04

Média ± desvio padrão

Já a coordenada vermelha/verde (a^*) foi influenciada de forma quadrática pelo Tw80 (Tabela 6). Os filmes apresentaram luminosidade clara, uma variação mais verde em a^* e mais

amarela b^* . Não foram observadas mudanças nesse padrão de cores quando comparados ao filme branco que teve $40,77(\pm 0,23) L^*$, $0,07(\pm 0,00) a^*$ e $0,76(\pm 0,08) b^*$. A adição de óleo e surfactantes pode ocasionar mudanças nos parâmetros de cor dos filmes induzida por alterações na dispersão da luz em sua superfície, porém essas mudanças podem ser minimizadas por otimização do processo de elaboração dos filmes que busquem a redução do tamanho da gotícula do óleo e distribuição do óleo na matriz (VIEIRA et al., 2011; SCHMIDT et al., 2013). Os resultados para L^* e b^* podem ter sido ocasionados pelo processo de formação de emulsão, que possivelmente, favoreceu a homogeneização e distribuição do óleo. Enquanto que a redução na coordenada a^* causada pelo Tw80 implica na redução das percepções da tonalidade verde no filme, que pode ter sido causada pela mudança na dispersão da luz originada por alterações do número e tamanho da gotícula do OL dispersa na matriz (Figura 7). A concentração do Tw80 influencia no tamanho das gotículas de óleo, quantidade e distribuição, podendo ser o principal causador desse efeito. Mudanças na L^* e na coordenada b^* em virtudes das características da emulsão e concentração de surfactantes, também foram observadas em filmes de amido de milho, óleo essencial de limão (SONG et al., 2018).

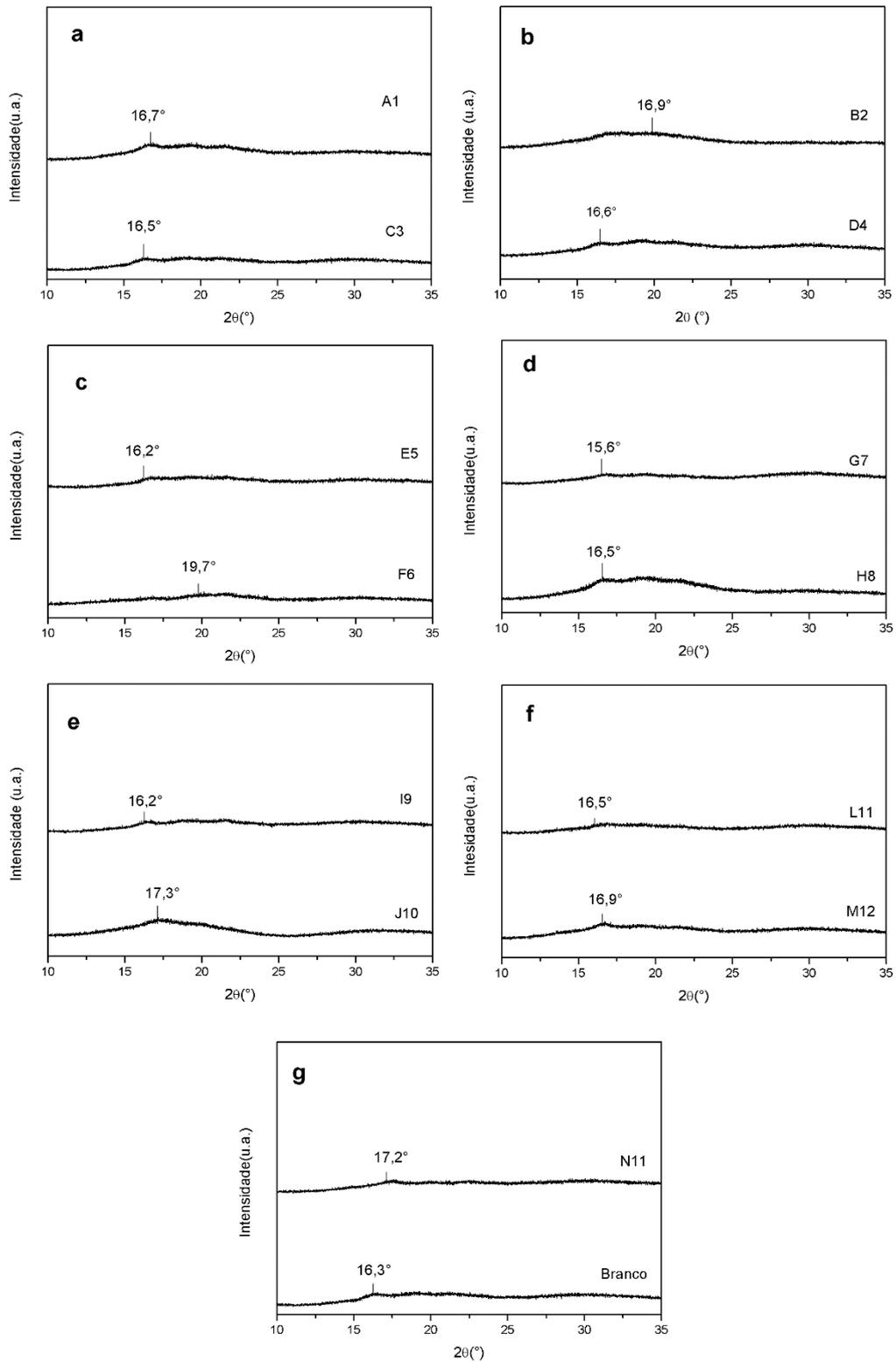
Figura 7 - Coordenada a^* em filmes de amido de araruta e óleo de licuri. (°) valores experimentais para a^* ; (- -) representação do modelo matemático quadrático ajustado aos dados.



O padrão de DRX do filme branco (sem OL e Tw80) apresentou picos com baixa intensidade em 2θ igual $18,3^\circ$ (Figura 8). Já os nos filmes com OL e Tw80 apresentaram, em sua maioria, picos planos e amplos, para 2θ na faixa de 16° a 19° . A sutil variação da intensidade dos picos reflete uma suave alteração da cristalinidade dos filmes com a adição do óleo e Tw80, no entanto essa característica não são evidentes em todas as amostras. Aditivos como plastificantes e lipídios modificam a proporção das zonas amorfas-cristalinas das redes de amido, pois interferem

no alinhamento da cadeia polimérica podendo provocar mudanças no perfil de cristalinidade dos filmes (GARCÍA et al., 2000).

Figura 8 - Padrões de difração de raios X de filmes de amido araruta com óleo de licuri e branco.(a) A1 e C3, (b) B2 e D4, (c) E5 e F5, (d) G7 e H8, (e) I9 e J10, (f) L11 e M12 e (g) N13 e Branco.



A introdução de OL e Tw80 na matriz de filme gerou uma estrutura pouco cristalina, o que pode ser atribuído ao fato de que esses componentes causarem interferências nas interações intermoleculares entre os componentes da rede polimérica e restringir o processo de cristalização. Uma relação entre adição de óleos e mudanças no padrão de cristalinidade foi observada em filmes de quitosana, proteína de quinoa e óleo de girassol (VALENZUELA et al., 2013), e filmes de filmes de alginato de sódio, cloreto de cálcio e óleo de rícino (AZIZ et al., 2018).

6. CONCLUSÕES

As adições óleo de licuri e Tween 80 forneceram aos materiais características como menor solubilidade, menos resistente, menor rigidez (ou maior flexibilidade), maior perceptual de deformação no rompimento, permeabilidade ao vapor de água variada e favoreceram também a cor dos filmes. O óleo e Tween 80 também contribuíram para a formação de uma estrutura filmogênica amorfa, mais espessas e com baixa atividade de água. Os resultados encontrados estão de acordo com o esperado, exceto a permeabilidade ao vapor de água que foi contrária as expectativas.

A redução da solubilidade possibilita que o filme seja aplicado a produtos que tenham contato com a água. Uma menor resistência à tração é necessária em casos de embalagens que precisem ser abertas com praticidade. Materiais menos resistentes também podem ser utilizados como embalagem primária. A baixa rigidez dos filmes possibilita a sua aplicação em situações em que o produto final não requer estruturação. Já cor e a luminosidade dos filmes são favoráveis para sua aplicação, pois não irá mascara a aparência do produto em que será usado. Além disso, a morfologia da matriz favorece a resistência ao armazenamento e o uso prolongado dos filmes.

A destarte destas caraterísticas, os filmes podem ser usados como embalagens primárias em alimentos como balas, doces, chocolates, envoltórios de frutas e verduras com casca. Os filmes podem ser usados também para confecção de rótulos e embalagens individuais para produtos cuja finalidade seja apenas isolar um objeto de outro dentro da mesma embalagem ou recobrir outra embalagem mais estruturada como caixas de papel.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. **ASTM E 96-16**. Nova York. 2016
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Shelling. **ASTM D882-18**. Nova York. 2018.
- AMERICAN OIL CHEMISTS´ SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists` Society**, 4ª ed, Champaign, USA, 2009.
- ARAÚJO J. M. **Químicas de Alimentos. Teoria e Prática**. Editora UFV. Universidade Federal de viçosa, Viçosa, 2015.
- ASHOKA, A.; ABHIJITHA, R.; REJEESH , C. R. Material characterization of starch derived bio degradable plastics and its mechanical property estimation. **Materials Today: Proceedings**. v. 5, p. 2163–2170, 2018.
- AOAC INTERNATIONAL. **Official methods of analysis**. 16ª ed., 3ª rev. Gaitherburg: Published by AOAC International, v. 2, cap. 32, p.1-43, 1997.
- AURAS, R.; ARROYO, B.; SELK, S. Production and Properties of Spin-Coated Cassava-Starch-Glycerol-Beeswax Films. **Starch/Stärke**. v. 61, p. 463–47, 2009.
- AZIZ, M. S. A.; SALAMA, HEND, E.; SABAA, M. W. Biobased alginate/castor oil edible films for active food packaging. **LWT - Food Science and Technology**. v. 96, p. 455–460, 2018.
- BANNON, C. D. et al. Analysis of fatty acid methyl esters with high accuracy and reliability. II. methylation of fats and oils with boron trifluoride methanol. **Journal of Chromatography**, v. 247, p. 63-69, 1982.
- BASIAK, E. et al., A Effect of oil lamination between plasticized starch layers on film properties. **Food Chemistry**, 2015.
- BAUER, L. C. et al. Chemical characterization of processed and refined licuri (*Syagrus coronata*) oils. **Acta. Sientiarum tecnology**, v.35, p. 77, 2013.
- BELVISO, S. et al. Phenolic composition, antioxidant capacity and volatile compounds of licuri (*Syagrus coronata* (Martius) Beccari) fruits as affected by the traditional roasting process. **Food Research International**, v. 51, p. 39–45, 2013.
- BLENNOW, A. et al. Future cereal starch bioengineering: Cereal ancestors encounter gene technology and designer enzymes. **Cereal Chemistry**, v. 90, p. 274-287, 2013.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 263, de 22 de setembro de 2005. Aprova o Regulamento Técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. **Diário Oficial**, Brasília, 2005.

- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Aprovar o regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial**, Brasília, 2005.
- BRASIL. Secretária de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura e do Abastecimento, **Instrução Normativa** nº 20, de 21 de julho de 1999. Disponível: http://www.agricultura.gov.br/assuntos/laboratorios/laboratorios-credenciados/documentos-rede-nacional-de-laboratorios-agropecuarios/modelo-da-pag_alac_19_09_16.pdf.
- BONOMO, R. C. F. et al. Effect of the Incorporation of Lysozyme on the Properties of Jackfruit Starch Films. **J Polym Environ**. v. 26, p. 508–517, 2017.
- CAETANO, K. S. et al. Characterization of active biodegradable films based on cassava starch and natural compounds. **Food Packaging and Shelf Life**. v. 16, p. 138–147, 2018.
- CALABRÒ, P. S.; M. GROSSO, M. Bioplastics and waste management. **Waste Management**. v. 78, p. 800–801, 2018.
- CHARLES, A.L. et al. Functional properties of arrowroot starch in cassava and sweet potato composite starches. **Food Hydrocolloids**. v. 53, p. 187–191, 2016.
- CHIUMARELLI, M.; HUBINGER, M. D. Evaluation of edible films and coatings formulated with cassavastarch, glycerol, carnauba wax and stearic acid. **Food Hydrocolloids**. v. 38, p. 20–27, 2014.
- CODEX ALIMENTARIUS (FAO/WHO). **Codex Standard for Named Vegetable Oils, Codex Stan 210** Amended. Codex Alimentarius, Roma, Itália, 2003.
- COLUSSI, R. et al. Acetylated rice starches films with different levels of amylose: Mechanical, water vapor barrier, thermal, and biodegradability properties. **Food Chemistry**. v. 221, p. 1614–1620, 2017.
- CREPALDI, I. C. et al. Composição nutricional do fruto de licuri (*Syagrus coronata* (Martius) Beccari). **Revista Brasileira de Botânica**. v.24,(2), 2001.
- DAMODARAM, S.; PARKIN, K.L.; FENNEMA, O.R. **Química de alimentos**, 4ª edição, 2010.
- EUROPEAN BIOPLASTICS. Disponível em: < <https://www.european-bioplastics.org/t> > Acesso em: 18 de Agosto de 2018
- FENG, G. et al. An efficient bio-based plasticizer for poly (vinyl chloride) from waste cooking oil and citric acid: Synthesis and evaluation in PVC films. **Journal of Cleaner Production**. v. 189, p. 334–343, 2018.
- FU, L. et al. Hierarchical structure and thermal behavior of hydrophobic starch-based films with different amylose contents. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, p. 528–535, 2018.
- GALUS, S; KADZINSKA, J. Food applications of emulsion-based edible films and coatings. **Trends in Food Science & Technology**. v. 45, p. 273–283, 2015.
- GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Lipid Addition to Improve Barrier Properties of Edible Starch-based Films and Coatings. **Journal of Food Science**. v. 65, n. 6, 2000.
- GHASEMLOUA, M. et al. Physical, mechanical and barrier properties of corn starch films incorporated with plant essential oils. **Carbohydrate Polymers**. v. 98, p. 1117–1126, 2013.

GORDILLO, C. A. S. et al. Physicochemical Characterization of Arrowroot Starch (*Maranta arundinacea* Linn) and Glycerol/Arrowroot Starch Membranes. **International Journal of Food Engineering** . v. 10, n. 4, p. 727–735, 2014.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Edible Wheat Gluten Films: Influence of the Main Process Variables on Film Properties using Response Surface Methodology. **Journal of Food Science**. v. 57, n. 1, 1992

GUTIÉRREZ, T. J. et al. Structural properties and in vitro digestibility of edible and pH-sensitive films made from guinea arrowroot starch and wastes from wine manufacture. **Carbohydrate Polymers**, v. 184, p. 135–143, 2018.

GUO, X. et al. Factors Affecting the Physical Properties of Edible Composite Film Prepared from Zein and Wheat Gluten. **Molecules**. v. 17, p. 3794-3804, 2012.

HANANIA, Z.A. N.; ROOSB, Y.H.; KERRYCA J.P. Use and application of gelatin as potential biodegradable packaging materials for food products. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 71, p. 94–102, 2014.

IHAA O. K. et al. Physicochemical properties of *Syagrus coronata* and *Acrocomia aculeata* oils for biofuel production. **Industrial Crops and Products**, v 62, p. 318–322, 2014.

ISOTTON, F.S. et al. The plasticizer effect on preparation and properties of etherified corn starches films. **Industrial Crops and Products**. v. 76, p. 717–724, 2015.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION- ISO. Plastiques - Symboles and termes abrégés - Partie 1: Polymères de base et leurs caractéristiques spéciales. **ISO 1043-1: 2011**. França, 2011.

JAMRÓZ, E.; JUSZCZAK, L.; KUCHARZEK, M. Investigation of the physical properties, antioxidant and antimicrobial activity of ternary potato starch furcellaran-gelatin films incorporated with lavender essential oil. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 114, p. 1094–1101, 2018.

JIMÉNEZ, A. et al. Phase transitions in starch based films containing fatty acids. Effect on water sorption and mechanical behaviour. **Food Hydrocolloids**. v. 30, p. 408 – 418, 2013.

JOSEPH, J. D.; CKMAN, R. G. Capillary column gas-chromatographic method for analysis of encapsulated fish oils and fish oil ethyl-esters-Collaborative study. **Journal of AOAC International**, 75, 488-506, 1992.

KECHICHIAN, V. et al. Natural antimicrobial ingredients incorporated in biodegradable films based on cassava starch. **LWT - Food Science and Technology**. v. 43, p. 1088-1094, 2010.

LABUZA, T.P. The effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration. **Food Technology**, v.34, n.4, p.36-41, 1980.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P. Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas. **Food Science Technology**, v. 22, n. 1, p. 65-69, 2002.

- MANIGLIA, B. C. et al. Which plasticizer is suitable for starch-based films of Babassu isolated by different methods? **Food Hydrocolloids**. v. 80, p. 143-152, 2019.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias, Londrina**, v. 31, n. 1, p. 137-156. 2010.
- MARINA, A. M. et al. Chemical Properties of Virgin Coconut Oil. **J Am Oil Chem Soc**, v. 86, p. 301–307, 2009.
- MARTINEZ, C.; CUEVAS, F. **Evaluación de la calidad culinaria y molinera del arroz. Guia de estudo**, CIAT, 1989.
- MOURA, I. G. et al. Bioplastics from agro-wastes for food packaging applications. **Food Packaging**, Elsevier, cap. 7, p.223-263, 2017.
- NOGUEIRA, G. F.; FAKHOURIB, F. M.; OLIVEIRA, R. A. Extraction and characterization of arrowroot (*Maranta arundinaceae* L.) starch and its application in edible films. **Carbohydrate Polymers**. v. 186, p. 64–72, 2018.
- NGUYEN VU, H. P.; LUMDUBWONG, N. Starch behaviors and mechanical properties of starch blend films with different plasticizers. **Carbohydrate Polymers**. v. 154, p.112–120, 2016.
- PAULA, G. X. et al. Study of the physical and physicochemical characteristics of fruits of the licuri palm (*Syagrus coronata* (Mart.) Becc.) found in the Atlantic Forest of Minas Gerais, Brazil. **Food Sci. Technol**, v. 35, p. 474-480, 2015.
- PÉREZ, P. S.; BALDWIN, P.M.; GALLANT D.J. Structural features of starch granules I **Starch**, 3^a ed., Elsevier, 2009.
- PEPE, L. S. et al. Effect of heat-moisture treatment on the structural, physicochemical, and rheological characteristics of arrowroot starch. **Food Science and Technology International**. v. 22, n. 3, p. 256–265, 2015.
- RODRIGUES, L. B. O. et al. Rheological and textural studies of arrowroot (*Maranta arundinacea*) starch–sucrose–whey protein concentrate gels. **J Food Sci Technol**, v. 55, p. 2974–2984, 2018.
- SARANTOPOULOS, C. I. G. L.; TEIXEIRA, F.G. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. 2. ed, Campinas. Editores, Claire, 2017.
- SAPPER, M. et al. Antifungal and functional properties of starch-gellan films containing thyme (*Thymus zygis*) essential oil. **Food Control**. v. 92, p. 505-515. 2018
- SAGNELIA, D. et al. Plant-crafted starches for bioplastics production. **Carbohydrate Polymers**. v.152, p.398–408, 2016.
- SIMIONATTO, J. I. et al. Validation of the determination of fatty acids in Milk by gas chromatography. **Journal Brazilian Chemical Society**, 21, 520-524, 2010.
- SCHMIDT, V. C. R. et al. Barriers to water vapor and mechanical properties of starch films containing stearic acid. **Industrial Crops and Products**. v. 41, p. 227-234, 2013.

SONG, X.; ZUOA, G.; CHENA, F. Effect of essential oil and surfactant on the physical and antimicrobial properties of corn and wheat starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 107, p. 1302–1309, 2018.

SOUZA, A.C. et al. Cassava starch composite films incorporated with cinnamon essential oil: Antimicrobial activity, microstructure, mechanical and barrier properties. **LWT - Food Science and Technology**. v. 54, p. 346-352, 2013.

SUDERMANA, N.; ISAB, M.I.N.; SARBONA, N.M. The effect of plasticizers on the functional properties of biodegradable gelatin-based film: A review. **Food Bioscience**. v. 24, p. 111–119, 2018.

TAOKA, Y. et al. Effect of Tween 80 on the growth, lipid accumulation and fatty acid composition of *Thraustochytrium aureum* ATCC 34304. **Journal of Bioscience and Bioengineering**. v. 111, n. 4, p. 420–424, 2011.

TEIXEIRA, K. S. L. S. et al. Characterization of *Syagrus coronata* (Mart.) Becc. Oil and properties of methyl esters for use as biodiesel. **Industrial Carpos and Products**, v. 32, 518–521, 2010.

THAKUR, S. et al. Sustainability of bioplastics: Opportunities and challenges. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**. v. 13, p. 68–75, 2018.

TREVIZAM, C.J.; CORREIA, D.; DUARTE, V.T.R. Otimização do processo de extração do óleo de licuri (*Syagrus coronata*). **Revista Engenharia**, v. 10, 2013.

UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA Disponível em:
<https://iupac.org/>

VALENZUELA, C.; ABUGOCH, L.; TAPIA, C. Quinoa protein-chitosan and unflower oil edible film: Mechanical, barrier and structural properties. **LWT - Food Science and Technology**. v. 50, p. 531e537, 2013.

VIEIRA, M.G.A. et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**. v. 47, p. 254–263, 2011.

VILLAS-BOAS, F.; FRANCO, C.M.L. Effect of bacterial α -amylase and fungal α -amylase on the digestibility and structural characteristics of potato and arrowroot starches. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 795-803, 2016.

VIEIRA M.G.A. et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**. V. 47, p. 254–263, 2011.

ZAVAREZE, E. et al. Development of oxidised and heat–moisture treated potato starch film. **Food Chemistry**. v. 132, p. 344–350, 2012.