



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 BANANA VERDE (*Musa paradisiaca* L.) NATIVO E MODIFICADO POR  
TRATAMENTO HIDROTÉRMICO**

Autor: Eduardo Bruno Macêdo Viana  
Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cristiane Martins Veloso

ITAPETINGA  
BAHIA – BRASIL  
Fevereiro de 2020

**EDUARDO BRUNO MACÊDO VIANA**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES À BASE DE AMIDO  
DE BANANA VERDE (*Musa paradisiaca* L.) NATIVO E MODIFICADO POR  
TRATAMENTO HIDROTÉRMICO**

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: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cristiane Martins Veloso  
Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Cassiara Camelo Eloi de Souza

ITAPETINGA  
BAHIA – BRASIL  
Fevereiro de 2020

634.772

V667d Viana, Eduardo Bruno Macêdo

Desenvolvimento e caracterização de filmes à base de amido de banana verde (*Musa paradisiaca* L.) nativo e modificado por tratamento hidrotérmico. / Eduardo Bruno Macêdo Viana. - Itapetinga: UESB, 2020.

63f.

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 da Profª. D.Sc. Cassiara Camelo Eloi de Souza.

1. Amido de banana verde - Bioplásticos. 2. Bioplásticos - Amido modificado - Propriedades mecânicas. 3. Bioplásticos - Amido - Tratamento térmico. I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos. II. Veloso, Cristiane Martins. III. Souza, Cassiara Camelo Eloi de. IV. Título.

**CDD(21): 634.772**

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 banana verde - Tratamento térmico - Bioplásticos
2. Amido modificado - Tratamento térmico - Bioplásticos
3. Bioplásticos - Amido de banana verde - Propriedades



ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS



UESB

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB  
Recredenciada pelo Decreto Estadual  
Nº 16.825, de 04/07/2016



Governo do  
Estado da Bahia

## DECLARAÇÃO DE APROVAÇÃO

**Título:** DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES À BASE DE AMIDO DE BANANA VERDE (*Musa paradisíaca* L.) NATIVO E MODIFICADO POR TRATAMENTO HIDROTÉRMICO.


**Autor (a):** EDUARDO BRUNO MACÊDO VIANA

**Orientador (a):** Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cristiane Martins Veloso

**Coorientador (a):** Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cassiara Carmelo Eloi de Souza

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. Leandro Soares Santos  
UESB

  
Prof. Dr. Bianco Alves de Melo Neto  
Membro Externo – IFBAIANO/URUÇUCA

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cristiane Martins Veloso  
Orientadora - UESB  
Presidente da Banca

Itapetinga-BA, 27 de fevereiro de 2020.

“Pedí, e dar-se-vos-á; buscai, e achareis; batei e abrir-se-vos-á.” Mateus 7:7.

A minha avó Valdete Nunes Macêdo por ser meu exemplo de dedicação, zelo e superação às adversidades.

Aos meus pais por não medir esforços para me permitir seguir nos estudos.

A minha noiva Talita pelo amor e parceria em todas as situações.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu Criador e Mantenedor,

À Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia pela oportunidade de crescimento pessoal e desenvolvimento do trabalho,

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia – FAPESB pela bolsa de estudos,

À minha orientadora profa. Cristiane Martins Veloso pela orientação e por toda dedicação e paciência,

Ao DCA–UFLA na pessoa do prof. Jaime Vilela de Resende pelo acolhimento, aconselhamento e disponibilização da estrutura dos laboratórios,

Ao LARA–UFLA pela amizade e parceria, em especial a Natalia Leite Oliveira por não medir esforços para ajudar na execução do trabalho,

Ao LEP–UESB pelo apoio sempre que solicitado, em especial a Matheus Pereira Flores Santos e Annie Nolasco Alves pela ajuda nas análises,

À UFBA–Laboratório de Bromatologia na pessoa das profas. Márcia Elena Zanuto e Cassiara Eloi Camelo de Sousa, pela disponibilidade do laboratório, incentivo e orações,

À Jéssica Souza Ribeiro pela amizade e por toda a ajuda durante o período dos experimentos,

Aos prezados Matheus Ferreira Andrade e Gabriela Leite Silva pela ajuda nas análises,

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho.

## SUMÁRIO

Página

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	vii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	viii
<b>RESUMO</b> .....	ix
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	1
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	2
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	4
<b>2.1 BIOPLÁSTICOS</b> .....	4
<b>2.2 BIOPLÁSTICOS À BASE DE AMIDO</b> .....	5
<b>2.3 BANANA DA TERRA VERDE (<i>Musa paradisiaca</i> L.)</b> .....	8
<b>2.4 PLASTIFICANTE</b> .....	10
<b>2.5 MODIFICAÇÕES DO AMIDO</b> .....	11
<b>2.5.1 TRATAMENTO TÉRMICO EM BAIXA UMIDADE (TTBU)</b> .....	12
<b>2.6 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOPLÁSTICOS</b> .....	14
<b>3 - OBJETIVOS GERAIS</b> .....	16
<b>3.1. Objetivo geral</b> .....	16
<b>3.2. Objetivos específicos</b> .....	16
<b>III. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	17
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	20
<b>Artigo 1: Desenvolvimento de bioplásticos à base de amido de banana da terra verde (<i>Musa paradisiaca</i> L.) modificado por tratamento térmico de baixa umidade (TTBU)</b> .....	20
<b>Abstract</b> .....	22
<b>1. Introduction</b> .....	23
<b>2. Materials and methods:</b> .....	25
<b>2.1 Starch extraction and characterization</b> .....	25
<b>2.1.1. Raw material</b> .....	25
<b>2.1.2. Starch extraction</b> .....	25
<b>2.1.3. Native starch chemical characterization</b> .....	25
<b>2.2. Physical modification of native starch by heat moisture treatment (HMT)</b> .....	26
<b>2.3. Pasting properties determination of native and modified starches</b> .....	27
<b>2.4 Bioplastic preparation and rheological evaluation of film-form solution</b> .....	27
<b>2.4.1 Rheological profile evaluation in stationary assay of the film-form solutions</b> .....	28
<b>2.5. Characterization of the bioplastics</b> .....	28
<b>2.5.1. Thickness</b> .....	28
<b>2.5.2. Water solubility</b> .....	29



2.5.3. Water activity.....	29
2.5.4. Water vapor permeability (WVP).....	29
2.5.5. Mechanical properties.....	30
2.5.6 Morph Structural analysis by Scanning Electron Microscopy (SEM).....	30
2.5.7. Thermal properties determination by Differential Scanning Calorimeter (DSC).....	31
2.5.8. Infrared Absorption Spectrophotometry with Fourier Transform (FTIR).....	31
2.6. Statistical analysis.....	31
3. Results and discussion.....	31
3.1. Chemical characterization of native and modified starches.....	31
3.2. Analysis of the bioplastics produced from native and hydrothermally modified green banana starch with heat moisture treatment (HMT).....	36
4. Conclusion.....	43
5. Acknowledgements.....	44
6. References.....	44

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1

- Figura 1.** (a) Representação da estrutura da amilose; (b) Representação da estrutura da amilopectina. Adaptado de Ribeiro (2007) .....5
- Figura 2.** Micrografia em MEV do amido de banana da terra (*Musa paradisiaca* L.), em aumento de 1000x.....9

### CAPÍTULO 2

- Figura 1.** (a) Curvas da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação das soluções filmogênicas e (b) curvas de viscosidade aparente das soluções filmogênicas do amido nativo e modificações de banana da terra verde (*Musa paradisiaca* L.) .....33-34
- Figura 2.** Perfil de viscosidade da suspensão dos amidos nativo e modificados obtidos por Rapid Visco Analyser – RVA..... 35
- Figura 3.** Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) sob perspectiva de superfície (1) e transversal (2) dos filmes produzidos com o amido de banana da terra (*Musa paradisiaca* L.) Nativo (a), MF01 (b), MF02 (c), MF03 (d) e MF04 (e), no aumento de 20  $\mu\text{m}$ ..... 39-40
- Figura 4.** Termogramas dos filmes produzidos com amido de banana da terra verde (*Musa paradisiaca* L.) nativo e modificado.....42
- Figura 5.** Espectro de FTIR dos filmes de amido nativo e modificados.....43

**LISTA DE TABELAS****CAPÍTULO 2**

<b>TABELA 1.</b> Parâmetros utilizados nos tratamentos das modificações térmicas do amido.....	25
<b>TABELA 2.</b> Composição centesimal do amido de banana da terra verde ( <i>Musa paradisiaca</i> L.) .....	32
<b>TABELA 3.</b> Parâmetros reológicos das soluções filmogênicas obtidos pelo ajuste ao modelo da Lei da Potência.....	33
<b>TABELA 4.</b> Resultado da análise de propriedade de pasta por Rapid Visco Analyser - RVA dos amidos de banana da terra verde ( <i>Musa paradisiaca</i> L.) nativo e modificados por tratamento hidrotérmico.....	36
<b>TABELA 5.</b> Resultados das análises de resistência à umidade dos filmes de amido nativo e modificado de banana da terra ( <i>Musa paradisiaca</i> L.).....	37
<b>TABELA 6.</b> Resultados das análises mecânicas dos filmes de amido nativo e modificado de banana da terra ( <i>Musa paradisiaca</i> L.).....	39

## RESUMO

VIANA, Eduardo Bruno Macêdo. **Desenvolvimento e caracterização de filmes à base de amido de banana verde (*Musa paradisiaca* L.) nativo e modificado por tratamento hidrotérmico**. Itapetinga, BA: UESB, 2020. 63 p. Dissertação. (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos, Área de Concentração em Ciência de Alimentos). \*

No presente trabalho foram produzidos bioplásticos na forma de filmes pelo método de “casting”, utilizando o amido extraído da banana da terra verde (*Musa paradisiaca* L.) na sua forma nativa e amidos modificados fisicamente por tratamento térmico de baixa umidade (TTBU), com o objetivo de estudar a influência dessa modificação nas propriedades físico-químicas e mecânicas dos bioplásticos. Para extração do amido foi utilizado uma solução 0,03 mol. L<sup>-1</sup> de hidróxido de amônia, na proporção de 1:7 (massa de polpa/solução de amônia) e o amido obtido foi caracterizado em relação à sua composição centesimal. A modificação foi realizada utilizando quatro combinações de temperatura, umidade e tempo de exposição ao calor pelo método de modificação física de baixa umidade (TTBU). A solução filmogênica foi preparada com 3% (m/v) do amido, 25 % (m/m) de glicerol e água, promovendo a secagem por aproximadamente 40 horas a 35°C. Foram determinadas as propriedades de pasta do amido nativo e dos amidos modificados e o perfil reológico em ensaio estacionário das soluções filmogênicas. Os filmes foram avaliados quanto as suas propriedades: espessura, solubilidade em água, atividade de água e permeabilidade ao vapor de água, propriedades mecânicas (teste de tensão e punctura), análise morfoestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV), as propriedades térmicas foram avaliadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e avaliados por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Os amidos modificados apresentaram mudanças nas propriedades de pasta quando comparado ao nativo, com diminuição da viscosidade, retrogradação e aumento da temperatura de pasta em função da intensidade dos parâmetros empregados na modificação. Os filmes apresentaram aspectos uniformes e estáveis, sem rachaduras ou defeitos. A modificação física por tratamento térmico de baixa umidade (TTBU) modificou as propriedades dos bioplásticos analisados, apresentando menor atividade de água, menor permeabilidade ao vapor de água, maior resistência à tração, maior alongamento e resistência à punctura em relação ao amido nativo.

**Palavras-chave:** TTBU; Bioplásticos; Propriedades mecânicas; Propriedades de pasta.

---

\* Orientador: Dr.<sup>a</sup> Cristiane Martins Veloso, UESB; e Coorientador: Dr.<sup>a</sup> Cassiara Camelo Eloi de Souza, UFBA.

## ABSTRACT

The present paper produced bioplastics in the form of films by the casting method using starch extracted from unripe banana (*Musa paradisiaca* L.) in its native state, and modified physically by heat moisture treatment (HMT), aiming to study the influence of this modification in the physical-chemical and mechanical properties of bioplastics. For starch extraction was used the method with ammonium hydroxide solution (0.03 mol/L), in the ratio of 1:7 (pulp mass/ammonia solution) and the starch obtained was evaluated for its centesimal composition. The starch modification was carried out using four combinations of temperature, moisture content and time of exposure to heat by Heat Moisture Treatment (HMT). The production of the films was performed with a filmogenic solution with 3% starch, 25% glycerol and water, promoting drying for approximately 40 hours at 35°C. It was determined the pulping properties of the native and modified starches as well as the rheological profile of the filmogenic solution, evaluated by rheological profile stationary test. The films were evaluated for its properties: thickness, water solubility, water activity and water vapor permeability; mechanical properties, stress and puncture testing; morpho structural analysis by scanning electron microscopy (SEM), thermal properties by differential scanning calorimetry (DSC) and chemically characterized by Fourier Transform Infrared Absorption Spectroscopy (FTIR). The starches presented changes in its pulping properties when comparing the native with the modified starches, with lower viscosity, lower retrogradation and higher pulping temperature, rising according to the modification intensity of the modifying parameters. The produced films presented uniform and stable aspects, without cracking of defects. The physical modification by HMT was able to modify the properties of unripe banana starch bioplastics, resulting in lower water activity, lower water vapor permeability, higher tensile strength and greater elongation and puncture resistance compared to the native starch.

Keywords: HMT; Bioplastics; Mechanical properties; Pasta properties.

---

## **CAPÍTULO 1**

**Introdução Geral**

**Revisão de literatura**

**Objetivos**

---

## 1. INTRODUÇÃO

Os plásticos são considerados os polímeros mais utilizados no mundo, principalmente na produção de embalagens, chegando a ultrapassar em 2016 a marca de 320 milhões de toneladas, equivalendo a mais do que toda a produção da última década. A versatilidade e utilidade do plástico trouxeram benefícios à sociedade, sobretudo em termos econômicos; contudo os impactos ambientais e esgotamento dos recursos fósseis representam ameaça a sustentabilidade no planeta (KARAN *et al.*, 2019; STATISTICA, 2019).

No cenário atual, aproximadamente 99% dos plásticos produzidos são de base petroquímica. De toda produção de coprodutos da indústria petroquímica, aproximadamente 80% é destinada à fabricação de polímeros. Uma quantidade significativa desses produtos serve a propósitos de curto prazo, como por exemplo, os copos e talheres descartáveis, os quais rapidamente tornam-se resíduos. Uma pequena porção pode ser reciclada ou incinerada, porém a maior parte desse material é descartada em aterros sanitários ou no meio ambiente, incluindo os oceanos (EMADIAN *et al.*, 2016; ASHOK *et al.*, 2017; LEBRETON *et al.*, 2018; KARAN *et al.*, 2019).

Uma promissora alternativa para substituir os plásticos oriundos do petróleo é a utilização dos bioplásticos de base biológica e biodegradáveis. Esses biopolímeros são capazes de diminuir o tempo de degradação de 100 anos ou mais, dos plásticos convencionais, para meses ou poucos anos, decompondo-se totalmente em compostos estáveis, além de serem uma matéria-prima renovável (CAZÓN *et al.*, 2016; BASIAK, *et al.*, 2018; KARAN *et al.*, 2019).

Existem várias matérias-primas capazes de serem empregadas na produção dos bioplásticos. Dentre elas destaca-se o amido, que representa a principal forma de reserva energética do reino vegetal e um dos recursos mais abundantes da biosfera. Suas características físico-químicas e estruturais são conhecidas, possuindo potencial para ser empregado em diversas aplicações devido a sua grande versatilidade. Além disso, o amido possui as características básicas para a produção dos bioplásticos, que são: capacidade de formação de filmes e polímero oriundo de recursos renováveis e biodegradáveis (PELLISSARI *et al.*, 2013; ACEVEDO *et al.*, 2015. MOURA *et al.*, 2017).

A utilização do amido de fontes não convencionais tem atraído interesse devido a suas distintas propriedades, que variam de acordo com a fonte botânica. Dentre elas encontra-se a banana da terra verde (*Musa paradisiaca* L.), a qual se destaca devido a diversos fatores: a sua grande disponibilidade, sobretudo no Brasil, sendo o quarto maior produtor mundial da fruta, com produção de aproximadamente 6,8 milhões de toneladas, destacando-se a Bahia com 1,1 milhão de toneladas colhidas. O rendimento de extração do amido desta fonte pode ser superior

à 70% em base seca, com cerca de 25% de amilose, que é a principal responsável pela capacidade de formação de filmes, sendo superior as demais fontes convencionais, como o amido de batata, arroz e milho (SARTORI *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2018; EMBRAPA, 2019; IBGE, 2019).

Apesar do potencial de uso do amido, há limitações tecnológicas dos bioplásticos à base do mesmo, dentre elas a fraca resistência à temperatura e cisalhamento, alta susceptibilidade a degradação térmica e alta higroscopicidade, resultando em filmes quebradiços e pouco resistentes (GAO *et al.*, 2013; ASHOK *et al.*, 2016; ASHOK *et al.*, 2018).

Uma forma de alterar as características mecânicas dos bioplásticos de amido é incorporando a formulação agente plastificante, os quais atuam diminuindo as interações intramoleculares entre as moléculas de amilose, promovendo ligações de hidrogênio entre o agente plastificante e as moléculas de amido, resultando em maior flexibilidade e menor fragilidade dos bioplásticos (CAZÓN *et al.*, 2016; BASIAK, *et al.*, 2018).

Além dos plastificantes, existem modificações que podem ser empregadas no amido de modo a promover as melhorias necessárias para minimizar as suas desvantagens tecnológicas intrínsecas, como melhora na resistência a tensão e punctura, aumento da tolerância ao alongamento e menor permeabilidade ao vapor de água (ASHOK *et al.*, 2016).

Dentre elas destaca-se o tratamento térmico de baixa umidade (TTBU), que é uma metodologia de modificação física, que resulta na mudança de características mecânicas e de barreira ao vapor de água do bioplástico mediante modificação da estrutura química das moléculas poliméricas do amido, causando um rearranjo na estrutura semicristalina do grânulo, alterando as propriedades de pasta por diminuição do poder de inchamento dos grânulos. Esse método se destaca tanto no quesito de eficiência em modificar o amido, como de custo relativamente baixo, por se tratar de um método que envolve apenas aquecimento e água, além de ser ecologicamente correto por não utiliza reagentes químicos no processo, e, portanto, não há geração de resíduos (BEMILLER *et al.*, 2015; PEPE *et al.*, 2015).

Frente ao contexto apresentado, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver bioplásticos à base de amido de banana da terra verde (*Musa paradisiaca* L.) nativo e modificado por tratamento térmico com baixa umidade (TTBU) e avaliar a influência da modificação física nas propriedades dos bioplásticos.



## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 BIOPLÁSTICOS

O termo bioplástico representa um grande grupo de materiais com diferentes propriedades e aplicações. Para que um plástico possua tal definição este deve ser de base biológica/fontes renováveis, biodegradável ou a soma de ambos. Em razão disso são divididos em três grupos principais: produzidos de fontes renováveis, produzidos de fontes fósseis e produzidos da mistura das duas fontes (REDDY *et al.*, 2013; EUROPEAN BIOPLASTICS, 2018).

Os bioplásticos produzidos de base biológica são biopolímeros de fontes produzidas naturalmente por plantas ou animais, oriundos 100% de recursos renováveis. Essa classe inclui os produzidos de amido, celulose, proteínas, lignina, quitosana, ácido polilático (PLA) e polihidroxialcanoatos/polihidroxibutiratos. Atualmente, com o avanço da tecnologia, é possível sintetizar também polímeros como polietileno, polipropileno e nylon a partir de recursos biológicos. Os bioplásticos produzidos de fontes fósseis são polímeros sintetizados do petróleo, mas são biodegradáveis ao final da vida útil do produto. Nesta categoria inclui-se o policaprolactona (PCL) e politereftalato-co-adipato de butileno (PBAT). Os bioplásticos de fontes mistas são produzidos de combinações de monômeros de base biológica e oriundos do petróleo, como por exemplo, o politereftalato de trimetileno (PTT), que usa o ácido tereftálico da fonte fóssil e o 1,3-propanodiol de fonte biológica (REDDY *et al.*, 2012; REDDY *et al.*, 2013; MOURA *et al.*, 2017).

Em relação aos plásticos convencionais, os bioplásticos de fontes biológicas possuem como vantagens, além da biodegradabilidade, o uso de recursos renováveis que é a chave para aumentar a eficiência dos mesmos por meio da redução da pegada de carbono e emissão de gases do efeito estufa; diminuição do uso de recursos fósseis substituindo os plásticos convencionais progressivamente; o uso do princípio do uso em ciclo, que utiliza a biomassa primeiramente como material e ao final como substrato para geração de energia (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2018).

Entretanto, os bioplásticos possuem algumas desvantagens quando comparado aos plásticos convencionais à base de petróleo, com destaque para as limitações de desempenho mecânico e diversidade de materiais para aplicação nos mais diversos fins (ASHOK *et al.*, 2018; KARAN *et al.*, 2019).

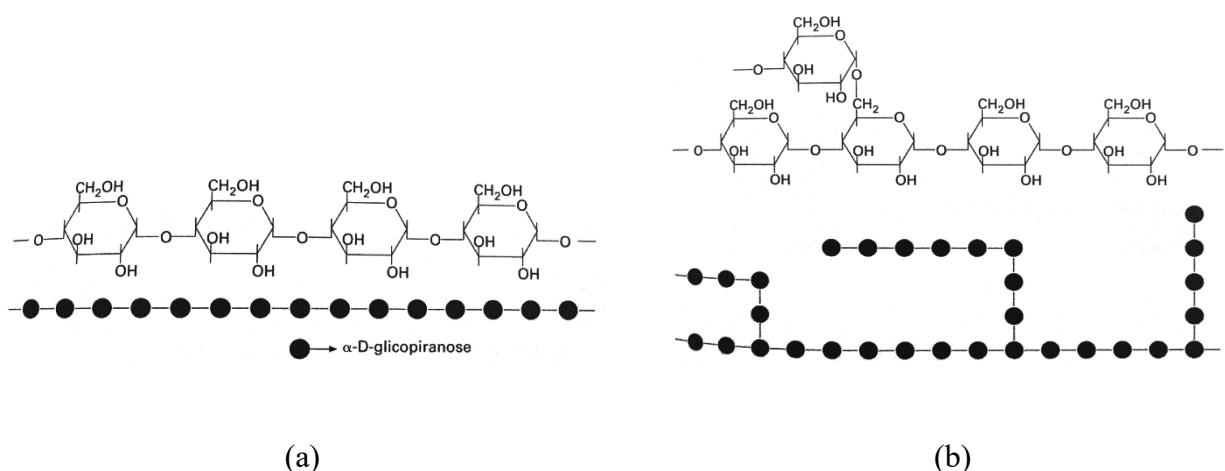
A eficiente conversão de biomassa em bioplásticos é reconhecida por reduzir os impactos ambientais, desde que seja possível substituir os plásticos derivados do petróleo para as mais diversas aplicações. O campo dos bioplásticos permanece em ascensão, se

desenvolvendo de modo rápido, sendo esperado que alcancem o nível de desempenho e diversidade dos plásticos sintéticos oriundos do petróleo (ASHOK *et al.*, 2016; ASHOK *et al.*, 2018).

Dentre os promissores materiais estudados, os polímeros naturais biodegradáveis como proteínas e polissacarídeos possuem potencial para aplicação na produção de embalagens ecologicamente corretas. Entre os polissacarídeos, o amido é o mais utilizado na elaboração de filmes, devido ao seu baixo custo e abundância na natureza. Os bioplásticos à base de amido já representam 85-90% de bioplásticos disponíveis no mercado e são formados do amido nativo ou modificados, isolados ou em mistura com compostos sintéticos (PELLISSARI *et al.*, 2013; ASHOK *et al.*, 2016; ASHOK *et al.*, 2018).

## 2.2 BIOPLÁSTICOS À BASE DE AMIDO

O amido é um composto semicristalino formado por dois tipos de polímeros de glicose, amilose e a amilopectina, com estruturas e funcionalidade distintas. A amilose (Figura 1a) é um polímero essencialmente linear composto por unidades de D-glicose ligadas por ligações  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4). A amilopectina (Figura 1b) é um polímero ramificado, com unidades de D-glicose ligadas por ligações  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4) e ramificações em  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6). O amido é um polímero em forma de grânulo apresentando zonas alternadas de anéis semicristalinos e amorfos. Os anéis semicristalinos são formados a partir de camadas cristalinas e amorfas alternadas com uma distância de repetição de 8,5 a 10 nm, e a região amorfa é composta principalmente por cadeias internas de amilopectina (cadeias longas) e pontos de ramificação (VAMADEVAN *et al.*, 2013; UTRILLA-COELLO *et al.*, 2014).



**FIGURA 1.** (a) Representação da estrutura da amilose; (b) Representação da estrutura da amilopectina. Adaptado de Ribeiro (2007).

Por serem semicristalinos, os grânulos de amido apresentam birrefringência quando analisados em microscópio óptico sob luz polarizada. A parte linear das moléculas de

amilopectina forma estruturas helicoidal duplas, estabilizada por ligações de hidrogênio entre grupamentos hidroxila, dando origem às regiões cristalinas. Essas regiões apresentam padrões específicos de difração de raios X, definidos com base na conformação interplanar e na intensidade relativa das linhas de difração, que variam de acordo com a fonte botânica. Pode ser obtido de diversas fontes vegetais, como cereais, raízes e tubérculos, e também de frutas e legumes, contudo, a nível comercial, extrai-se o amido convencionalmente de cereais, raízes e tubérculos (MALI *et al.*, 2010; VAMADEVAN *et al.*, 2013).

Para formar o material termoplástico a base de amido é necessária a destruição de sua estrutura granular semicristalina para dar origem a uma matriz polimérica homogênea e majoritariamente amorfa. Para tanto se utiliza o processo de gelatinização, que é a transformação irreversível do amido granular a uma pasta viscoelástica, que acontece na presença de excesso de água e temperatura específica, levando à destruição da cristalinidade e da conformação molecular do grânulo através do rompimento das ligações de hidrogênio. Como consequência da gelatinização, as moléculas de amido começam a se reassociar, reestabelecendo as ligações de hidrogênio, favorecendo a formação de uma estrutura mais ordenada, resultando na formação de uma nova estrutura semicristalina; a este fenômeno dá-se o nome de retrogradação ou recristalização. A recristalização é o fenômeno determinante que leva a formação dos filmes de amido (PARKER *et al.*, 2001; PÉREZ *et al.*, 2009).

O amido é uma das matérias-primas mais empregadas na produção de bioplásticos biodegradáveis, devido a diversas vantagens. Dentre elas destaca-se por ser de fonte renovável, de baixo custo, amplamente disponível e relativamente fácil manuseio, além de fornecer boa barreira contra permeação gasosa. Somado a isso, o bioplástico de amido não requer condições especiais para sua degradabilidade (LOPEZ *et al.*, 2010; ISOTTON *et al.*, 2015; CAZÓN *et al.*, 2017). A aplicação do amido na produção de filmes dá-se pelas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose em formar géis e filmes. As moléculas de amilose em solução tendem a se organizar de forma paralela, sobretudo devido a sua estrutura linear, aproximando-se de modo a promover ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros vizinhos. Assim a afinidade do polímero por água é diminuída, favorecendo a produção de pastas opacas e filmes resistentes (MALI *et al.*, 2010).

Na literatura são encontrados vários trabalhos com o desenvolvimento de bioplásticos a base de amido nos últimos anos. Abrial *et al.* (2019) produziram filmes utilizando amido de sagu, os quais observaram uma maior resistência térmica, menor permeabilidade ao vapor de água, maior transparência e menor solubilidade dos filmes quando a solução filmogênica foi submetida a tratamento ultrassônico a 600 watts por 10 minutos.

Maniglia *et al.* (2019) avaliaram o efeito da metodologia empregada na extração do amido de babaçu e o tipo de plastificante para cada forma de extração nas propriedades dos filmes. Os autores concluíram que os amidos extraídos por solventes alcalinos e ácidos interagiram melhor com o sorbitol, e o amido extraído com água interagiu melhor com o glicerol, produzindo filmes mais resistentes, mais cristalinos e menos permeáveis ao vapor de água.

Basiak *et al.* (2018) desenvolveram filmes com amido de trigo, estudando o efeito da variação de concentração de plastificante e umidade relativa nas propriedades dos filmes. O estudo concluiu que os filmes contendo 33% de glicerol apresentaram menor solubilidade quando comparado a filmes com maior concentração do plastificante. Os filmes com maior concentração de plastificantes apresentaram valores maiores de água na monocamada; o que pode ser atribuído ao caráter hidrofílico do glicerol. Conforme a concentração do plastificante aumenta, há uma diminuição da resistência a tensão e elasticidade do filme, com aumento do alongamento à quebra. Não foi observada influência do plastificante na cor dos filmes.

Nogueira *et al.* (2018) extraíram o amido de araruta (*Maranta arundinaceae* L.) e aplicaram na produção de filmes, variando a concentração de amido de 2,59% a 5,41%, e glicerol de 9,95% a 24,08%. Os autores concluíram que os filmes se tornaram mais espessos e mais solúveis com o aumento da concentração de amido e glicerol, o que foi atribuído ao aumento da massa seca. A formulação com 4,0 % de amido e 17,0 % de glicerol resultou em filmes com menor permeabilidade ao vapor de água e maior resistência à tração.

Gutiérrez *et al.* (2018) produziram filmes de amido de araruta-da-Guiné e resíduos da manufatura de vinhos, avaliando as propriedades estruturais e digestibilidade *in vitro* de filmes edíveis e sensíveis a mudança de pH. Observaram uma ligação cruzada entre o ácido cítrico do resíduo e o amido, causando diminuição da solubilidade em água devido à menor disponibilidade de grupamentos hidroxila nas cadeias do amido. Houve efeitos também nas propriedades mecânicas, com a diminuição do módulo de Young e tensão máxima, e aumento da tensão a ruptura nos filmes com resíduo agroindustrial de vinhos, que são resultados positivos na qualidade dos filmes.

Isotton *et al.* (2015) desenvolveram filmes à base de amido de milho modificados por esterificação, avaliando o efeito plastificante no preparo e propriedades dos filmes. Os autores concluíram que o grau de hidroflicidade e concentração dos plastificantes são fatores importantes na solubilidade dos filmes desenvolvidos com amido esterificado de milho. O glicerol afetou as propriedades mecânicas dos filmes, com menor resistência a tração, porém maior alongamento à quebra. Houve também um aumento na permeabilidade do vapor de água nos filmes com glicerol.

O amido vem sendo extraído de diversas fontes. Tradicionalmente, os cereais e tubérculos têm sido as principais fontes de amido. Contudo, nas últimas décadas, o estímulo a atividades econômicas regionais por diferentes agências mundiais e a pesquisa em atividades agrícolas sustentáveis tem motivado a exploração de fontes botânicas alternativas de amido, como as frutas tropicais (UTRILLA-COELLO *et al.*, 2014).

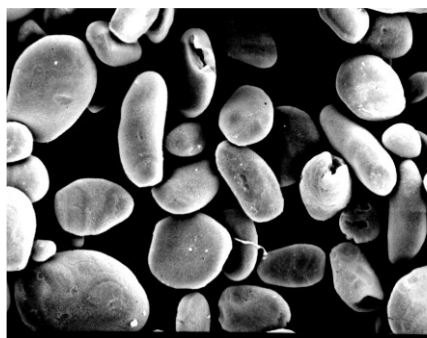
### **2.3 BANANA DA TERRA VERDE (*Musa paradisiaca* L.)**

As bananas estão entre as frutas mais consumidas no mundo, sendo o Brasil um dos quatro maiores produtores mundiais. Estima-se que as bananas constituem a principal fonte de nutrição para mais de 100 milhões de pessoas, o que evidencia sua importância (SILVA *et al.*, 2018).

Geralmente, as bananas são colhidas no estágio verde/maduro e seu processo de amadurecimento ocorre de forma irreversível envolvendo inúmeras alterações químicas, com modificação na sua textura. Assim, o processamento da banana ainda verde tem sido realizado como forma de aproveitar os benefícios nutricionais (teor de amido resistente) e tecnológicos provenientes do fruto nesse estágio de maturação (SILVA *et al.*, 2018).

A banana da terra verde é uma fonte promissora de amido (mais de 70% em base seca). Seu amido no estado nativo possui aproximadamente 25% de amilose, que é o principal componente responsável pela capacidade de formação de filme, contudo pode variar de acordo com a espécie e condições adversas inerentes da pós-colheita. Alguns estudos têm evidenciado que as propriedades funcionais e físico-químicas do amido de banana dentro dos cultivares da fruta não são únicas, e que elas dependem da variedade, condições climáticas e período de colheita. A perda pós-colheita da banana pode ser reduzida por utilização das frutas verdes rejeitadas, as quais contêm 70-80% (b.s) de seu conteúdo de amido do tipo resistente (IZIDORO *et al.*, 2011; UTRILLA-COELLO *et al.*, 2014; SARTORI *et al.*, 2016).

Sabe-se que as variedades de banana verde possuem amido resistente Tipo 2, que possuem característica de ser fortemente compactado em padrão radial e essa estrutura compactada limita o acesso de enzimas digestivas. Observação ao microscópio revelou que a farinha de banana verde apresentou grânulos de amido com formatos irregulares e de superfícies lisas. Essa superfície densa e lisa pode contribuir para sua resistência à digestão. De modo similar, a análise por microscopia eletrônica de varredura apresentou a estrutura do amido com uma camada externa espessa, composta de grandes blocos que impede a ação enzimática e reduz a taxa de hidrólise (IZIDORO *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2012). Na Figura 2 é ilustrado o grânulo de amido de banana em obtido por microscopia eletrônica de varredura (MEV).



**FIGURA 2.** Micrografia em MEV do amido de banana da terra (*Musa sp.*), em aumento de 1000x. Fonte: FREITAS *et al.*, 2005.

Alguns estudos utilizaram a banana verde como fonte de amido para produção de filmes. Sartori *et al.* (2016) desenvolveram e caracterizaram filmes produzidos com amido de banana verde incorporados com micropartículas de lipídios sólidos contendo ácido ascórbico. Como resultado os filmes produzidos apresentaram permeabilidade ao vapor de água menores do que o filme controle, sem os aditivos. Além disso, houve maior taxa de alongamento, maior resistência à tração e menor transmissão de luz nas formulações com maior concentração de ácido ascórbico.

Pelissari *et al.* (2013) avaliaram as propriedades de filmes produzidos com amido e com a farinha da banana da terra verde. Os pesquisadores evidenciaram que os filmes elaborados com o amido tiveram solubilidade em água menor (21,3%), quando comparado ao filme produzido com a farinha da banana (27,9%). Além disso, foi observado diferenças nas propriedades mecânicas, sendo o filme produzido do amido superior em força de punctura ( $8,1 \pm 0,3$  N –  $6,0 \pm 0,1$  N), resistência a tração ( $19,3 \pm 1,9$  MPa –  $9,2 \pm 0,2$  MPa) e módulo de Young ( $2268,7 \pm 95,8$  MPa –  $583,4 \pm 46,4$  MPa).

Zamúdio-flores *et al.* (2006) preparam filmes com amido de banana oxidado, avaliando suas propriedades mecânicas e de barreira. Eles concluíram que houve um aumento na resistência a tração com o aumento no grau de oxidação do amido; as propriedades de barreira não apresentaram diferença estatística.

Os bioplásticos produzidos com amido, como os produzidos com o de banana da terra verde (*Musa paradisiaca* L.), apresentam algumas limitações tecnológicas quando comparado ao plástico convencional, que impactam negativamente na qualidade do filme. Devido à polaridade e caráter hidrofílico do amido, os seus filmes são sensíveis a água, comprometendo o poder de barreira ao vapor de água, que é desejável para muitas aplicações em embalagens. Além disso, a fragilidade exibida nos filmes produzidos exclusivamente de amido torna-os inviáveis para diversas aplicações, devido à baixa porcentagem de alongamento e baixa

resistência à tração, resultantes da forte ligação entre as moléculas de amilose. Por conta dessas limitações o filme de amido para se tornar estável precisa do auxílio de aditivos, como os plastificantes, ou de modificações químicas ou físicas ao amido (CAZÓN *et al.*, 2017; MOURA *et al.*, 2017).

## 2.4 PLASTIFICANTE

Os plastificantes são uma importante classe de compostos de baixo peso molecular não volátil que são amplamente utilizados na indústria de polímeros como aditivos. Sua função primária é aprimorar a flexibilidade e processabilidade de polímeros. A IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) define plastificante como “uma substância ou material incorporado em outro material (normalmente um plástico ou material elástico) para aumentar sua flexibilidade ou distensibilidade”. Essas substâncias reduzem a tensão de deformação, dureza, densidade, viscosidade e carga eletrostática dos polímeros, ao mesmo tempo em que aumentam a flexibilidade da cadeia polimérica, resistência a ruptura e constante dielétrica (MANIGLIA *et al.*, 2019; VIEIRA *et al.*, 2011).

Os filmes de amido nativo quando preparados isoladamente são rígidos, pouco elásticos e quebradiços, porque há forte interação entre amilose-amilose e amilose-amilopectina dentro da cadeia polimérica. A adição de plastificantes diminui as forças intermoleculares nesses filmes, resultando em uma diminuição na sua inerente rigidez e fragilidade e aumentando sua capacidade de distensibilidade, maleabilidade e flexibilidade. Todavia, a presença de plastificantes nos filmes de amido podem também aumentar a hidrofiliabilidade e taxa de permeabilidade ao vapor de água dos filmes, diminuindo sua estabilidade frente a condições de alta umidade (MALI *et al.*, 2010; MANIGLIA *et al.*, 2019).

Os plastificantes mais adequados para os filmes de amido são os polióis como o glicerol, glicol e sorbitol; os quais promovem os efeitos positivos da diminuição da interação entre as moléculas. A água também promove efeito plastificante em materiais de polissacarídeos, e possui papel significativo na determinação das propriedades dos filmes de amido (ZAVAREZE *et al.*, 2012).

Na produção de filmes e revestimentos utilizando biopolímeros, os plastificantes são aditivos essenciais, pois promovem a melhoria e manutenção da integridade do filme, evitando poros e rachaduras na matriz polimérica. É comum evidenciar incompatibilidade por separação de fases entre os biopolímeros e os plastificantes, apresentando-se como gotas de exsudato na superfície do produto imediatamente após a mistura ou durante a produção final do produto (VIEIRA *et al.*, 2011). Além disso, na escolha do agente plastificante é importante definir a sua concentração na formulação, haja vista que em baixas concentrações (<2,5% m/v) ocorre um

efeito antiplastificante, o que pode afetar no desempenho final do filme (SUDERMAN *et al.*, 2018).

Dentre os polióis, o glicerol é o plastificante mais utilizado no desenvolvimento de filmes à base de amido, devido a seu bom desempenho em melhorar a integridade dos filmes, resultado de sua compatibilidade com a amilose, o qual diminui a interação intermolecular principalmente entre esses polímeros, permitindo maior mobilidade molecular. Além disso, o glicerol é considerado um aditivo não tóxico, o que é desejável para aplicações no setor de alimentos (ISOTTON *et al.*, 2015; BASIAK *et al.*, 2018).

## 2.5 MODIFICAÇÕES DO AMIDO

Para se obter amido com propriedades adequadas para sua aplicação na elaboração de filmes é necessário que algumas suas características sejam melhoradas. Dentre elas a fragilidade mecânica e a alta hidrofiliabilidade dos bioplásticos se destacam como os maiores obstáculos para a consolidação da utilização. Existem metodologias que podem ser empregadas no amido de modo a promover as melhorias necessárias para minimizar essas limitações tecnológicas intrínsecas. Existem três grupos de modificações mais conhecidos capazes de melhorar, sobretudo, esses aspectos: química, física e enzimática (ASHOK *et al.*, 2016).

A modificação química inicia-se com adição de grupos funcionais na molécula de amido, sem afetar sua morfologia ou distribuição de grânulos, resultando em propriedades físico-químicas alteradas. Os parâmetros que interferem na modificação química são: a fonte botânica do amido, o tipo e a distribuição das condições de substituição e reação, como concentração do reagente, tempo de reação, pH e presença de catalisador, o que pode resultar em alterações nas propriedades do amido como: capacidade de gelatinização, retrogradação e propriedades da pasta.

Os tratamentos químicos promovem a adição dos grupos funcionais ao grânulo do amido através de reações de derivatização como eterificação, esterificação, reação cruzada e “grafting”. A modificação por reação cruzada, por exemplo, que consiste em promover o reforço das ligações químicas por ligações de hidrogênio entre o amido e as moléculas adjacentes, pode estabilizar os grânulos de amido e fortalecê-los, levando a viscosidades maiores, maior resistência a ácidos, aquecimento e cisalhamento, sendo menos provável de se romper quando comparado ao amido nativo (GAO *et al.*, 2013, LIU *et al.*, 2014, ASHOK *et al.*, 2016).

A modificação enzimática é realizada introduzindo na suspensão de amido enzimas que resultam na produção de derivados que apresentam propriedades tecnológicas adequadas para utilização do amido em diferentes formulações. Dentre as vantagens desta técnica destacam-se



as reações de hidrólise e liases que ocorrem em regiões coordenadas no amido, devido à alta especificidade das reações enzimáticas, apresentando maior rendimento e formação de menos coprodutos da reação, e conseqüentemente requerem menos etapas de purificação; além disso, as enzimas são seguras e não geram resíduos nocivos ao meio ambiente. As principais enzimas utilizadas são enzimas hidrolíticas, como as  $\alpha$ -amilases e as liases (ASHOK *et al.*, 2016).

A modificação física utiliza uma combinação de temperatura, pressão, umidade e cisalhamento (quando aplicável), produzindo mudanças nos arranjos de compactação internas e gerais da estrutura molecular do amido, provocando mudanças significativas nas propriedades de pasta e gel, digestibilidade, além de melhorar a solubilidade do amido em água, diminuindo o tamanho dos grânulos. Essas modificações são vantajosas por serem simples, de baixo custo e seguros, além de não utilizar produtos químicos (BEMILLER *et al.*, 2015; ASHOK *et al.*, 2016). A modificação física é categorizada em dois tipos: o “annealing” e o tratamento térmico de baixa umidade (TTBU), que será aprofundado no próximo item.

O “annealing” é uma técnica realizada com o amido em excesso de água, em temperaturas dentro da faixa de temperatura de transição vítrea e de gelatinização, aquecido em quatro vezes o seu peso de água a uma temperatura de 40-55°C por 12 horas ou mais. Esse método reflete na mudança das propriedades de pasta do amido, com menor viscosidade e maior temperatura de pasta, devido à diminuição da capacidade de inchamento dos grânulos e aumento da resistência ao cisalhamento. O objetivo desse método é aumentar a temperatura de transição vítrea sem desencadear a gelatinização, aumentando a mobilidade molecular (ASHOK *et al.*, 2016).

### **2.5.1 TRATAMENTO TÉRMICO EM BAIXA UMIDADE (TTBU)**

O tratamento térmico em baixa umidade (TTBU) é uma das modificações físicas classificado como processo hidrotérmico que consiste no aquecimento de grânulos de amido a temperaturas superiores à de transição vítrea (faixa de temperatura onde materiais semicristalinos variam reversivelmente entre um estado flexível ou duro, denominado estado vítreo) por um período de tempo (1h-24h), em condições de umidade reduzidas (<35%) (BEMILLER *et al.*, 2015).

O TTBU promove mudança nas propriedades de pasta do amido, diminuição do poder de inchamento e solubilidade dos amidos modificados, tornando-os mais resistentes a temperatura, ação de ácidos e deformações mecânicas, contudo a depender da fonte botânica e do tipo de tratamento (binário tempo e temperatura), pode haver efeitos opostos, ou seja, tornando-os mais susceptíveis as condições acima citadas (YADAV *et al.*, 2013; PEPE *et al.*, 2015).

Além disso, o TTBU controla a mobilidade molecular presente no grânulo do amido a altas temperaturas por limitar a quantidade de água disponível, promovendo mudanças na estrutura helicoidal das cadeias semicristalinas (transição de padrão de cristalinidade tipo B, menos estável, para o tipo A, mais estável), quebra e reestruturação de estruturas na região amorfa do amido para estruturas tipo V, modificando suas propriedades que podem variar de acordo com a fonte do mesmo ou na quantidade de amilose. Essa mudança pode ser avaliada através de análise de Difração de Raios-X. Amidos extraídos de tubérculos e de frutos são mais sensíveis ao TTBU do que amidos extraídos de leguminosas ou cereais (ZAVAREZE *et al.*, 2012; BEMILLER *et al.*, 2015; PEPE *et al.*, 2015).

É observado também um aumento na faixa de temperatura e entalpia de gelatinização dos amidos submetidos à mudança física, além de diminuição na viscosidade e taxa de retrogradação (YADAV *et al.*, 2013). Essas mudanças promovidas pelo TTBU nas propriedades do amido podem levar ao aumento das interações na matriz filmogênica, refletindo nas propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água do filme.

Movali *et al.* (2017) avaliaram o impacto das modificações hidrotérmicas nas capacidades físico-químicas, morfológicas, de cristalinidade, propriedades de pasta e propriedades térmica do amido de bolota (fruto do gênero *Quercus*). De modo geral, foi observado diferenças do efeito causado pelo TTBU quando comparado com o “annealing”, atribuído a mudanças no grau de modificação dos grânulos, devido as altas temperaturas empregadas no TTBU, somado a ausência de uma etapa de lavagem posterior.

Foi observado que o TTBU promoveu pequenas mudanças nas micrografias dos amidos, induziu alteração de cor devido as condições mais intensas de modificação, aumentou a solubilidade do amido, diminuiu a capacidade de intumescimento e lixiviação da amilose, reduziu a cristalinidade relativa, aumentou a temperatura de gelatinização, diminuiu a entalpia de gelatinização, aumentou o tempo para pico e temperatura de pasta, diminuiu a viscosidade de pico, quebra de viscosidade, tendência a retrogradação e viscosidade final, tornando o amido mais resistente a condições com longos períodos de aquecimento ou meios acidificados. O trabalho concluiu que a intensidade do efeito das modificações nos amidos segue a seguinte ordem: TTBU > Combinação das modificações > “Annealing”.

Zavareze *et al.* (2012) investigou o efeito da modificação térmica de baixa umidade e modificação química por oxidação empregando hipoclorito de sódio em filmes de amido de batata, avaliando as propriedades mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água. Os autores concluíram que ambos os tratamentos diminuíram a viscosidade e capacidade de inchamento dos grânulos. O filme produzido com amido modificado por TTBU apresentou maior resistência à tração e permeabilidade ao vapor de água quando comparado ao amido nativo.

O estudo desenvolvido por Cordeiro *et al.* (2018) avaliou o impacto do TTBU nas propriedades do amido de banana da terra verde, no qual concluiu que esse tratamento é capaz de originar amidos com propriedades muito distintas, que vão desde elevada tendência a retrogradação e alta viscosidade a baixa tendência de retrogradação e baixa viscosidade, demonstrando que esse método pode modificar as propriedades térmicas e a resistência a tração do amido estudado.

## 2.6 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOPLÁSTICOS

A caracterização é a etapa do processo de desenvolvimento de bioplásticos que permite uma avaliação da qualidade e viabilidade do mesmo, para fins de produção de filmes e revestimentos. Thakur *et al.* (2019) apresentam essa caracterização em duas etapas: a primeira etapa consiste em análises físicas (espessura, solubilidade e umidade do filme), de barreira (permeabilidade ao vapor de água e gás), mecânicas (propriedades elásticas, alongamento a quebra, módulo de Young, resistência à punctura) e óticas (cor e transparência) dos filmes; e a segunda etapa analisa as propriedades térmicas (ex. TGA) e morfológicas (MEV).

A avaliação da espessura é uma análise simples, realizada com o auxílio de um paquímetro, e é muito importante na avaliação de um filme, pois esse dado é utilizado para calcular a permeabilidade, atividade ótica e propriedades mecânicas dos filmes. Além disso, a espessura está relacionada às propriedades como formato do grânulo, tamanho e porcentagem de amilose/amilopectina, que afetam significativamente esse parâmetro (THAKUR *et al.*, 2019).

A solubilidade em água está relacionada à concentração de amilopectina no amido, que é um polímero com cadeia ramificado, empacotado em dupla hélice, compondo grande parte da lamela cristalina do grânulo de amido. Elevados teores de amilopectina diminuem a solubilidade em água, levando a agregação dos grânulos de amido o que reduz também as propriedades mecânicas dos filmes. Dependendo da aplicação pode-se usar aditivos nas formulações, como a adição de constituintes hidrofóbicos, para alterar a solubilidades dos filmes (PELLISSARI *et al.*, 2018; LUMDUBWONG, 2019; THAKUR *et al.*, 2019).

A propriedade de barreira ao vapor de água é um parâmetro importante que revela a hidrofobicidade do material testado, o qual, similarmente a solubilidade, a depender da função que o filme irá desempenhar precisa ser ajustada (PELLISSARI *et al.*, 2018; LUMDUBWONG, 2019).

As propriedades mecânicas são importantes parâmetros quando se trata de filmes produzidos com amido. Sabe-se que devido à presença de ligações intermoleculares fortes, produzidas durante as reações entre os constituintes dos filmes, serão obtidos materiais pouco

flexíveis e frágeis. A análise engloba a determinação da resistência à tração, tensão a punctura e deformação, alongamento a quebra e módulo de Young (também chamado de módulo elástico), no qual é desejado que o filme apresente maiores valores de resistência a tração e punctura, bem como aumento na taxa de alongamento (PELISSARI *et al.*, 2018; THAKUR *et al.*, 2019).

A análise térmica fornece informações importantes sobre o estado vítreo do material ( $T_g$ ), e, portanto, seu potencial de uso em condições desejadas de processamento e aplicação. Dentre os métodos disponíveis o mais utilizado é a calorimetria diferencial de varredura (DSC), que além de informar a faixa de transição vítrea, fornece informações sobre o grau de homogeneidade da matriz. O aparecimento de um único pico nos resultados da análise por DSC é indicativo da presença de apenas uma zona de junção (SUDERMAN, 2018).

A análise morfológica é utilizada para determinar as características de superfície do filme, de modo que permite a avaliação da regularidade da dispersão polimérica da matriz. Geralmente é utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) por permitir visualizações bastante detalhadas, evidenciando rachaduras e imperfeições que possa estar presente (SARTORI *et al.*, 2016).

O conteúdo de amilose, temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), cristalinidade, tipo e quantidade de plastificante utilizado, e a fonte botânica do amido são os fatores que mais influenciam nas propriedades dos filmes à base de amido (PELISSARI *et al.*, 2018).

### 3 - OBJETIVOS GERAIS

#### 3.1. Objetivo geral

Desenvolver bioplásticos à base de amido de banana da terra verde (*Musa paradisiaca* L.) nativo e modificado por tratamento térmico com baixa umidade (TTBU) e avaliar a influência da modificação física nas propriedades dos bioplásticos.

#### 3.2. Objetivos específicos

- Extrair o amido de banana da terra verde (*Musa paradisiaca* L.);
- Modificar o amido obtido fisicamente utilizando o tratamento térmico em baixa umidade (TTBU);
- Determinar a composição química do amido nativo e as propriedades de pasta do amido nativo e modificado;
- Determinar perfil reológico da solução filmogênica;
- Produzir filmes do amido nativo e modificados de banana da terra verde (*Musa paradisiaca* L.);
- Caracterizar os filmes produzidos em relação à espessura, permeabilidade ao vapor de água, solubilidade, propriedades mecânicas, morfológicas, térmicas e propriedades química por FTIR.

### III. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAL, Hairul; *et al.* A simple method for improving the properties of the sago starch films prepared by using ultrasonication treatment, **Food Hydrocolloids**, v. 93, p. 276-283, 2019.
- ACEVEDO, E. A; *et al.* Physicochemical, digestibility and structural characteristics of starch isolated from banana cultivars, **Carbohydrate Polymers**, v. 124, p. 17–24, 2015.
- ASHOK, A; MATHEW, M; REJEESH, C. R. Innovative Value Chain Development of Modified Starch for a Sustainable Environment: A Review, **International Journal of Polymer Science and Engineering**, v. 2, n. 1, p. 20-32, 2016.
- ASHOK, 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.
- BASIAK, E; LENART, A; DEBEAUFORT, F. How glycerol and water contents affect the structural and functional properties of starch-based edible films, **Polymers**, v. 10, n. 4, p. 412, 2018.
- BEMILLER, J. N; HUBER, K. C. Physical Modification of Food Starch Functionalities, **Annu. Rev. Food Sci. Technol.**, v. 6, p. 19-69, 2015.
- CAZÓN, P; *el al.* Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review, **Food Hydrocolloids**, v. 68, p136-148, 2017.
- CORDEIRO, M. J. M; *et al.* The impact of heat-moisture treatment on the properties of *Musa paradisiaca* L. starch and optimization of process variables, **Food Technology & Biotechnology**, v. 56, n. 4, October-December 2018.
- EMADIAN, S. M; ONAY, T. T; DEMIREL, B. Biodegradation of bioplastics in natural environments, **Waste Management**, v. 59, p. 526–536, 2017.
- EMBRAPA. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/> > Acesso em: 08 de setembro de 2019.
- EUROPEAN BIOPLASTICS. Disponível em: < <https://www.european-bioplastics.org/t>> Acesso em: 08 de setembro de 2019.
- FREITAS, M. C. J.; TAVARES, D. de Q. Caracterização do grânulo de amido de bananas (Musa AAA-Nanicão e Musa AAB-Terra), **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n.2, p. 217–222, 2005.
- GAO, F. *el al.* Preparation and characterization of starch crosslinked with sodiumtrimetaphosphate and hydrolyzed by enzymes, **Carbohydrate Polymers**, v. 103, p. 310– 318, 2013.
- STATISTICA. Global plastic production from 1950 to 2018 (in million metric tons)\*. Disponível em: < <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>> Acesso em: 08 de setembro de 2019.
- 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, n. 15, p. 135-143, March 2018.
- IBGE Disponível em: < <https://www.ibge.gov.br/> > Acesso em: 08 de setembro de 2019.
- ISOTTON, F. S; *et al.* The plasticizer effect on preparation and properties of etherified corn starch films, **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 717–724, 2015.

- IZIDORO, D. R; *et al.* Physical and chemical properties of ultrasonically, spray-dried green banana (*Musa cavendish*) starch, **Journal of Food Engineering**, v. 104, p. 639–648, 2011.
- KARAN, H; *et al.* Green Bioplastics as Part of a Circular Bioeconomy, **Trends in Plant Science**, v. 24, n.3, p. 237-249, 2019.
- LEBRETON, L; *et al.* Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic, **Scientific Reports**, v. 8, n. 4666, 2018.
- LIU, J; *et al.* Functional, physicochemical properties and structure of cross-linked oxidized maize starch, **Food Hydrocolloids**, v. 36, p. 45-52, 2014.
- LOPEZ, O. V; *et al.* Physicochemical characterization of chemically modified corn starches related to rheological behavior, retrogradation and film forming capacity, **Journal of Food Engineering**, v. 100, p. 160-168, 2010.
- LUMDUBWONG, N. Applications of Starch-Based Films in Food Packaging, **Reference Module in Food Science**, 2019.
- MALI, S; *et al.* Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização, **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, jan. /mar. 2010.
- MANIGLIA, B. C; *et al.* Which plasticizer is suitable for films based on babassu starch isolated by different methods? **Food Hydrocolloids**, v. 89, p. 143-152, April 2019.
- MOLAVI, H; RAZAVI, S. M. A.; FARHOOSH, R. Impact of hydrothermal modifications on the physicochemical, morphology, crystallinity, pasting and thermal properties of acorn starch, **Food Chemistry**, v. 245, p. 385-393, 2018.
- MOURA, I. G; *et al.* Bioplastics from agro-wastes for food packaging applications, **Food Packaging**, p. 223-263, 2017.
- NOGUEIRA, G. F; FAKHOURIBC, F. M; OLIVEIRA, R. A. Extraction and characterization of arrowroot (*Maranta arundinaceae* L.) starch and its application in edible films, **Carbohydrate Polymers**, v. 186, n. 15, p. 64-72, April 2018.
- PARKER, R; RING, S. G. *et al.* Aspects of the Physical Chemistry of Starch, **Journal of Cereal Science**, v. 34, p. 1–17, 2001.
- PELISSARI, F. M; *et al.* Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*), **Food Hydrocolloids**, v. 30, n. 2, p. 681-690, March 2013.
- PELISSARI, F. M; *et al.* **Starch-Based Edible Films and Coatings: An Eco-friendly Alternative for Food Packaging**. In: CLERICI, M. T. S; SCHMIELE, M. Starches for Food Application, Chemical, Technological and Health Properties. Londres: Academic Press, 1<sup>st</sup> Edition, 2018, 359-420.
- 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. 0, n. 0, p. 1–10, 2015.
- PEREZ, S; BALDWIN, P. M.; GALLANT, D. J. Structural Features of Starch Granules. In: BEMILLER, J. N; WHISTLER, R. L. **Starch: Chemistry and Technology**. Elsevier Inc, 2009. p. 149-192.
- REDDY, M. M., MISRA, M., MOHANTY, A., Biodegradable blends from plasticized soy meal, polycaprolactone and polybutylene succinate, **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 297, p. 455-463, 2012.

REDDY, M. M., VIVEKANANDHAN, S., MISRA, M., BHATIA, S. K., MOHANTY, A., Biobased Plastics and Bio nanocomposites: Current Status and Future Opportunities, **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1653-1689, 2013.

RIBEIRO, E. P. Química de Alimentos, 2º edição – São Paulo: Blucher, 2007.

SARTORI, T; MENEGALLI, F. C. Development and characterization of unripe banana starch films incorporated with solid lipid microparticles containing ascorbic acid, **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 210-219, 2016.

SILVA, S. O. S; *et al.* Análise colorimétrica das biomassas de banana verde das variedades prata e brs scs belluna. *In*: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 36º, 2018, Belém. **Anais...** Belém: Food Science and Technology, 2018. p.1-6.

SUDERMAN, A, 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.

THAKUR, R; *et al.* Starch-based films: Major factors affecting their properties, **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 1079–1089, 2019.

UTRILLA-COELLO, R; *et al.* In vitro digestibility, physicochemical, thermal and rheological properties of banana starches, **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 154-162, 2014.

VAMADEVANA, V; *et al.* Impact on molecular organization of amylopectin in starch granules upon annealing, **Carbohydrate Polymers**, v. 98, p. 1045–1055, 2013.

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

YADAV, B. S; GULERIA, P.; YADAV, R. B. Hydrothermal modification of Indian water chestnut starch: Influence of heat-moisture treatment and annealing on the physicochemical, gelatinization and pasting characteristics, **LWT - Food Science and Technology**, v. 53, p. 211-217, 2013.

ZAMÚDIO-FLORES, P; *et al.* Films Prepared with Oxidized Banana Starch: Mechanical and Barrier Properties, **Starch - Stärke**, v. 58, p. 274–282, 2006.

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

ZHANG, P; HAMAKER, B. R. Banana starch structure and digestibility, **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1552–1558, 2012.



## CAPÍTULO 2

---

**Artigo 1:** Desenvolvimento de bioplásticos à base de amido de banana da terra verde (*Musa paradisiaca* L.) modificado por tratamento térmico de baixa umidade (TTBU)

---

\*Este artigo será submetido à revista *Industrial Crops & Products* (INSS:0926-6690), classificação A1 (Área-Ciência de Alimentos), Qualis-Capes 2013-2016, Fator de impacto: 4.191.

**Development of starch-based bioplastics of green plantain banana (*Musa paradisiaca* L.)  
modified with heat-moisture treatment (HMT).**

Eduardo Bruno Macêdo Viana<sup>a</sup>, Natalia Oliveira Leite<sup>b</sup>, Jéssica Souza Ribeiro<sup>a</sup>, Cassiara Carmelo Eloi de Sousa<sup>c</sup>, Jaime Vilela de Resende<sup>b</sup>, Leandro Soares Santos<sup>a</sup>, Cristiane Martins Veloso<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Process Engineering Laboratory, State University of Southwest Bahia, 45700-000, Itapetinga, BA, Brazil

<sup>b</sup> Laboratory of Food Refrigeration, Federal University of Lavras, 37200-000, Lavras, MG, Brazil

<sup>c</sup> Multidisciplinary Health Institute, Federal University of Bahia, 45029-094, Vitória da Conquista, BA, Brazil.

\*Corresponding to: Prof. Cristiane Martins Veloso, Process Engineering Laboratory, State University of Southwest Bahia, 45700-000, Itapetinga, BA, Brazil

Tel: +557732618659

E-mail address: [crismveloso@yahoo.com.br](mailto:crismveloso@yahoo.com.br) (C. M. Veloso)

## Abstract

The present work developed bioplastics with native and hydrothermal modified starch by heat moisture treatment (HMT), extracted from green plantain banana (*Musa paradisiaca* L.), aiming to evaluate this modification in the properties of bioplastics. Chemical and structural characteristics of the native starch were determined, as well as pasting properties of native and modified starch, rheological behavior of the film-forming solutions, the physicochemical, mechanical, morfoestructural and FTIR analysis of the films. The physical modification led to changes in the mechanical properties and water vapor permeability of the films produced. When comparing PM4 treatment (25% moisture, 100°C temperature and 23,92 hours) with the native starch there is an increase in shear stress resistance from  $15,893 \pm 2,186 \text{ MPa}$  to  $27,093 \pm 2,635 \text{ MPa}$ , elongation from  $3,813 \pm 0,316\%$  to  $5,983 \pm 0,714\%$ , puncture resistance from  $160,729 \pm 10,859 \text{ N}$  to  $251,779 \pm 12,113 \text{ N}$  and deformation from  $2,020 \pm 0,065 \text{ mm}$  to  $2,803 \pm 0,125 \text{ mm}$ . The water vapor permeability decreased from  $0,6797 \pm 0,033 \text{ g water} \cdot \text{mm} \cdot \text{day}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{kPa}^{-1}$  to  $0,5437 \text{ g water} \cdot \text{mm} \cdot \text{day}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{kPa}^{-1}$ . A correlation between mechanical properties of the films and pasting properties of the starches were observed. For less values of pasting viscosities promoted greater elongation percentages in the films. The produced bioplastic with MF4 presented the best set of results compared to the native starch, highlights to elongation (5,98%) and puncture deformation (2,803mm).

**Key-words:** Modified starch, Water vapor permeability, Mechanical properties, Pasta properties.

## 1. Introduction

The annual consumption of plastic worldwide has reached more than 359 million thousand tons. Its use seems to be indispensable due to overall benefits to society, especially technological and economic contribution in packing for food conservation. Despite their advantages, long time to decompose in the environment associated with inadequate disposal, leads to questioning their real viability and creates field for researches to approach that matter (Emadian et al., 2016; Ashok et al., 2018; Lebreton et al., 2018; Garside, 2019).

In this context, bioplastics arises as a set of different materials that are classified into three main groups: biologic-based materials; biological-based and biodegradable materials; and fossil fuel-based plastics with are biodegradable. Bioplastics presents a sustainable solution to the environment (reflecting in the chain production as a whole) for it reduces the CO<sub>2</sub> emission, enhances energy efficiency, diminishes non-renewable material use and possess a closed life cycle (Vieira et al., 2011; Bioplastic European, 2014; Ashok et al., 2018; Karan et al., 2019).

There are many capable raw-materials of being employed to bioplastic production, standing out starch as one of the first biopolymers to be applied for this purpose. Bioplastics starch-based represents 85-90% of those available on the market and are produced with native or modified starch, isolated or mixed with synthetic compounds (Ashok et al., 2018). Generally, starch presents in its composition a major amylopectin content (up to 80%) and less amylose. Those proportions influence directly on the starch's technological properties, such as the ability to form films and coating (Ashok et al. 2016; Pepe et al., 2016; Sagnelli et al., 2016). Amylose and amylopectin ratio may vary according to the starch botanical source and so it becomes evident the importance of researching alternative sources (Vamadevan and Bertoft, 2020).

Among those alternative starch sources, the green plantain banana could be a viable option to bioplastic production due to its vast abundance worldwide, starch yield of extraction (>70% dry basis) and amylose proportion ( $\approx$  25%) when compared to roots and tubers starch

sources. Brazil has potentialized its production and has been highlighted among the main worldwide banana production countries. It's the third major global producer, behind China and India, with production of approximately 7.1 million tons, highlighting the state of Bahia with approximately 1 million tons collected (Lédo et al., 2018; IBGE, 2020).

Despite its advantages, starch has some technological issues that limits its use for bioplastic production, such as low resistance to temperature and tension, high susceptibility to thermal decomposition and high hydrophilicity. To overcome these limitations physical treatments, chemical or a combination of both are used in order to change these intrinsic characteristics and enable greater functionality. One of the methods to physically modify starch is the heat moisture treatment (HMT), with consists of variation of temperature and moisture that alters starch's physicochemical properties, without destroying the granules structure (López et al., 2010; Zavareze et al., 2012, Yadav et al., 2013; Gao et al., 2014).

The physical modification by HMT promotes a rearrangement in the starch helicoidal structure of both amorphous and semi-crystalline regions, increasing its gelling and enthalpy temperature, decreasing viscosity and retrogradation rate, with enhances resistance to temperature, facilitates molecular mobility and film formation (López et al., 2010; Zavareze et al., 2012, Yadav et al., 2013; Gao et al., 2014).

HMT demonstrated to be effective to promote changes in pasta properties of native starch from banana plantain cultivars pointing its sensibility to this thermal treatment; however, there are no studies in literature with emphasis on the effect of this modification in the green banana plantain starch capacity to form bioplastics (Cordeiro et al., 2018).

Thus, the objective of this study was to develop bioplastics with green banana plantain cultivar starch (*Musa paradisiaca* L.) in its native state and physically modified by heat moisture treatment (HMT), aiming to evaluate the influence of physical modification in the bioplastic's properties.

## **2. Materials and methods:**

### **2.1 Starch extraction and characterization**

#### **2.1.1. Raw material**

Green plantain banana fruits were purchased in marketplaces of Vitória da Conquista – BA, and selected by maturity degree, considering only those with completely green peel.

#### **2.1.2. Starch extraction**

Starch extraction were conducted according to method described by Moorthy (1991), with modifications. The fruits were sanitized, unpeeled, cut into 3mm slices and immersed in a 0,03 mol. L<sup>-1</sup> ammonia hydroxide solution, in a 1:7 proportion (pulp mass/ ammonia solution volume). The resultant mass was sifted in 50 and 200 mesh sieves. The mixture was left to rest, the supernatant was discarded and the starch was suspended with distilled water. The last step was repeated for four times or until the supernatant presented a transparent aspect, as well as it could observe the white starch at the bottom of the recipient. The obtained material was submitted to drying in a forced air oven at 40°C for approximately 24 hours. The resultant powder was sifted (60 mesh), identified and stored into hermetically closed packages.

#### **2.1.3. Native starch chemical characterization**

The moisture content, ashes and protein were determined according to AOAC methods 925.1, 923.03, and 991.20, respectively (AOAC, 2016). The total lipids were determined according to method described by Bligh and Dyer (1959). The apparent amylose determination was conducted which is based on the transmission of light through the colored complex the amylose forms when reacting with iodine , according to method described by Martinez and Cuevas (1989), with modifications on the mass and dilution degree utilized.

## 2.2. Physical modification of native starch by heat moisture treatment (HMT)

The physical modification of starch was realized according to method described by Chung, Liu and Hoover (2009). The conditions employed in this study (temperature, time and moisture content) were selected based on the results obtained by Cordeiro *et al.* (2018), using as choice criteria those conditions that resulted in modifications on the starch pasting properties (retrogradation and pasta viscosity). Being the chosen treatments those in which the tendency values of retrogradation and pasta viscosity obtained were inferior and superior to the values obtained to native starch, aiming to evaluate this effect on the bioplastic's properties. The selected treatments are presented in Table 1.

Initial moisture content was determined, being adjusted latter by adding water to reach the desired moisture content according to Eq. 1.

$$M_a = \left( \frac{(100 - W_i)}{(100 - W_f)} - 1 \right) \times M \quad (1)$$

Where:  $M_a$  (g) is the quantity of water to be added,  $W_i$  (%) is the initial moisture in wet basis,  $W_f$  (%) is the final desired moisture content in wet basis and  $M$  is the sample mass.

**Table 1.** Parameters used in the treatment for thermal modification of green plantain banana starch (*Musa paradisiaca* L.).

Treatment	Moisture (%)	Temperature (°C)	Time (h)
PM01	19.0	88.0	6.5
PM02	19.0	88.0	19.5
PM03	31.0	112.0	19.5
PM04	25.0	100.0	23.92

PM=Physical modification.

A sample of 50 g of native starch was placed in a reactor with internal teflon recipient and an external recipient of stainless steel. Distilled water was added to the starch with a dropper and homogenized with the aid of a spatula and glass stirring rod, followed by storage under refrigeration at 4°C for 24 hours, to allow water diffusion throughout the sample. The hermetic sealed sample was heated in a drying oven observing the determined times and temperatures. Afterwards, the starch was removed from the reactor, placed spread into petri dishes and dried on a forced air oven (Nova Instruments, model NOVA NI 1515I, Piracicaba - SP, Brazil) at 40°C until it reached moisture content around 12%. After drying the starch was triturated, sieved in 80 mesh sieves, identified and stored at room temperature until its use.

### **2.3. Pasting properties determination of native and modified starches**

The pasting properties were determined on Rapid Visco Analyser – RVA (Perten. RVA 4500. Hudding. Sweden), according to the method described by Weber, Collares-Queiroz and Chang (2009), with modifications. Starch suspensions of 0.1 g.mL<sup>-1</sup> were analyzed using a pattern method number 2, in which the equipment was kept at 50°C for 1 minute, followed by heating up to 95°C at 6°C.min<sup>-1</sup> rate, maintaining temperature for 5 minutes, then cooling to 50°C, also at 6°C.min<sup>-1</sup> rate. The measured parameters were initial viscosity (cold), peak viscosity, final viscosity, drop in viscosity (breakdown) and tendency to retrogradation (setback), expressed in centipoise (cP), as well as pasting temperature (°C).

### **2.4 Bioplastic preparation and rheological evaluation of film-form solution**

The film-form solution was prepared with native and modified green banana starch (3% m/v) and distilled water. The suspension was homogenized with magnetic agitator for 30 minutes to reach complete hydration of the starch. Then it was added 25% (m/m) of glycerol (determined in relation to the starch mass used) and then heated (80°C) under constant agitation until complete starch gelatinization (20 minutes). Afterwards it was promoted homogenization with a Turrax agitator (Tecnal, model TE-102, Piracicaba, SP, Brazil) at 12,000 rpm for 30



minutes, to promote the mixture of the formulation. The solution was sonicated in an ultrasound bath (40 kHz ultrasonic frequency, 135 W e 25°C) (Unique, model USC 1600A, Indaiatuba – SP, Brazil) to remove bubbles. Then, 380 mL of the film-forming solution was verted into a Teflon surface recipient of 540 cm<sup>2</sup> followed by drying at 38°C on a forced air oven (Nova Etica, model 400 ND, Vargem Grande Paulista – SP, Brazil) for approximately 40 hours, aiming to slowly eliminate the solvent to produce the film, characterizing, therefore, the use of the casting technique for bioplastic production. After drying, the bioplastics were removed from the Teflon surfaced recipients and conditionate into controlled temperature of 23°C (±2°C) e relative humidity of 50% (±5%) utilizing an incubator BOD (Splabor, model SP-500, Presidente Prudente – SP, Brazil) before the analyses, according to D618-00 method (ASTM, 2008). The bioplastics were produced in three repetitions, with fifteen bioplastic samples.

#### **2.4.1 Rheological profile evaluation in stationary assay of the film-form solutions**

The rheological behavior of the film-form solutions was evaluated using a rheometer (Brookfield, model DV-III Ultra, USA), with SC4-34 spindle, being the response graphs generated on Origin 8 software. The Power Law model (Eq. 2) was adjusted to the obtained data. All rheological analyses were conducted in triplicate.

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (2)$$

Where:  $\tau$  is the shear stress (Pa),  $K$  is the consistency index (Pa.s<sup>n</sup>),  $\dot{\gamma}$  is the deformation rate (s<sup>-1</sup>) and  $n$  is the fluid behavior index.

### **2.5. Characterization of the bioplastics**

#### **2.5.1. Thickness**

The film thickness was determined with a digital micrometer (Mitutoyo, Suzano, SP, Brazil) with accuracy of 0.001mm. The measures were determined by the mean of ten measurements realized in random regions of the film.

### 2.5.2. Water solubility

The film solubility was determined in triplicate according to the method described by Gontard et al. (1994) with adaptations. Initial sample mass of the film (5cm x 2cm) was determined after drying in an oven (Sterilifer, model SX 1.2 DTME, Brazil) at 105°C for 24 hours. The dried films were immersed in 50 mL of distilled water onto Falcon tubes and maintained under orbital agitation at 90 rpm, at 24°C for 24 hours. Subsequently the samples were removed from the tubes and dried at the same conditions as previously described to determine the final mass. The solubility was expressed in percentage of material solubilized by Eq. 3.

$$S = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \quad (3)$$

Where:  $M_1$  is the initial mass (g) and  $M_2$  is the final mass (g).

### 2.5.3. Water activity

The water activity was determined in a water activity analyzer by dew point (AquaLab, model 3TE, USA) at 25°C.

### 2.5.4. Water vapor permeability (WVP)

The water vapor permeability was measured by the method of capsules described by method E96 (ASTM E96M-16, 2016) with modifications. The bioplastic was sealed in capsules of permeation containing silica, deposited into desiccator containing water, at temperature of 24°C and 100% relative humidity, both kept constantly. The mass gain was determined by weighting the capsules of permeation in analytical balance, in intervals of 2 hours in the first 24 hours. The WVP values of the samples were determined according to Eq. 4.

$$WVP = \frac{PWVR \times e}{P_{sat} \times (UR1 - UR2)} \quad (4)$$

Where: PWVR is the permeability to water vapor rate (angular coefficient of the line generated with data on the amount of water absorbed as a function of time);  $e$  is the thickness of the bioplastic (mm);  $P_{sat}$  is the pressure of saturation at the testing temperature (3,169 kPa); UR1 is the relative humidity of the desiccator (100%) and UR2 is the relative humidity inside the capsule (0%).

### **2.5.5. Mechanical properties**

The tension tests were performed on a texturometer (Stable Microsystems, model TATX2i, England), attending the guidelines of the standard method D882-02 (ASTM, 2010). The bioplastics were cut into strips of 100 mm x 10 mm, placed between probes with initial distance of 50 mm, registering force and deformation along a 0.8mm/s extension. The Young modulus (MPa), tensile strength (MPa) and stretching at break (%) were calculated by the Exponent Lite software (version 6.1.11.0). Ten samples of each bioplastic were analyzed in three replicates.

The puncture analysis was also performed on a texturometer (Stable Microsystems, model TATX2i, England), originating the following parameter responses: puncture force and puncture deformation. The bioplastics were cut into squares of 9 cm<sup>2</sup>, held on an acrylic board with an opening in the middle of 2.1 cm of diameter. The samples were perforated with a probe (P/5S) with speed of 0.8 mm/s. The puncture force and puncture deformation were calculated using the Exponent Lite software (version 6.1.11.0). The tests were conducted in five samples of each bioplastic.

### **2.5.6 Morph Structural analysis by Scanning Electron Microscopy (SEM)**

The micrographs of the bioplastics were obtained with a scanning electron microscope (model LEO 1430 VP, England) with a voltage accelerator of 10kV. The bioplastics were previously cut with liquid nitrogen, fixed in stubs with a dual face adhesive tape, positioned to

generate images under transversal and surface perspectives, and sprayed with gold particles of 200 angstroms for 180 seconds.

### **2.5.7. Thermal properties determination by Differential Scanning Calorimeter (DSC)**

The thermal analysis was performed in a DSC calorimeter (TA model 60, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan) using approximately 2 mg of each sample in aluminum crucibles. The curves were obtained in two stages, which were: first, heating the samples from 25°C to 140°C (kept constant for 10 minutes), with heating rate of 10°C.min<sup>-1</sup>; after that, the samples were refrigerated at -40°C and the heated up to 140°C with the same parameters as the first stage. The glass transition temperature was obtained on the second run, calculated by the mean value of the final and initial DSC curves according to the D3418-03 method (ASTM International, 2012).

### **2.5.8. Infrared Absorption Spectrophotometry with Fourier Transform (FTIR)**

The FTIR spectrums were obtained in a spectrometer (Agilent, model Cary 630, St. Clair, USA). The spectrums were registered in the absorbance mode from 600 to 4000 cm<sup>-1</sup> (medium infrared region) with 4 cm<sup>-1</sup> of resolution by total attenuated (ATR).

## **2.6. Statistical analysis**

The data were submitted to one-way analysis of variance (Tukey test), considering  $p < 0.05$ , using the Statistical Analysis System (SAS) University program.

## **3. Results and discussion**

### **3.1. Chemical characterization of native and modified starches**

In Table 2 are presented the composition results of the native starch and the yield of extraction process. The yield of the extraction process used in this study is close to values observed on traditional sources of starch, such as cassava (18.98%) and potato (16.5%), which

strengthens the green banana plantain potential as source of starch (Altemimi, 2018; Sajeev et al., 2012). However, this value was less than to Cordeiro et al. (2018) yield of 19.4%, following the same method of analysis, and Pelissari et al. (2012), which obtained 28.5% yield of extraction by using an extraction solution with potassium metabisulfite, 1:2 ratio. Different stages of maturation, as well as the variety of the fruit and the process of extraction are factors that may influence the yield of extraction (Bi et al., 2017; Pelissari et al., 2012).

The ashes content found in the samples could contain phosphor, which is a large negatively charged ion that could cause fragility of the starch granule, due to electromagnetic repulsion and disruption of amylopectin bonding, reflecting therefore on the starch pasta properties and bioplastic formation (Leonel et al., 2020). The moisture content is within the safe margin for its conservation, below 15 %, resulting in inhibition of microbial growth by water limitation availability. The protein and total lipids analysis are very important especially when planning to develop bioplastics, for these constituents interacts with amylose molecules leading to changes in the film conformational profile (Pelissari et al., 2013). The quantity of these constituents on the starch were too low to promote any effect. The apparent amylose results in the native banana starch were similar to the values found by Pelissari et al. (2013) (31.5%) and less than the values found by Cordeiro et al. (2018) (53.7%). It is normally associated amylose content to film formation due to its vital importance composing the matrix network with double-helical junction zones, dispersed in water in the film-form solution after gelatinization, also known as retrogradation process (Lumdubwong, 2019).

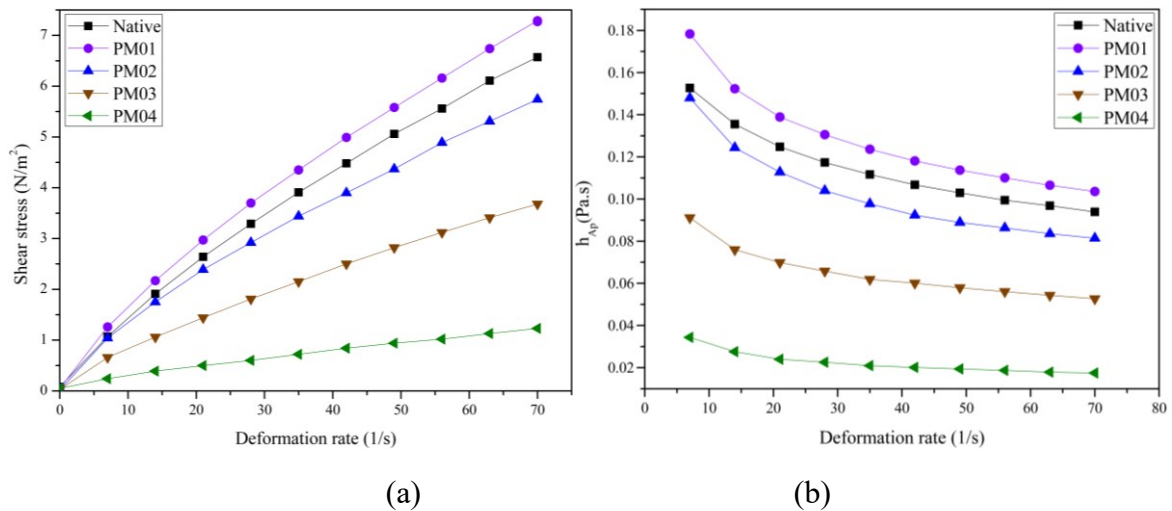
**Table 2.** Centesimal composition of green banana (*Musa paradisiaca* L.) starch.

Parameters	Results
Extraction yield (g/100g of pulp)	17.87
Ashes (%)	1.23±0.22
Moisture content (%)	11.20±0.11

Proteins* (%)	<0.001
Total Lipids* (%)	0.06±0.028
Apparent Amylose (%)	31.6±0.063

\*Results in wet basis. Same letters in the same line  $p>0.05$ .

Fig. 1a presents the shear stress graphs as a function of the deformation rate and Fig. 1b presents the apparent viscosity graphs of the film-form solutions of the green banana (*Musa paradisiaca* L.) native and modified starch. The rheology study of the film-form solutions is important, for their results are associated with properties such as spreadability, thickness, uniformity and mechanical properties of the bioplastic. It is possible to observe that as the shear stress increases there was a decrease on the apparent viscosity of the film-form solutions, characteristic of pseudoplastic solutions. This behavior was proved by the values found for  $n$  (Table 3), which were less than 1 for all film-form solutions evaluated.



**Fig. 1.** (a) Shear stress curves as a function of the deformation rate of the film-form solutions and (b) apparent viscosity graphs of the film-form solutions of the green banana (*Musa paradisiaca* L.) native and modified starch.

Film-form solutions prepared with PM03 and PM04 samples presented lower apparent viscosities and lower values on consistency index (Table 3), which can lead to the production of bioplastics with much organized and cohesive structures. In both cited treatments, higher

temperature was used along with longer periods of time exposure. In those conditions occurs major changes in the starch granules, increasing the swelling capacity and decreasing the amylose lixiviation, as well as more intermolecular interaction possibilities due to the configuration rearrangements of amylose and amylopectin. This starch modification profile was also observed by Molavi et al. (2017) for hydrothermally modified acorn starch with HMT and Liu et al. (2020) whom tested HMT modification on different starch botanical sources damaged with ball mill. The viscosity reduction allows more freedom for the starch molecules to form three-dimensional network between amylose-amylose, amylose-glycerol, amylose-amylopectin, reflecting directly on the bioplastic's properties produced from these starches (Ma et al., 2017; Steffe, 1996).

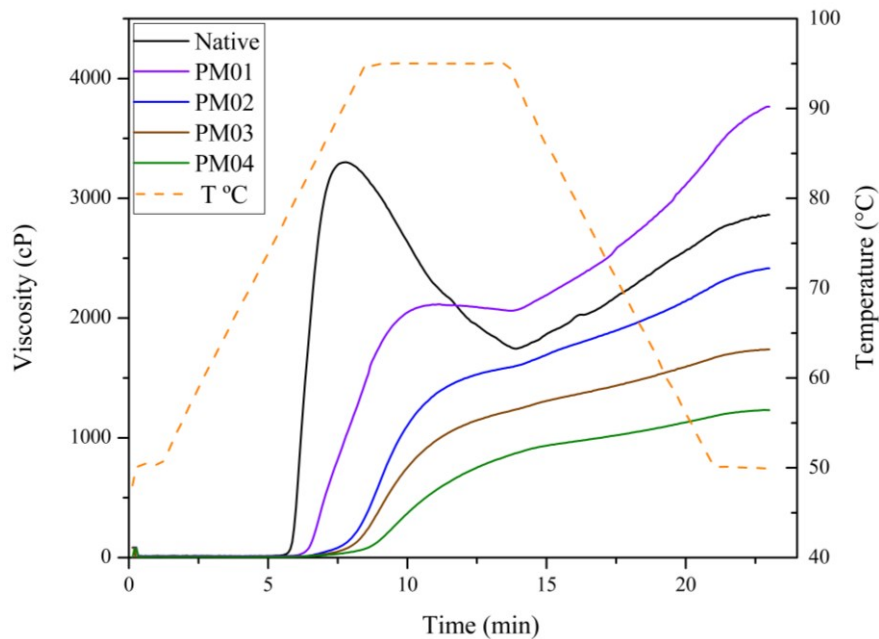
**Table 3.** Rheological parameters for the film-form solutions adjusted to the Power Law model.

<b>Treatments</b>	<b>k</b>	<b>n</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>RMSE (N/m<sup>2</sup>)</b>
Native starch	0.240	0.780	1.00	0.0045
PM01	0.280	0.760	1.00	0.0014
PM02	0.240	0.750	1.00	0.0013
PM03	0.130	0.790	1.00	0.0066
PM04	0.040	0.780	1.00	0.0027

The pasting properties of the native and modified starches by RVA are presented in Fig. 2 and Table 4.

There was significant difference between the evaluated parameters for native starch and modified starches for pasting properties results. The heat moisture treatment influenced significantly the pasting properties of the starches, leading to a reduction of maximum viscosity, decreased viscosity break parameter, which even reached negative values, and there was increase in the values of pasting temperature, indicating better stability of the starch when exposed to temperature and shear. Comparing native starch with PM04, for instance, there is

an increase of 8.81% on pasting temperature, whereas final viscosity decreased 56.81%. These results suggest an increase on the granules intermolecular bounding strength, resulted from the molecular rearrangements, culminating into less swelling capacity and amylose lixiviation, resulting in the decreased pasting viscosity (Pepe et al., 2016). The tendency to retrogradation also decreased according the degree of intensity of the applied modification, except for sample PM01 (which less aggressive conditions were applied). The observed behavior for PM01 shows that the granules have less expansion capacity, but high capacity to retain expansion.



**Fig. 2.** Viscosity profile of the native and modified starches obtained by Rapid Visco Analyser – RVA.

The chosen conditions applied for HMT was based in the results from Cordeiro et al. (2018), choosing the parameters that could lead to obtaining modified starches with pasting viscosity and retrogradation superior and inferior to the native starch, last property is related to the capacity of recrystallization and cross-linked bounding formation, mainly of amylose, influencing, consequently, the bioplastics properties.

The RVA analysis presented results in line with the apparent viscosity of the film-form solution findings, with a higher value of final viscosity of PM01 compared to native starch,



higher maximum viscosity of the native starch compared to PM01, and lower viscosity for the other treatments when compared with the native starch. This behavior occurs due to the increase of intermolecular interactions in the PM01 samples compared to the others.

**Table 4.** Pasting properties of the native and hydrothermally modified starches of green banana (*Musa paradisiaca* L.) by Rapid Visco Analyser (RVA).

Treatments	Native Starch	PM01	PM02	PM03	PM04
Peak viscosity (cP)	3347±52.0a	2111±15.1b	1598±80.5c	1179±5d	804±4.5e
Drop in viscosity (cP)	1558±3.5a	65.33±13.3b	-3.00±0.0c	-4.00±0.0d	-5.66±0.5e
Final viscosity (cP)	2867±6.6a	3746±16.2b	2400±13.0c	1727±14.3d	1238±8.6e
Tendency to retrogradation (cP)	1078±50.5a	1700±22.6b	799±84.2c	544±14.3d	428±4.7e
Peak time (min)	7.82±0.0a	11.19±0.1b	13.00±0.0c	13.00±0.0c	13.00±0.0c
Pasting temperature(°C)	73.66±0.1a	76.83±0.2b	79.08±0.3c	79.78±0.4c	80.78±0.4d

Same letters in the same line p>0.05; Different letters in the same line p<0.05

### 3.2. Analysis of the bioplastics produced from native and hydrothermally modified green banana starch with heat moisture treatment (HMT)

The results referred to moisture resistance properties are presented in Table 5. The water vapor permeability (WVP) analysis is carried out to evaluate water free flow, which is directly correlated to matrix homogeneity or not, and permeation, which relates to the component's solubility and diffusion process (Teixeira et al., 2017). There was a significant difference between the treatments. All produced bioplastics with modified starch presented less water vapor permeability when compared to native starch, suggesting a better cohesion in the bioplastic matrix. Which is desirable in some applications where water resistance and food integrity are required, for the lower water vapor permeability, the lower the migration of water to and from the food product (Caetano et al., 2018; Sharma and Singh, 2016). This result is

attributed to the changes caused by physical treatment on the modified starches, reflecting in greater degree of interaction between the starch molecules and consequently resulting in a much organized and compact matrix formation of the bioplastic, as observed for tendency to retrogradation.

**Table 5.** Resistance to moisture of the bioplastics produced with native and hydrothermally modified green banana (*Musa paradisiaca* L.) starches.

Analyses	Starch Modification					p-value
	Native	PM01	PM02	PM03	PM04	
WVP (g water.mm.da <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> .kPa <sup>-1</sup> )	0.764±0.018 <b>a</b>	0.567±0.035 <b>b</b>	0.563±0.018 <b>b</b>	0.569±0.006 <b>b</b>	0.609±0.039 <b>b</b>	<0.001
A <sub>w</sub>	0.523±0.003 <b>c</b>	0.492±0.005 <b>bc</b>	0.440±0.017 <b>ab</b>	0.427±0.002 <b>a</b>	0.515±0.045 <b>c</b>	<0.001
Solubility (%)	17.80±0.007 <b>a</b>	16.37±0.010 <b>a</b>	17.59±0.01 <b>a</b>	16.36±0.01 <b>a</b>	15.97±0.017 <b>a</b>	0.3612

Same letters in the lines p>0.05; Different letters in the lines p<0.05.

Water activity is related to the water availability of water interacting into the matrix and possibly available for chemical reactions and microbiological growth. There was significant difference for the analyzed bioplastics. With exception of PM04, all bioplastic had less water activity when compared to the native starch bioplastic, indicating greater H<sub>2</sub>O-polymer interaction and, consequently, less formation of junction zones. For the solubility results, there was no significant difference between the bioplastics produced. The bioplastic solubility can be associated to the interaction of components involved on the polymeric network formation, as well as polarity; considering the components used in the bioplastic production were hydrophilic it correlates to greater solubility. The results from the present work were better when compared to the results obtained by Pelissari et al. (2013), with bioplastics developed with native green banana (*Musa paradisiaca* L.) starch, with solubility of 21,3±1,7% and water vapor permeability of 2,0±0,2 (g water.mm.day<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>.kPa<sup>-1</sup>).

The results obtained from the tension and puncture analysis presented significant difference among the treatments (Table 6). The Young modulus, which evaluates material rigidity, considering the major the value more rigid the material, increased in the modified starch produced bioplastic when compared to the native starch bioplastic. The same behavior was observed for tensile strength, which suggests greater cohesion and resistance to these bioplastics, being an interesting result for developers whom need starch-based bioplastics with more overall resistance. Only PM03 and PM04 had greater value for elongation when compared to the native starch bioplastic. These results are related to the modifications promoted on the starch granules by HMT. Molecular rearrangement promoted a reduction on the viscosity of the film-form solutions, reflecting directly on the organization and degree of compaction of the amylose molecules, promoting upgrades on the bioplastic network formation due to lower viscosity of the film-form solution, increasing the degree of freedom of the molecules to rearrange. This phenomenon on starch granules is interesting to apply on film-forming applications that needs the increased network organization, and may not be indicated for applications where starch is expected to donate viscosity to the formulation, such as for food production. Exception PM02, the others bioplastics had increased puncture force and puncture deformation capacity, because of the greater cohesion and better structuring of the starch molecules network formation. This exception could be attributed to the pasting properties; although PM02 had some modification degree on the starch granule, as it can be noticed on pasting temperature raise, it was however not enough to reflect on the mechanical properties. Even though retrogradation parameter is commonly associated with the film-form capacity of a starch solution, for this specific work, it did not exercise the greater benefits in the formation and quality of bioplastics. The treatments that had less tendency to retrogradation (PM02, PM03 and PM04) presented better mechanical properties. The degree of granule modification and its effect on the recrystallization process and bonding improvement of the film matrix was the main contributing factor for mechanical properties changes.

Pelissari et al. (2013) studying native green banana starch bioplastics, produced with 4% (m/v) of starch and 19% (m/m) of glycerol, obtained tensile strength of  $19,3\pm 1,9$  MPa and elongation at break of  $4,5\pm 0,7\%$ . The results obtained show that the enhancements on the bioplastic's mechanical properties with the hydrothermal physical modification of heat moisture treatment to the production of bioplastics, when compared to the native starch, even in different formulations.

The bioplastics micrographs for structural evaluation under surface and transversal perspectives are shown in Fig. 3.

**Table 6** – Mechanical analysis of the bioplastics produced with native and hydrothermally modified green banana (*Musa paradisiaca* L.) starches.

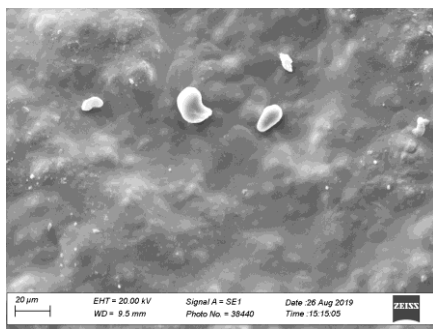
Analysis	Starch Modification					p-value
	Native	PM01	PM02	PM03	PM04	
Young modulus (MPa)	7.81±1.01 <b>a</b>	12.53±2.2 <b>4b</b>	12.34±0.06 <b>b</b>	14.32±0.05 <b>b</b>	12.38±0.78 <b>b</b>	0.0007
Tensile strength (MPa)	15.89±2.1 <b>9a</b>	21.00±1.4 <b>5b</b>	20.21±0.500 <b>a</b>	29.85±0.050 <b>c</b>	27.09±2.63 <b>c</b>	0.0000
Elongation at break (%)	3.81±0.32 <b>a</b>	2.94±0.98 <b>a</b>	3.27±0.62 <b>a</b>	4.14±0.66 <b>a</b> <b>b</b>	5.98±0.71 <b>b</b>	0.0025
Force/puncture (N)	160.73±10 <b>.86ab</b>	184.46±16 <b>.94b</b>	141.074±6.71 <b>a</b>	247.84±4.03 <b>c</b>	251.78±12.1 <b>1c</b>	0.0000
Deformation (mm)	2.02±0.07 <b>ab</b>	2.45±0.29 <b>cd</b>	1.95±0.11 <b>a</b>	2.39±0.04 <b>bc</b>	2.80±0.12 <b>d</b>	0.0003

Same letters in the lines  $p>0.05$ ; Different letters in the lines  $p<0.05$ .

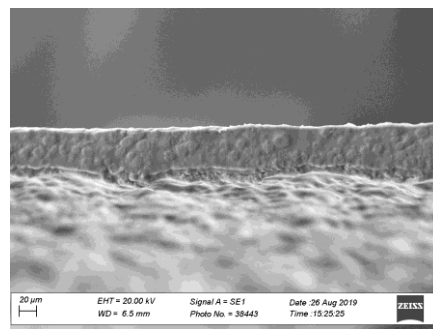
Micrographs presented surfaces without cracks or cavities, however with roughness. Analyzing the images under surface perspective can be observed that the distribution and granule sizes present are correlated to the RVA results of the starch, increasing in size according to the increase on the severity of modifying parameters. For the transversal perspective images, the bioplastics obtained from PM04, PM03 and PM01 starches presented homogeneous and well-structured aspects, corroborating the results obtained for resistance and deformation

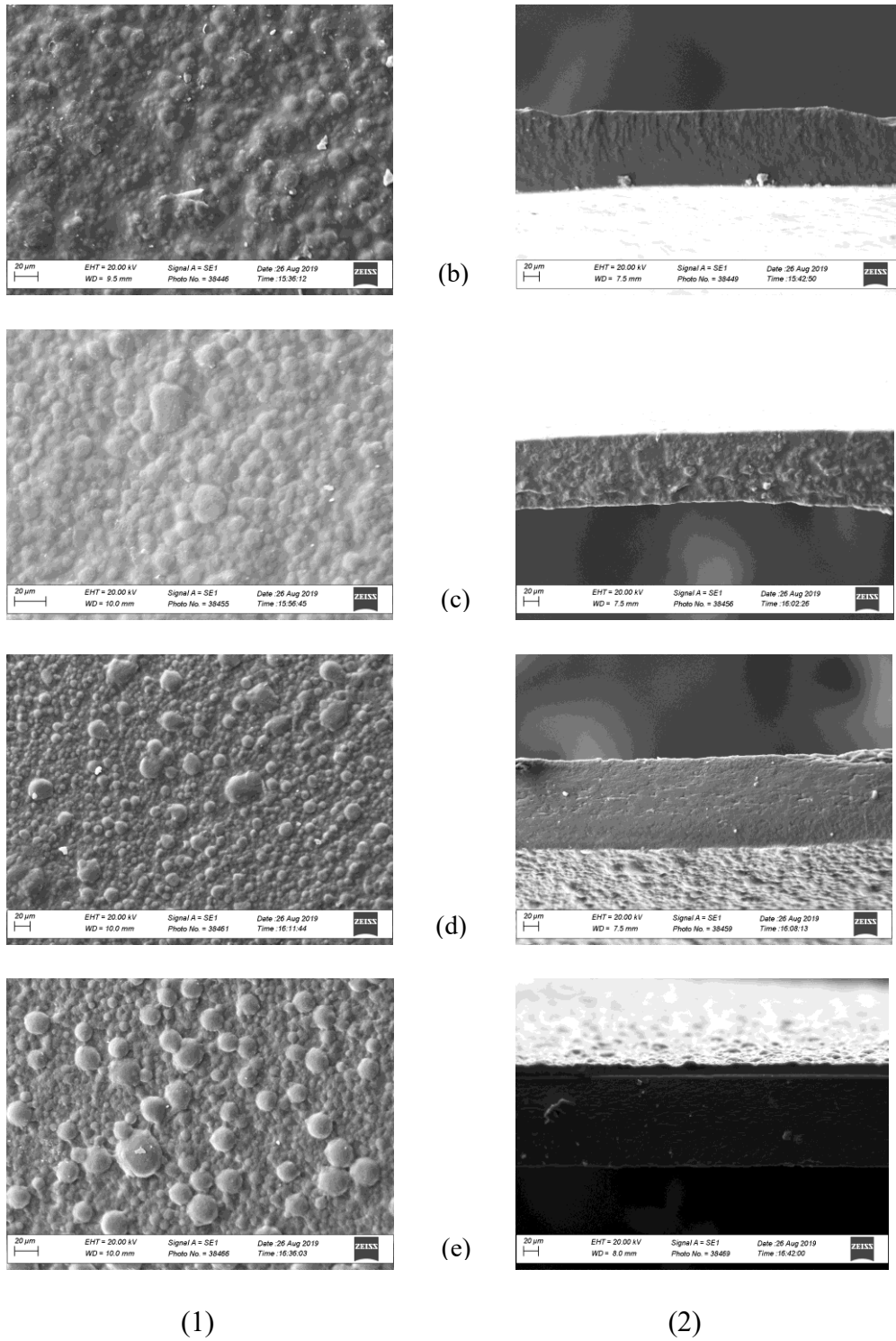
puncture, suggesting a greater degree of rearrangement and interaction of the amylose and amylopectin molecules in the film-form matrix.

The differential scanning calorimeter (DSC) thermograms of the bioplastics produced with native and modified green banana starch are presented in Fig. 4. The analysis of DSC provides knowledge on interactions occurring in the matrix under study, providing therefore, information that allows the analysis of characteristics such as stability and applicability of biopolymers. There was no intense or clear endothermic peak to accurately indicate the glass transition temperature of the overall bioplastics. The curvature pattern, without prominent peaks, presented in the thermograms suggests a wide distribution in the bonding junction zones between amylose-amylose, amylose-amylopectin, amylose-glycerol, promoting the continuous apparition of endothermic events in the form of a curve, becoming difficult to notice punctual endothermic events. However, it was possible to visualize small curvatures (between 30 - 36.22°C), which will guide the selection of storage temperature, processing conditions and the application of the bioplastics (Suderman et al., 2018). The glass transition temperature range is below the value observed by Pelissari et al. (2013) with bioplastics developed with 4% (m/V) native green banana (*Musa paradisiaca* L.) starch and 19% (m/m) of glycerol (46,4°C). This lower value could be effect of the concentration of glycerol used it this study (25% m/m), ones the plasticizers weakens the intermolecular bonding between the polymeric chains and consequently decreasing general cohesion, and therefore reducing the Tg (Mali et al., 2002).

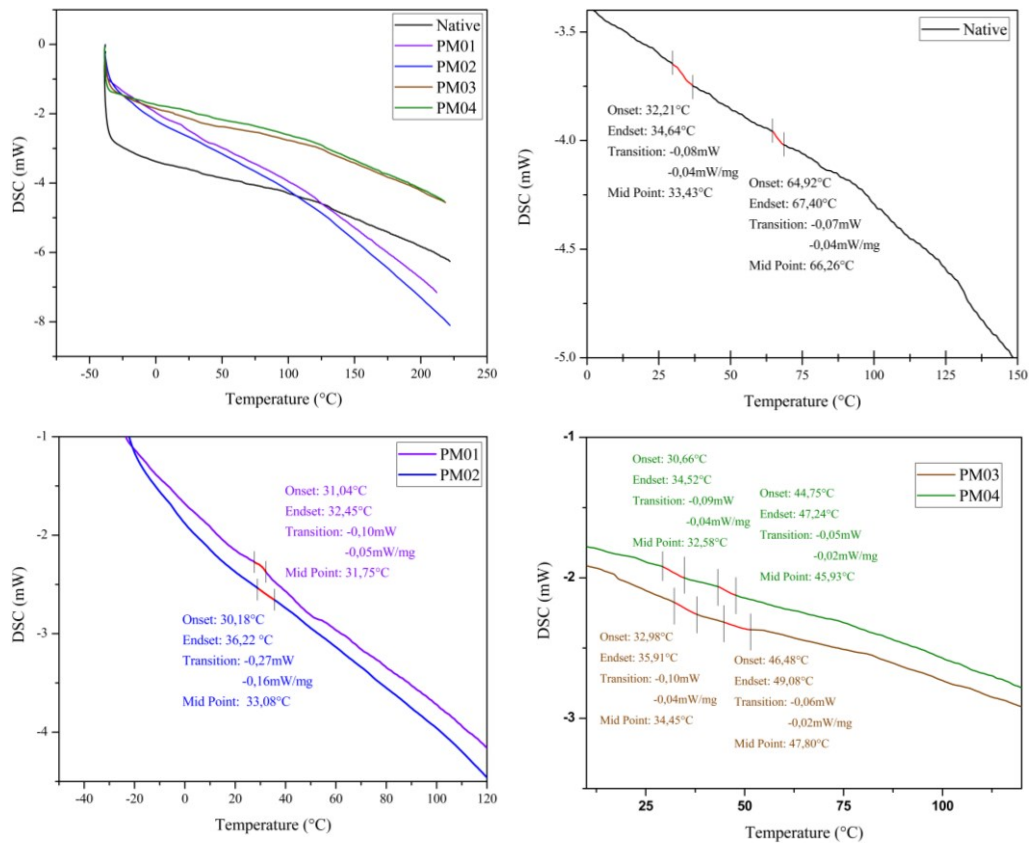


(a)



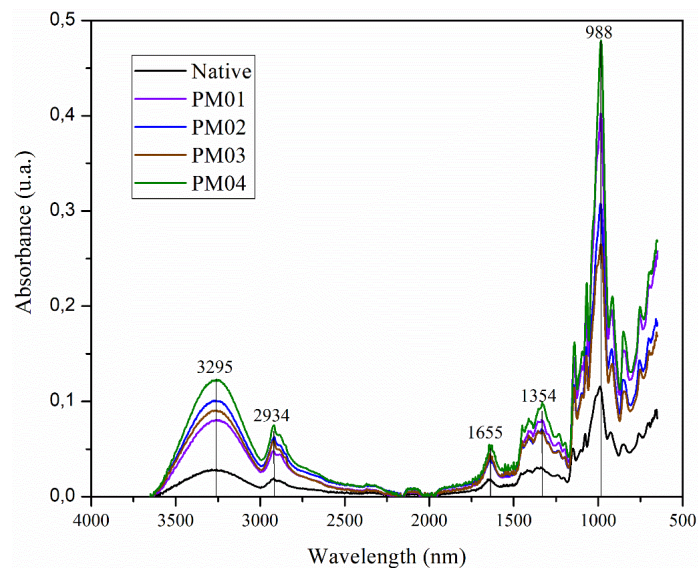


**Fig. 3.** Scanning Electron Microscopy micrographs under surface (1) and transversal (2) perspectives of the bioplastics produced with green banana (*Musa paradisiaca* L.) starch, native (a), PM01 (b), PM02 (c), PM03 (d) and PM04 (e).



**Fig. 4.** Bioplastics thermograms produced with native and modified green banana starch.

FTIR spectrum of the native and modified starch bioplastics are presented in Fig. 5.



**Fig. 5.** FTIR spectrum of native and modified green banana starch bioplastics.

FTIR spectrum analysis of the native and modified starch bioplastics compares the type and intensity of interactions occurring in the film structure. As demonstrated in Fig. 5, there were no important differences in the FTIR spectrum pattern, however there was an increase in

the intensity of peaks in bioplastics produced with modified starches in comparison with the native starch bioplastic, suggesting a greater number of interactions occurring on the bioplastics produced with modified starches. The band observed in the 3295 $\text{cm}^{-1}$  region can be attributed to stretching and deformation of OH groups caused by hydrogen bonds formation in the matrix. Band in the 2934 $\text{cm}^{-1}$  region indicates the existence of CH<sub>2</sub> groups, generally associated to variation of amylose and amylopectin concentration present (Pelissari et al., 2013). Bands presented in the 1655  $\text{cm}^{-1}$  region are typical band for starch, which is attributed to the absorption band of carboxyl groups. The quantity of hydroxyl groups in the molecule leads to absorption of water (Liu et al., 2014). The band around 1354  $\text{cm}^{-1}$  is associated with a symmetric stretching of carboxyl groups (-COO). According to Pelissari et al. (2013) the regions between 800 and 1300  $\text{cm}^{-1}$  are associated with stretching of starch's C-C, C-O and C-O-H bonding; in bioplastics, those bands were observed in the regions between 1144  $\text{cm}^{-1}$  and 1070  $\text{cm}^{-1}$ . The accentuated band in 988  $\text{cm}^{-1}$  regions on the spectrum is related to the amorphous region present in the bioplastic, as also with water content interaction with the molecules by hydrogen bonding, revealing, therefore, the crystallinity difference between the bioplastics. The 924  $\text{cm}^{-1}$  band is related to the glycoside bonding of starch, where intensity changes in this band suggests  $\alpha$ -1,6 bonding of amylopectin (Pelissari et al., 2013). This can be correlated to pasting properties where it demonstrated increased and more stable granules, with greater swelling capacity, as well as the micrographs, clearly presenting bigger granules as the modification degree increased, both direct result of the bonding increase in the starch molecules. These results are good indicators for greater cohesiveness of the film matrix.

#### **4. Conclusion**

The film-form solutions prepared with native and modified green banana starches tested were able to produce homogeneous and stable bioplastics. The physical modification by heat moisture treatment (HMT) is an alternative to modify the bioplastic properties of native green



banana (*Musa paradisiaca* L.) starch, due to the changes in the pasting properties and apparent viscosity of film-form solutions. Among the treatments, the PM04 modification presented significant different in mechanical properties compared to the other modifications, leading to greater values in mechanical properties of elongation, tensile strength, force and puncture deformation; as well as lower water vapor permeability when compared to native starch bioplastic. Therefore, HMT is an alternative to be applied in producing of bioplastics that demands greater tensile strength and less water vapor permeability, as edible bioplastics for fruit packaging.

## 5. Acknowledgements

The authors are grateful to Bahia Research Support Foundation (FAPESB) for the financial support and scholarship.

## 6. References

- Altemimi, A.B., 2018. Extraction and optimization of potato starch and its application as a stabilizer in yogurt manufacturing. *Foods* 7. <https://doi.org/10.3390/foods7020014>
- AOAC International, 2016. Official Methods of Analysis of AOAC International - 20th Edition, 2016. 20th ed. Gaithersbg. AOAC.
- Ashok, A., Abhijith, R., Rejeesh, C.R., 2018. Material characterization of starch derived bio degradable plastics and its mechanical property estimation. *Mater. Today Proc.* 5, 2163–2170. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.09.214>
- Ashok, A., Mathew, M., Rejeesh, C.R., 2016. Innovative Value Chain Development of Modified Starch for a Sustainable Environment: A Review. *Int. J. Polym. Sci. Eng.*
- ASTM, 2010. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. International Standard Method D882-10. *Annu. B. ASTM Stand.* 8, 182–190.

- ASTM, 2008. (ASTM D 618 - 05) - Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing. Am. Soc. Test. Mater. 1–4. <https://doi.org/10.1520/D0618-08.2>
- ASTM E96M-16, 2016. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA. ASTM Int. West, Conshohocken, PA.
- ASTM International, 2012. Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning. ASTM Stand. D4318-08, 1–7.
- Balet, S., Guelpa, A., Fox, G., Manley, M., 2019. Rapid Visco Analyser (RVA) as a Tool for Measuring Starch-Related Physicochemical Properties in Cereals: a Review. Food Anal. Methods 12, 2344–2360. <https://doi.org/10.1007/s12161-019-01581-w>
- Bi, Y., Zhang, Y., Jiang, H., Hong, Y., Gu, Z., Cheng, L., Li, Z., Li, C., 2017. Molecular structure and digestibility of banana flour and starch. Food Hydrocoll. 72, 219–227. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.06.003>
- Bioplastics European, 2014. Bioplastics facts and figures. Inst. Bioplastics Biocomposite, Nova-Institute. <https://doi.org/10.1089/ind.2012.1516>
- Caetano, K., Almeida Lopes, N., Haas Costa, T.M., Brandelli, A., Rodrigues, E., Hickmann Flôres, S., Cladera-Olivera, F., 2018. Characterization of active biodegradable films based on cassava starch and natural compounds. Food Packag. Shelf Life 16, 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.03.006>
- Chung, H.J., Liu, Q., Hoover, R., 2009. Impact of annealing and heat-moisture treatment on rapidly digestible, slowly digestible and resistant starch levels in native and gelatinized corn, pea and lentil starches. Carbohydr. Polym. 75, 436–447. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.08.006>
- Cordeiro, M.J.M., Veloso, C.M., Santos, L.S., Bonomo, R.C.F., Caliari, M., Fontan, R. da C.I.,

2018. The impact of heat-moisture treatment on the properties of *Musa paradisiaca* L. Starch and optimization of process variables. *Food Technol. Biotechnol.* 56, 506–515. <https://doi.org/10.17113/ftb.56.04.18.5490>
- Del Buono, D., Luzi, F., Benincasa, P., Kenny, J.M., Torre, L., Puglia, D., 2019. Extraction of nanostructured starch from purified granules of waxy and non-waxy barley cultivars. *Ind. Crops Prod.* 130, 520–527. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.01.015>
- Emadian, S., Onay, T., Demirel, B., 2016. Biodegradation of bioplastics in natural environments. *Waste Manag.* 59. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.006>
- Gao, F., Li, D., Bi, C.H., Mao, Z.H., Adhikari, B., 2014. Preparation and characterization of starch crosslinked with sodium trimetaphosphate and hydrolyzed by enzymes. *Carbohydr. Polym.* 103, 310–318. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.12.028>
- Garside, M., 2019. Global plastic production from 1950 to 2018 (in million metric tons)\*. Statista.
- Gontard, N., Duchez, C., Cuq, J.L., Guilbert, S., 1994. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *Int. J. Food Sci. Technol.* 29, 39–50.
- IBGE, 2020. Indicadores IBGE - Levantamento Sistemático da Produção Agrícola (Março/2019). Ibge.
- Karan, H., Funk, C., Grabert, M., Oey, M., Hankamer, B., 2019. Green Bioplastics as Part of a Circular Bioeconomy. *Trends Plant Sci.* 24, 237–249. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2018.11.010>
- Lebreton, L., Slat, B., Ferrari, F., Sainte-Rose, B., Aitken, J., Marthouse, R., Hajbane, S., Cunsolo, S., Schwarz, A., Levivier, A., Noble, K., Debeljak, P., Maral, H., Schoeneich-Argent, R., Brambini, R., Reisser, J., 2018. Evidence that the Great Pacific Garbage Patch

is rapidly accumulating plastic. *Sci. Rep.* 8, 1–15. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22939-w>

Lédo, A. da S., Silva, T.N., Martins, C.R., da Silva, A.V.C., Lédo, C.A. da S., Amorim, E.P., 2018. Caracterização físico-química de frutos de bananeira por procedimentos uni e multivariados. *Biosci. J.* 34, 24–33. <https://doi.org/10.14393/BJ-v34n1a2018-37232>

Liu, C., Song, M., Liu, L., Hong, J., Guan, E., Bian, K., Zheng, X., 2020. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of ball mill damaged starches from different botanical sources. *Int. J. Biol. Macromol.* 156, 403–410. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.043>

Liu, J., Wang, B., Lin, L., Zhang, J., Liu, W., Xie, J., Ding, Y., 2014. Functional, physicochemical properties and structure of cross-linked oxidized maize starch. *Food Hydrocoll.* 36, 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.08.013>

López, O. V., Zaritzky, N.E., García, M.A., 2010. Physicochemical characterization of chemically modified corn starches related to rheological behavior, retrogradation and film forming capacity. *J. Food Eng.* 100, 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.03.041>

Lumdubwong, N., 2019. Applications of Starch-Based Films in Food Packaging, Reference Module in Food Science. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100596-5.22481-5>

Ma, Q., Du, L., Yang, Y., Wang, L., 2017. Rheology of film-forming solutions and physical properties of tara gum film reinforced with polyvinyl alcohol (PVA). *Food Hydrocoll.* 63, 677–684. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.10.009>

Mali, S., Grossmann, M.V.E., Garcia, M.A., Martino, M.N., Zaritzky, N.E., 2002. Microstructural characterization of yam starch films. *Carbohydr. Polym.* 50, 379–386. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00058-9](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00058-9)

- Martínez, C., Cuevas, F., 1989. Evaluación de la calidad culinaria y molinera del arroz, Centro Internacional de Agricultura Tropical (CIAT). CIAT, Cali. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Mesquita, C. de B., Garcia, É.L., Bolfarini, A.C.B., Leonel, S., Franco, C.M.L., Leonel, M., 2018. Phosphate fertilization changes the characteristics of ‘Maçã’ banana starch. *Int. J. Biol. Macromol.* 112, 1138–1145. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.065>
- Method, A.R., Total, O.F., Extraction, L., 1959. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology* 37.
- Molavi, H., Razavi, S.M.A., Farhoosh, R., 2018. Impact of hydrothermal modifications on the physicochemical, morphology, crystallinity, pasting and thermal properties of acorn starch. *Food Chem.* 245, 385–393. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.10.117>
- Pelissari, F.M., Andrade-Mahecha, M.M., Sobral, P.J. do A., Menegalli, F.C., 2013. Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). *Food Hydrocoll.* 30, 681–690. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.08.007>
- Pelissari, F.M., Andrade-Mahecha, M.M., Sobral, P.J.D.A., Menegalli, F.C., 2012. Isolation and characterization of the flour and starch of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). *Starch/Staerke* 64, 382–391. <https://doi.org/10.1002/star.201100133>
- Pepe, L.S., Moraes, J., Albano, K.M., Telis, V.R.N., Franco, C.M.L., 2016. Effect of heat-moisture treatment on the structural, physicochemical, and rheological characteristics of arrowroot starch. *Food Sci. Technol. Int.* 22, 256–265. <https://doi.org/10.1177/1082013215595147>
- Sagnelli, D., Hebelstrup, K.H., Leroy, E., Rolland-Sabaté, A., Guilois, S., Kirkensgaard, J.J.K., Mortensen, K., Lourdin, D., Blennow, A., 2016. Plant-crafted starches for bioplastics

- production. Carbohydr. Polym. 152, 398–408.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.039>
- Sajeev, M.S., Nanda, S.K., Sheriff, J.T., 2012. An Efficient Blade Type Rasper for Cassava Starch Extraction. *J. Root Crop.* 38, 151–156.
- Sharma, L., Singh, C., 2016. Sesame protein based edible films: Development and characterization. *Food Hydrocoll.* 61, 139–147.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.05.007>
- Steffe, J.F., 1996. *Rheological methods in food process engineering.* Freeman press.
- Suderman, N., Isa, M.I.N., Sarbon, N.M., 2018. The effect of plasticizers on the functional properties of biodegradable gelatin-based film: A review. *Food Biosci.* 24, 111–119.  
<https://doi.org/10.1016/j.fbio.2018.06.006>
- Teixeira, F., Sarantópoulos, C., Oliveira, L., Coltro, L., Fidelis Borges, D., Soares, B., Moreira, C., Alves, R.M. V., 2017. Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades.
- Vieira, M.G.A., Da Silva, M.A., Dos Santos, L.O., Beppu, M.M., 2011. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *Eur. Polym. J.* 47, 254–263.  
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011>
- Weber, F., Collares-Queiroz, F., Chang, Y., 2009. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. *Cienc. E Tecnol. Aliment. - Cienc. TECNOL Aliment* 29. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612009000400008>
- Yadav, B.S., Guleria, P., Yadav, R.B., 2013. Hydrothermal modification of Indian water chestnut starch: Influence of heat-moisture treatment and annealing on the physicochemical, gelatinization and pasting characteristics. *LWT - Food Sci. Technol.* 53,

211–217. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.02.007>

Zavareze, E.D.R., Pinto, V.Z., Klein, B., El Halal, S.L.M., Elias, M.C., Prentice-Hernández, C.,

Dias, A.R.G., 2012. Development of oxidised and heat-moisture treated potato starch film.

Food Chem. 132, 344–350. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.10.090>

Zhang, B., Zhao, Y., Li, X., Zhang, P., Li, L., Xie, F., Chen, L., 2014. Effects of amylose and phosphate monoester on aggregation structures of heat-moisture treated potato starches.

Carbohydr. Polym. 103, 228–233. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.12.055>