

**Patricia Teixeira Marques**

**PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E REOLÓGICAS  
DE FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA:  
EFEITO DA ADIÇÃO DE PLASTIFICANTE E DE AGENTES RETICULANTES**

Tese submetida ao Curso de pós-graduação em  
Química da Universidade Federal de Santa  
Catarina como parte dos requisitos para a  
obtenção do grau de Doutora em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Departamento de Química

Orientador: Dr. Valdir Soldi

Florianópolis

2005

*Para meus pais*  
*Laércio e Maria Claudete*

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Valdir Soldi, pela confiança depositada em mim e orientação e também pela oportunidade de poder desenvolver parte desse trabalho na França.

Aos Prof. Eduardo Pinheiro e Alfredo Tiburcio, pelas discussões sobre diferentes aspectos práticos e teóricos do trabalho.

A Marly, pelo auxílio prestado na utilização das técnicas de análise térmica e testes mecânicos e também pela sua ajuda com a interpretação dos resultados e discussões ao longo desse período.

A todos os meus amigos e colegas do POLIMAT, que durante esse tempo foram muito prestativos auxiliando nos problemas cotidianos e sendo companheiros, tanto nas horas de trabalho como nas horas de lazer.

Ao Prof. Redouane Borsali, pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa no LCPO-França e a Jean-François Le Meins, pelas valiosas discussões e sugestões com os ensaios reológicos.

A empresa Poliamidos por ter cedido as amostras de amido de mandioca utilizadas nesse trabalho.

Ao meu marido Jose Fábio, pela sua agradável companhia e compreensão das minhas ausências, sobretudo na reta final desse trabalho.

Aos meus pais, Laércio e M<sup>a</sup> Claudete e meus irmãos, Simone e Felipe, pelo incentivo, carinho e amizade.

Ao CnPq, CAPES, COFECUB, UFSC pela bolsa de Doutorado como auxílio financeiro para o desenvolvimento desse trabalho nessa Universidade.



## SUMÁRIO

Lista de símbolos e abreviaturas	iv
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	x
Produção científica relacionada a tese	xi
Resumo	xiii
Abstract	xiv
<i>CAPÍTULO I</i>	
INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO.....	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Justificativa.....	3
<i>CAPÍTULO II</i>	
OBJETIVOS .....	6
2.1 Objetivos gerais.....	6
2.2 Objetivos específicos.....	7
<i>CAPÍTULO III</i>	
FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA.....	8
3.1 Amido - origem e estrutura.....	8
3.2 Gelatinização e retrogradação do amido - aplicações industriais.....	12
3.3 Propriedades reológicas.....	14
3.4 Parâmetros moleculares em solução.....	18
3.5 Reticulação do amido e efeitos nas propriedades dos materiais formados...	23
3.6 Propriedades térmicas.....	25
3.7 Propriedades mecânicas.....	27
3.8 Propriedades de barreira de biofilmes.....	29
<i>CAPÍTULO IV</i>	
CARACTERIZAÇÃO MOLECULAR DO AMIDO EM SOLUÇÃO.....	31
4.1 Materiais.....	31
4.2 Métodos.....	31
4.2.1 Espalhamento de luz.....	31
4.3 Resultados e discussão.....	32
4.3.1 Influência da metodologia aplicada na solubilização do amido nos parâmetros moleculares, MM, R <sub>g</sub> e R <sub>h</sub> .....	32

4.4 Considerações Parciais.....	41
<i>CAPÍTULO V</i>	
DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS REOLÓGICOS DO AMIDO EM SOLUÇÃO.....	43
5.1 Materiais.....	43
5.2 Metodologia.....	43
5.3 Resultados e discussão.....	45
5.3.1 Processo de gelatinização, efeito da concentração do amido.....	45
5.3.2 Processo de gelatinização, efeito da concentração de NaOH.....	47
5.3.3 Efeito do agente reticulante EG.....	53
5.3.4 Efeito do agente reticulante TEG.....	60
5.4 Considerações parciais.....	65
<i>CAPÍTULO VI</i>	
PREPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DOS FILMES.....	66
6.1 Materiais.....	66
6.2 Metodologia.....	66
6.2.1 Preparação dos filmes.....	66
6.2.2 Determinação da percentagem de matéria solúvel.....	67
6.2.3 Análise termogravimétrica.....	67
6.2.4 Espectroscopia infravermelho.....	67
6.2.5 Análise morfológica.....	67
6.3 Resultados e discussão.....	68
6.3.1 Caracterização por IR dos filmes de amido reticulados.....	68
6.3.2 Solubilidade.....	71
6.3.3 Termogravimetria.....	72
6.3.4 Energia de ativação.....	74
6.3.5 Morfologia.....	76
6.3.6 Produtos da degradação.....	78
6.4 Considerações parciais.....	81
<i>CAPÍTULO VII</i>	
DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS E MECÂNICAS DOS FILMES.....	82

7.1 Materiais.....	82
7.2 Metodologia.....	82
7.2.1 Elaboração dos filmes.....	82
7.2.2 Difração de Raio-X.....	83
7.2.3 Espectroscopia Infravermelho.....	83
7.2.4 Análise termomecânica (TMA).....	83
7.2.5 Propriedades Mecânicas.....	84
7.2.6 Morfologia.....	85
7.2.7 Absorção de água e permeabilidade aos vapores de água.....	85
7.3 Resultados e discussão.....	87
7.3.1 Efeito do sorbitol na cristalinidade de filmes de amido, difração de raio-X e espectroscopia infravermelho.....	87
7.3.2 Espectroscopia infravermelho.....	88
7.3.3 Efeito da concentração de sorbitol na determinação da temperatura de transição vítrea (Tg) .....	90
7.3.4 Absorção e permeabilidade a água.....	93
7.3.5 Propriedades mecânicas e morfologia dos filmes.....	96
7.4 Considerações parciais.....	102
<i>CAPÍTULO VIII</i>	
CONCLUSÕES.....	104
Referências Bibliográficas.....	106

### Lista de símbolos e abreviaturas

MM	Massa molar em peso
R <sub>g</sub>	Raio de giração
R <sub>h</sub>	Raio hidrodinâmico
LS	Espalhamento de luz
SLS	Espalhamento de luz no modo estático
DLS	Espalhamento de luz no modo dinâmico
NaOH	Hidróxido de sódio
DMSO	Dimetilsulfoxido
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
TMA	Análise termomecânica
UR	Umidade relativa
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier
RMN	Ressonância magnética nuclear
NMR-C <sup>13</sup>	Ressonância magnética nuclear de Carbono 13
DSC	Calorimetria de varredura diferencial
SAXS	Espalhamento de raio-X a baixos ângulos
WAXS	Espalhamento de raio-X a altos ângulos
G'	Módulo de estoque
G''	Módulo de perda
σ	Tensão de cisalhamento
ω	Freqüência
δ	Deslocamento de fase
tanδ	Tangente de perda
γ <sub>0</sub>	Amplitude de deformação
GPC	Cromatografia de permeação em gel
HPSEC	Cromatografia de exclusão por tamanho de alta resolução
$\bar{\mu}$	Momento dipolar induzido
$\vec{E}$	Campo elétrico
$\vec{q}$	Vetor de espalhamento
n	Índice de refração da solução
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo de difusão
P <sub>θ</sub>	Fator de espalhamento
R <sub>θ</sub>	Intensidade da luz espalhada
R <sub>0</sub>	Intensidade da luz espalhada a ângulo zero
A <sub>2</sub>	Segundo coeficiente virial da equação de Zimm
A <sub>3</sub>	Terceiro coeficiente virial da equação de Zimm
SD	Velocidade de sedimentação
POCl <sub>3</sub>	Hipocloreto de fósforo
UV	Ultra-violeta
E <sub>a</sub>	Energia de ativação
TGA	Análise termogravimétrica
α	Coeficiente linear de expansão térmica
PVA	Polivinilalcool
EAA	Etileno ácido acrílico
MALS	Espalhamento de luz multi-ângulo
EG	Etileno glicol diacrilato
TEG	Tetra etileno glicol diacrilato
KOH	Hidróxido de potássio
pH	Potencial hidrogeniônico
η*	Viscosidade dinâmica
KBr	Brometo de potássio



MEV	Microscopia eletrônica de varredura
CH <sub>3</sub> COOK	Acetato de potássio
KCl	Cloreto de potássio
ASTM	American society for testing and materials
<i>D</i>	Coeficiente de difusão
TVA	Taxa de transmissão de vapores de água

## Lista de Figuras

### CAPÍTULO 3

<b>Figura 1.</b> Estrutura da amilose (A) e amilopectina (B), presentes na estrutura do amido.....	8
<b>Figura 2.</b> (A) Modelo proposto na literatura [6] para a organização molecular das cadeias de amilopectina; (B) orientação das moléculas de amilopectina, formando os domínios cristalinos e amorfos.....	10
<b>Figura 3 .</b> Ilustração do processo de gelatinização que ocorre com os grânulos de amido. A molécula de amilose (azul) é gradualmente liberada do grânulo para dar origem à rede que formará o gel. As linhas vermelhas representam as cadeias da amilopectina.....	13
<b>Figura 4.</b> Deformação oscilatória entre dois pratos paralelos.....	15
<b>Figura 5.</b> Classificação de ânions e cátions quanto ao grau de hidratação na série de Hofmeister.....	18
<b>Figura 6.</b> Sistema óptico de um instrumento de espalhamento de luz, construído para a observação a ângulos de 45°, 90°, 135° e 180°.....	20
<b>Figura 7.</b> Diagrama de espalhamento conhecido como diagrama de Zimm.....	22
<b>Figura 8.</b> Formação de ligações cruzadas através das cadeias de amilose e amilopectina.....	24
<b>Figura 9.</b> Ilustração de uma curva típica obtida da análise de TMA para a determinação do coeficiente linear de expansão térmica e da Tg.....	26
<b>Figura 10.</b> Curva típica para uma medida de tensão x deformação.....	28
<b>CAPÍTULO IV</b>	
<b>Figura 11.</b> (A) Diagrama de Berry para a solução em água, 1h a 80°C; (B) 72h a 80°C. ....	35
<b>Figura 12.</b> (A) Diagrama de Berry para a solução em NaOH 0,4M 1h a 80°C; (B) NaOH 0,4M 12h a 80°C. ....	36
<b>Figura 13.</b> (A) Diagrama de Berry para solução em DMSO 90%, 12h a 25°C; (B) 72h a 66°C. ....	38
<b>Figura 14.</b> Função de correlação e distribuição da taxa de relaxação para as	

amostras solubilizadas em água (A), NaOH 0,4M (B) e DMSO 90% (C).....	40
<b>CAPITULO V</b>	
<b>Figura 15.</b> Dispersões de amido (% m/m) em água destilada. Evolução do módulo de perda ( $G''$ ) em função da freqüência.....	45
<b>Figura 16.</b> Evolução do “overshoot” para diferentes concentrações de amido em água destilada. ....	47
<b>Figura 17 -</b> Evolução do módulo de perda ( $G''$ ) em função da temperatura a diferentes concentrações de NaOH em uma suspensão 5% (m/m) de amido	48
<b>Figura 18.</b> Deslocamento da temperatura de gelatinização para as duas dispersões de amido em função da proporção de NaOH/amido no sistema.....	50
<b>Figura 19.</b> Evolução do “overshoot” para os módulos durante a gelatinização na presença de NaOH; (● e ○) resultado obtido com a variação de [amido] mantendo [NaOH] constante; (■ e □) resultados obtidos variando-se a [NaOH] mantendo [amido] constante.....	50
<b>Figura 20.</b> Evolução do módulo de perda em função da temperatura para uma dispersão 5% (m/m) de amido em água pura, na presença de NaCl 0,01M e KOH 0,01M. ....	51
<b>Figura 21.</b> Principal evento endotérmico registrado através de DSC, para o amido de mandioca em água pura e em NaOH 0,01M.....	52
<b>Figura 22.</b> Módulo de estoque ( $G'$ ) e módulo de perda ( $G''$ ) em função da freqüência para diferentes concentrações de agente reticulante em uma dispersão de amido 5% (m/m) a 85°C.....	55
<b>Figura 23.</b> Viscosidade dinâmica complexa ( $\eta^*$ ) para diferentes concentrações de EG em uma dispersão 5% de amido (m/m) a 85°C.....	56
<b>Figura 24.</b> Viscosidade dinâmica ( $\eta^*$ ) para dispersões de amido 15% (a) e 25% (b), na presença de 0,56% e 1,4% de EG a 85°C....	58
<b>Figura 25.</b> Propriedades viscoelásticas do gel formado com uma dispersão 5% de amido em água (a) e na presença de 2,8% de etileno glicol diacrilato (b) a 25°C depois do resfriamento a 0h, 20h e 72h.....	59
<b>Figura 26.</b> Módulo de estoque ( $G'$ ) e módulo de perda ( $G''$ ) para uma dispersão 5% de amido na presença de 5% de TEG e 2,8% de EG em função da temperatura.....	61

<b>Figura 27.</b> Evolução do módulo de estoque ( $G'$ ) e módulo de perda ( $G''$ ) para uma dispersão 5% de amido na presença de 5 e 10% de TEG (a), e na presença de 1, 2,5 e 3,5% de TEG (b).....	61/62
<b>Figura 28.</b> Viscosidade dinâmica ( $\eta^*$ ) para uma dispersão 5% de amido na presença de diferentes concentrações de TEG a 85°C.....	62
<b>Figura 29.</b> Propriedades viscoelásticas após o resfriamento do gel formado de uma dispersão 5% de amido na presença de 5% de TEG medidas a 0h, 20h e 72h a 25°C. ....	64
<b>CAPÍTULO VI</b>	
<b>Figura 30.</b> Espectros de infravermelhos dos filmes de amido de mandioca puro (—) e reticulados por via fotoquímica nos tempos de (—) 30, (—) 60 e (—) 120 minutos. ....	69
<b>Figura 31.</b> Espectros de infravermelhos dos filmes de amido de mandioca puro (—) e reticulados por via térmica nos tempos de (—) 30, (—) 60 e (—) 120 minutos. ....	70
<b>Figura 32.</b> Termogramas de TGA dos filmes de amido (—) puro e reticulados por via térmica (—) e fotoquímica (—) no tempo de 30 minutos (a); Termogramas de TGA dos filmes reticulados via fotoquímica nos tempos de irradiação (—) 30, (—) 60 e (—) 120 minutos (b).....	73
<b>Figura 33.</b> Micrografias obtidas por MEV a partir das superfícies dos filmes reticulados por fotoquímica (A) e térmica (B).....	77
<b>Figura 34.</b> Micrografias obtidas por MEV a partir das fraturas dos filmes de amido reticulados por via fotoquímica (A) e térmico (B) e puro (C).....	77
<b>Figura 35.</b> Espectro de infravermelho dos produtos de degradação do amido de mandioca reticulado térmicamente (120min.) com 5% (m/m) de tetraetileno glicol diacrilato. ....	80
<b>CAPITULO 7</b>	
<b>Figura 36.</b> Esquema montado em uma balança analítica, utilizado para medir a taxa de transmissão e a permeabilidade a vapores de água.....	86
<b>Figura 37.</b> Espectro de difração de Raio-X para o filme de amido de mandioca com diferentes concentrações de sorbitol.....	87
<b>Figura 38.</b> Espectro de infravermelho do filme de amido puro (A) e na presença de diferentes concentrações de sorbitol: (B) 4%, 14%(C), 24%(D) e	

34%(E). .....	89
<b>Figura 39.</b> Curvas de TMA para os filmes de amido/sorbitol e amido puro.....	91
<b>Figura 40.</b> Temperatura de transição vítrea obtida experimentalmente e através da equação de Gordon-Taylor.....	92
<b>Figura 41.</b> Curvas de $M_t/M_\infty$ em função do tempo, utilizadas para calcular os valores de $n$ da expressão $M_t/M_\infty=kt^n$ .....	94
<b>Figura 42.</b> Curvas de adsorção de vapores de água a 25°C e UR 84%. .....	95
<b>Figura 43.</b> Módulo de elasticidade para o filme de amido de mandioca a diferentes concentrações de sorbitol e umidade relativa.....	98
<b>Figura 44.</b> Tensão de resistência máxima para o filme de amido de mandioca a diferentes concentrações de sorbitol e umidade relativa.....	99
<b>Figura 45.</b> Deformação máxima para os filmes de amido de mandioca variando a concentração de sorbitol a diferentes umidades relativas.....	99
<b>Figura 46.</b> Micrografia observada através de microscópio eletrônico de varredura, (A) superfície e (B) seção transversal do filme de amido puro.....	101
<b>Figura 47.</b> Micrografia observada através de microscópio eletrônico de varredura, (A) superfície e (B) seção transversal do filme de amido na composição 76/24% amido-sorbitol.....	102

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> - Parâmetros moleculares para o amido de mandioca obtidos por espalhamento de luz em diferentes solventes e metodologias de solubilização.....	33
<b>Tabela 2.</b> Número de mols de agente reticulante utilizado e o percentual correspondente a massa de amido.....	44
<b>Tabela 3</b> . Parâmetros da lei de potências ( $K\omega^\beta$ ), para diferentes concentrações de amido e agente reticulante EG.....	56
<b>Tabela 4-</b> Parâmetros da lei de potências ( $K\omega^\beta$ ), para concentrações de amido 5 e 15% com diferentes concentrações de agente reticulante TEG.....	63
<b>Tabela 5.</b> Solubilidade em água dos filmes de amido de mandioca reticulados através de irradiação UV e aquecimento em diferentes tempos de reticulação.....	72
<b>Tabela 6.</b> Valores da energia de ativação média para os filmes de amido puro e reticulados térmicamente e através de irradiação UV.....	75
<b>Tabela 7.</b> Efeito da concentração de sorbitol nos parâmetros obtidos através da expressão 19 para a absorção de água nos filmes de amido de mandioca durante a exposição a UR 84%.....	93
<b>Tabela 8.</b> Coeficiente de difusão para os filmes de amido de mandioca com diferentes concentrações de sorbitol a UR 84%.....	95
<b>Tabela 9.</b> Resultados obtidos para o módulo de elasticidade, tensão de resistência máxima e deformação na ruptura para o filme de amido puro e na presença de diferentes concentrações de sorbitol e UR.....	97

## **Produção científica relacionada ao tema desta Tese**

### **Artigos completos publicados ou submetidos a periódicos**

MARQUES, P. T., LIMA, A. M. F., BIANCO, G., LAURINDO, J. B., BORSALI, R. LE MEINS, J-F, SOLDI, V., Thermal properties and stability of cassava starch films cross-linked with glycol tetraethylene diacrylate, *Polymers degradation and stability*.

MARQUES, P.T., PÉRÉGO, C. LE MEINS, J.F., BORSALI, R. SOLDI, V., Study of the gelatinization process and viscoelastic properties of cassava starch in NaOH Media and acrylate cross-linking agent, *Carbohidrae Polymers*

### **Trabalhos completos publicados em anais de eventos**

MARQUES, P. T., PEREGO, C., MEINS, J. F. L., BORASALI, R., SOLDI, V., Étude de la gélification et des propriétés viscoélastiques de l'amidon de manioc en présence de soude et d'agent réticulant GFP 2004, *Polymeres et milieux aqueux (Poster 33)*, Toulon , França

MARQUES, P. T., SOLDI, V., Influência da umidade relativa e da concentração de plastificante nas propriedades mecânicas e térmicas de filmes de amido de mandioca. In: 7º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2003 Belo Horizonte, MG., 7º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2003

MARQUES, P. T., SOLDI, V., Propriedades Térmicas e Mecânicas de Filmes de amido/sorbitol e amido ácido poliacrílico In: X Encontro de Química da Região Sul-Química & Indústria: Conhecimento e Qualidade de Vida, 2002, Joinville,SC. X Encontro de Química da Região Sul, 2002.

### **Trabalhos resumidos publicados em anais de eventos**

MARQUES, P. T., PÉRÉGO, C., MEINS, J. F. L., BORASALI, R., SOLDI, V., Study of gelatinization process and viscoelastic properties os cassava starch in NaOH media and with acrylate cross-linking agent In: First French-Brazilian Meeting on Polymers, 2005, Florianópolis. FBPOL 2005.

MARQUES, P. T., LIMA, A., BIANCO, G., SOLDI, V., Estabilidade Térmica de filmes de amido de mandioca reticulados com diacrilato de tetraetileno glicol por via térmica e fotoquímica. In: IV Congresso Brasileiro de análise térmica e calorimetria e II

Congresso Pan-Americano de análise térmica e calorimetria, 2004, Poços de Caldas, MG. Abratec 2004.



## Resumo

O objetivo geral deste estudo foi preparar filmes de amido de mandioca gelatinizado para aplicação em embalagens de alimentos. Nesse sentido, foi proposto inicialmente um estudo das soluções que formam os filmes, tendo em vista que muitas características finais dos materiais, como solubilidade, estabilidade térmica e propriedades mecânicas podem ser melhoradas e otimizadas, durante o processamento da solução. A composição do sistema, como quantidade de água, efeito de aditivos e agentes reticulantes, foram os principais parâmetros avaliados na primeira etapa do trabalho. A caracterização molecular do amido foi feita utilizando a técnica de espalhamento de luz. A dinâmica de liberação de amilose e amilopectina em diferentes sistemas, foi avaliada em função do efeito sobre os parâmetros moleculares como MM, Rg e Rh. Os estudos em solução demonstraram que a adição de NaOH em concentrações específicas na dispersão de amido altera as propriedades de gelatinização, assim como as características dos géis formados. As melhores respostas mecânicas da suspensão foram obtidas com  $4,1 \times 10^{-5}$  mol de agente reticulante EG e TEG, sendo que concentrações superiores a esse valor, praticamente não alteraram o comportamento da mesma. O espectro de infravermelho e os resultados de reologia demonstraram que os agentes reticulantes EG e TEG formaram ligações cruzadas na suspensão. Os métodos de reticulação fotoquímica e térmica foram efetivos na reticulação das suspensões de amido, embora a reticulação fotoquímica produziu filmes com maior estabilidade térmica. Para finalizar o estudo, foram avaliadas as propriedades termomecânicas e mecânicas dos filmes de amido. A utilização do sorbitol como agente plastificante foi proposta, pois os filmes de amido puro se apresentaram muito quebradiços. As análises termomecânicas mostraram que a temperatura de transição vítrea dos filmes diminuiu sendo menor para o filmes com 34% de sorbitol. Os parâmetros módulo de elasticidade, tensão de resistência máxima e deformação, mostraram ser dependentes da concentração de sorbitol no sistema. O aumento da concentração deste plastificante e da umidade relativa tornou os filmes menos rígidos, diminuindo o módulo de elasticidade e tensão de resistência máxima dos materiais.

## Abstract

The objective of this work was to prepare films of gelatinized cassava starch that present good properties in order to be applied in food packaging. This way, it was initially proposed to study the solutions that make the films since many of the materials final characteristics, like solubility, thermal stability and mechanical properties can be improved and optimized during the solution processing. System composition, such as the amount of water, effects of additives and reticulation agents, were the main parameters evaluated in the work. The starch molecular characterization was done using the light scattering technique. The amylose e amylopectine liberation dynamics in different systems permitted to evaluate which effect is introduced in molecular parameters like  $M_w$ ,  $R_g$  and  $R_h$ . Rheologic and DSC studies showed that the addition of NaOH to the starch solution alters the gelatinization properties, as well as the formed gels characteristics. The best mechanical performances were obtained with solutions of  $4,1 \times 10^{-5}$  mol of EG and TEG reticulation agent, where higher concentrations didn't alter its behaviour. Using infrared spectroscopy and dynamic rheology it was demonstrated that the use of EG and TEG reticulation agents was effective in the formation of crosslinks. The methods of photochemical and thermal reticulation were effective in the solutions reticulation. However, films formed by photochemical reticulation presented higher thermal stability than films thermally reticulated. The thermomechanical properties of the starch films was evaluated. It was proposed the use of sorbitol as plasticizer agent since the pure starch films were too fragile. It was also evaluated water as plasticizing agent, using closed systems with relative humidity of 23, 75 and 84 %. Thermomechanical analysis showed that the glass transition temperature of the films decreased from 270 °C for pure starch, to 152 °C, for films with 34% of sorbitol. Parameters like elasticity modulus, ultimate tensile stress and deformation depended on the sorbitol concentration in the system. The increase of sorbitol concentration and relative humidity turned the films less rigid, decreasing the materials elasticity modulus and ultimate tensile stress.

## **CAPITULO I**

### **INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO**

#### **1.1 Introdução**

A intensa produção e comercialização de materiais plásticos, derivados de polímeros sintéticos, utilizados principalmente em embalagens tem provocado sérios problemas ambientais em função da alta durabilidade que apresentam. Em média levam cerca de 100 anos para se decomporem totalmente no meio ambiente [1]. A não biodegradabilidade é um dos principais motivos que vem preocupando autoridades governamentais, cientistas e a população em geral. Quando estes materiais são descartados a céu aberto podem gerar um grande volume de lixo, e como consequência poluir rios, lagos, provocar entupimentos de bueiros e até alagamentos de cidades. Apesar da inconveniência, os polímeros sintéticos conquistaram o mercado, principalmente devido as facilidades de processamento e baixo custo de obtenção.

Atualmente a maior conscientização ambiental é uma grande aliada no avanço das pesquisas e desenvolvimento de novas tecnologias que visam diminuir o impacto ambiental causado por materiais fabricados a partir de polímeros sintéticos. Assim, os setores industriais de produção de embalagens, com o auxílio de pesquisas científicas na área, buscam materiais alternativos como polímeros que possam se decompor total ou parcialmente reduzindo o impacto ambiental.

São muitos os materiais que vêm recebendo atenção pela sua capacidade inerente de se decompor no meio ambiente sem que seja necessária a intervenção do homem. Materiais como proteínas de diferentes origens: trigo, milho, soja, caseína, proteína do soro do leite, vêm sendo estudadas visando a incorporação em embalagens e cobertura de alimentos [2]. Polissacarídeos como: celulose, pectina, alginatos, dextrinas, amido, carragenas também vêm sendo utilizados em aplicações industriais com a mesma finalidade. Acredita-se que num futuro próximo as novas embalagens terão origem em fontes renováveis e serão completamente biodegradáveis [3]. Uma embalagem pode apresentar, além das exigências básicas como a apresentação do produto, proteção e preservação, propriedades funcionais. Desta forma a escolha do material utilizado poderá definir suas aplicações. Por

exemplo, podem apresentar propriedades que retardam o transporte de oxigênio e gases. Podem ainda reter compostos aromáticos, adicionar valor nutricional ao alimento e apresentarem atividades antimicrobianas [4, 5].

Entre os materiais acima citados destaca-se o amido, que pode ser obtido de diversas fontes como batata, milho, arroz e mandioca. O processamento do amido envolve geralmente a gelatinização que é obtida por aquecimento em presença de excesso de água levando o grânulo a perder a estrutura cristalina [6].

Outros aspectos positivos devem-se a sua inerente biodegradabilidade e a capacidade em formar filmes, características positivas para aplicações industriais que visam a produção de embalagens. Entretanto para a utilização como embalagens externas é necessário um material não solúvel em água e com boas propriedades mecânicas. Esta é uma das principais barreiras que impedem a utilização mais expressiva do amido como componente principal de embalagens. Os filmes formados são altamente hidrofílicos, devido à presença de grupos hidroxilas ligado às unidades glicosídicas que formam este polissacarídeo [7].

Para garantir melhores propriedades mecânicas aos filmes formados, geralmente são adicionados componentes que atuam como plastificantes. A modificação química através do processo de reticulação é outra alternativa eficiente podendo aumentar a hidrofobicidade de filmes derivados de amidos, com mudanças significativas das propriedades físico-químicas [8-10]. Por exemplo, a adição de componentes que diminuem a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em um determinado material polimérico, como o amido, pode tanto modificar as propriedades térmicas como mecânicas [11]. A baixas temperaturas ou em concentração insuficiente de plastificante o movimento molecular torna-se restrito, reduzindo a resistência mecânica. Porém, o aquecimento ou adição de plastificante pode aumentar a mobilidade entre as cadeias do polímero, tornando o material mais flexível. A eficiência do plastificante utilizado é governada provavelmente pela formação de ligações de hidrogênio com o substrato o que pode acelerar a transmissão de vapores de água e difusividade de gases [12].

## 1.2 Justificativa

O amido de mandioca é produzido em grande escala no Brasil, chegando a 428 mil toneladas por ano, o que garante baixo custo de obtenção do material [13]. Este foi o princípio dos fatores que nos levaram a escolher este polissacarídeo para o desenvolvimento deste trabalho. Além da possibilidade de preparar filmes foi considerada a facilidade de alterar as propriedades do amido através da adição de plastificantes e da reticulação. Entre os amidos de diferentes fontes de origem, o de mandioca parece ser o de maior disponibilidade e como consequência maior baixo custo. No Brasil existe a preocupação de buscar alternativas e aplicações que agreguem valor a este material. A disponibilidade de recursos no âmbito de editais como os da agricultura familiar, tem incentivado a pesquisa nesta área.

Neste trabalho busca-se contribuir para uma melhor compreensão das propriedades físico-químicas do amido de mandioca. No nosso entendimento, o conhecimento das propriedades relacionadas com o amido em solução e na forma de filmes é fundamental.

A solubilização do amido depende muito da metodologia empregada, como tempo de aquecimento, temperatura e solventes utilizados. Estes fatores afetam diretamente as propriedades em solução. Desta forma, em uma primeira etapa do trabalho foi variada a metodologia para solubilização do amido, como: diferentes tempos de aquecimento, temperatura e solventes. A massa molar (MM), raio hidrodinâmico (Rh) e raio de giração (Rg), da solução do amido de mandioca foram determinados, observando-se a influência da metodologia de solubilização aplicada. Estes parâmetros foram avaliados utilizando-se a técnica de espalhamento de luz estático (SLS) e dinâmico (DLS). A avaliação da estrutura do grânulo foi determinada por Raio X.

A obtenção de filmes a partir de soluções como a de amidos, normalmente utiliza o método de espalhamento das mesmas em um recipiente apropriado, seguido da evaporação do solvente, que é designado pela literatura como "casting" [12, 14, 15]. Neste processo o amido gelatinizado pode ser utilizado na preparação dessas soluções. Uma vez que as propriedades reológicas e de viscosidade são afetadas durante o processo de gelatinização, torna-se importante a avaliação desses parâmetros. A mudança das propriedades de textura e da pasta estão diretamente relacionadas a este processo. Para alterar as propriedades da solução

como temperatura de gelatinização, viscosidade da pasta, propriedades de entumescimento e solubilidade, etc, pode-se fazer uso de alguns aditivos como açúcares, sais ou bases. Trabalhos que relacionam o efeito do meio alcalino em soluções de amido por exemplo, utilizaram uma faixa de concentração 0,10-0,5 molL<sup>-1</sup> [16, 17]. Neste trabalho avaliou-se as propriedades da solução na presença de NaOH numa faixa de concentrações de 2,10<sup>-3</sup> molL<sup>-1</sup> e 0,5 molL<sup>-1</sup>, correspondendo a uma percentagem de NaOH no amido de 0,2-7,5%. Foi dada ênfase aos efeitos do limite inferior e concentração de NaOH nas propriedades reológicas das soluções estudadas.

Alguns trabalhos na literatura mostram que a reticulação (formação de ligações cruzadas) pode melhorar as propriedades no estado gel, podem limitar o fenômeno de retrogradação e ainda aumentar a resistência mecânica do material formado [18-20]. No presente trabalho foram escolhidos os agentes reticulantes etileno glicol diacrilato e tetraetilenoglicol diacrilato para a modificação química do amido de mandioca. Considerando ainda que o uso da reticulação induzida através de fotoirradiação é pouco mencionada na literatura, optou-se por estudá-la comparativamente à reticulação térmica nas soluções de amido de mandioca. Em uma segunda etapa do estudo foram avaliadas as propriedades viscoelásticas dos géis formados na presença destes acrilatos.

Uma vez que as características do amido são conhecidas, como seu comportamento em solução, a natureza dos géis formados, o efeito da reticulação nas soluções, é importante tomar conhecimento das características mecânicas dos filmes formados a partir dessas soluções. Se um filme visa a aplicação como embalagem externa é muito importante termos o conhecimento do comportamento mecânico, da dimensão dos seus parâmetros em diferentes situações, como em diferentes umidades relativas. A literatura tem demonstrado que a água, assim como alguns polióis [18, 21, 22], também pode atuar como agente plastificante, dependendo da sua concentração no material. Filmes de amido puro são bastante quebradiços principalmente devido a cristalização parcial das moléculas de amilose e amilopectina que pode ocorrer durante a secagem dos mesmos. Para finalização deste trabalho, avaliou-se qual o efeito plastificante da água nos filmes de amido de mandioca formados. A influência do sorbitol como agente plastificante, assim como o efeito da sua concentração nos filmes formados, foi avaliada na determinação do módulo de elasticidade, alongação e tensão máxima.



## CAPITULO 2

### OBJETIVOS

#### 2.1 Objetivos gerais

Caracterização molecular do amido de mandioca em solução. Através do espalhamento de luz no modo estático (SLS) determinar o raio de giração médio ( $R_g$ ) das moléculas e a massa molar média (MM). Com os resultados do espalhamento de luz no modo dinâmico (DLS) determinar o raio hidrodinâmico ( $R_h$ ).

Caracterizar as propriedades viscoelásticas dos géis de amido de mandioca em meio aquoso, em meio básico e na presença de agentes reticulantes.

Investigar as propriedades térmicas e de degradação de filmes elaborados das soluções preparadas em meio aquoso e na presença de agente reticulante. Caracterizar a morfologia e a solubilidade desses materiais.

Avaliar as propriedades mecânicas como, tensão, alongação máxima e módulo de elasticidade dos filmes formados na presença de sorbitol como plastificante.

#### 2.2 Objetivos específicos

- Caracterização molecular do amido de mandioca através da técnica de espalhamento de luz a laser estático (SLS) e dinâmico (DLS), utilizando uma solução de NaOH  $0,4 \text{ molL}^{-1}$ , DMSO 90% e água como solvente;

- Variar o procedimento de solubilização do amido como: aumento do tempo de contato com o solvente e aumento da temperatura do sistema;

- Avaliar qual o efeito das metodologias de solubilização empregadas nos parâmetros: massa molecular (MM), raio de giração ( $R_g$ ), e raio hidrodinâmico ( $R_h$ );

- Determinar as propriedades viscoelásticas dos géis formados em meio aquoso utilizando reologia oscilatória;

- Determinar a influência dos agentes reticulantes, etileno glicol diacrilato e tetraetileno glicol diacrilato, nas propriedades viscoelásticas dos géis formados, através de reologia oscilatória;



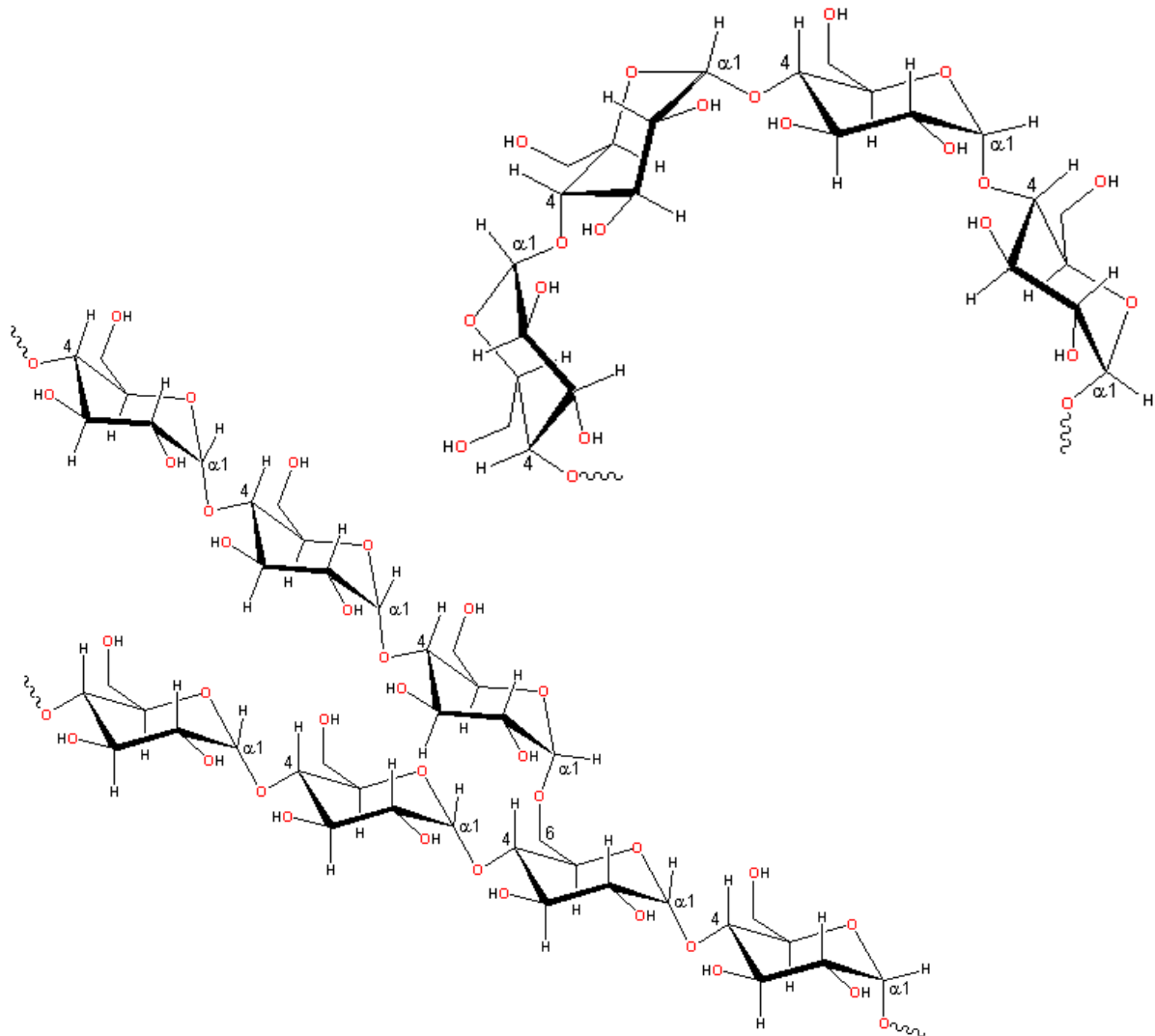
- Avaliar o efeito destes agentes reticulantes sobre o fenômeno da retrogradação dos géis formados;
- Determinar o efeito da reticulação fotoquímica e térmica na estabilidade térmica dos filmes de amido de mandioca/agente reticulante através de espectroscopia de FTIR e análise termogravimétrica (TGA);
  - Determinar as propriedades de solubilidade e morfológicas destes filmes;
  - Preparar filmes de amido de mandioca/sorbitol variando-se a concentração de agente plastificante;
  - Avaliar as propriedades termomecânicas como a temperatura de transição vítrea (Tg) destes filmes a partir da análise termomecânica (TMA);
  - Variar a exposição dos filmes quanto a umidade relativa (UR) e avaliar o efeito plastificante da água nos filmes obtidos;
  - Determinar o percentual de alongação, a tensão máxima e o módulo de elasticidade, através da análise das curvas de tensão x deformação, para os filmes de amido/sorbitol expostos em diferentes UR e com diferentes concentrações de sorbitol;

## CAPÍTULO 3

### 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Amido - origem e estrutura

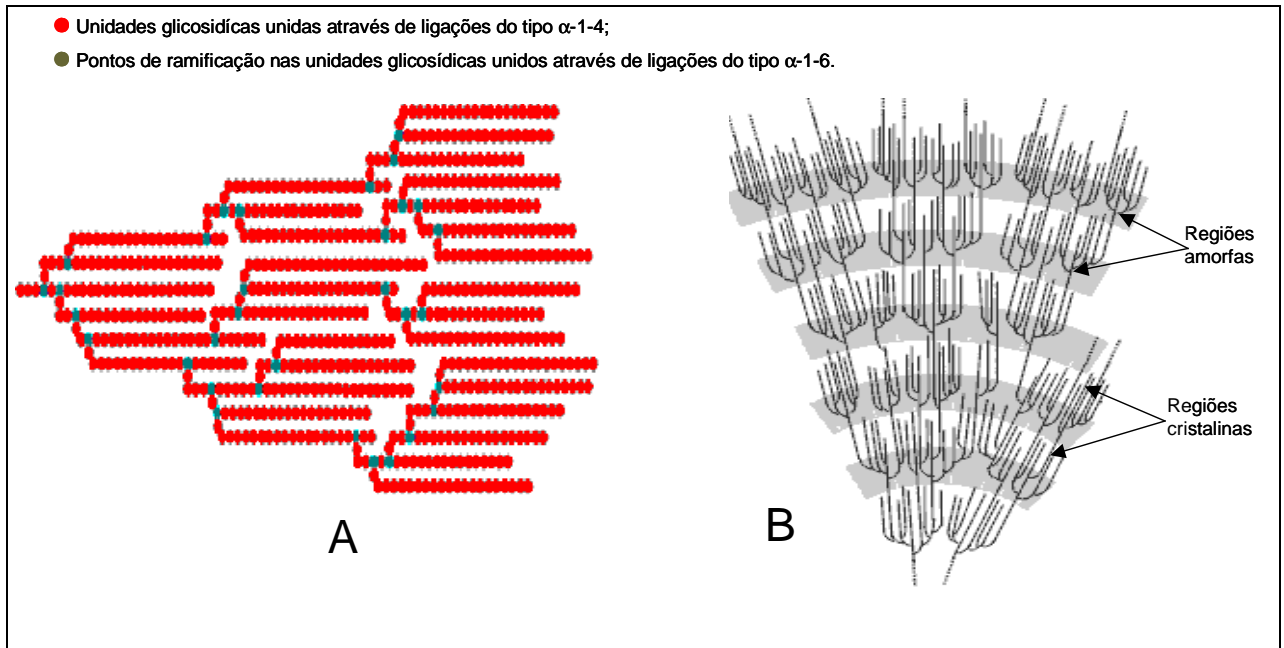
O amido é o principal carboidrato de reserva das plantas e pode ser obtido a partir de produtos de origem agrícola como: legumes, cereais, tubérculos e raízes [23]. Os dois principais polímeros componentes estruturais do amido são a amilose e a amilopectina (Figura 1). Ambos são constituídos por unidades de glicose unidas através de ligações do tipo  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 4, porém a amilose é um polímero essencialmente linear e a amilopectina altamente ramificada.



**Figura 1.** Estrutura química das moléculas de amilose (A) e amilopectina (B), presentes no grânulo do amido.

As moléculas de amilose são formadas por cerca de 200 a 700 unidades de glicose, o que geralmente confere a essa molécula uma forma mais alongada, com raio hidrodinâmico variando de 7 a 22 nm [6]. Segundo Imberty e colaboradores [24], as moléculas de amilose tendem a enrolar-se de forma rígida formando uma única hélice ou podem ainda formar zonas de junção de duplas hélices paralelas ainda mais rígidas. A molécula de amilopectina apresenta nos seus pontos de ramificação unidades glicosídicas unidas através de ligações do tipo  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 6 [6]. Estes pontos de ramificação ocorrem de forma regular ao longo da cadeia principal da molécula [23]. A molécula de amilopectina pode conter cerca de 2 milhões ou mais de unidades de glicose, formando uma estrutura bastante compacta, com raio hidrodinâmico variando entre 21 e 75 nm [6]. A Figura 2, ilustra melhor a organização das cadeias de amilopectina dentro dos grânulos de amido. As moléculas estão orientadas de forma radial e conforme o número de ramificações aumenta, maior o espaço ocupado por elas (Figura 2A). Dessa forma começa a ser formada regiões concêntricas alternando domínios cristalinos e amorfos (Figura 2B).

As propriedades do amido variam de acordo com a razão entre amilose e amilopectina. Em amidos derivados de cereais, a percentagem de amilopectina pode variar entre 72 a 82% e a percentagem de amilose entre 18 e 33%. A maioria dos amidos contém entre 20 e 25% de amilose, porém há amidos com elevada concentração de amilopectina e a amilose, nestes casos, representa menos de 1%. [25]. Além da proporção amilose/amilopectina parâmetros como tamanho e forma granular são dependentes da origem do amido. A característica cristalina do amido foi avaliada por microscopia ótica sob luz polarizada, com a qual foi possível observar a presença da “cruz de malta”, relacionada a birrefringência dos grânulos [26, 27]. Técnicas como difração de Raio X e NMR, têm sido utilizadas para avaliar o grau de cristalinidade do amido. As estruturas cristalinas que geralmente são encontradas em amidos são designadas como A e B. Existe um terceiro tipo de estrutura cristalina que é intermediária entre as formas A e B e é designado como C. A caracterização da estrutura do amido nativo através de Raio X, mostra picos largos, com sinais fracos. Para a estrutura do tipo B há basicamente dois sinais de reflexão na região em torno de 5,5 e 17° (2  $\theta$ ) [28].



**Figura 2.** (A) Modelo proposto na literatura [6] para a organização molecular das cadeias de amilopectina; (B) orientação das moléculas de amilopectina, formando os domínios cristalinos e amorfos.

A principal diferença entre as estruturas cristalinas A e B é a densidade da dupla hélice na célula unitária. A estrutura do tipo B é descrita como a união das cadeias em forma de hélices originando uma estrutura hexagonal. No centro desse arranjo são alojadas moléculas de água que conferem a esse tipo de estrutura menos rigidez. A estrutura do tipo A apresenta uma disposição das duplas hélices de forma monoclinica que confere uma estrutura mais rígida. Amidos do tipo A são encontrados na maioria dos cereais e o grau de cristalinidade pode variar, dependendo da origem do amido. Amidos com estrutura do tipo B são encontrados na maioria de plantas tuberosas e também em cereais com alta percentagem de amilose [6, 25].

Muitos métodos de caracterização do amido baseiam-se na capacidade que a cadeia linear da amilose, em forma de hélice, apresenta de ligar-se a íons de iodo ( $I_3^-$ ). Segundo a conformação que essa molécula apresenta a sua superfície interior é relativamente hidrofóbica podendo reter moléculas de água. Dessa maneira essas moléculas podem ser facilmente trocadas por alguns compostos orgânicos como: lipídeos e hidrocarbonetos. Os complexos formados são insolúveis em água e no caso de complexação com íons de iodo, uma coloração azul é observada, indicando

a presença de amilose no amido [29]. De uma modo geral a literatura propõe que o aspecto cristalino de amidos deve-se a estrutura da amilopectina e sua organização quanto a distribuição das formas A e B no grânulo.

Além das variações de composição como: conteúdo de lipídeos, umidade, presença de fósforo, etc, existem as variações a nível estrutural considerando os elementos amorfos e cristalinos. Alguns trabalhos de revisão recentes discutem e apresentam essa estrutura complexa das moléculas que compõe o amido. Tester e colaboradores [7] sugerem que as cadeias de amilose e as cadeias mais externas da amilopectina formam duplas hélices, que podem se associar para formar os domínios cristalinos, concordando com Parker e Ring [6]. Considerando as proporções das duplas hélices existentes na estrutura do amido utilizando a técnica de NMR para caracterização, a literatura mostra uma variação para amidos da mesma origem. Tester e colaboradores [7] concluem que não são todas as frações de amilopectina capazes de formar duplas hélices, observando os dados da literatura. Por exemplo, em outro estudo Tester e colaboradores. [30] encontraram uma quantidade de duplas hélices de amilopectina de 48-55%. Cooke e Guidley [31] encontraram para este mesmo amido cerca de 40% de duplas hélices e Yusuph e colaboradores [32] determinaram este valor em 68%.

Em um trabalho de revisão, Smith [23] discute a estrutura do grânulo com relação à forma como são sintetizados os dois polímeros que compõe o amido. Este autor cita que a forma complexa como está organizado grânulo está relacionada a duas enzimas e suas variadas formas, necessárias para síntese dos polímeros de glicose. O autor conclui que as diferentes estruturas dos grânulos de amido devem-se as interações entre processos físicos (sobreposição das cadeias) e biológicos que ocorrem durante a sua síntese.

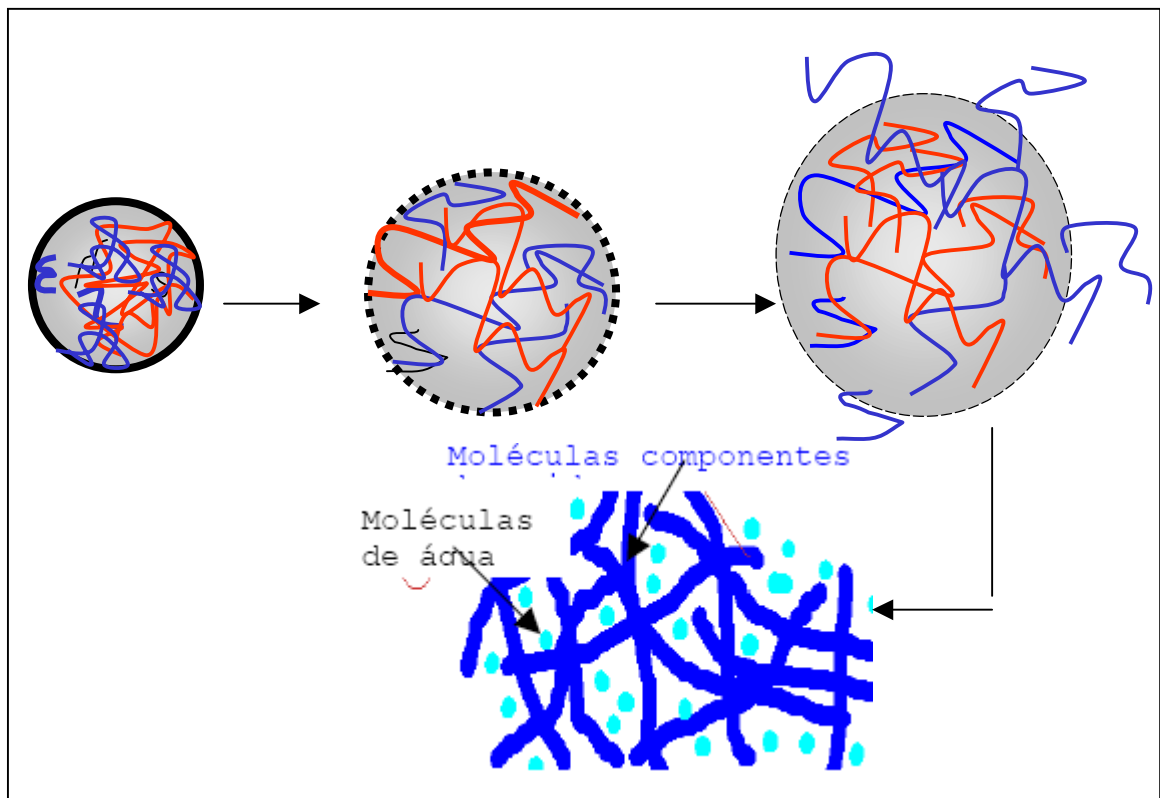
Como base nos valores apresentados na literatura para a cristalinidade de amidos, Buléon e colaboradores [25] discutem as técnicas empregadas na determinação dessa cristalinidade. Os autores concluem que a variação dos valores encontrados pode estar relacionada com o tipo de técnica utilizada na caracterização como: hidrólise ácida, Raio X e NMR-C<sup>13</sup>.

### 3.2 Gelatinização e retrogradação do amido - aplicações industriais

O amplo mercado para os produtos derivados de amido deve-se principalmente ao fato do mesmo apresentar inúmeras aplicações como a produção de adesivos, cosméticos, passando pela indústria de plásticos e têxtil [33]. A aplicação do amido na indústria de alimentos também se beneficia de suas propriedades sendo utilizado como agente espessante em molhos e sopas, por exemplo, aumentando a consistência final do produto. Estas propriedades funcionais do amido são geralmente obtidas através da gelatinização.

Quando o amido é aquecido acima de uma temperatura específica em excesso de água, inicia-se o processo de gelatinização que é caracterizado pela desestruturação do arranjo cristalino dos grânulos [34]. Esta propriedade, entre outros fatores, está associada à difusão da água no interior dos grânulos e a conseqüente perda da birrefringência [28]. Nesta transição ocorre a liberação lenta da amilose, que é preferencialmente solubilizada, acompanhada de um entumescimento progressivo dos grânulos. O estágio final da gelatinização caracteriza-se pela sobreposição de moléculas de amilopectina, que não foram solubilizadas, em uma fase enriquecida de amilose [35]. A solubilização da amilopectina geralmente não é observada, porém para alguns amidos com cadeias de baixa massa molecular a solubilização pode ocorrer [6, 36]. A Figura 3 ilustra o processo de gelatinização do amido. O comportamento e a complexidade dos géis de amido têm sido avaliados através de reologia [37-40], bem como de técnicas como: NMR, DSC, SAXS e WAXS [41-45].

O aumento da viscosidade do meio deve-se ao aumento da fração em volume dos grânulos assim como da formação de uma rede tridimensional das moléculas de amilose em solução. Inicialmente há um aumento rápido, seguido de uma pequena queda nos valores dos módulos dinâmicos de armazenagem e perda,  $G'$  e  $G''$  respectivamente. Caso a temperatura do meio aumenta, os valores dos módulos podem diminuir até tornarem-se estáveis [46].



**Figura 3.** Ilustração do processo de gelatinização que ocorre com os grânulos de amido. A molécula de amilose (azul) é gradualmente liberada do grânulo para dar origem à rede que formará o gel. As linhas vermelhas representam as cadeias da amilopectina.

A retrogradação é outro fenômeno ligado ao amido gelatinizado quando ocorre um resfriamento ou estas soluções são estocadas. Neste ponto ocorre uma transformação dos géis levando à cristalização parcial das moléculas de amilose e amilopectina. Essas interações afetam a mobilidade da água na molécula do amido. A nível macroscópico pode-se observar efeitos nas propriedades de textura e de pastas dos produtos que contém amido [47]. Estes efeitos interferem no processamento industrial e em função disso muitos métodos de análise tem sido desenvolvidos com o objetivo de melhor avaliar as mudanças nas propriedades físico-químicas do amido, responsáveis pela retrogradação [47, 48].

### 3.3 Propriedades reológicas

O fenômeno da gelatinização é uma das características mais importantes do amido, principalmente para a utilização em sistemas alimentícios. As propriedades reológicas destes sistemas são dependentes do estado físico e da estrutura da matriz, assim como das propriedades físico-químicas. Se estas forem alteradas podem ocorrer mudanças nas características sensoriais e organolépticas do produto final. Desta maneira o estudo reológico nas etapas de processamento do amido auxilia a otimização das condições adotadas (temperatura, quantidade de água, geometria do cône, etc.) e na correlação dos efeitos com as características do produto final.

As propriedades reológicas estão relacionadas principalmente com a estrutura do gel formado, as interações entre cadeias e a existência de ligações cruzadas. Os experimentos de oscilação feitos em soluções são ferramentas importantes na determinação dos parâmetros estruturais. Estes podem auxiliar na diferenciação entre duas amostras que não podem ser distingüidas por experimentos de cisalhamento. Em experimentos de oscilação o material está sujeito a uma força, supostamente não destrutiva, podendo ser caracterizados materiais com estrutura tridimensional como os géis [49]. Algumas suposições são desenvolvidas através de equações matemáticas que descrevem os ensaios de oscilação. Por exemplo, considera-se que a deformação seja a mesma em todos os pontos da amostra, a inércia da amostra deve ser negligenciada e o material deve ter o comportamento de uma substância viscoelástica em um domínio linear, ou seja, onde as propriedades reológicas não são dependentes da tensão ou deformação aplicadas [50].

O princípio desta técnica baseia-se na quantidade de material deformado após a aplicação de uma tensão ( $\sigma$ ). Este tipo de deformação pode ser analisado utilizando-se uma geometria de pratos paralelos, cilindro cocêntrico ou cône-prato. Na geometria cône-prato o cône gira em torno do próprio eixo, com uma velocidade angular que oscila de forma sinusoidal. A Figura 4, ilustra este conceito.



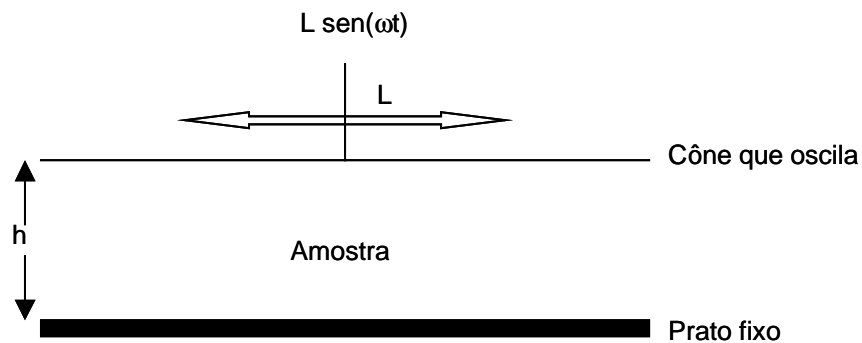


Figura 4. Deformação oscilatória entre dois pratos paralelos.

O prato inferior é fixo e o prato superior ou cône, exerce um movimento para trás e para frente em torno do seu próprio eixo. A deformação do material é uma função do tempo definida como:

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad \text{Equação 1}$$

onde  $\gamma_0$  é a amplitude da deformação que é dada por  $L/h$ , quando o movimento do cône é

$L \text{ sen}(\omega t)$ ,  $\omega$  é a frequência expressa em rad/s, equivalente a  $\omega/(2\pi)$  hertz e  $L$  é a distância da borda do cône até o centro do eixo. Derivando a equação 1 em função do tempo obtém-se a equação:

$$\dot{\gamma} = \gamma_0 \omega \text{cos}(\omega t) \quad \text{Equação 2}$$

Dessa maneira, se o material tem uma pequena amplitude de deformação (na região linear de viscoelasticidade) a tensão de cisalhamento produzida é dada pela equação:

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad \text{Equação 3}$$

onde  $\sigma_0$  é a tensão de cisalhamento e  $\delta$  é o deslocamento de fase relacionado à deformação. Os resultados dos testes de oscilação podem ser obtidos através da curva de  $(\sigma_0/\gamma_0) \times \delta$ . Porém são mais comumente descritos como:

$$\sigma = G' \gamma + (G''/\omega) \dot{\gamma}$$

**Equação 4**

onde  $G'$  e  $G''$  são funções da frequência.  $G'$  está em fase com a deformação e representa o estoque da energia elástica e o termo  $G''$  está em fase com a taxa de deformação e representa a dissipação dessa energia. Dessa maneira a equação 4 pode ser descrita como:

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)]$$

**Equação 5**

Materiais puramente plásticos têm um deslocamento de fase de  $0^\circ$  e materiais viscosos exibem um deslocamento de fase de  $90^\circ$ . A proporção entre estes dois termos ( $G'/G''$ ) é chamada de tangente de perda ( $\tan \delta$ ). Quando  $\tan \delta \gg 1$  os materiais comportam-se como líquidos e quando  $\tan \delta \ll 1$  os materiais apresentam um comportamento mais parecido com sólidos [49, 50].

Dependendo da relação entre as propriedades elásticas e viscosas, a amplitude desta deformação ( $\gamma_0$ ) não será alcançada ao mesmo tempo que a amplitude de tensão. Este deslocamento de fase é o que permite caracterizar materiais puramente viscosos ou plásticos. Caso esta amplitude seja pequena ( $\gamma_0 \ll 1$ ), a estrutura do material não é muito perturbada pela deformação. Neste caso a tensão medida durante o experimento é controlada pela taxa de rearranjos espontâneos na estrutura da amostra.

As mudanças estruturais que ocorrem durante a gelatinização do amido de milho foram determinadas por Brouillet-Fourmann e colaboradores [37]. Neste trabalho os valores de  $G'$  inicialmente são maiores que  $G''$ , indicando um comportamento tipo sólido. Este comportamento foi semelhante para diferentes umidades no amido. Porém, a temperatura onde os valores de  $G'$  e  $G''$  se igualam é dependente da frequência e do conteúdo de umidade. Ambos fatores influenciaram a temperatura do ponto gel.

As características viscoelásticas do gel estão diretamente relacionadas à presença de amilose e amilopectina. Assim géis de amidos de diferentes origens terão diferentes propriedades viscoelásticas, sendo que esta cinética de gelatinização depende da concentração de amilose liberada. As diferenças no

processo de gelatinização de vários amidos e a influência da temperatura no entumescimento dos mesmos foi avaliada por Thebaudin e colaboradores [51]. Géis de amido de trigo apresentaram um valor de  $G'$  maior que géis de amido de milho. A explicação está na maior capacidade de entumescimento dos grânulos de amido de milho, que desta maneira liberam mais amilopectina diminuindo a força do gel. Estudos realizados por Hansen e colaboradores [52] mostraram que a quantidade de amilose e amilopectina liberada pelos grânulos e quantidade de grânulos que permanecem insolúveis afetam as propriedades reológicas do amido.

Durante o processamento do amido a adição de compostos como açúcares, sais, ácidos ou bases alteram a capacidade de entumescimento do grânulo, retardando ou acelerando o processo de gelificação [53-56]. Soluções básicas normalmente são utilizadas em reações de modificação do amido como catalisadores. A adição de hidróxido de sódio (NaOH), pode levar à gelatinização instantânea de soluções de amido dependendo da concentração empregada. O amido de milho foi rapidamente gelatinizado com concentrações de NaOH acima de 1,2% (m/m) a 25°C. Porém, a presença de base associada ao aumento da temperatura e cisalhamento, podem levar a hidrólise das soluções com diminuição da viscosidade [16, 17].

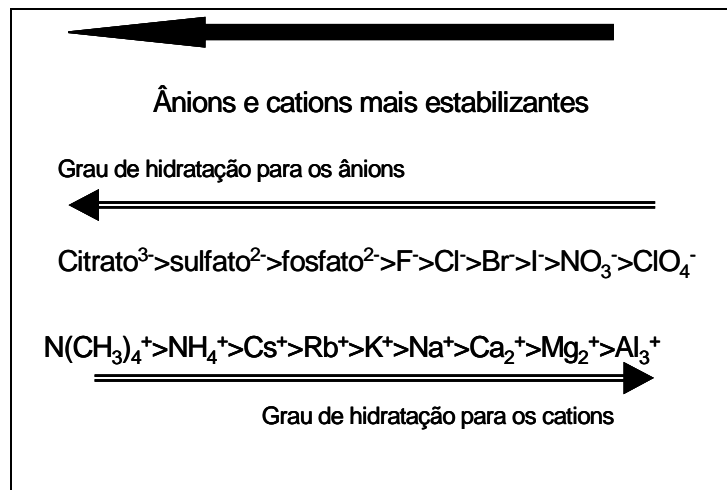
Com relação a adição de sais alguns trabalhos demonstram que, os efeitos na propriedade de gelatinização do amido estão relacionados com a classificação dos íons na série de Hofmeister [57, 58]. A série de Hofmeister tem origem na classificação de vários íons capazes de precipitar a proteína da clara do ovo. A precipitação da proteína é explicada em termos das ligações do íon com a água. A posição relativa dos íons de acordo com o grau de hidratação é ilustrada na Figura 5.

A literatura tem demonstrado que a série de Hofmeister é utilizada para interpretar outros comportamentos observados como: desnaturar ou estruturar macromoléculas biológicas e alteração do pH de soluções. Alguns dados relacionam este efeito com a destruição das ligações de hidrogênio da água ou com a modificação da sua estrutura [59].

Em um trabalho realizado por Ahmad e colaboradores [58] foi demonstrado que a adição de sal em dispersões de amido, afetou a temperatura de gelatinização, as propriedades de entumescimento, o módulo de estoque e a força do gel. Estes autores observaram que íons sulfato aumentaram a temperatura de gelatinização,

módulo de estoque e força do gel. Os Íons iodeto diminuíram o valor desses parâmetros, sendo demonstrado que a influência dos íons segue a série de Hofmeister.

Geralmente os efeitos da adição de solutos estão relacionados a competição entre o amido e o soluto pela água, reduzindo a quantidade de água disponível para o processo de gelatinização. Chiotelli e colaboradores [60] observaram que aumento da concentração de NaCl em soluções de amido diminuiu a temperatura de gelatinização e a entalpia do processo. Porém estes autores descrevem que neste comportamento não deve ser apenas considerada a diminuição da disponibilidade de água. A diminuição da entalpia no processo de gelatinização não acontece de forma regular com o aumento da concentração de sal ou glicose, como observado por Wooton e Bamunuarachi [41]. Estes autores observaram que até 9% (m/m) de NaCl ( $1,5 \text{ molL}^{-1}$ ) a entalpia de gelatinização diminuiu com o aumento da concentração de NaCl sendo que a temperatura de gelatinização aumentou. A partir de 12% (m/m) de NaCl o aumento na entalpia de gelatinização acompanhou o aumento da temperatura de gelatinização.



**Figura 5.** Classificação de ânions e cátions quanto ao grau de hidratação na série de Hofmeister.

### 3.4 Parâmetros moleculares em solução

Alguns dos elementos estruturais de uma macromolécula, como a sua polidispersão, comportamento hidrodinâmico e mobilidade interna exercem forte influência nas propriedades da solução [61]. Desta maneira o conhecimento da

estrutura de amidos nativos ou não degradados em solução é de fundamental importância, já que muitas propriedades dos produtos finais dependem da avaliação e dimensionamento destes parâmetros. Moléculas de amido em solução provavelmente não estão no estado rígido, podendo se expandir ou contrair dependendo das condições impostas pelo meio. As moléculas de amilose, por exemplo podem assumir formas mais compactas ou mesmo mais extensas formando uma configuração linear. Podem ainda se entrelaçar formando uma configuração helicoidal na presença de agentes complexantes como lodo e alguns lipídeos [62]. Este comportamento complexo das moléculas de amido em solução muitas vezes dificulta a interpretação de resultados associados com a determinação da massa molar e parâmetros hidrodinâmicos.

Para determinação da massa molar de polissacarídeos e a sua distribuição, são utilizadas geralmente técnicas cromatográficas como a cromatografia de permeação em gel (GPC) e cromatografia de exclusão por tamanho de alta resolução (HPSEC) [63-65].

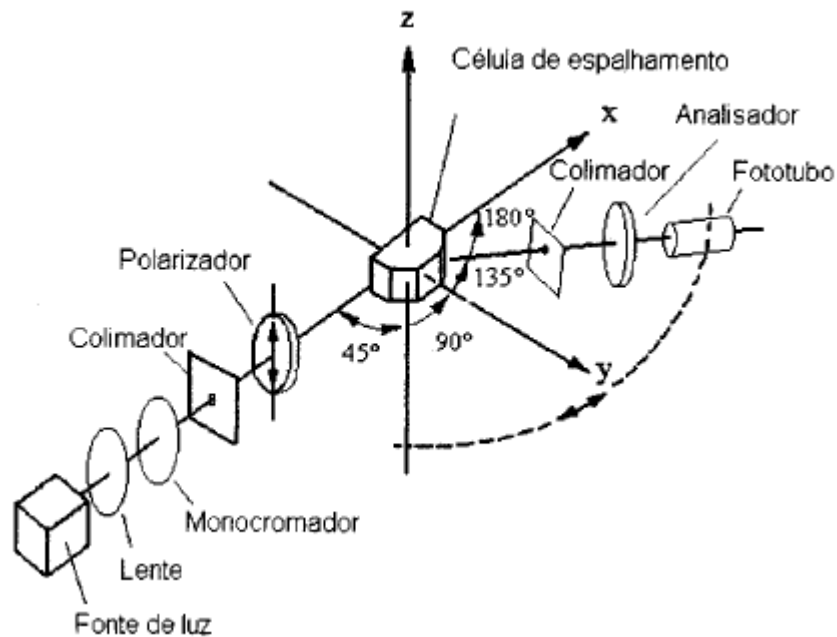
Outra técnica freqüentemente usada, espalhamento de luz, baseia-se no princípio da polarização das moléculas em solução através de um campo elétrico. A intensidade de polarização da molécula depende do índice de refração do meio. O momento dipolar induzido ( $\vec{\mu}$ ) em fase com o campo elétrico ( $\vec{E}$ ), fará a molécula vibrar comportando-se como um novo emissor de luz. A constante de proporcionalidade ( $\alpha$ ) da equação 6 representa o quanto a molécula foi polarizada.

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad \text{Equação 6}$$

A luz espalhada pela partícula será propagada em todas as direções. O vetor de espalhamento ( $q$ ) é dado pela equação 7.

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin(\theta/2) \quad \text{Equação 7}$$

onde  $n$  é o índice de refração da solução,  $\lambda_0$  é o comprimento de onda da luz incidente e  $\theta$  é o ângulo de difusão. A Figura 6 ilustra o esquema de um instrumento utilizado em análises de polímeros por espalhamento de luz [66].



**Figura 6.** Sistema óptico de um instrumento de espalhamento de luz, construído para a observação a ângulos de 45°, 90°, 135° e 180°.

Como fonte de luz geralmente se utiliza laser, por gerar uma fonte de luz intensa, monocromática e colimada que pode ser completamente polarizada.

No espalhamento de luz no modo dinâmico analisa-se a flutuação da intensidade da luz espalhada em função do tempo de relaxação da amostra em questão. Obtém-se uma função de autocorrelação temporal (equação 8) da intensidade de luz espalhada. A taxa das flutuações (originada no movimento Browniano das partículas) é relacionada com o coeficiente de difusão das partículas. O Raio hidrodinâmico ( $R_h$ ) é calculado a partir do coeficiente de difusão translacional, através da relação de Stokes-Einstein (equação 9).

$$g_1(t) = \int_0^{\infty} w(\Gamma) \exp(-\Gamma t) d\Gamma \quad \text{Equação 8}$$

A função ( $w$ ), é uma função de distribuição contínua da taxa de decaimento  $\Gamma$ , relacionada ao coeficiente de difusão  $D$ . A função  $g_1(t)$  é a transformação de Laplace da distribuição da taxa de decaimento  $w(\Gamma)$ .

$$Rh = k_B T / (6\pi\eta_0 D_z)$$

**Equação 9**

Para o caso de macromoléculas, a luz espalhada de diferentes regiões da molécula irá causar modificação na distribuição da intensidade em função do ângulo de espalhamento. Desta maneira essa modificação é interpretada como a forma da macromolécula na solução. Neste caso é necessário introduzir um fator de espalhamento ( $P_\theta$ ) aos cálculos, dado pela relação:

$$P_\theta = R_\theta / R_0$$

**Equação 10**

onde  $R_\theta$  é a intensidade da luz espalhada pela macromolécula a um ângulo finito e  $R_0$  é a intensidade da luz espalhada a ângulo zero. Para macromoléculas, as experiências de espalhamento de luz envolvem extrapolações para diluição infinita e ângulo zero. Considera-se que em concentrações suficientemente baixas, as macromoléculas estão bem separadas umas das outras e o seu comportamento é pouco influenciado pelas interações interpartículas. Quando os dados obtidos através da técnica de espalhamento de luz são extrapolados para concentração zero obtém-se os parâmetros massa molar (MM) e raio de giração (Rg), a partir do gráfico de Zimm (equação 11, Figura 7) [66].

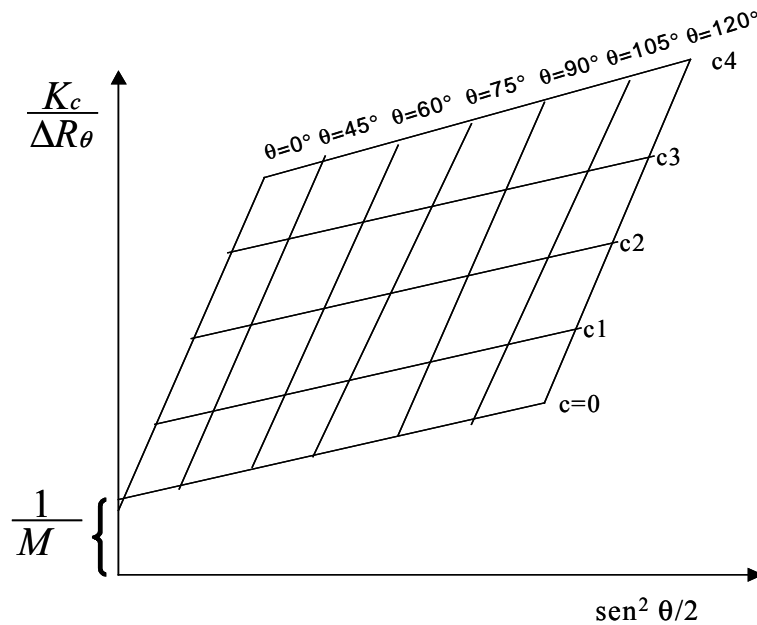
$$\frac{K_c}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M} \left[ 1 + \frac{16\pi^2 n_0^2}{3\lambda_0^2} \langle Rg^2 \rangle \text{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \right] + 2A_2c + 3A_3c^3 + \dots \quad \text{Equação 11}$$

o termo  $K_c/\Delta R_\theta$  representa a relação entre o fator de contraste ótico e a razão Rayleigh (razão entre a intensidade da luz espalhada e da luz incidente). O

termo:  $\left[ 1 + \frac{16\pi^2 n_0^2}{3\lambda_0^2} \langle Rg^2 \rangle \text{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \right]$  representa  $1/P_\theta$ . Os termos  $A_2$  e  $A_3$  são conhecidos

como segundo e terceiro coeficiente virial e descrevem mudanças nas propriedades de espalhamento, causadas pelas interações moleculares. O termo  $A_3$  é geralmente muito pequeno e pode ser desprezado.  $A_2$  positivo indica uma boa interação entre o

polímero e o solvente.  $A_2$  negativo, indica que as interações polímero-polímero são maiores que as interações polímero-solvente.



**Figura 7.** Diagrama de espalhamento conhecido como diagrama de Zimm.

A concentração constante e a ângulo zero, obtém-se o coeficiente angular

$B \left( \frac{16\Pi^2 n_0^2}{3\lambda_0^2} \right)$  e a partir desse, o raio de giração ( $R_g$ ) equação 12.

$$B = \frac{1}{M} \times \frac{16\Pi^2 n_0^2}{3\lambda_0^2} (R_g^2) \quad \text{Equação 12}$$

A equação de Berry também tem sido utilizada para determinação da massa molar de polissacarídeos. Esta difere da equação de Zimm pelo fator de forma que é  $1/6P_\theta$ .

Bello-Perez e colaboradores [67] determinaram a massa molar da amilose e amilopectina utilizando o diagrama de Berry. Neste trabalho as amostras foram aquecidas durante 35 segundos em microondas utilizando água como solvente e analisadas em tempos diferentes. Os autores observaram uma diminuição dos valores de MM e  $R_g$ , sugerindo que o tempo de estoque levou a uma variação na estrutura interna e depolimerização das moléculas de amilose e amilopectina. Esta variação foi considerada dependente da concentração destas moléculas na solução.



Roger e colaboradores [68] analisaram a influência do aquecimento e a extensão de solubilização da amilose e amilopectina em água. Estes autores observaram uma tendência a degradação molecular em função do tempo de aquecimento e que a concentração de amilopectina é o principal parâmetro que governa o comportamento de soluções de amido.

Utilizando DMSO 90% (v/v) como solvente, Millard e colaboradores [69] compararam os métodos de espalhamento de luz (LS) e análise de velocidade de sedimentação (SD) na determinação da massa molar da amilopectina do milho. Ambas as técnicas apresentaram valores aproximados de massa molar,  $560 \times 10^6$  g/mol utilizando LS e  $593 \times 10^6$  g/mol com SD. Com a determinação do parâmetro de estrutura, os autores concluem que neste solvente a estrutura da amilopectina do milho apresenta-se mais compacta que a amilopectina de trigo.

Por outro lado, a literatura [70] apresenta os valores de MM do amido em geral variam de  $10^6$  até  $10^9$  g/mol. Somado a isto existem diversas metodologias empregadas na solubilização de amidos e pequenas variações podem influenciar fortemente os valores obtidos. A massa molar da amilopectina de amido de milho em DMSO 90%, obtida através do diagrama de Zimm, foi  $(1.0 \pm 0.1) \times 10^9$  g/mol enquanto o valor de  $R_g$  foi  $(460 \pm 20)$  nm [70].

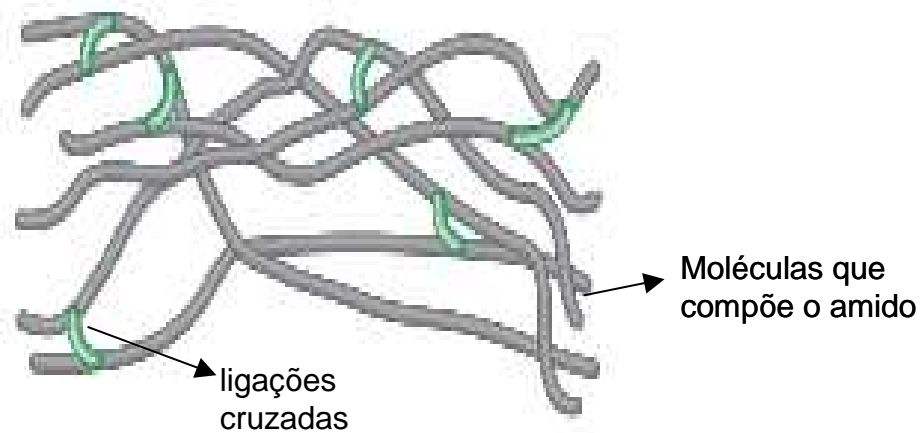
### **3.5 Reticulação do amido e efeitos nas propriedades dos materiais formados**

As propriedades reológicas de pastas e géis de amido também podem ser alteradas através da modificação química da estrutura do amido. Um dos métodos empregados é a reticulação, onde compostos químicos ou monômeros formam ligações cruzadas com as moléculas de amido. (Figura 8) [18-20].

Compostos como epicloridrina,  $\text{POCl}_3$ , trimetafosfato de sódio, têm sido usados em estudos de reticulação de amidos [71-74]. Outros agentes como os poliácridatos derivados dos ácidos acrílicos têm sido utilizados, devido ao baixo custo de obtenção dos monômeros, facilidade de polimerização, resultando em um produto com boas propriedades físicas e mecânicas, bem como alta transmissão óptica nas regiões do infravermelho e visível [75]. Outros exemplos são os hidrogéis que são formados via ligações cruzadas entre as cadeias de polímeros hidrofílicos, os quais conseguem reter aproximadamente 30% em peso de água. Estes materiais são

aplicados na liberação controlada de fármacos, implantes, lentes de contato de uso ocular e outras aplicações que necessitem materiais biocompatíveis [76, 77].

Chatakanonda e colaboradores [78] observaram efeitos como o aumento da temperatura de gelatinização do amido em função do grau de reticulação. Outro efeito da reticulação é a sensível mudança na solubilidade. Por exemplo, materiais insolúveis foram produzidos a partir do amido de batata quando este foi reticulado por diepoxibutano e diepoxioctano em meio básico [9].



**Figura 8.** Formação de ligações cruzadas através das cadeias de amilose e amilopectina.

Além da reticulação por via térmica tem sido utilizada a polimerização fotoiniciada (reticulação via irradiação UV). Esta técnica normalmente utiliza agentes reticulantes capazes de formar ligações cruzadas, quando expostos a irradiação. Uma vez que o processo de polimerização é iniciado os componentes reativos, unem-se através de ligações químicas, dando início a uma rede macromolecular [79].

Delville e colaboradores [18] utilizaram o método de irradiação UV para reticular filmes de amido e observaram que o fenômeno de retrogradação foi retardado devido aos movimentos macromoleculares limitados nos filmes reticulados.

Os efeitos da reticulação podem ser observados também na estabilidade térmica dos produtos formados com alteração da energia de ativação ( $E_a$ ). A

degradação térmica em polissacarídeos e seus derivados vêm sendo estudada considerando também os mecanismos de quebra da cadeia e liberação de produtos voláteis [80, 81]. Estes dependem também dos produtos de degradação, formação de radicais e da temperatura de quebra da cadeia polimérica.

Análises de DSC, TGA e FTIR, são ferramentas utilizadas na determinação da estabilidade térmica de polissacarídeos [80-82]. O amido de milho, esterificado com ácido cítrico, apresentou melhor estabilidade térmica e ausência do pico de retrogradação [83].

Pawlak e colaboradores [84] observaram que um aumento da fração polimérica de amido em blendas de quitosana-amido, levaram a um aumento da energia de ativação, indicando melhor estabilidade térmica destas blendas.

### 3.6 Propriedades térmicas

Para determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de polissacarídeos as técnicas de DSC e DMTA (análise térmica dinâmico-mecânica) são amplamente empregadas. A  $T_g$  é uma transição termodinâmica de segunda ordem que afeta outras variáveis secundárias. Com a técnica de DSC, considerando-se a variação do calor específico da amostra, define-se a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Na técnica de DMTA as variáveis envolvidas são frequência, temperatura, tensão e deformação. O comportamento do material é observado frente a uma deformação e tensão oscilatória de baixa amplitude [85, 86].

A análise termomecânica (TMA) é outra técnica utilizada na determinação da  $T_g$  e do coeficiente linear de expansão térmica ( $\alpha$ ). Baseia-se nas deformações ocorridas em um corpo de prova quando submetido a carga constante e não oscilatória em função do tempo e da taxa de aquecimento ou resfriamento [87, 88]. Na aplicação desta técnica devem ser considerados o comprimento inicial do filme ( $L_0$ ), onde  $\alpha$  é o coeficiente angular ( $dL_1/dTL_0$ ) obtido da equação 13. Quando o corpo de prova é submetido ao aquecimento no interior do compartimento de temperatura controlada, o aparelho detecta as deformações sofridas ao longo do ensaio. Nos ensaios de TMA obtém-se curvas como a mostrada na Figura 9. Na  $T_g$  a inclinação da reta muda bruscamente, a partir desse ponto mudam as propriedades do material como o coeficiente linear de expansão térmica ( $\alpha$ ).

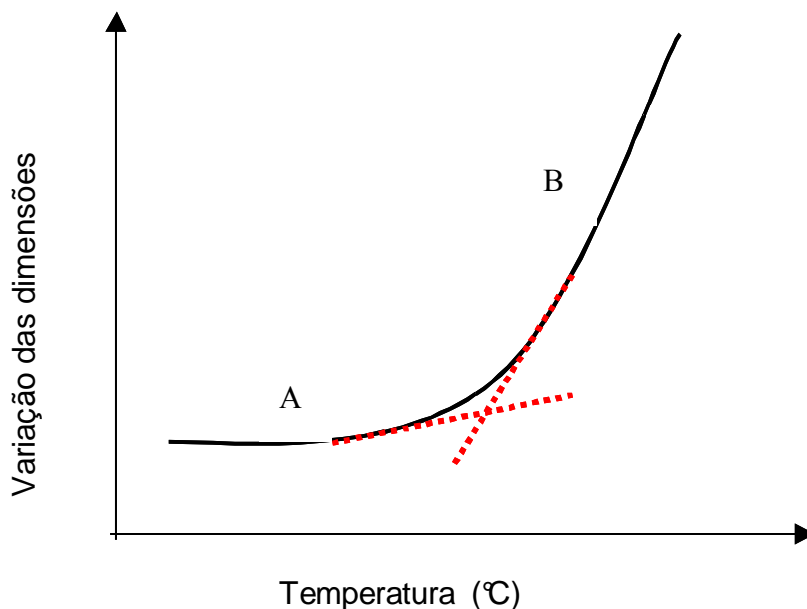
Partindo da interseção das tangentes nos pontos A e B da curva obtém-se a temperatura de transição vítrea  $T_g$ .

$$\alpha = \frac{dL}{dT L_0}$$

### Equação 13

Esta propriedade é muito utilizada na caracterização de polímeros amorfos ou semicristalinos e é definida como a temperatura onde o polímero passa de um estado sólido para um estado de maior mobilidade, sem sofrer mudanças estruturais [89].

O amido normalmente apresenta características de um material vítreo, com  $T_g$  acima da temperatura ambiente. Oxford e colaboradores [90] determinaram um valor aproximado a  $227^\circ\text{C}$  para amilose e amilopectina secas. Em outro trabalho Bizot e colaboradores [91] determinaram a  $T_g$  do amido seco em  $332^\circ\text{C}$ . A baixa condutividade térmica [92] do amido e valores de  $T_g$  próximos a temperatura de degradação são fatores que podem dificultar a sua exata determinação.



**Figura 9.** Ilustração de uma curva típica obtida da análise de TMA para a determinação do coeficiente linear de expansão térmica e da  $T_g$ .

Estudos recentes têm mostrado que com a adição de água e plastificante ocorre uma redução significativa dos valores de Tg de filmes de amido. Por exemplo, a adição de 21% de água a filmes de amilose e amilopectina reduziu a Tg à temperatura ambiente, enquanto que a mesma concentração de glicerol apresentou um efeito menor [93].

A Tg de filmes de amido de inhame gelatinizados (3,65% m/m) estocados a 65% de umidade relativa, sem a presença de plastificante, foi 48°C. A adição de glicerol (1,65% m/m) contribui para a diminuição da Tg para 12,20°C [87].

A proporção de amilose e amilopectina no amido também poderá influenciar os valores de Tg. Para o amido de trigo, batata e de milho com diferentes proporções de amilose e amilopectina os valores de Tg encontrados através da técnica de DMTA foram, 143, 152 e 158°C respectivamente [85].

### 3.7 Propriedades mecânicas

O conhecimento das propriedades mecânicas de uma material são de extrema importância em processos industriais. Para o caso de filmes para embalagens externas, os principais parâmetros a serem avaliados são: tensão máxima, deformação e módulo de elasticidade ou módulo de Young. Estes valores são específicos para diferentes materiais e são obtidos a partir de curvas de tensão x deformação como a representada no gráfico da Figura 10.

Neste ensaio observa-se o comportamento de um corpo de prova quando submetido a uma tensão entre as suas extremidades. Esta força ( $\sigma$ ) é aplicada continuamente ao material até sua ruptura, produzindo uma deformação percentual que é dada pela equação 14.

$$\varepsilon = 100 \frac{\Delta L}{L_0}$$

**Equação 14**

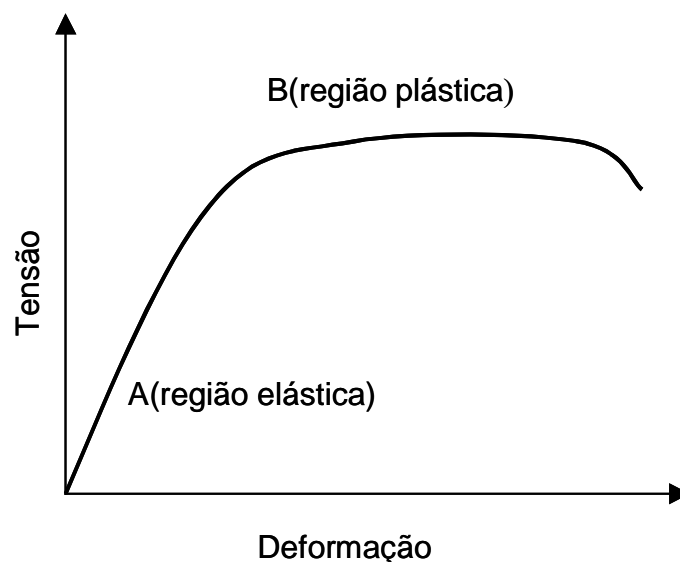
$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

**Equação 15**

De acordo com a lei de Hooke a deformação é proporcional à tensão aplicada, e esta relação entre tensão e deformação define o módulo de elasticidade (E), sendo o coeficiente angular da equação 15. Nesta região a deformação ocorre de forma

elástica, ou seja, caso a força seja retirada o material retorna ao seu comprimento original sem que ocorra a deformação (Figura 10, região A). Caso esta força aplicada exceda o limite de resistência do material o processo de deformação é iniciado, caracterizando a região plástica (Figura 10, região B).

A adição de plastificantes às soluções formadoras de filmes de amido se faz necessária sempre que se deseja melhorar as propriedades mecânicas dos materiais formados. Estas moléculas se alojam entre as cadeias do polímero afastando-as umas das outras. Este afastamento diminui a atração intermolecular que leva a uma maior mobilidade da cadeia com aumento do volume livre e posterior diminuição da  $T_g$  [92]. Compostos como PVA (poli-vinil alcoól) e derivados do ácido acrílico também vêm sendo utilizados como plastificantes na formação de filmes de amido para obtenção de melhores propriedades mecânicas [94, 95]. Derivados de celulose foram empregados como agentes de reforço juntamente com agentes plastificantes, também com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas de filmes de amido [96, 97].



**Figura 10.** Curva típica para uma medida de tensão x deformação.

Myllärinen e colaboradores [93] realizaram ensaios de tração em filmes de amilose e amilopectina. Estes autores observaram que filmes formados somente de

amilopectina foram bastante quebradiços e que a adição de 10% de glicerol apresentou pouca influência neste comportamento. Os filmes formados de amilose foram mais facilmente manuseados para os ensaios de tração segundo os autores. A adição de 20% de glicerol resultou para ambos os filmes maior deformação a valores de tensão menores.

Lawton [94] observou que a elongação de filmes de amilose expostos a diferentes umidades relativas não variou tanto quanto filmes de amido com menor ou nenhuma quantidade de amilose. O autor atribui este comportamento a melhor estabilidade da amilose frente a diferentes umidades relativas. Filmes de amido com baixo teor de amilose absorveram mais água quando expostos a umidade relativa 93%, o que segundo o autor, diminuiu a resistência à ruptura.

Zhao e colaboradores [98] avaliaram o comportamento de filmes de trietilamido e trietilamilose e observaram que o grau de substituição teve pouca influência nas propriedades mecânicas. Os autores observaram que a variação da tensão máxima foi mais dependente da proporção de amilose e amilopectina no filme, variando de 15 a 47 MPa.

### **3.8 Propriedades de barreira de biofilmes**

As propriedades de transporte de massa através de um filme são regidas pelos seguintes parâmetros: difusão, solubilidade e permeabilidade. A difusão está relacionada com a permeação de uma molécula através da matriz polimérica e é dependente do seu tamanho e também da estrutura da matriz. A solubilidade traz informações sobre o comportamento da molécula permeante com a superfície da matriz polimérica e o meio. A permeabilidade é resultado dos efeitos combinados da difusão e solubilidade, representando a taxa de transporte da molécula permeante [99].

A elevada taxa de transmissão de vapores de água em biofilmes representa uma das principais desvantagens quando a aplicação é externa. Por esta razão a adição de polímeros hidrofóbicos na composição do filme tem sido utilizada. A cristalinidade dos filmes formados também afeta as propriedades de transporte de massa [99, 100], assim como a metodologia empregada no preparo dos filmes.

Yilmaz e colaboradores [100] mostraram que a extensão da cristalinidade em filmes de amido-água-glicerol secos a 20°C e 30% de umidade relativa, depende da

concentração de glicerol na matriz. Neste caso a cristalinidade dos filmes aumentou, com o aumento de glicerol e a difusão de compostos voláteis diminuiu. Porém, quanto a permeabilidade a vapores de água, geralmente a adição de plastificantes aumenta a taxa de transmissão, devido ao caráter hidrofílico dos mesmos.

Blendas de amido gelatinizado e 1,4-poliisopreno foram avaliadas com relação as suas propriedades mecânicas e de barreira na presença de etileno ácido acrílico (EAA) [101]. O aumento de EAA na matriz proporcionou maior alongação dos filmes, porém a taxa de transmissão de vapores de água foi menor em relação à obtida com os plastificantes glicerol e sorbitol.



## CAPÍTULO 4

### CARACTERIZAÇÃO MOLECULAR DO AMIDO EM SOLUÇÃO

#### 4.1 Materiais

O amido de mandioca foi gentilmente cedido pela empresa Poliamidos (Curitiba), sob a especificação técnica de polísize 55, contendo 13% de umidade. A porcentagem de amilose (16%) e amilopectina (84%) foram determinadas pela empresa Cirad (França) de acordo com os métodos descritos por Mestres e colaboradores [29].

Água destilada, solução de NaOH e DMSO/H<sub>2</sub>O (90/10 v/v%) foram utilizados como solventes para o amido de mandioca.

#### 4.2 Métodos

##### 4.2.1 Espalhamento de luz

As medidas de espalhamento de luz foram realizadas em um aparelho de difusão de luz laser multi-ângulo (MALS), modelo ALV 5000. Os experimentos foram realizados a 25°C na faixa de 40° a 140° a cada 10° de intervalo. O comprimento de onda da luz foi 632,8 nm. Tolueno foi utilizado como padrão de calibração a 90°. Os dados foram coletados e processados utilizando o software ALV 5000. De acordo com o diagrama de Berry, os dados foram extrapolados para  $C \rightarrow 0$  e  $q \rightarrow 0$ , permitindo a determinação da massa molar (MM) e do raio de giração (R<sub>g</sub>).

O incremento do índice de refração do amido de mandioca em NaOH 0,4M foi determinado experimentalmente como sendo 0,116 ml/g. Para as soluções em água e DMSO 90%, o incremento do índice de refração foi obtido da literatura, como sendo 0,146 ml/g [67] e 0,074 ml/g [102] respectivamente.

As medidas de espalhamento de luz no modo dinâmico (DLS) foram realizadas em uma faixa de 40° a 110° a cada 10° de intervalo. O coeficiente de difusão foi calculado através da equação 9 para obtenção do raio hidrodinâmico (R<sub>h</sub>).

Dois tratamentos foram utilizados para dissolução do amido em água. As soluções foram preparadas pelo aquecimento durante 1h e 72h a 80°C com agitação

moderada em um banho de óleo. A solução que permaneceu durante 1h a 80°C recebeu o nome de *água-A*. A solução que permaneceu durante 72h a 80°C foi chamada de *água-B*. Após o aquecimento as soluções permaneceram sob agitação por uma noite a temperatura ambiente até a realização das análises.

Para NaOH 0,4M como solvente, as soluções foram aquecidas durante 1h e 12h a 80°C com agitação moderada. As soluções aquecidas durante 1h e 12h foram denominadas *NaOH-A* e *NaOH-B*, respectivamente. Para o terceiro solvente, DMSO 90%, as soluções permaneceram sob agitação por 12h a temperatura ambiente denominada *DMSO-A* e outra 72h a 66°C denominada *DMSO-B*.

Após a dissolução do amido foram feitas diluições em série, a temperatura ambiente, para cinco concentrações menores numa faixa de 0,010-0,2 mg/ml. As soluções em água e NaOH 0,4M foram filtradas em membranas com porosidade 0,45 µm e as soluções de DMSO 90% em membranas de porosidade 0,22 µm.

### 4.3 Resultados e discussão

#### 4.3.1 Influência da metodologia aplicada na solubilização do amido nos parâmetros moleculares, MM, $R_g$ e $R_h$

A etapa de caracterização molecular consistiu na determinação da massa molar (MM), raio de giração ( $R_g$ ) e raio hidrodinâmico ( $R_h$ ) do amido de mandioca, utilizando diferentes solventes e metodologias de solubilização.

Trabalhos de revisão da literatura têm apresentado valores da massa molar da amilose e amilopectina da ordem de  $10^5$ - $10^6$  e  $10^8$  g/mol respectivamente. Uma dificuldade com relação a caracterização de macromoléculas através de espalhamento de luz é a obtenção da dissolução completa dos grânulos sem quebra da estrutura macromolecular [68]. Durante o processo de gelatinização nem sempre ocorre a completa solubilização das moléculas de amilose e amilopectina.

Dependendo da metodologia empregada no preparo das soluções, a estrutura do amido nativo pode não ser completamente quebrada podendo permanecer fragmentos da estrutura supramolecular, dificultando a dissolução de amidos [103]. Outro aspecto que dificulta a interpretação dos dados, é a formação de agregados que aumentam o fator de espalhamento, tornando difícil a realização das medidas. Desse modo, a qualidade do solvente, assim como a metodologia de dissolução, tem

uma grande influência na solubilização das amostras e conseqüentemente nos resultados obtidos.

Um meio alcalino [NaOH  $\geq$  1M] tem sido utilizado na solubilização de amidos. Porém, nestas condições, as moléculas podem ser hidrolisadas mais facilmente, levando a erros de interpretação [104]. DMSO 90% também tem sido empregado como bom solvente, porém faz-se necessário um aquecimento maior e o processo de dissolução é mais lento [102]. Com DMSO 90%, foi obtida a dissolução completa das moléculas de amilose e amilopectina e um melhor esclarecimento pôde ser obtido sobre a contribuição das mesmas no comportamento da solução [65, 67, 68].

A Tabela 1 resume os resultados obtidos nesse trabalho. Deve ser ressaltado que o conteúdo de amilose e amilopectina solubilizados não foram determinados.

**Tabela 1.** Parâmetros moleculares para o amido de mandioca obtidos por espalhamento de luz em diferentes solventes e metodologias de solubilização.

<i>Tratamento</i>	<i>MM</i> ( <i>g.mol<sup>-1</sup></i> )	<i>Rg</i> ( <i>nm</i> )	<i>Rh</i> ( <i>nm</i> )	<i>Rg/Rh</i>	<i>A<sub>2</sub></i> ( <i>mol.cm<sup>3</sup>/g<sup>2</sup></i> )
água-A	1.3x10 <sup>6</sup>	91	60	1,5	-2.5x10 <sup>-3</sup>
água-B	5.4x10 <sup>6</sup>	53	50	1,1	-7.0x10 <sup>-5</sup>
NaOH-A	3.8x10 <sup>7</sup>	166	70	2,4	-3.6x10 <sup>-3</sup>
NaOH-B	2.7x10 <sup>8</sup>	176	86	2,0	1.8x10 <sup>-4</sup>
DMSO-A	7.5x10 <sup>7</sup>	172	139	1,2	-1.1x10 <sup>-5</sup>
DMSO-B	1.1x10 <sup>7</sup>	114	77	1,5	-1.4x10 <sup>-4</sup>

Os resultados mostram que a massa molecular média obtida após a solubilização do amido em água, foi menor do que quando utilizou-se NaOH 0,4M e DMSO 90%.

Nas Figuras 11 A e B estão representados o diagrama de Berry. Observa-se que a inclinação da reta é negativa para ambos os tratamentos sendo os valores do segundo coeficiente virial ( $A_2$ ) negativos também. Porém, quando a amostra foi exposta por mais tempo a temperatura de 80°C, a inclinação da reta torna-se menor. Este termo ( $A_2$ ) descreve as mudanças nas propriedades de espalhamento causadas pelas interações moleculares com o meio a concentrações finitas.  $A_2$  positivo indica uma boa interação entre o polímero e o solvente, enquanto que  $A_2$  negativo, indica que as interações polímero-polímero são mais importantes que as

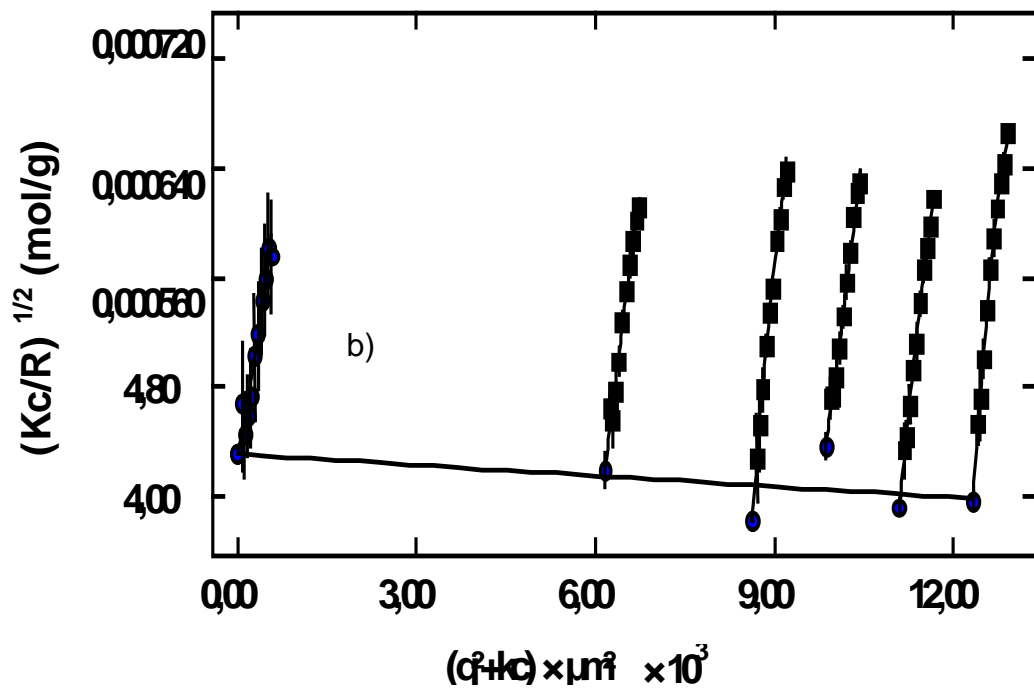
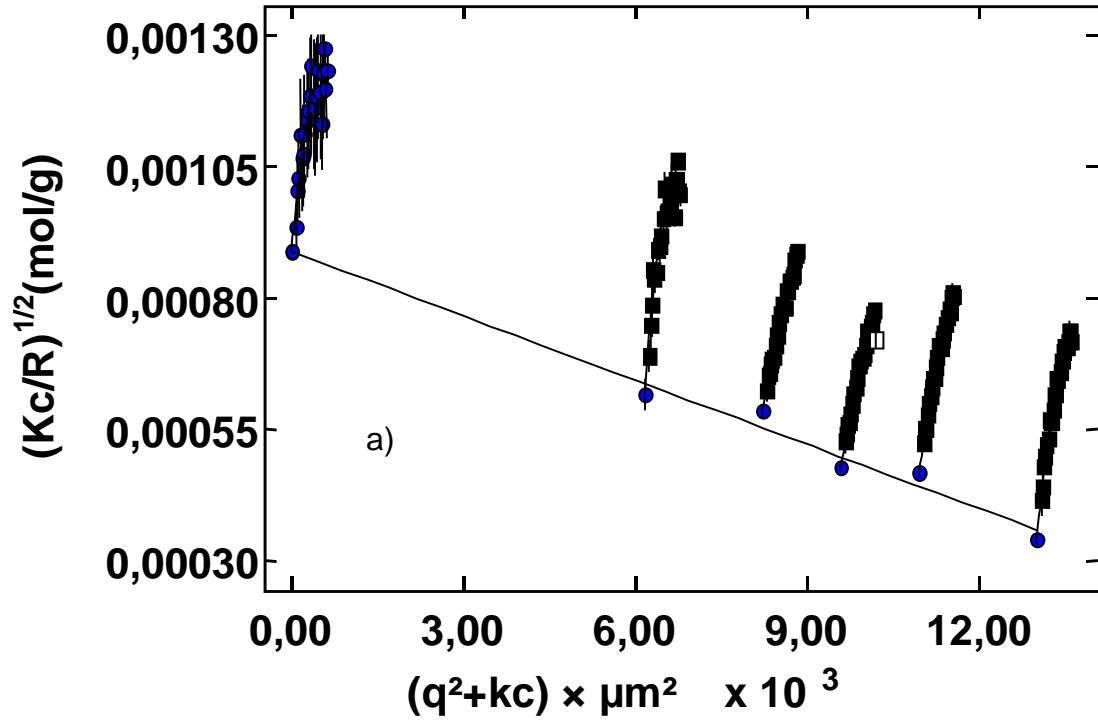
interações polímero-solvente. Aparentemente, nas condições estudadas a água não se apresenta como um bom solvente. O valor médio encontrado para MM em água foi da ordem de  $10^6$  g/mol para ambos tratamentos. A exposição prolongada a  $80^\circ\text{C}$  levou a uma diminuição dos valores de  $R_g$  e  $R_h$ , porém observa-se que o valor de MM aumentou para  $5,4 \times 10^6$  g/mol. O aumento de MM sugere que nestas condições uma quantidade maior de amilose pode estar sendo liberada no meio. Dessa maneira uma metodologia mais agressiva, (ebulição da solução, utilizar autoclave) pode levar a água a tornar-se um bom solvente para o amido de mandioca.

Considerando que a molécula de amilose apresenta um  $R_h$  muito pequeno, em torno de 7 a 22 nm [6], uma quantidade maior de amilose liberada para o meio pode contribuir com essa diminuição do valor de  $R_h$ .

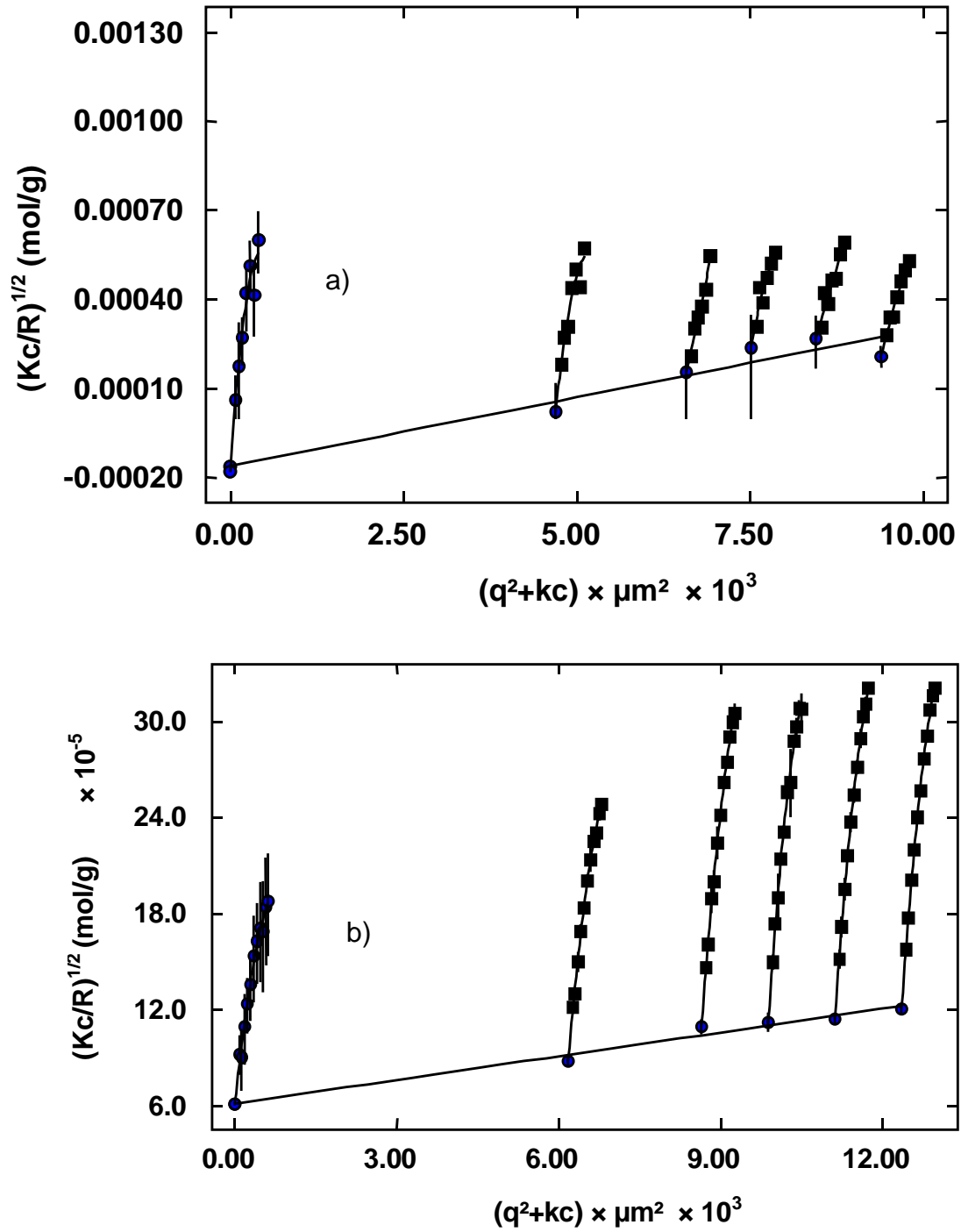
You e Lim [105] mostraram que a utilização de autoclave ou microondas na solubilização do amido de milho foi mais eficiente que a simples dissolução em água quente. Outros trabalhos como os de Aberle e colaboradores [106] e Hanselmann e colaboradores [107] também apresentaram resultados semelhantes utilizando a autoclave para solubilizar os amidos.

Em meio alcalino os valores da massa molar média obtida foram da ordem de  $10^7$ - $10^8$  g/mol, sendo maior para o tratamento NaOH-B. Na Figura 12 A e B, observa-se que o tratamento NaOH-B apresenta valor de  $A_2$  positivo, indicando que as interações polímero-solvente são mais efetivas com relação ao tratamento em água.

Os valores obtidos concordam com a literatura onde se utiliza o NaOH como solvente. Blenow e colaboradores [103] determinaram como  $10^8$  e  $10^9$  g/mol o valor da massa molar da amilose e amilopectina, respectivamente, no amido de mandioca. Sendo os valores de  $R_g$  entre 170 e 220 nm.



**Figura 11.** Diagrama de Berry para a solução preparada em água com aquecimento por: (A) 1h a 80°C e (B) 72h a 80°C.



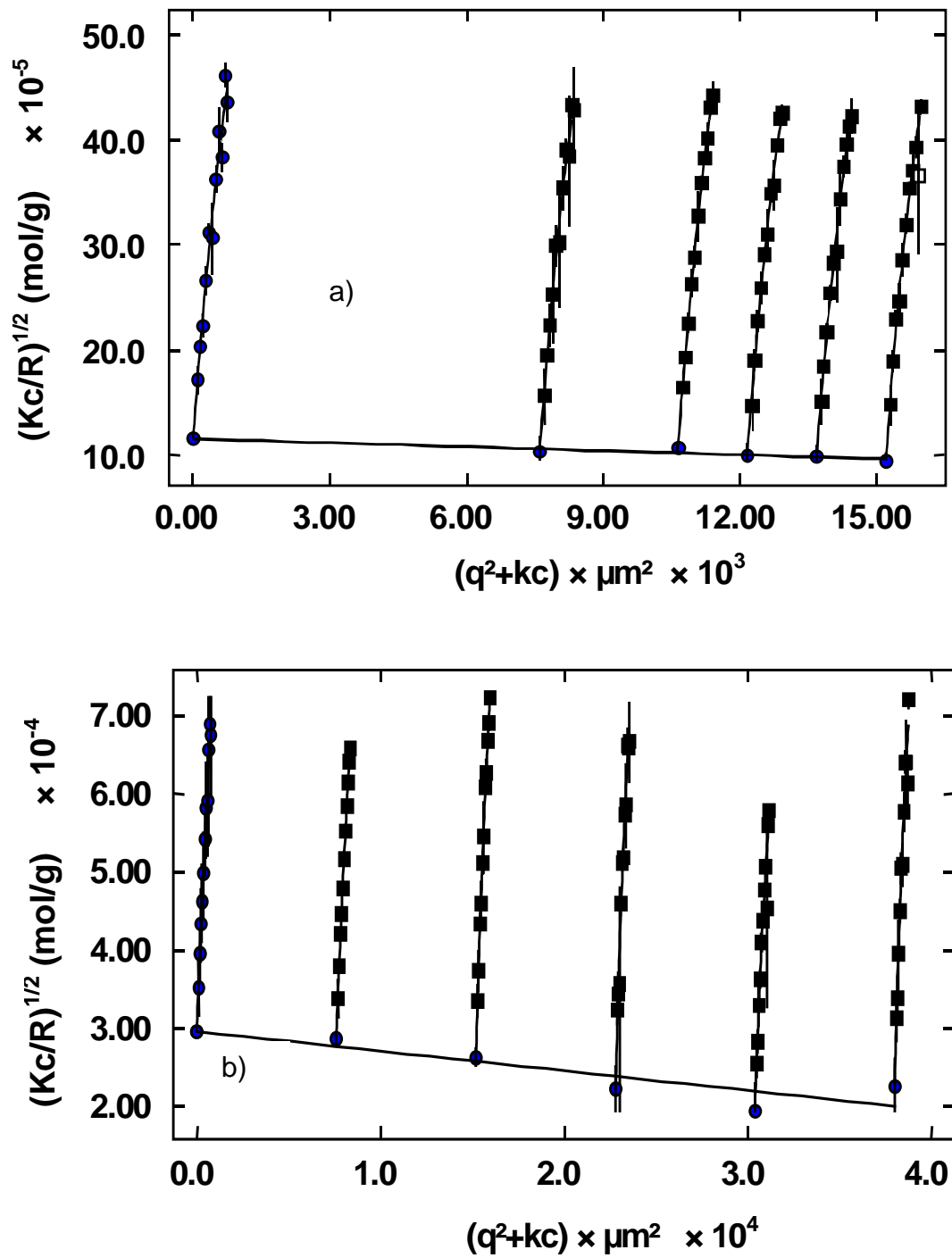
**Figura 12.** Diagrama de Berry para as soluções em NaOH 0,4M com aquecimento a 80°C por: (A) 1h e (B) 12h.

Para as soluções em DMSO observou-se que a agitação por 12h da solução (DMSO-B), pode ter sido mais eficiente na solubilização do amido, já que  $MM$ ,  $R_g$  e  $R_h$  foram ligeiramente maiores. A exposição mais prolongada nesse solvente a 66°C, levou a uma diminuição dos parâmetros moleculares  $MM$ ,  $R_g$  e  $R_h$ . É provável que essa condição tenha favorecido a degradação da molécula. Para os dois tratamentos (DMSO A e DMSO B), o segundo coeficiente virial apresenta-se negativo, (Figura 13 A e B). Esse é um indicativo de que o DMSO 90%, nas condições estudadas, apresenta pouca interação com as moléculas de amilose e amilopectina em solução.

Han e colaboradores [102] destacam que em amidos com maior teor de amilose a solubilização foi de 100% utilizando DMSO 90% com 1h de ebulição e 8h de agitação a temperatura ambiente. Porém, para amidos com alto teor de amilopectina foi necessário 1h de ebulição mais 24h de agitação a temperatura ambiente para obter-se o mesmo resultado. Esses mesmos autores ressaltam que um aquecimento prolongado pode levar a degradação das cadeias de amilose e amilopectina levando a uma diminuição da massa molar. Esse comportamento indica que amidos com maior teor de amilopectina são mais difíceis de serem solubilizados, como pode ser o caso nesse trabalho, onde o teor de amilopectina é de 84% m/m.

A característica conformacional das moléculas de amido em solução tem sido discutida na literatura observando-se alguma diferença em termos dos resultados. Por exemplo, utilizando DMSO, Nakanish e colaboradores [108] sugerem que cadeias de amilose com  $MM \approx 10^4$  g/mol, apresentam uma estrutura helicoidal anelada. Para  $MM$  superiores a  $10^5$  g/mol, a conformação seria da forma de uma “mola” expandida ao acaso, devido ao efeito do volume de exclusão. Cheetam e Tao [109], mostram que a adição de água ao DMSO, reduz a interação entre a amilose e o DMSO, e que a amilose passa de uma conformação de hélice compacta, para uma conformação de “mola” desordenada.

Segundo Burchard [110] os valores de  $R_h$  informam sobre a ramificação da molécula, ou seja, quanto maior for este valor, maior é a quantidade de ramificações existentes na molécula. A relação  $R_g/R_h$  contribui com informações a respeito da arquitetura da molécula.



**Figura 13.** Diagrama de Berry para solução preparada em DMSO 90% por: (A) 12h a 25°C e (B) 72h a 66°C.



Os valores da relação  $R_g/R_h$  desse trabalho são apresentados na Tabela 1. Observou-se uma variação da relação  $R_g/R_h$  com a mudança de solvente e com o tratamento empregado. Esse comportamento sugere que existe uma variação na estrutura interna das moléculas que é dependente do meio.

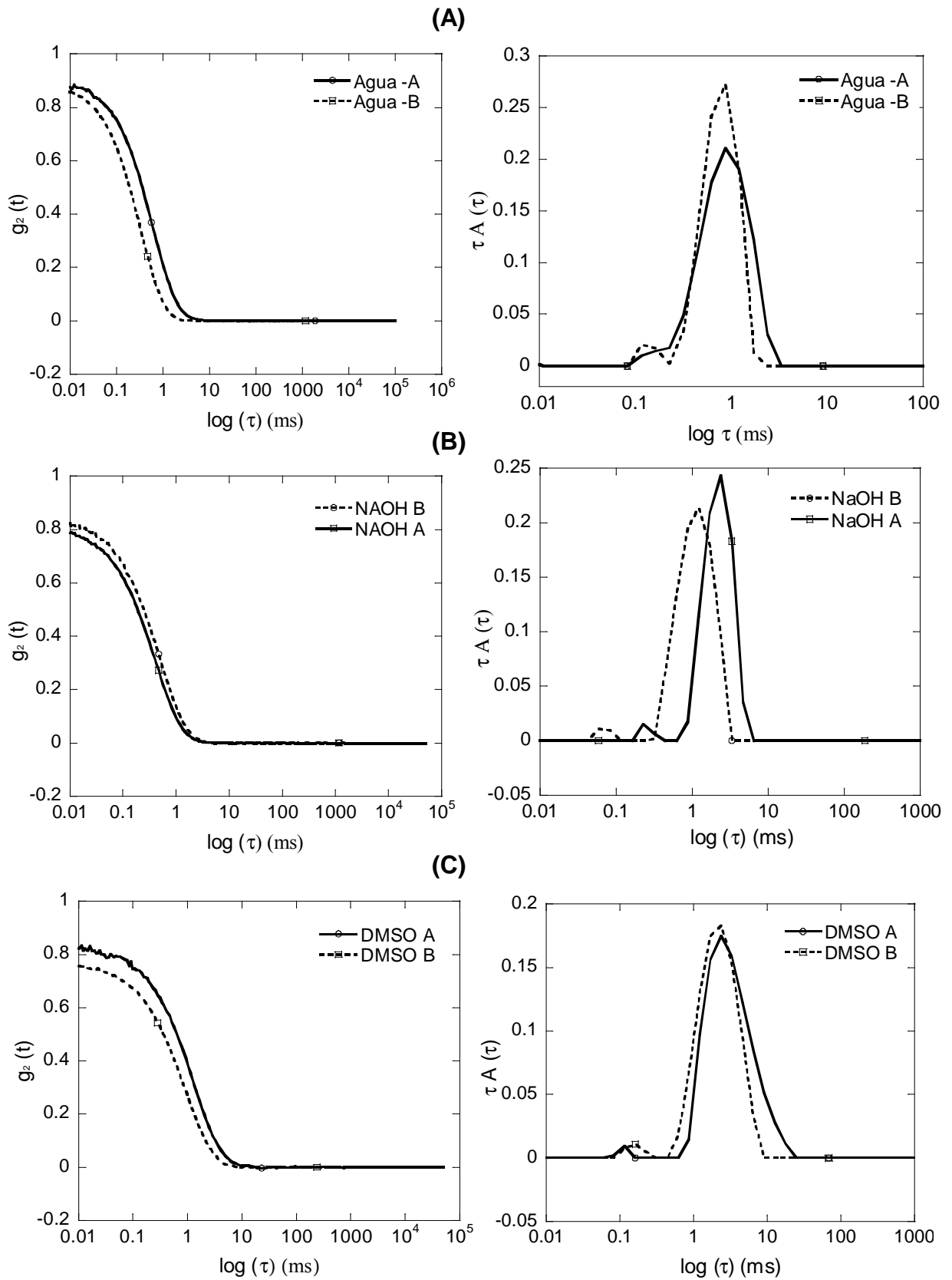
Para os tratamentos em NaOH 0,4M, o valor de  $R_g/R_h$  é maior que 2, sugerindo um comportamento de cadeia semi-flexível como observado no trabalho de Bello-Pérez e colaboradores [111]. Esses autores encontraram valores superiores a 2 para a amilopectina de milho comercial e amilopectina de amaranto.

Para os tratamentos em água e DMSO 90% a relação  $R_g/R_h$  é inferior a 1,5, sugerindo que as cadeias estão organizadas em uma estrutura globular ou esférica. A análise desses resultados indica que em NaOH 0,4M, possivelmente a amilopectina é solubilizada em maior quantidade, contribuindo para elevação dos valores da relação  $R_g/R_h$ . Uma quantidade maior de amilopectina em solução também deve contribuir para o aumento da MM,  $R_g$  e  $R_h$ . Este comportamento é observado quando passamos do tratamento NaOH A para o tratamento NaOH B, no qual o tempo de contato com o solvente a 80°C é maior.

Quando uma quantidade maior de amilose é liberada no meio podem ocorrer associações entre as cadeias, formando agregados. Estes agregados contribuem com o fator de espalhamento e influenciam os valores da massa molar obtida. Porém, pode ocorrer simplesmente maior solubilização da amilopectina, (molécula com valor elevado de  $R_h$ ) que também contribui para o aumento desses valores.

A Figura 14 mostra as curvas da função de correlação temporal  $g_2(t)$  a 90° e a distribuição da taxa de relaxação  $\log(\Gamma)$  para os solventes utilizados com diferentes tratamentos. As curvas sugerem que há apenas uma população de moléculas para todos os solventes e tratamentos analisados.

Em água (Figura 14 A), o tratamento água B mostra uma curva de distribuição mais larga, apresentando um ombro em  $\log(0,12)$  ms, com relação à curva do tratamento água A. Esse é mais um indicativo de que uma quantidade maior de amilose pode ter sido solubilizada, como sugerem os dados de  $R_g$  e  $R_h$  (Tabela 1). Porém, o pico da distribuição da taxa de relaxação ( $\log(\Gamma)$ ) do componente principal para ambas as curvas foi  $\log(0,87)$  ms. Roger e colaboradores [68] observaram que as curvas de distribuição são mais largas, passando a uma distribuição bimodal, com o aumento da quantidade de amilose no meio.



**Figura 14.** Função de correlação ( $\theta=90^\circ$ ) e distribuição da taxa de relaxação para as amostras solubilizadas em água (A), NaOH 0,4M (B) e DMSO 90% (C).

Em DMSO 90% (Figura 14 C) também observa-se um alargamento da curva de distribuição (DMSO B), porém não existe um ombro como o observado para o tratamento água B. A posição do pico é a mesma em  $\log(2,37)$  ms.

Para a solução em NaOH 0,4M (Figura 14 B) é possível observar um deslocamento da posição do pico do componente principal, passando de  $\log(1,21)$  ms para  $\log(2,44)$  ms. Um comportamento semelhante foi observado por Bello-Pérez e colaboradores [67] quando o conteúdo de amilopectina na solução aumentou, deslocando  $\log(\Gamma)$  para valores maiores. Esses mesmos autores observaram que quando o conteúdo de amilose aumenta,  $\log(\Gamma)$  é deslocado para valores menores. Relacionando esse comportamento com o observado nesse trabalho, há mais uma evidência de que o tratamento NaOH B, solubilizou uma quantidade maior de amilopectina com relação aos tratamentos feitos em água e em DMSO 90%. O aumento da massa molar média observado (NaOH B) não deve, neste caso, estar relacionado a associações das cadeias de amilose.

#### 4.4 Considerações Parciais

Utilizando a técnica de espalhamento de luz foi possível observar as variações estruturais que ocorrem no amido de mandioca quando diferentes solventes e tratamentos são empregados no processo de solubilização.

Observou-se que os parâmetros moleculares MM,  $R_g$  e  $R_h$  obtidos são dependentes das condições do tratamento como demonstrado na literatura para amidos de diferentes origens. A massa molecular média encontrada em água foi da ordem de  $10^6$  g/mol. Um valor superior a este foi encontrado com os solventes NaOH 0,4 molL<sup>-1</sup> e DMSO 90%. Aparentemente as condições utilizadas para solubilização do amido em água e DMSO 90% não foram tão efetivas quanto para o solvente NaOH 0,4 molL<sup>-1</sup>. Esta suposição baseia-se nos valores do segundo coeficiente virial ( $A_2$ ), que é negativo para os tratamentos em água e em DMSO.

Para o tratamento em DMSO 90% a combinação do tempo e temperatura (DMSO B) parece levar a uma depolimerização do amido, refletindo em um menor valor de MM,  $R_h$  e  $R_g$ .

As curvas de função de correlação do tempo e da distribuição da taxa de relaxação, mostram que existe apenas uma população de moléculas em solução. Estas curvas demonstram que a solubilização em NaOH apresentou maiores

variações na estrutura interna quando o tratamento foi mudado. Essas mudanças sugerem uma certa dependência da quantidade de amilopectina ou amilose liberada para o meio.

## CAPÍTULO 5

### DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS REOLÓGICOS DO AMIDO EM SOLUÇÃO

#### 5.1 Materiais

As dispersões de amido em água destilada foram preparadas em uma faixa de 2% -25% (m/m). O NaOH (Aldrich) foi utilizado na preparação das soluções com água destilada em uma faixa de concentração de 0,002M-0,5 molL<sup>-1</sup>. Estas soluções foram utilizadas no preparo das dispersões de amido, correspondendo a faixa de 0,16-7,4% (m/m) NaOH/amido, dependendo da concentração de amido utilizada.

Como agente reticulante foram utilizados o etileno glicol diacrilato (EG) com MM=170,16 g/mol e o tetraetileno glicol diacrilato (TEG) com MM=302,33 g/mol, ambos obtidos da Aldrich. As concentrações utilizadas foram de  $8,3 \times 10^{-6}$  –  $1 \times 10^{-4}$  mol. A Tabela 2 resume a proporção de amido e agente reticulante utilizado. Para uma dispersão 5% (m/m) de amido em água, a concentração de agente reticulante EG corresponde a faixa de concentração de 0,56-5,6% (EG/amido % m/m). Utilizando o TEG como agente reticulante, esta faixa de concentração corresponde a 1-10% (TEG/amido % m/m).

As soluções de agente reticulante foram preparadas em água destilada e posteriormente adicionadas ao amido. Como iniciador utilizou-se  $8,2 \times 10^{-5}$  mol do ácido cianoaléico (C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> - Aldrich). Os valores apresentados aqui são a média de pelo menos duas determinações. Todas as dispersões foram preparadas poucos minutos antes das determinações reológicas e permaneceram ao abrigo da luz.

#### 5.2 Metodologia

Os experimentos foram feitos em um reômetro Haake modelo RS300, utilizando um cône com ângulo de 2° e diâmetro de 35 mm. A temperatura foi controlada através da circulação de água através de banho termostatizado (modelo Phoenix). As medidas foram realizadas em um domínio linear, determinado previamente através de ensaios de tensão realizados a baixa frequência (0,1 rad/s).

**Tabela 2.** Número de mol de agente reticulante utilizado e o percentual correspondente a massa de amido.

	EG d = 1.110g/ml	TEG d = 1.094 g/mol	TEG / amido % (m/m)	EG / amido % (m/m)
Suspensão de amido % (m/m)	n°mol TEG = n°mol EG			
5%	$8,3 \times 10^{-6}$ mol		1,0 / 99,0	0,56 / 99,4
5%	$2,1 \times 10^{-5}$ mol		2,5 / 97,5	1,4 / 98,6
5%	$2,9 \times 10^{-5}$ mol		3,5 / 96,5	2,0 / 98,0
5%	$4,1 \times 10^{-5}$ mol		5,0 / 95,0	2,8 / 97,2
5%	$8,3 \times 10^{-5}$ mol		10,0 / 90,0	5,6 / 94,4
15%	$2,5 \times 10^{-5}$ mol		1,0 / 99,0	0,56 / 99,4
15%	$6,2 \times 10^{-5}$ mol		2,5 / 97,5	1,4 / 98,6
15%	$1,2 \times 10^{-4}$ mol		5,0 / 95,0	2,7 / 97,3
25%	$4,1 \times 10^{-5}$ mol		1,0 / 99,0	0,56 / 99,4
25%	$1,0 \times 10^{-4}$ mol		2,5 / 97,5	1,4 / 98,6

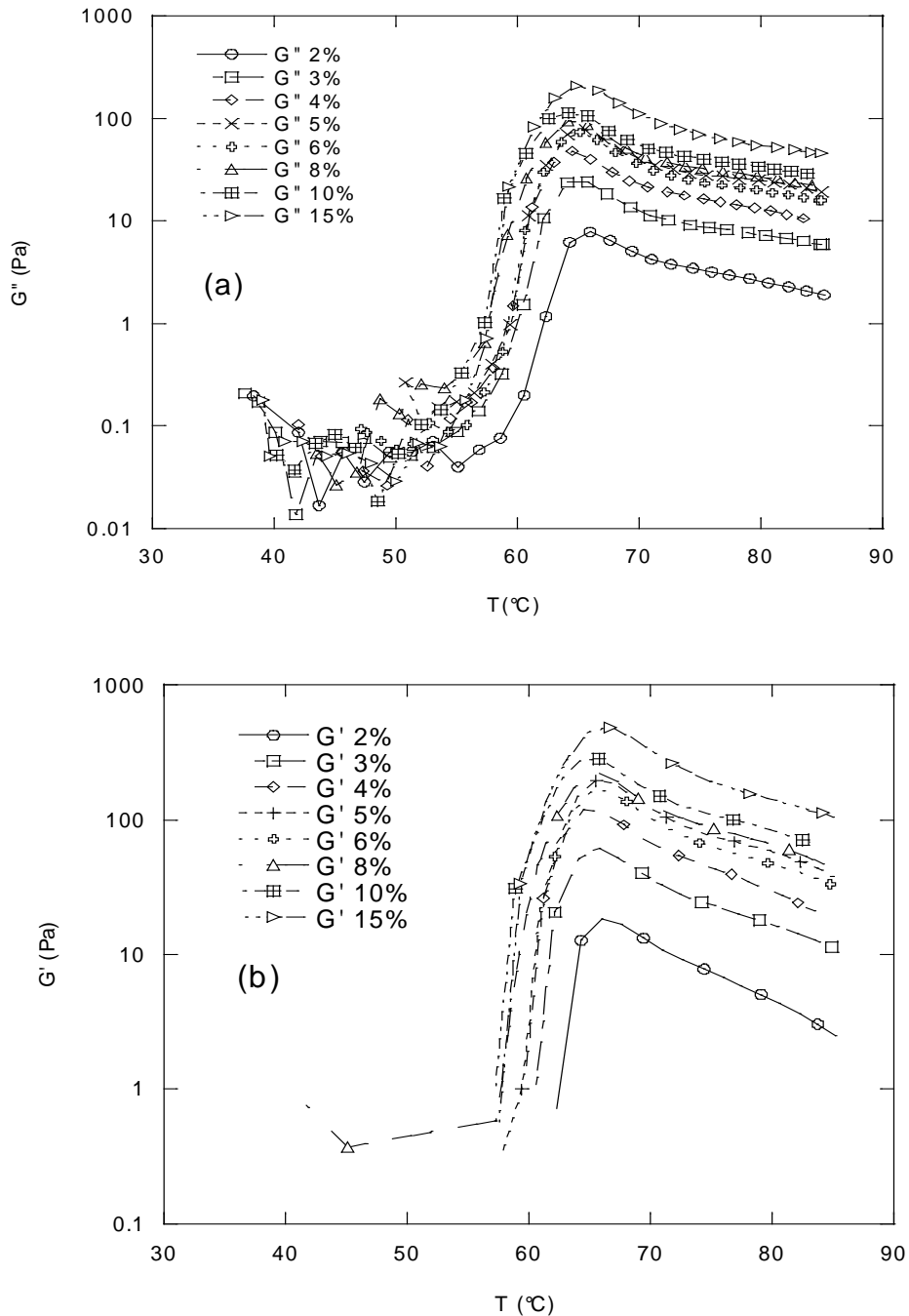
As propriedades viscoelásticas foram analisadas com oscilação de baixa amplitude, em função da temperatura de 40 a 85°C a 4 °C/min. Para minimizar a evaporação foi utilizado uma cápsula de vidro sobre o sistema e um óleo de silicone de baixa viscosidade foi adicionado sobre as bordas da amostra. As análises de dependência da frequência do módulo de estoque ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ) foram feitas a 85°C em um alcance de frequência de 100 a 0.1 rad/s [49].

Para o estudo de retrogradação as suspensões foram previamente aquecidas a 85°C por 30 min na presença do agente reticulante e ao abrigo da luz. Após este período foram resfriadas até a temperatura ambiente e foram imediatamente analisadas a 25°C, caracterizando como tempo 0h. Na sequência foram analisadas após 20h e 72h de repouso, permanecendo sempre ao abrigo da luz (25°C).

### 5.3 Resultados e discussão

#### 5.3.1 Processo de gelatinização, efeito da concentração do amido

As mudanças estruturais ocorridas durante a gelatinização do amido, estão representadas na Figura 15 a e b, através dos módulos  $G'$  e  $G''$ .



**Figura 15.** Evolução do módulo de perda ( $G''$ ) e módulo de estoque ( $G'$ ) em função da temperatura para as dispersões de amido em água destilada; a)  $G''$  e b)  $G'$ .

É possível observarmos no início das determinações, uma ligeira diminuição nos valores de  $G''$ . Este comportamento pode estar associado a diminuição da viscosidade do meio assim que a temperatura aumenta. A partir de 50°C, esta diminuição dos valores cessa, dando início ao processo de gelatinização. Nesta etapa, os valores dos módulos aumentam muito e rapidamente alcançam um valor máximo que está relacionado à concentração de amido na solução. A temperatura de gelatinização foi determinada no ponto de inflexão da curva, onde  $G'$  e  $G''$  aumentam rapidamente. Durante este rápido aumento  $G'$  torna-se maior que  $G''$ . Na seqüência observa-se que após este máximo, os valores do módulo diminuem com o aumento da temperatura. Observa-se também que a temperatura de gelatinização diminui com o aumento da concentração de amido utilizado, concordando com a literatura [112]. A temperatura de gelatinização é deslocada de 62°C para 57°C quando a concentração da dispersão muda de 2% para 15 %.

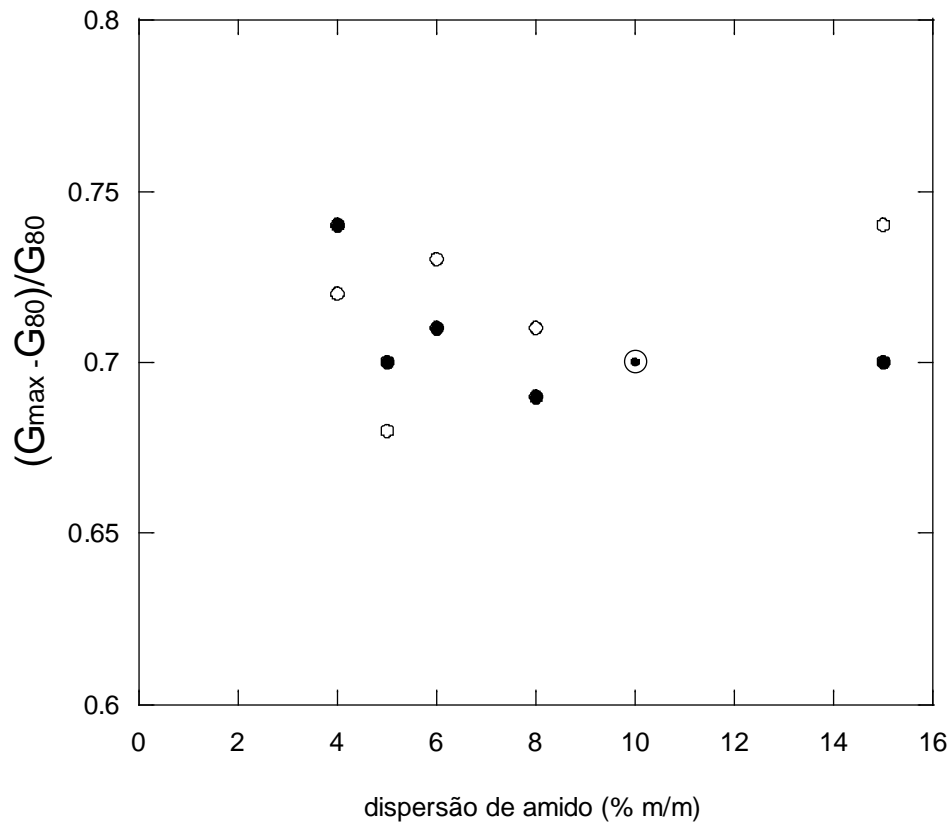
A literatura propõe que este rápido aumento nos valores de  $G'$  e  $G''$  está relacionado à sobreposição dos grânulos que estão entumecidos, aumentando a resposta elástica [112]. O aumento de volume dos grânulos de amido na solução, também leva a uma resposta reológica mais rapidamente detectada, assim que o entumecimento dos grânulos começa. O aumento da concentração de amido na suspensão não apresenta influência significativa na queda dos valores, “overshoot”, depois do valor máximo atingido. Este “overshoot” está presente em todas as concentrações estudadas, porém seu valor relativo é praticamente constante (Figura 16). Este comportamento tem sido descrito na literatura e pode variar com a adição de solutos [17]. Esta diminuição nos valores é normalmente atribuída ao enfraquecimento progressivo dos grânulos e à dinâmica de liberação da amilose para a matriz que forma o gel. Para quantificar esta queda nos valores dos módulos foram utilizadas as expressões abaixo:

$$\Delta X_{G'} = (G'_{\max} - G'_{80})/G'_{\max} \quad \text{Equação 16}$$

$$\Delta X_{G''} = (G''_{\max} - G''_{80})/G''_{\max}, \quad \text{Equação 17}$$

onde  $G'_{\max}$  e  $G''_{\max}$  são os valores máximos dos módulos alcançados antes da queda e  $G'_{80}$  e  $G''_{80}$  são os valores desses parâmetros a 80°C. Assim foi determinada a amplitude da queda para as dispersões estudadas.



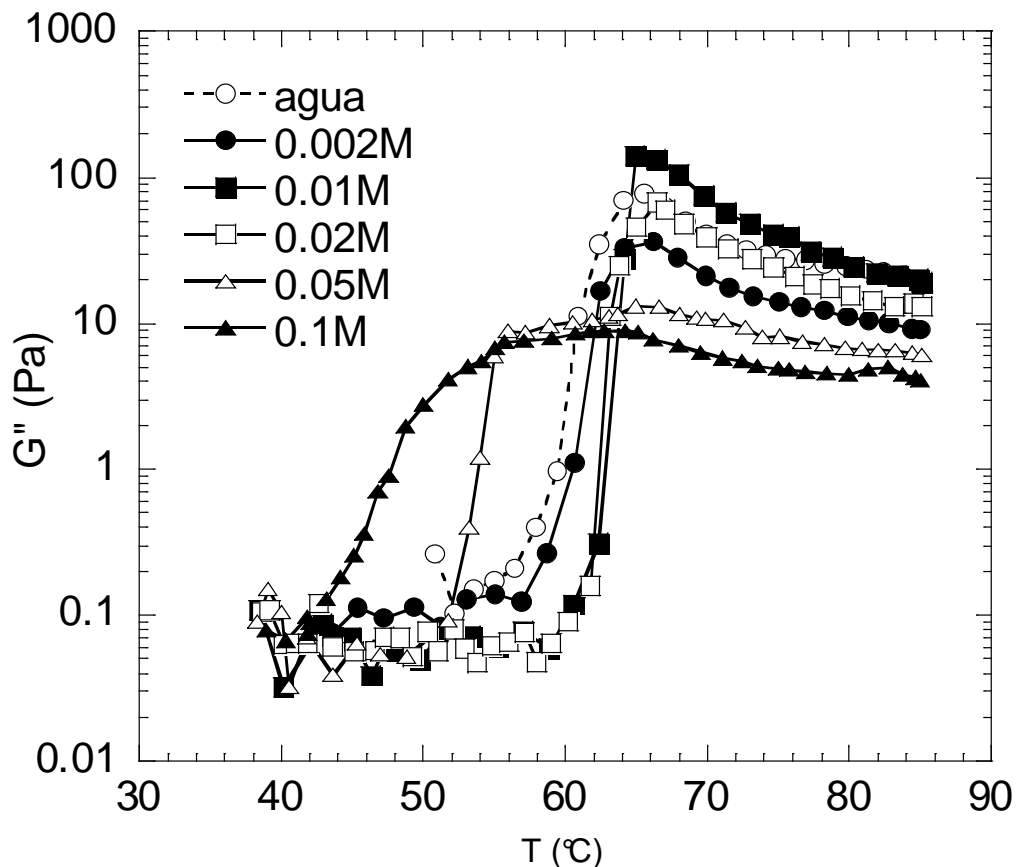


**Figura 16.** Evolução do “overshoot” para diferentes concentrações de amido em água destilada, os símbolos fechados e abertos representam  $G'$  e  $G''$  respectivamente.

### 5.3.2 Processo de gelatinização, efeito da concentração de NaOH

O NaOH é normalmente utilizado nos processos de gelatinização do amido quando se deseja alterar esta propriedade. A maior parte dos trabalhos apresentados na literatura mostra o efeito do NaOH em concentrações maiores que 0,13M, correspondendo a uma proporção de NaOH/amido em torno de 5/95 (% m/m) [16, 17]. Em um trabalho apresentado por Roberts e Cameron [17] foi demonstrado que a gelatinização do amido de batata, na presença de NaOH, é controlada pela proporção de NaOH/amido (% m/m). Esses autores observaram uma diminuição da temperatura de gelatinização quando a concentração de NaOH aumenta. Uma explicação para este comportamento é relacionado à quebra das ligações intra e intermoleculares entre a amilose e a amilopectina pelo NaOH [17, 113].

No presente trabalho foi utilizada uma concentração de NaOH na faixa de  $2 \times 10^{-3}$ - $5 \times 10^{-1}$ M que corresponde a uma relação NaOH/amido de 0,2:99,8 a 7,4:92,6 (% m/m). As medidas reológicas durante a gelatinização na presença de NaOH são apresentadas na Figura 17. Para melhor visualização das curvas apenas uma parte das concentrações de NaOH trabalhadas são mostradas.



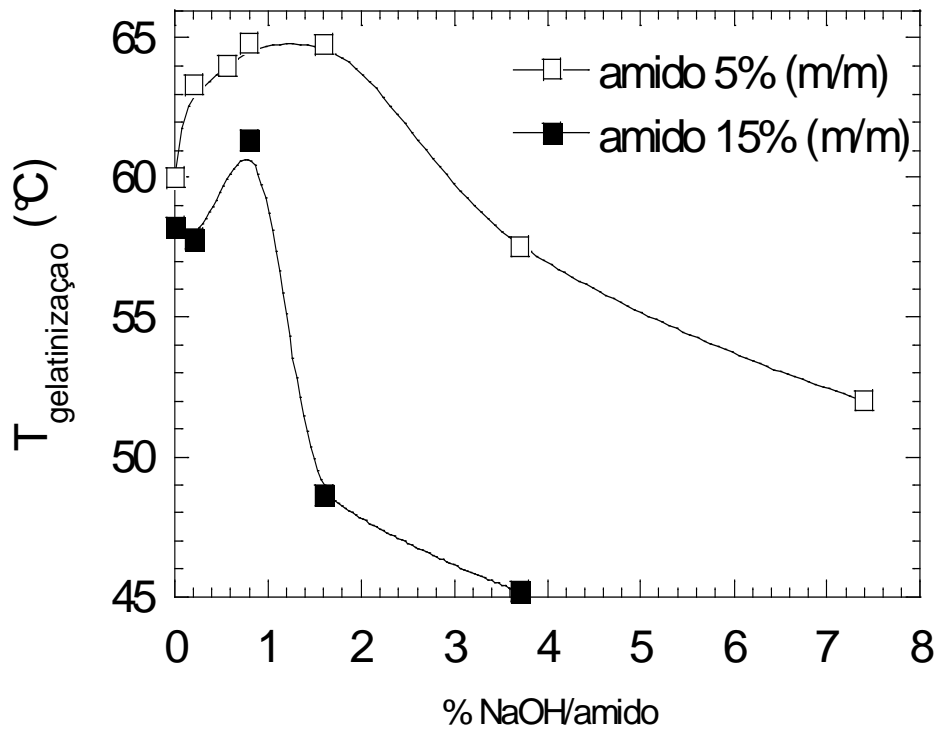
**Figura 17.** Evolução do módulo de perda ( $G''$ ) em função da temperatura a diferentes concentrações de NaOH em uma suspensão 5% (m/m) de amido.

Para concentrações maiores que 0,05M de NaOH um comportamento clássico é observado. Com o aumento da concentração de NaOH a gelatinização é alcançada a temperaturas menores diminuindo ao mesmo tempo a amplitude do pico de gelatinização. Este comportamento deve-se ao entumescimento dos grânulos, que neste caso, inicia antes do sistema ser aquecido. Para concentrações menores que 0,02M é observado um aumento da temperatura de gelatinização. Para [NaOH] 0,002M este deslocamento é muito pequeno e pode estar dentro do erro experimental. Porém para as concentrações de [NaOH] 0,01M e 0,02M é observado

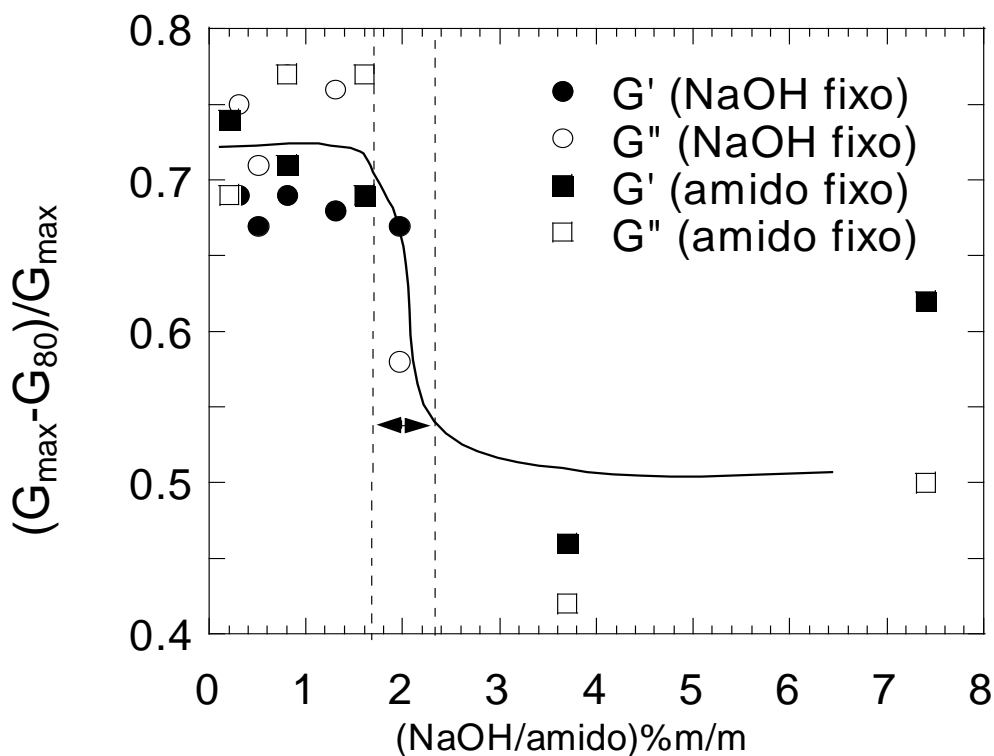
um aumento de 5°C. Para quantificar o efeito do NaOH na temperatura de gelatinização e também na amplitude do “overshoot” utilizou-se as equações 16 e 17, considerando-se as proporções de NaOH e amido no sistema. Os resultados são ilustrados nas Figuras 18 e 19.

Para a concentração de amido 5% (m/m) observa-se que o pico da temperatura de gelatinização é menos pronunciado com relação a concentração 15% de amido, atingindo um valor máximo em torno de 1,5% de NaOH. Após esse valor máximo alcançado, o pico de gelatinização diminui de um modo mais pronunciado para a concentração 15% de amido (Figura 18). Esse comportamento está provavelmente relacionado ao maior pH dessa dispersão, que deve ser necessariamente maior, considerando a proporção NaOH/amido, levando a destruição das ligações de hidrogênio e entumescimento do grânulo. Para uma suspensão de amido 2% (m/m) em NaOH 0,01M correspondendo a 4% NaOH/amido também há um aumento da temperatura de gelatinização comparado àquele em água pura. O “overshoot” também parece ser controlado pela proporção de NaOH no meio, assim como a temperatura de gelatinização (Figura 19). Abaixo de uma proporção crítica de NaOH/amido, em torno de 2%, as dispersões não são muito afetadas pela presença de NaOH, apesar de já haver um enfraquecimento e destruição das ligações de hidrogênio. Após esta concentração crítica, o entumescimento dos grânulos é bem mais pronunciado e se inicia antes que o sistema seja aquecido.

Comportamento semelhante ao observado neste estudo, sobre a modificação da temperatura de gelatinização, também é observado em processos de panificação quando sais são adicionados [16, 56, 60]. Alguns trabalhos relacionam o efeito do sal, de diminuir ou aumentar a temperatura de gelatinização, com a classificação que este apresenta na série de Hofmeister. Para o NaCl por exemplo, a literatura mostra que tanto este pode aumentar ou diminuir a temperatura de gelatinização, dependendo da faixa de concentrações em que se trabalha [41, 56, 60]. O mesmo foi observado em nosso trabalho, porém para diferentes concentrações de NaOH. Aparentemente este comportamento deve-se a o efeito do sal, que interage com as ligações de hidrogênio da água podendo modificar a estrutura da mesma. Este efeito conseqüentemente leva a uma alteração das propriedades do amido presente neste sistema.

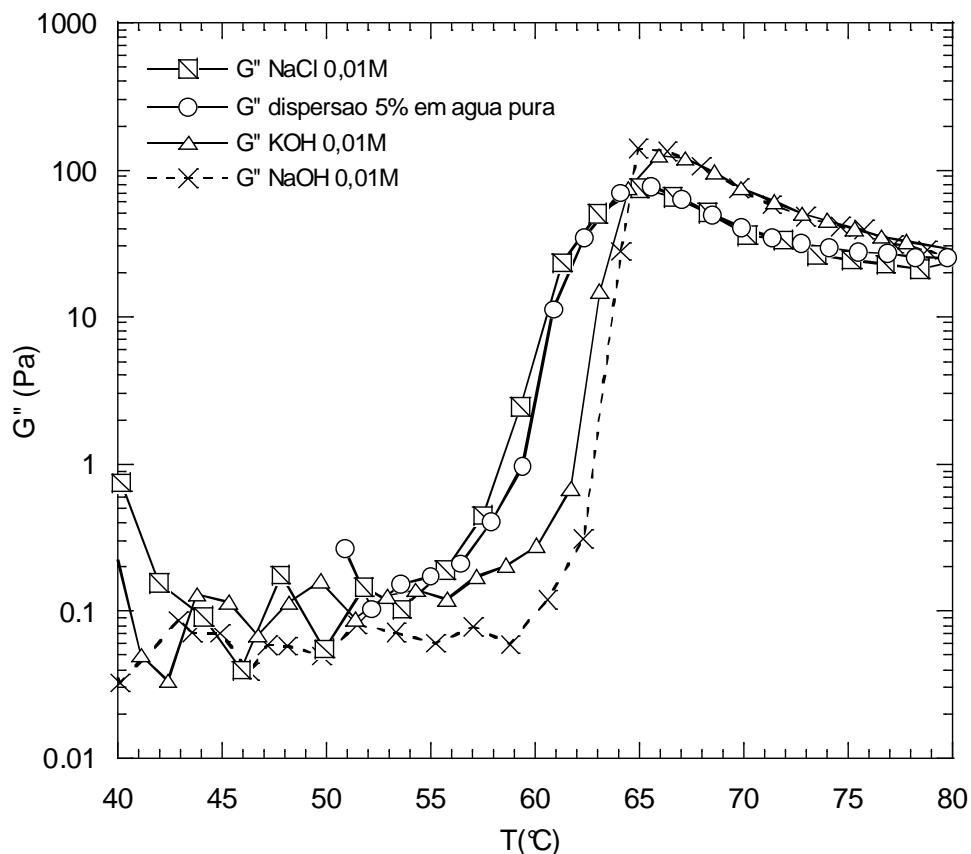


**Figura 18.** Deslocamento da temperatura de gelatinização para as duas suspensões de amido em função da proporção de NaOH/amido no sistema.



**Figura 19.** Evolução do "overshoot" para os módulos  $G'$  (símbolos fechados) e  $G''$  (símbolos abertos) durante a gelatinização na presença de NaOH, com variação de [amido] mantendo [NaOH] constante (círculos) e variação da [NaOH] mantendo [amido] constante (quadrados).

Para verificar se este deslocamento da temperatura em  $\text{NaOH} \leq [0,02\text{M}]$  está relacionado com a modificação da força iônica do meio, foi avaliado o comportamento de dispersões de amido 5% (m/m) em  $\text{NaCl}$  0,01M. Observou-se que para esta concentração de  $\text{NaCl}$  não houve modificação da temperatura de gelatinização em relação as dispersões em água pura. Este comportamento concorda com a literatura quando se utiliza baixas concentrações deste sal [60]. Usando-se outra base como o  $\text{KOH}$ , em concentração molar  $[0,01\text{M}]$ , observou-se o mesmo efeito em relação ao observado com  $\text{NaOH}$ , ou seja, um aumento da temperatura de gelatinização (Figura 20). Este comportamento em meio básico a concentrações menores que 0,02M, sugere a ocorrência de interações específicas entre o amido e os íons da base nesta concentração.



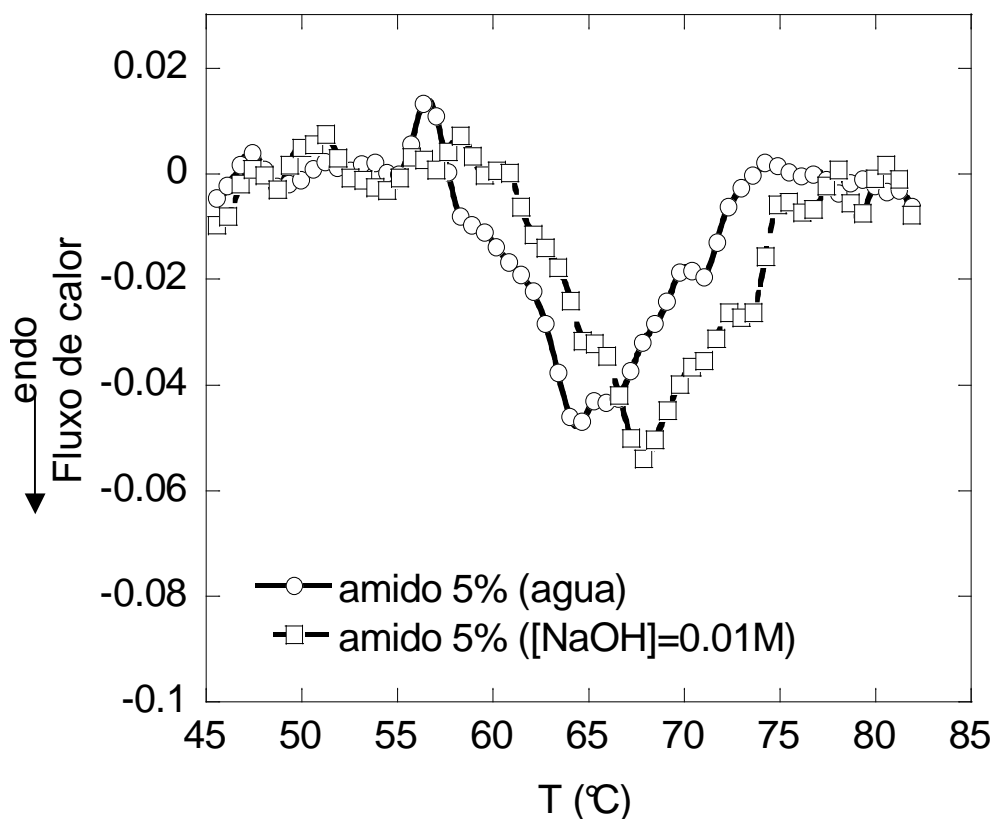
**Figura 20.** Evolução do módulo de perda em função da temperatura para uma dispersão 5% (m/m) de amido em água pura, na presença de  $\text{NaCl}$  0,01M e  $\text{KOH}$  0,01M.

Para tentar compreender melhor este comportamento foram realizados experimentos de diálise. As dispersões de amido em  $\text{NaOH}$  0,01M ( $\text{pH} = 11,6$ ) foram

dialisadas até observar-se um pH constante igual a 6,0 ao final do terceiro dia. Este valor de pH foi ligeiramente maior que o pH da água utilizada (5,90). Para buscar mais informações em relação ao efeito do NaOH na temperatura de gelatinização, foram realizadas medidas de DSC.

Observou-se que após a diálise as dispersões de amido que estiveram em contato com NaOH ainda apresentavam um ligeiro aumento da temperatura de gelatinização com relação a dispersão que permaneceu somente em água pura, porém bem menos pronunciado. Este fator mostra que as interações inicialmente formadas entre o amido e o NaOH ainda estão presentes mesmo após a diálise das dispersões.

Conforme observado na Figura 21, para a dispersão de amido em água pura o pico de gelatinização ocorre a 64°C (onset em 57°C). Em meio alcalino, NaOH 0,01M (sem a diálise), o mesmo pico está deslocado para 68°C (onset a 61°C). Também observou-se que o processo endotérmico de gelatinização em meio alcalino corresponde a uma entalpia de -249,08 mJ/g, portanto maior do que -144,39 mJ/g determinada para a dispersão em água pura.



**Figura 21.** Principal evento endotérmico registrado através de DSC, para o amido de mandioca em água pura e em NaOH 0,01M.

A adição de base em pequenas concentrações às dispersões de amido em excesso de água, eleva o pH para valores acima de 10. Desta maneira os grupos hidroxilas do amido presentes no meio podem interagir mais fortemente com o cátion da base ( $\text{Na}^+$ ), diminuindo a hidratação das unidades glicosídicas pela água. Como resultado, o processo de gelatinização é dificultado, ocorrendo a temperaturas maiores e necessitando mais energia, como observado nos experimentos de reologia e DSC. Este comportamento também pode ser relacionado com os resultados obtidos da relação  $R_g/R_h$  no espalhamento de luz em NaOH 0,4M. Para este solvente observa-se que esta relação varia de 2 a 2,4 dependendo do tratamento empregado, indicando que uma quantidade maior de amilopectina foi liberada para o meio. Neste caso uma conformação mais expandida da molécula (maior valor de  $R_g$  e  $R_h$ ) pode explicar uma melhor interação com o solvente, como é observado no tratamento NaOH B ( $A_2$  positivo), e também na entalpia de gelatinização mais elevada.

Como ilustrado na Figura 18, estas interações parecem ser controladas pela proporção de NaOH/amido no sistema. Observa-se que para uma mesma faixa de concentração de NaOH, as dispersões de amido com menor concentração são mais afetadas quanto ao deslocamento da temperatura para valores maiores, que aquelas com concentrações de amido mais elevada. É provável então, que o aumento da temperatura de gelatinização não apresente-se tão pronunciado, para concentrações de amido superiores a 15% (m/m), nessa mesma faixa de concentração de NaOH estudada.

### 5.3.3 Efeito do agente reticulante EG

Estudos têm demonstrado que a modificação química altera algumas propriedades do amido, como a temperatura de gelatinização, força do gel formado e viscosidade [114-116]. A adição de reticulantes e a conseqüente formação de ligações cruzadas tem sido um caminho utilizado para modificar estas propriedades [20, 78, 117]. A reticulação do amido pode melhorar as propriedades dos géis formados, limitar o fenômeno de retrogradação, assim como melhorar a resistência mecânica de filmes para aplicação em embalagens externas. Desta maneira as características menos favoráveis do amido podem ser contornadas com o auxílio da reticulação, o que permite maior utilização industrial deste material [3, 118].

Nessa etapa do trabalho, através da reologia dinâmica obteve-se informações a respeito da estrutura do gel do amido de mandioca formado. O comportamento da suspensão 5% (m/m) de amido a 85°C na presença de diferentes concentrações de EG estão ilustrados no gráfico da Figura 22.

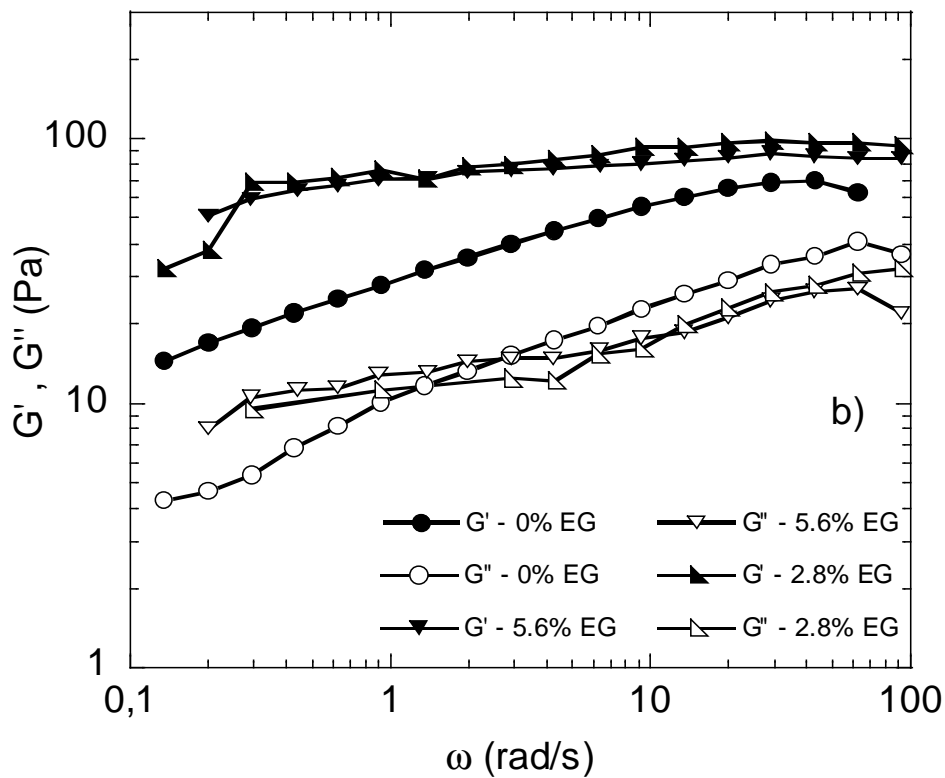
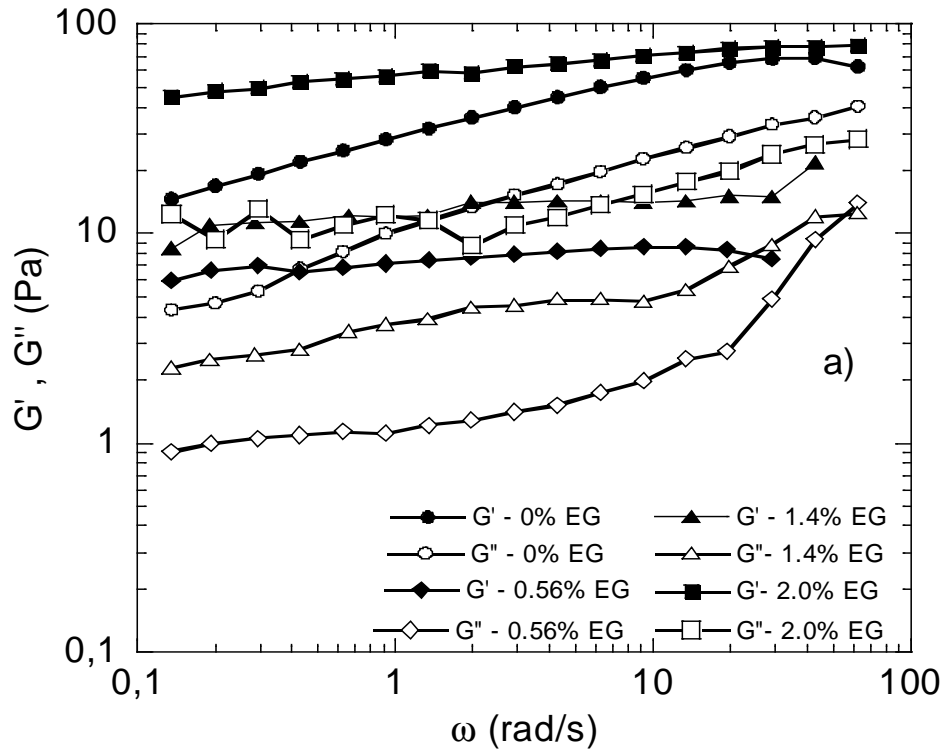
Para as dispersões em água pura é observado que  $G'$  é ligeiramente superior a  $G''$ , e estes apresentam praticamente a mesma dependência com relação a frequência. Considerando a lei de potências,  $K\omega^\beta$ , com  $\beta \sim 0,30$  para  $G'$  e  $\beta \sim 0,38$  para  $G''$ , o sistema apresenta-se acima do ponto gel crítico, onde  $G'$  é igual a  $G''$  em uma ampla faixa de frequência [119]. Com 0,56% de EG os módulos diminuem para valores menores quando comparado ao sistema em água pura. Porém, a dependência da frequência é menor, indicando que a dinâmica do sistema tornou-se mais lenta devido a reticulação química. Outro aspecto que indica a formação de ligações covalentes é o fato do caráter viscoso do sistema ( $G''$ ) ser bem menos pronunciado, comparando o sistema em água pura.

Um comportamento semelhante foi obtido quando o sistema apresenta 1,4% de EG, porém, com valores dos módulos maiores aos obtidos com 0,56% de EG. Por outro lado, nessa concentração  $G'$  e  $G''$  ainda são menores que o sistema em água pura. A partir de uma concentração de EG superior a 2%,  $G'$  varia menos com relação a frequência, com valor de  $\beta > 0,90$ . O valor do módulo de perda ( $G''$ ) neste caso é superior aquele observado para o sistema em água pura.

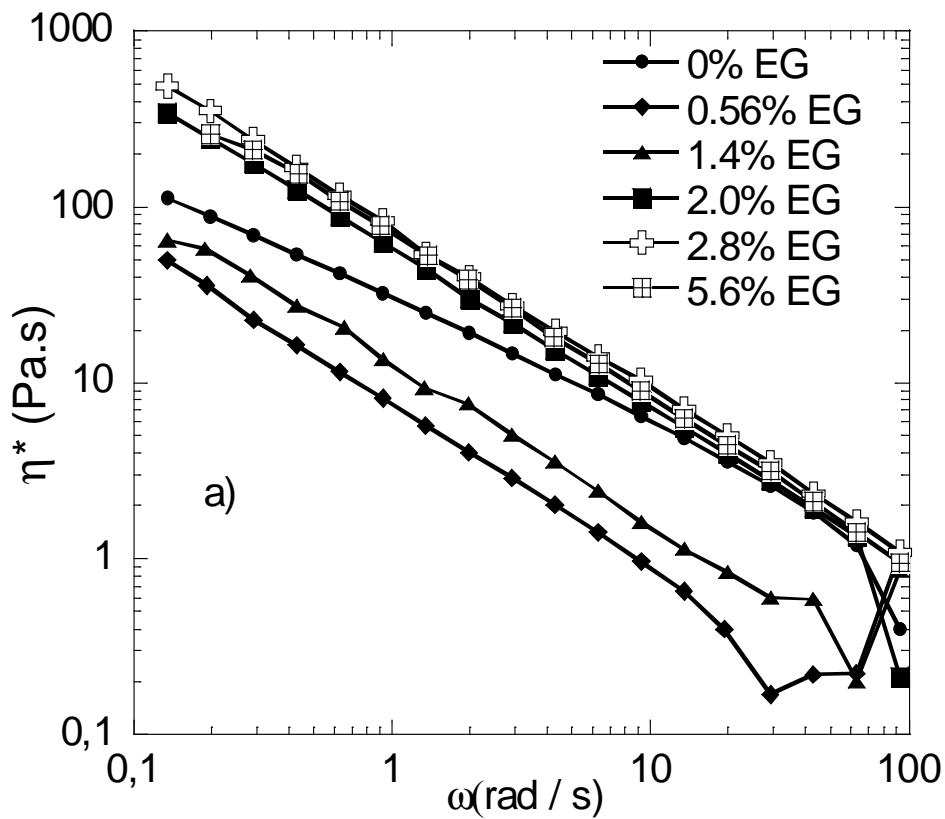
Para concentrações de agente reticulante EG superior a 2%, não foi observada uma diferença significativa quanto aos valores de  $G'$  e  $G''$  entre os sistemas com 2,8 e 5,6% de EG. Porém os géis formados apresentam características viscoelásticas melhores que o sistema em água pura, como demonstra a Figura 23. Como  $G'$  segue a lei de potências e é muito maior que  $G''$ , então a viscosidade dinâmica ( $\eta^*$ ) deve igualmente seguir esta lei. Os valores de  $\beta$  e o parâmetro  $K$ , obtido da lei de potências ( $K\omega^\beta$ ) são apresentados na Tabela 3.

O parâmetro  $K$  ilustrado na Tabela 3 comporta-se de maneira bastante complexa. Primeiramente  $K$  diminui com a adição de 0,56% de EG, para voltar a aumentar a partir da adição de 2% de EG, tornando-se maior que o valor do gel formado em água pura. O melhor resultado obtido para uma dispersão 5% de amido, com relação as propriedades mecânicas do gel formado é quando adiciona-se 2,8% de EG ao sistema.





**Figura 22.** Módulo de estoque ( $G'$ ) e módulo de perda ( $G''$ ) em função da frequência para diferentes concentrações de agente reticulante em uma dispersão de amido 5% (m/m) a 85°C.



**Figura 23.** Viscosidade dinâmica ( $\eta^*$ ) para diferentes concentrações de EG em uma dispersão 5% de amido (m/m) a 85°C.

**Tabela 3.** Parâmetros da lei de potências ( $K\omega^\beta$ ), para diferentes concentrações de amido e agente reticulante EG, determinados a 85°C.

<i>Etileno glicol diacrilato/amido% (m/m)</i>												
Conc. amido % (m/m)	Dispersão em água pura		0.56		1.40		2.0		2.8		5.6	
	K(Pa.s)	$\beta$	K(Pa.s)	$\beta$	K(Pa.s)	$\beta$	K(Pa.s)	$\beta$	K(Pa.s)	$\beta$	K(Pa.s)	$\beta$
5	29,8	0,69	7,5	0,92	12,7	0,92	58,0	0,93	77,0	0,92	69,0	0,88
15	46,9	0,72	63,4	0,82	137,0	0,88			215,0	0,87		
25		0,74	299,0	0,88	287,0	0,88						

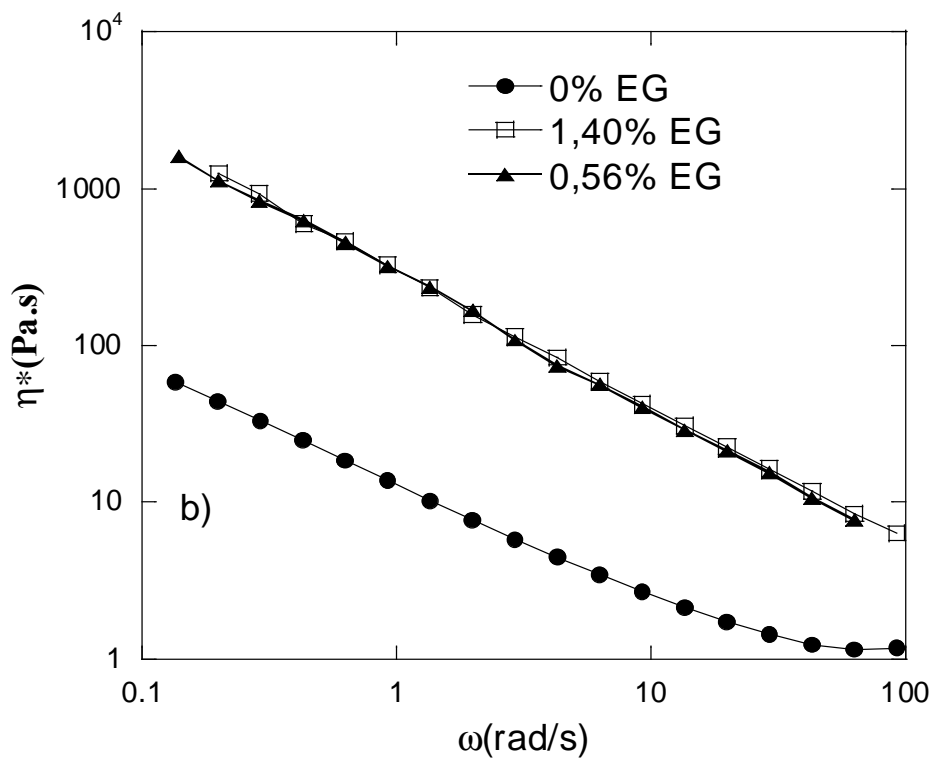
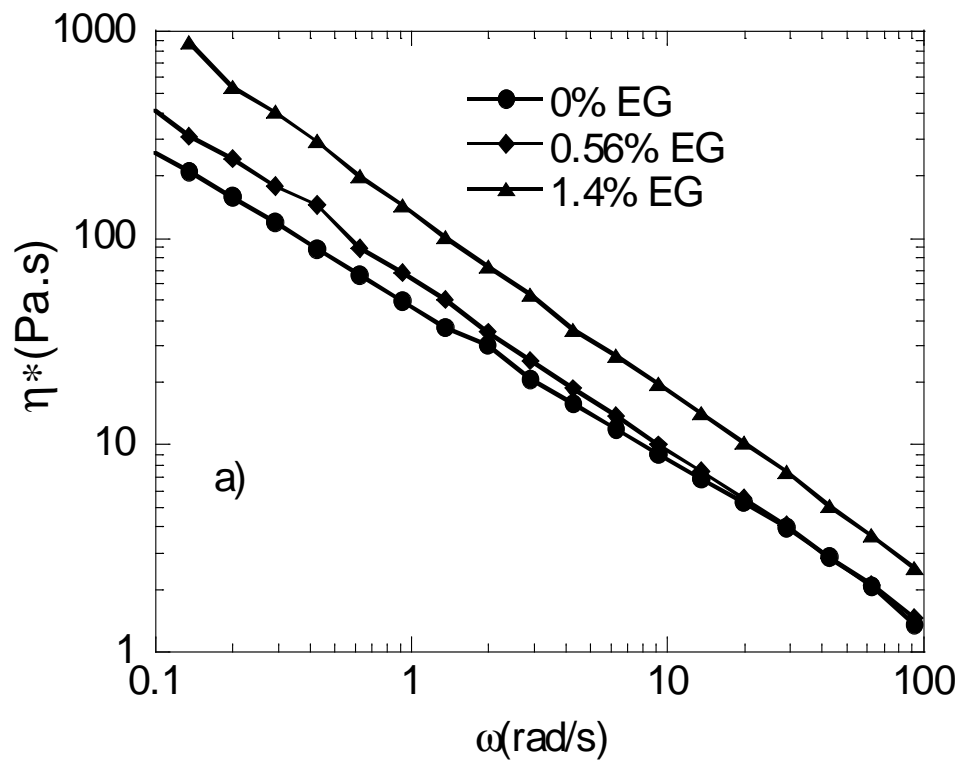
Dispersões de amido a concentrações de 15 e 25% (m/m) foram estudadas com uma concentração de EG de 0,56% e 1,40%. Essa concentração de amido mais elevada foi utilizada para uma melhor compreensão da diminuição nos valores de  $G'$  e  $G''$  a baixas concentrações de EG. O comportamento da viscosidade dinâmica ( $\eta^*$ ) em função da frequência, para estas concentrações de amido, está ilustrado nas Figuras 24 a e b.

Para uma suspensão 15% de amido, o aumento da consistência do gel e melhor característica mecânica é observado quando 0,56% de EG é adicionado ao sistema. Um comportamento similar é observado na dispersão de amido 25%, porém, aparentemente esta é a concentração máxima de EG onde as melhores características mecânicas podem ser alcançadas.

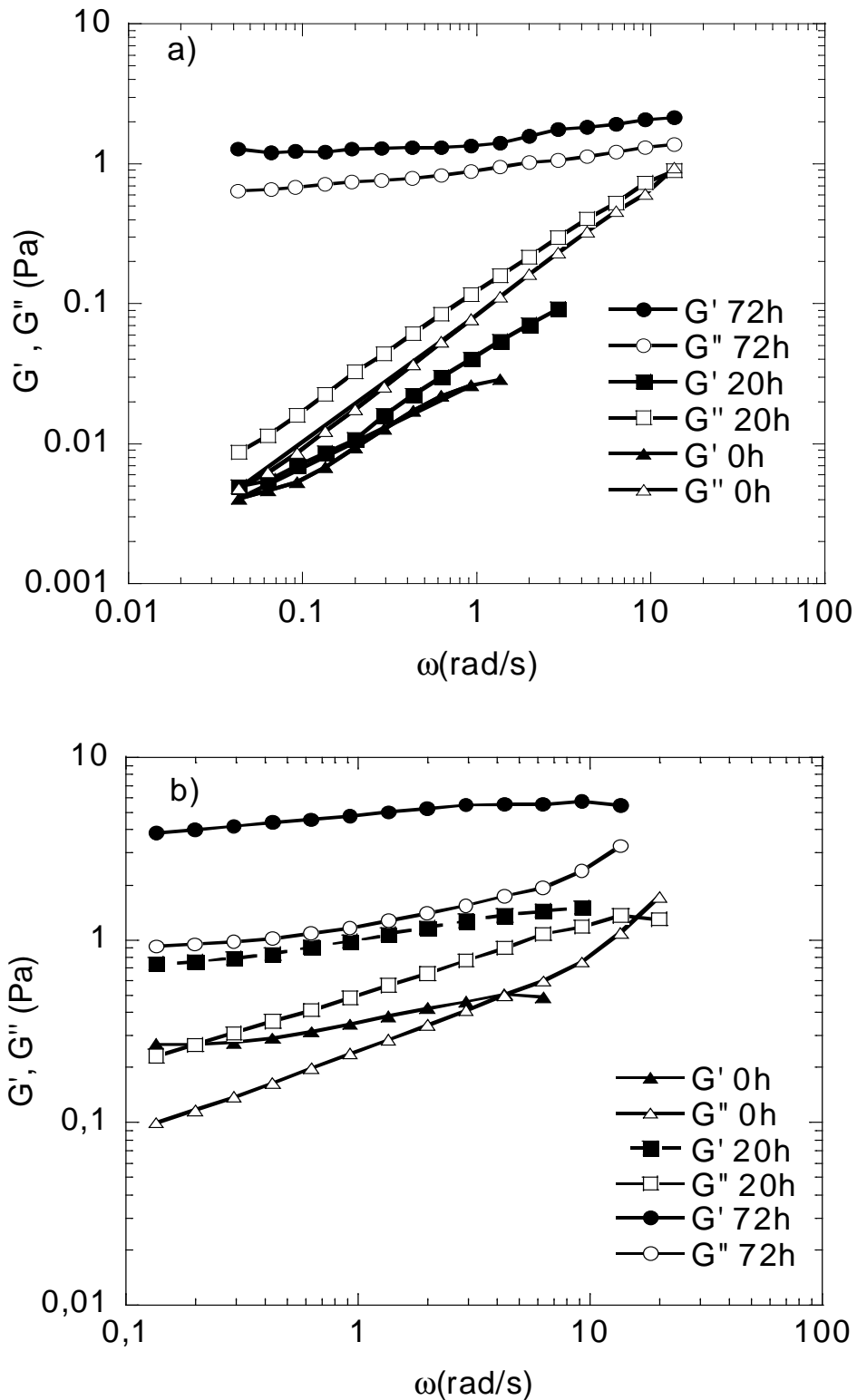
Para melhor compreensão dos efeitos do agente reticulante nas propriedades do gel, foi avaliado a característica de retrogradação desse amido. Nesse estudo, para avaliar a retrogradação foi utilizado apenas a concentração de EG (2,8%) que apresentou as melhores características mecânicas em uma dispersão 5% de amido. As medidas reológicas foram determinadas a 0, 20 e 72h e os resultados podem ser visualizados nos gráficos das Figuras 25 a e b.

Observou-se para estas medidas que para  $G'$  os dados registrados apresentaram alguns ruídos, indicando que o aparelho não pôde detectar corretamente os valores de  $\omega > 2$  rad/s.

A suspensão de amido em água pura após o resfriamento indica que o sistema é essencialmente viscoso com  $G'' > G'$  e com  $G'' \sim \omega$ . Estes resultados são diferentes daqueles obtidos por Aguilera e Rojas [120], onde os autores observaram um aumento das propriedades viscoelásticas depois da gelatinização, quando a temperatura diminui. Nossos resultados indicam que um gel físico é formado e a coesão deste gel provavelmente vem do entrelaçamento das cadeias de amilose. Uma possível explicação para o comportamento observado neste trabalho, pode estar relacionada ao encolhimento das cadeias de amilose com a diminuição da temperatura. Desta maneira o entrelaçamento da cadeias ficaria limitado. Porém, o aumento progressivo do tempo de estoque, melhora as propriedades viscoelásticas do fluido (Figura 25a), passando para um estado gel após 72h. Nesta etapa  $G'$  é ligeiramente superior a  $G''$  e a dependência da frequência é menor. Neste estágio pode-se dizer que o sistema sofreu retrogradação.



**Figura 24.** Viscosidade dinâmica ( $\eta^*$ ) para dispersões de amido 15% (a) e 25% (b), na presença de 0,56% e 1,40% de EG a 85°C.

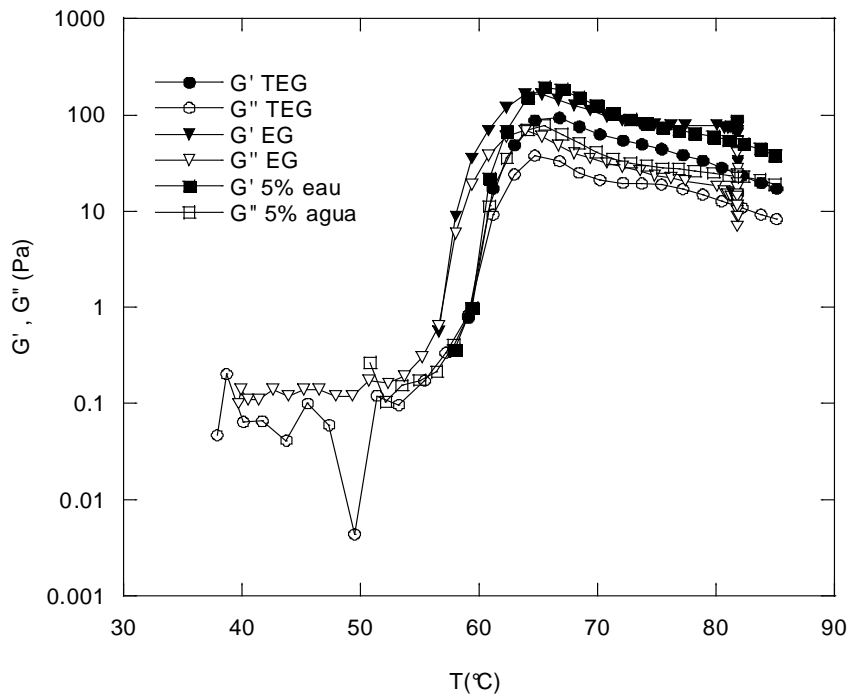


**Figura 25.** Propriedades viscoelásticas do gel formado com uma dispersão 5% de amido em água (a) e na presença de 2,8% de etileno glicol diacrilato (b) a 25°C depois do resfriamento a 0h, 20h e 72h.

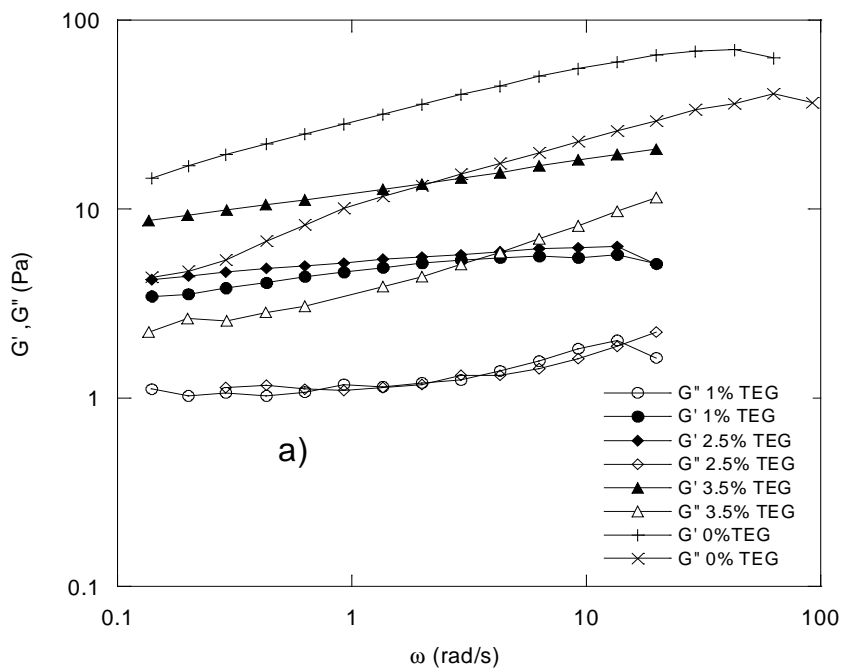
Para 2,8% de EG a 0h (Figura 25b), o sistema já apresenta melhores propriedades viscoelásticas em relação ao sistema sem agente reticulante.  $G'$  é superior a  $G''$  para uma ampla faixa de frequência e rapidamente torna-se praticamente independente da frequência. Mesmo com os valores dos módulos menores do que os observados a 85°C, é bastante evidente que ocorrem ligações cruzadas quimicamente. As ligações covalentes criadas são irreversíveis, ainda que parte das cadeias de amilose encolham e diminuam as propriedades viscoelásticas, originando um gel fraco, quase fluido. O fenômeno da retrogradação ocorre, e pode ser observado pelo aumento progressivo dos módulos de maneira mais gradual. Porém, com a adição do agente reticulante esse processo é mais lento e a baixa frequência, a diferença entre os tempos 0h e 72h nos valores dos módulos é menor, comparado aqueles em água pura.

#### **5.3.4 Efeito do agente reticulante TEG**

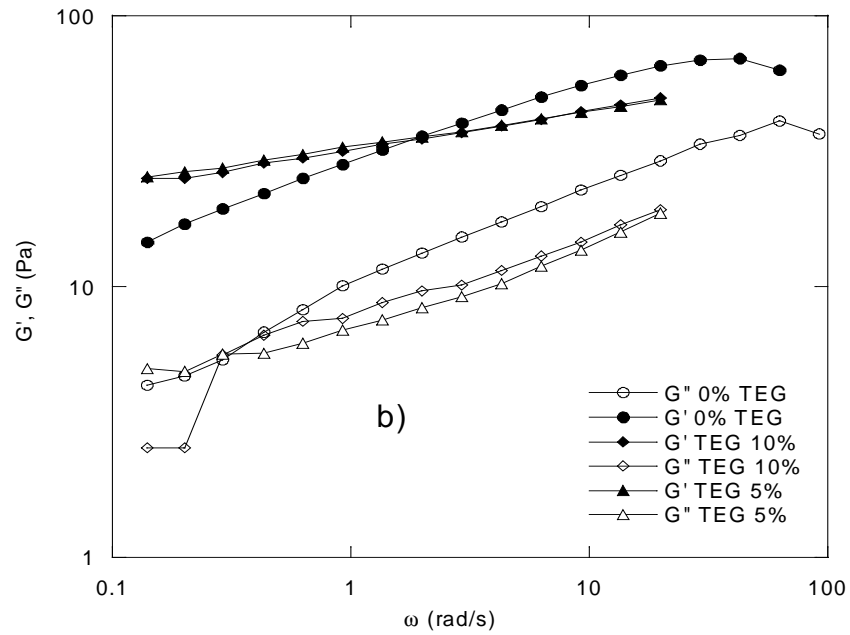
A adição do agente reticulante tetraetileno glicol diacrilato (TEG) não alterou a temperatura de gelatinização da dispersão de amido, como observado para o EG (Figura 26). Na presença de EG, esta é deslocada cerca de 5°C para temperaturas menores. O mesmo comportamento observado a baixas concentrações de amido e agente reticulante EG, também é observado para o TEG com relação a dependência da frequência dos módulos  $G'$  e  $G''$  (Figura 27). A concentrações inferiores a 3,5% de TEG os valores dos módulos  $G'$  e  $G''$  diminuem em relação ao sistema em água pura. Porém, nestas condições  $G'$  é superior a  $G''$  em toda a faixa de frequência, assim como a dependência angular é menor. Apenas com 5% de TEG no sistema os valores de  $G'$  e  $G''$  tornam-se superiores aqueles observados para o sistema em água pura. Essa concentração de TEG (5%), corresponde a mesma razão molar na qual observa-se com o EG melhores propriedades viscoelásticas. Isso significa que a melhor resposta dinâmica do sistema é alcançada quando  $4,1 \times 10^{-5}$  mol de agente reticulante é adicionado. Porém, a consistência do gel formado na presença de TEG (Figura 28) é menor comparada ao observado em sistemas com EG.



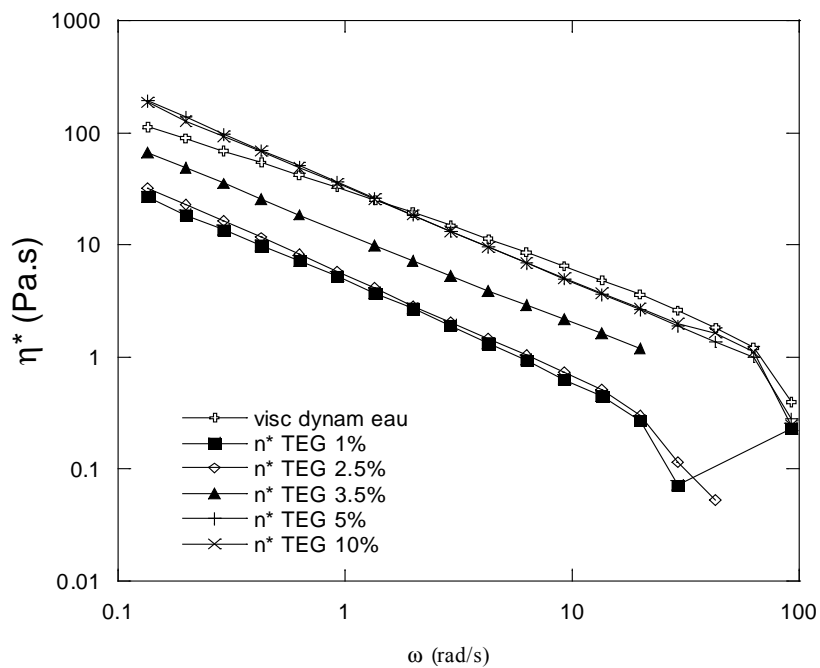
**Figura 26.** Módulo de estoque ( $G'$ ) e módulo de perda ( $G''$ ) para uma dispersão 5% de amido na presença de 5% de TEG e 2,8% de EG em função da temperatura.



**Figura 27a.** Evolução do módulo de estoque ( $G'$ ) e módulo de perda ( $G''$ ) para uma dispersão 5% de amido na presença de 1, 2,5 e 3,5% de TEG.



**Figura 27b.** Evolução do módulo de estoque ( $G'$ ) e módulo de perda ( $G''$ ) para uma dispersão 5% de amido na presença de 5 e 10% de TEG.



**Figura 28.** Viscosidade dinâmica ( $\eta^*$ ) para uma dispersão 5% de amido na presença de diferentes concentrações de TEG a 85°C.



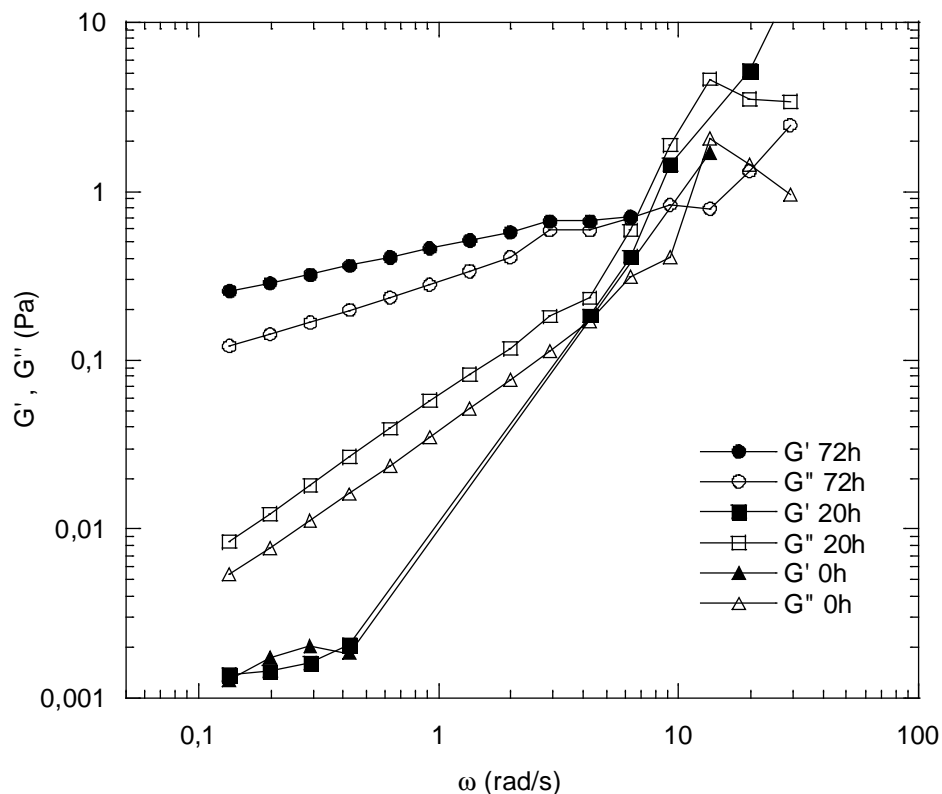
A Tabela 4 ilustra os valores ( $K\omega^\beta$ ) obtidos através da lei de potências para o sistema na presença de TEG. Novamente os valores de K diminuem com a adição de baixas concentrações de TEG, tornando-se superior ao valor obtido em água para concentrações superiores a 5%. No entanto, este valor ainda é inferior ao obtido com o EG para uma mesma concentração molar de agente reticulante. O aumento da concentração da dispersão de amido para 15% utilizando as concentrações mínimas de TEG, melhora a consistência do gel, porém estes valores ainda são pequenos comparados aos observados para o mesmo sistema com EG. Para o caso do TEG como agente reticulante, mesmo aumentando a concentração da dispersão de amido, não se observa melhora significativa nas propriedades viscoelásticas do gel formado (parâmetro  $\beta$  da lei de potência). Neste caso as propriedades viscoelásticas do gel são melhores quando se utiliza uma dispersão de concentração menor (5%) em todo o alcance de concentração de TEG.

**Tabela 4.** Parâmetros da lei de potências ( $K\omega^\beta$ ), para concentrações de amido 5 e 15% com diferentes concentrações de agente reticulante TEG.

Tetraetileno glicol diacrilato adicionado ao sistema % (m/m)												
% amido (m/m)	Sistema em água pura		1		2,5		3,5		5		10	
	K (Pa.s)	$\beta$	K (Pa.s)	$\beta$	K (Pa.s)	$\beta$	K (Pa.s)	$\beta$	K (Pa.s)	$\beta$	K (Pa.s)	$\beta$
5	29,8	0,69	4,5	0,87	5,8	0,98	12,9	0,80	33,8	0,89	33,3	0,88
15	46,9	0,72	67,4	0,78	70,0	0,74			186,0	0,86		

Provavelmente o tamanho da cadeia da molécula de agente reticulante esteja influenciando este comportamento. A molécula de TEG apresenta quase o dobro do tamanho da molécula de EG. Mesmo apresentando temperatura de gelatinização igual ao sistema em água pura, a consistência do gel formado a 85°C com TEG é baixa. Uma cadeia molecular maior no sistema, como é o caso do TEG, pode interferir no processo de expansão das cadeias de amilose durante a gelatinização. Isso fica mais evidenciado quando se aumenta a concentração de amido no sistema para 15%. Considerando o comportamento obtido para o sistema em EG, nesta

mesma concentração de amido, poderia se esperar um gel com características semelhantes ao anterior, porém o gel formado neste caso é mais fraco. Aumentando a concentração da dispersão de amido, o volume livre no sistema diminui e possivelmente uma molécula como a de TEG não permite ocupar estes pequenos espaços. Desta maneira a capacidade deste agente reticulante de realizar as ligações intermoleculares com as cadeias de amilose ficaria comprometida. Nessas condições as moléculas de TEG que não reagiram podem contribuir para uma diminuição na consistência do gel formado. No entanto, observando os dados da Tabela 4 há evidência da formação de ligações cruzadas, porém numa extensão bem menor a observada com agente reticulante EG. Os dados obtidos no estudo de retrogradação com este agente reticulante são apresentados na Figura 29. Neste caso a adição de TEG não retarda o fenômeno de retrogradação e o sistema apresenta praticamente o mesmo caráter fluido que o sistema controle (Figura 25a).



**Figura 29.** Propriedades viscoelásticas após o resfriamento do gel formado de uma dispersão 5% de amido na presença de 5% de TEG medidas a 0h, 20h e 72h a 25°C.

#### 5.4 Considerações parciais

Observou-se até esta etapa do trabalho que o pico de gelatinização, assim como a sua magnitude são amplamente afetados pela proporção de NaOH/amido no sistema. A proporção crítica de NaOH no sistema foi encontrada ser 2%. Nesta relação o efeito dessa base é bastante evidente, porém ainda é necessário a gelatinização térmica para que o processo seja finalizado. No trabalho de Roberts e colaboradores [17] uma concentração crítica de NaOH corresponde a 5% onde é obtida a gelatinização completa do amido.

A adição do agente reticulante EG ao sistema, formou géis com boas respostas mecânicas. A partir das determinações reológicas fica claro que há formação de ligações cruzadas. Dispersões de amido a baixas concentrações, aumentam a distância entre as cadeias de amilose e amilopectina. Desta maneira, pequenas concentrações de agente reticulante podem não ser suficientes para unir estas cadeias, diminuindo a viscosidade dinâmica ( $\eta^*$ ) do sistema.

Quando utiliza-se o agente reticulante TEG, a contribuição desta reticulação na estrutura final e nas propriedades viscoelásticas é menor quando comparadas ao sistema com EG.

## **CAPITULO 6**

### **PREPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DOS FILMES**

Nesta etapa do trabalho foi determinada a estabilidade térmica dos produtos de degradação dos filmes de amido de mandioca formados com tetraetileno glicol diacrilato (TEG). A solubilidade e a morfologia dos filmes também foi investigada. A reticulação fotoquímica (irradiação UV) e térmica foram os dois métodos utilizados para a suspensão formadora dos filmes.

#### **6.1 Materiais**

O amido de mandioca e o diacrilato de tetraetileno glicol foram utilizados sem prévia purificação como descritos na seção 5.1 do Capítulo 5.

#### **6.2 Metodologia**

##### **6.2.1 Preparação dos filmes**

As soluções de amido de mandioca foram preparadas na concentração 1,5 % (m/m) em água destilada (75-80°C, 40min). Nos dois métodos de reticulação, o diacrilato de tetraetileno glicol foi adicionado na proporção 5% (m/m) na solução de amido. Nas reticulações térmicas foram preparadas soluções de mesma concentração e estas foram mantidas a 90°C por 30, 60 e 120 minutos com agitação constante. Nas reticulações com irradiação UV, primeiramente foi realizada a gelatinização da solução de amido a 75-80°C por 40 min. Posteriormente a solução foi resfriada a temperatura ambiente (25°C) e então adicionou-se o agente reticulante. As soluções foram irradiadas ( $\lambda=230$  nm) por 30, 60 e 120 minutos. Um banho acoplado ao sistema garantiu uma temperatura constante de 30°C. Durante a irradiação as soluções permaneceram sob agitação constante. Depois de reticuladas as soluções foram espalhadas em placas de teflon para evaporação do solvente e a conseqüente formação do filme. Os filmes formados permaneceram em um dessecador a vácuo até a realização das análises.

### 6.2.2 Determinação da percentagem de matéria solúvel

Os filmes reticulados pelos métodos térmico e fotoquímico foram secos em estufa a vácuo (50°C) por 12 horas. Massas conhecidas ( $M_0$ ) dos filmes foram mergulhadas em um frasco (previamente pesado) contendo 10 ml de água destilada onde permaneceram por 36 horas sem agitação. Após este período a água foi retirada, as amostras foram secas em um dessecador e pesadas até obter-se uma massa constante ( $M_f$ ). O percentual de perda de massa foi calculada utilizando-se a expressão:  $(M_0 - M_f / M_f) \times 100$ , como descrito em [121]. Este procedimento foi realizado em duplicata.

### 6.2.3 Análise termogravimétrica

Para as medidas de análise térmica dos filmes de amido de mandioca reticulados, foi utilizado um analisador termogravimétrico (TGA) modelo TGA-50 Schimadzu. As medidas foram feitas a taxas de aquecimento de 10, 20 e 40°C/min com fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. Os dados foram analisados pelo método de Ozawa [122] e a energia de ativação ( $E_a$ ) foi determinada do ângulo da curva da taxa de aquecimento  $\times 1/T$ , como definida pela equação de Arrhenius [123].

### 6.2.4 Espectroscopia infravermelho

O espectro de infravermelho (FTIR) dos filmes de amido puro e reticulados foram obtidos em pastilha de KBr. Os filmes foram primeiramente secos e após foram triturados e misturados ao KBr. As pastilhas de KBr e amido foram deixadas em um dessecador a vácuo até a realização das análises. Um instrumento Perkin Elmer 16 PC foi utilizado, com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  em um alcance de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Para a análise dos produtos dos gases, cerca de 150 mg de amostra foram submetidas ao aquecimento até a degradação em um forno tubular, conectado ao equipamento de infravermelho. As amostras foram aquecidas sob atmosfera de nitrogênio a um fluxo de 50  $\text{cm}^3/\text{min}$  com taxa de aquecimento de 10°C/min.

### 6.2.5 Análise morfológica

As superfícies superiores dos filmes e suas respectivas superfícies de fratura (fraturadas em N<sub>2</sub> líquido) foram fixadas em suporte metálico e recobertas com uma fina camada de ouro utilizando um metalizador (P-S2 Diode Sputtering) de amostras. Os filmes foram observados num microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips XL30.

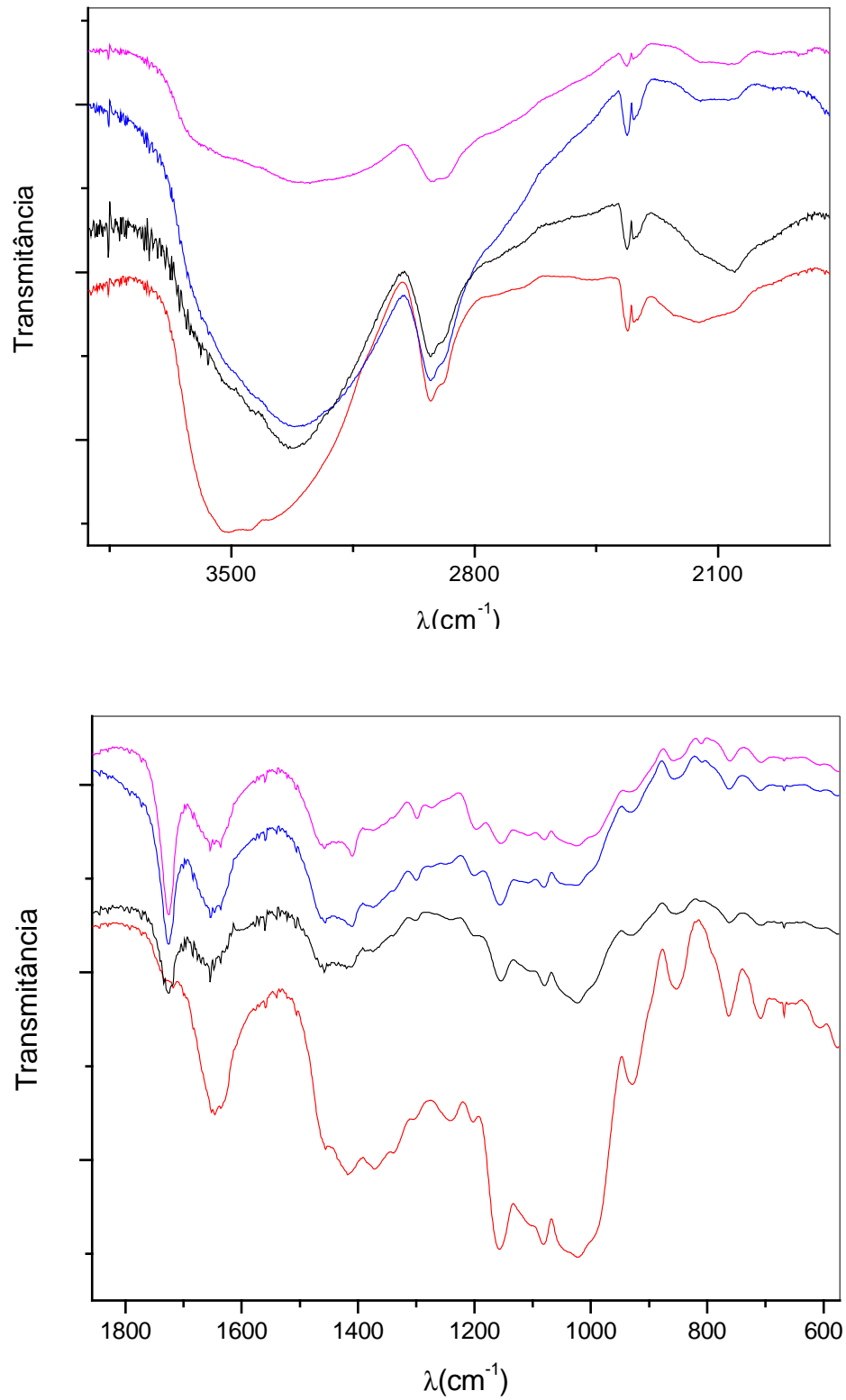
## 6.3 Resultados e discussão

### 6.3.1 Caracterização por FTIR dos filmes de amido reticulados

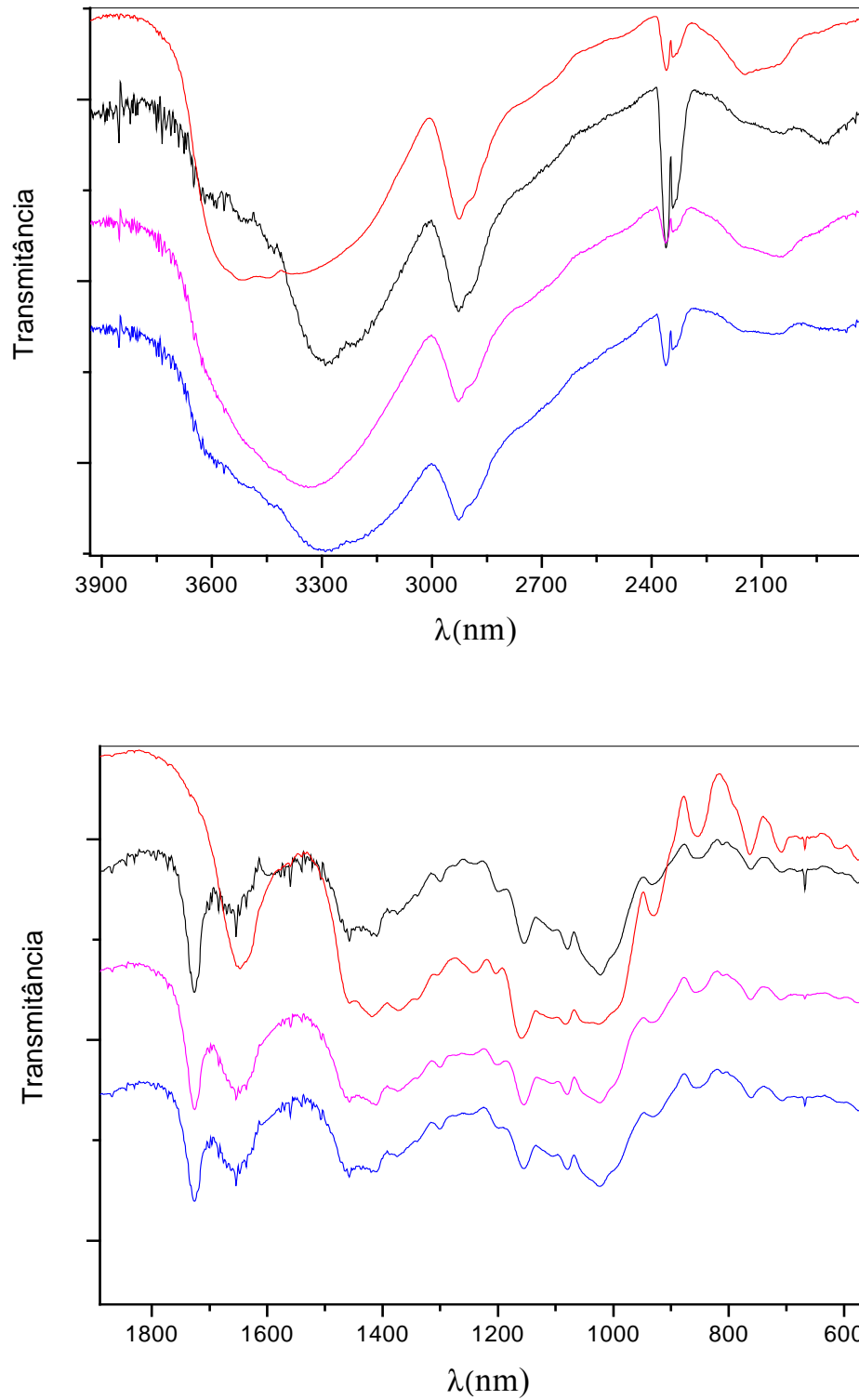
A análise de infravermelho foi realizada para verificar as diferenças entre as bandas de absorção dos filmes de amido de mandioca puro e reticulados por via térmica (90°C) e fotoquímica (30°C). Os espectros de infravermelho dos filmes puros e dos reticulados nos tempos de 30, 60 e 120 minutos por estes dois métodos, estão apresentados nas Figuras 30 e 31. Observa-se para o amido puro uma banda larga na região de 3600-3000 cm<sup>-1</sup>. Esta banda está relacionada à deformação axial dos grupos hidroxilas do amido. O pico de absorção se encontra em 3530 cm<sup>-1</sup> relacionado ao grupamento hidroxila “livre”, ou seja, hidroxila que não participa das ligações de hidrogênio. Entre 3300 e 3200 cm<sup>-1</sup> o espectro do amido puro apresenta um ombro, indicando a presença de ligações de hidrogênio no sistema.

Também podem ser visualizados nas Figuras 30 e 31 os picos de absorção em 2930 cm<sup>-1</sup> e 1154 cm<sup>-1</sup>, característicos da deformação C—H do hidrogênio do anel e do estiramento da ligação C—O, respectivamente. Para os filmes reticulados, nos três tratamentos dados, observa-se um deslocamento da principal banda de absorção em 3330 cm<sup>-1</sup>. Este deslocamento das bandas é mais uma evidência que há formação de ligações de hidrogênio através de ligações covalentes.

Uma outra banda de absorção bem característica é observada em 1645 cm<sup>-1</sup> sendo do amido não reticulado e está relacionada à água presente. Estas bandas também foram observadas por Fang e colaboradores [8] no estudo da modificação química do amido de batata. No caso da reticulação fotoquímica, esta banda relacionada a água presente aparece deslocada para 1654 cm<sup>-1</sup>, mantendo-se nesta região para os três tempos de radiação aplicados.



**Figura 30.** Espectros de infravermelhos dos filmes de amido de mandioca puro (—) e reticulados por via fotoquímica nos tempos de (—) 30, (—) 60 e (—) 120 minutos.



**Figura 31.** Espectros de infravermelhos dos filmes de amido de mandioca puro (—) e reticulados por via térmica nos tempos de (—) 30, (—) 60 e (—) 120 minutos.



Também se observa na região entre 1400-1460  $\text{cm}^{-1}$  a deformação da ligação C-H e as bandas associadas com as ligações glicosídicas, C-O, C-C e C-O-H, na região de 1200-900  $\text{cm}^{-1}$ . Analisando os espectros onde o método empregado é a reticulação fotoquímica, observa-se que esta região também sofre mudanças em relação ao espectro de amido puro. Há um pequeno deslocamento cerca de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Este é mais um fator que indica a mudança do nível das ligações de hidrogênio com o agente reticulante. Rindlav e colaboradores [124] também citam que as diferenças na conformação de um polissacarídeo, relacionadas as vibrações dessas ligações, no estado sólido e também em solução, são observadas entre as bandas que compreendem a região de 1400-800  $\text{cm}^{-1}$ . Os sinais observados em 1157  $\text{cm}^{-1}$  e 1082  $\text{cm}^{-1}$  para o amido puro diminuem de intensidade e são ligeiramente deslocados para 1153  $\text{cm}^{-1}$  e 1080  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, uma vez que aumenta o tempo de exposição a irradiação com o agente reticulante. As bandas que aparecem entre 1200  $\text{cm}^{-1}$  e 800  $\text{cm}^{-1}$ , no espectro de infravermelho onde o tratamento térmico foi empregado, não apresentam deslocamentos. Neste sentido apenas a banda associada a água, em 1645  $\text{cm}^{-1}$  é deslocada para 1654  $\text{cm}^{-1}$  como observado anteriormente.

A posição da banda da água, relacionada à vibração no modo “tesoura” na região de 1600  $\text{cm}^{-1}$ , depende em geral da cristalinidade do polissacarídeo. Para a trehalose, um diassacarídeo, a banda relacionada a absorção da água aparece na região de 1685  $\text{cm}^{-1}$ . Isto indica a presença de ligações de hidrogênio muito fortes. No caso da trehalose amorfa, esta mesma banda de absorção da água aparece em 1645  $\text{cm}^{-1}$  [125].

Em todos os espectros dos filmes de amido reticulados, por ambos os métodos, aparece uma nova banda na região de 1726  $\text{cm}^{-1}$  associada à deformação axial do grupo carbonila (C=O) do agente reticulante TEG, (espectro em anexo) utilizado nesse estudo.

### 6.3.2 Solubilidade

Os filmes de amido reticulados foram analisados quanto à sua solubilidade e comparados com os filmes de amido que não sofreram o processo de reticulação. Na Tabela 5 estão resumidos os resultados da perda de massa para os filmes

reticulados por via térmica (aquecimento a 90°C) e fotoquímica (irradiação), nos tempos de 30, 60 e 120 minutos.

A perda de massa do filme de amido puro foi 36,0 %, sendo que todos os filmes permaneceram durante 36 horas em água, com agitação lenta. Os filmes de amido não reticulados apresentaram uma perda da resistência muito rápida e depois de poucos horas apresentavam-se quebrados na solução. Os filmes formados a partir das suspensões onde foi feito o tratamento fotoquímico foram menos solúveis que aqueles formados a partir das suspensões onde foi efetuado o tratamento térmico. Comparando-se a solubilidade do filme de amido puro aos demais, observa-se que a solubilidade do mesmo em água, é inferior àqueles onde houve os processos de reticulação térmico e fotoquímico.

Para os filmes onde a suspensão foi reticulada por via fotoquímica os três tempos de irradiação, mostram valores pequenos de perda de massa, sendo menor para o filme em que a suspensão inicial ficou mais tempo exposta (120min) a luz UV. Isto indica que a reticulação pode ter sido mais efetiva neste método de tratamento. Os baixos valores de perda de massa dos filmes de amido reticulados são outro indicativo, além das análises de infravermelho, de que ligações cruzadas foram formadas entre as moléculas do amido e do agente reticulante (TEG).

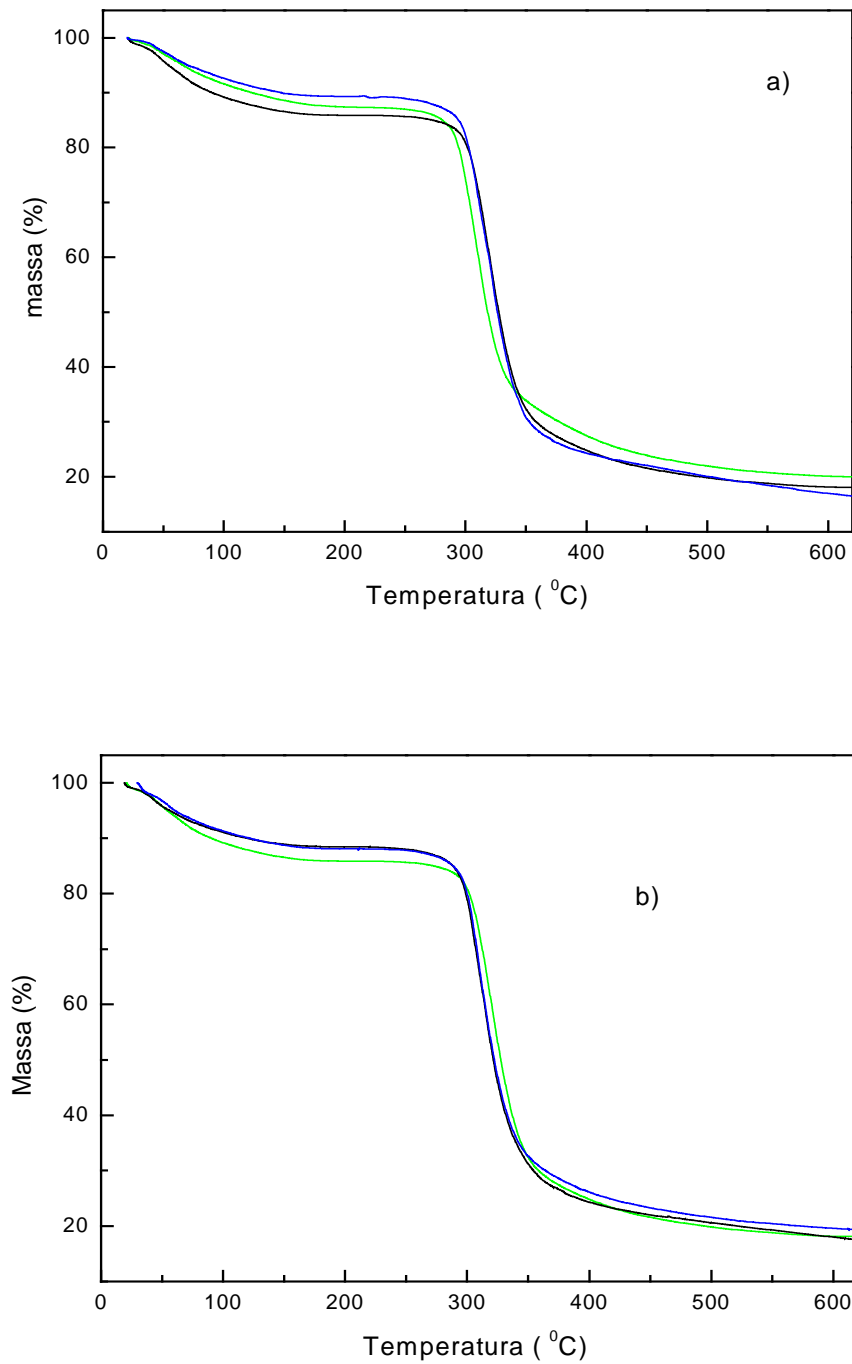
**Tabela 5.** Solubilidade em água dos filmes de amido de mandioca reticulados através de irradiação UV e aquecimento em diferentes tempos de reticulação.

<b>Tempo de reticulação dos filmes de amido</b>	<b>Solubilidade (perda de massa %)</b>	
	<i>Tratamento térmico</i>	<i>Tratamento Fotoquímico</i>
30 minutos	19,0	13
60 minutos	27,6	12
120 minutos	15,8	9

### 6.3.3 Termogravimetria

O estudo das reações de degradação é importante para quantificar as alterações das propriedades moleculares que os materiais sofrem depois da decomposição. A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para a obtenção dos termogramas e das temperaturas de degradação térmica dos filmes. A Figura 32

mostra as curvas termogravimétricas do amido antes e depois da reticulação térmica (Figura 32a) e via fotoquímica (Figura 32b). O perfil das curvas de perda de massa são semelhantes para os dois tratamentos.



**Figura 32.** Termogramas de TGA dos filmes de amido (—) puro e reticulados por via térmica (—) e fotoquímica (—) no tempo de 30 minutos (a); Termogramas de TGA

dos filmes reticulados via fotoquímica nos tempos de irradiação (—) 30, (—) 60 e (—) 120 minutos (b).

O percentual de água ligada varia de 11 a 15% e a massa residual a 600°C varia entre 15 e 20%. Para o filmes de amido não reticulado o principal estágio de degradação começa em 250°C, correspondendo a uma perda de massa de 70%. A massa residual a 600°C corresponde a 15%. Esta massa residual deve estar relacionada à natureza do amido. Prováveis impurezas e componentes inorgânicos podem estar presentes, pois este amido não passou por nenhum processo de purificação antes do início dos estudos.

Para o amido de milho a perda de massa corresponde a 75,5% no principal estágio de degradação e 2% corresponde a massa residual em 495°C [126].

Para os filmes de amido de mandioca reticulados em ambos os tratamentos, o principal estágio de degradação começa em 317°C. Isto corresponde a uma perda de massa de 60% e 55% para os filmes reticulados térmicamente e por UV, respectivamente. A massa residual para os amidos reticulados corresponde a 20% a 600°C.

#### 6.3.4 Energia de ativação

A energia de ativação ( $E_a$ ) das reações de degradação para diferentes polissacarídeos é diferente e depende também da atmosfera, ou do meio reacional onde ela foi determinada. Para polissacarídeos não reticulados existe uma diferença bastante considerável entre processos que foram conduzidos sob nitrogênio e sob  $O_2$ . Na Tabela 6 são apresentados os valores de  $E_a$  para os resultados obtidos nestes estudo. A energia de ativação, da reação de degradação, determinada para o filme de amido de mandioca puro é 145kJ/mol. Este valor é da mesma ordem que aqueles apresentados pela metilcelulose (celulose modificada) e hialuronato de sódio em um trabalho de Villeti e colaboradores [127]. O maior valor de  $E_a$  alcançado foi 240 kJ/mol para as amostras que ficaram expostas por 120min a luz UV. Este valor pode sugerir maior estabilidade térmica do filme. Nesta mesma condição, os filmes também apresentaram menor solubilidade (9%) em relação ao demais.

Covas e colaboradores [128] encontraram para derivados de mercaptana em atmosfera de O<sub>2</sub>, valores menores que 100kJ/mol. Sob atmosfera de nitrogênio estes mesmos autores encontraram para a quitosana valores de  $E_a$  entre 130-150 kJ/mol e 170-200kJ/mol.

**Tabela 6.** Valores da energia de ativação média para os filmes de amido puro e reticulados térmicamente e através de irradiação UV.

Tratamento	Energia de ativação (kJ/mol)		
	Tempo de exposição ao tratamento		
	30 min	60 min.	120 min.
Fotoquímico (UV)	226,2	194,6	240,6
Térmico (90 °C)	187	197	148
Filme amido puro		145	

Esta variação da energia de ativação é associada as características estruturais do polissacarídeo. Para a celulose em atmosfera de N<sub>2</sub> [129] o valor encontrado foi 195kJ/mol. A adição de grupos metilas diminuiu este valor para 140kJ/mol para a metilcelulose como observado por Villeti e colaboradores [127].

Polissacarídeos com cargas também podem apresentar este efeito de mudança na estabilidade térmica. De uma maneira geral, o aumento desta estabilidade está relacionado com a diminuição das cargas na cadeia da macromolécula. Villeti e colaboradores [127], observaram que para o hyaluronato de sódio, o valor de  $E_a$  é 135kJ/mol, enquanto que para a celulose este valor é 195kJ/mol [129], ambos em atmosfera de N<sub>2</sub>.

Para as amostras reticuladas térmicamente, o maior valor de  $E_a$  determinado é para o tratamento de 60 min a 90°C. Aparentemente esta é a melhor condição para se obter melhor estabilidade térmica dos filmes. A exposição mais prolongada a esta temperatura, rende um valor de  $E_a$  próximo àquele determinado para o filme de amido não reticulado.

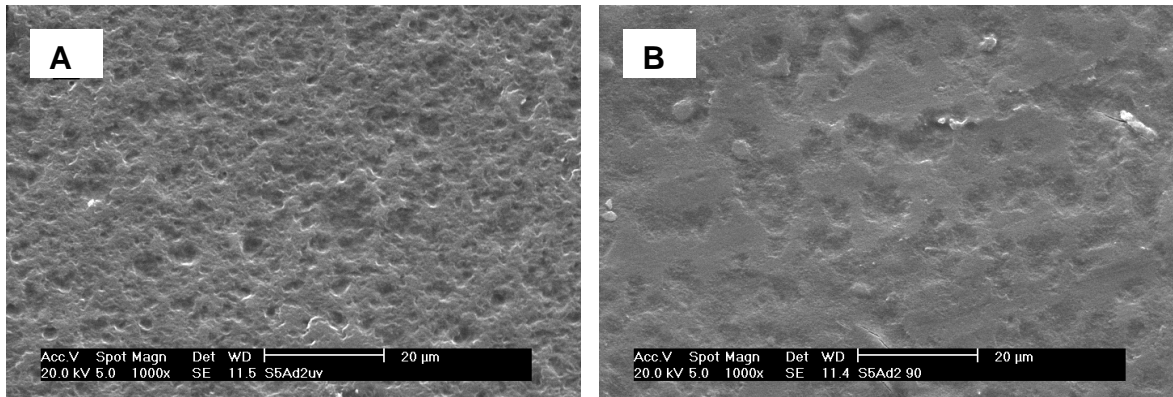
Os valores de energia de ativação, ilustrados na Tabela 6, indicam que os filmes após a reticulação adquirem uma estrutura com ligações mais fortes entre suas cadeias. Os valores de  $E_a$  estando acima de 100kJ/mol, indicam que a quebra

das cadeias ocorre de maneira casual como vêm sendo descrito em outros sistemas na literatura [123, 127, 130].

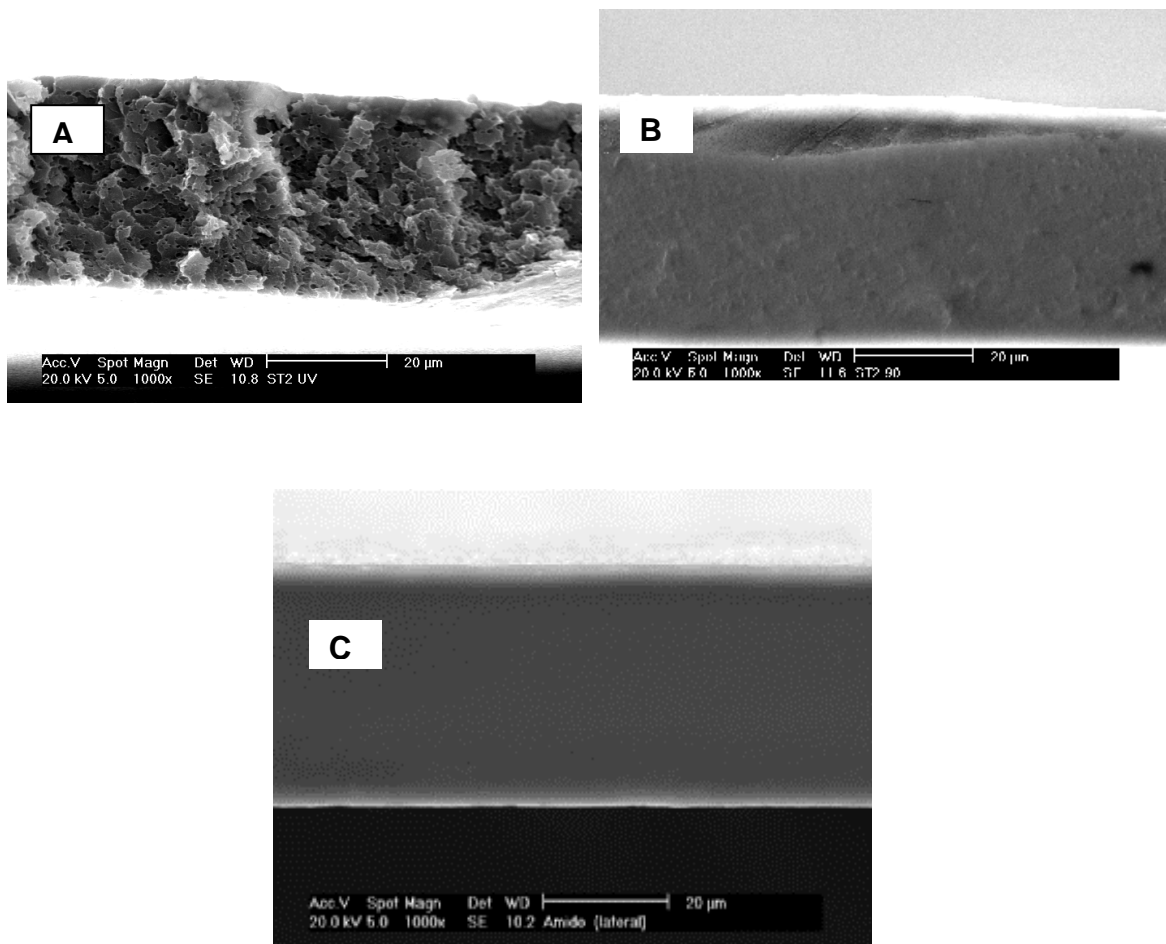
### **6.3.5 Morfologia**

Os ensaios de solubilidade e determinação da energia de ativação apontam para uma certa diferença entre os resultados obtidos, considerando os métodos de tratamento empregados para a reticulação do amido. A análise das micrografias dos filmes reticulados mostra que existe diferença entre os métodos de reticulação, os quais dão origem a morfologias bastante diferentes. Porém, estes dados são insuficientes para compreender qual é exatamente o mecanismo de reticulação envolvido.

Os filmes reticulados por fotoquímica (UV-120min.) apresentam uma superfície bastante rugosa e com pequenas cavidades, enquanto os filmes reticulados térmicamente revelam cavidades bem maiores e uma estrutura mais compacta em relação ao anterior (Figura 33). As fraturas dos filmes de amido puro e reticulados pelos dois métodos estão representadas na Figura 34. Para o filme reticulado fotoquimicamente esta porosidade, observada superficialmente, é presente em toda seção transversal. Isto não é observado para o filme reticulado térmicamente, onde a superfície das fraturas são bem mais compactas. Estas são mais semelhantes às fraturas dos filmes de amido puro. É provável que a estrutura mais porosa, obtida com o tratamento UV, seja responsável pela maior resistência a ruptura dos filmes. Quando submersos, como nos ensaios de solubilidade, estes canais podem alojar uma quantidade maior de água. A água preenchendo estes espaços faz com que os filmes inchem, como observado, aumentando a resistência a ruptura do material. Este mesmo comportamento não foi observado para os filmes de amido que não sofreram o processo de reticulação.



**Figura 33.** Micrografias obtidas por MEV a partir das superfícies dos filmes reticulados por fotoquímica (A) e térmica (B).



**Figura 34.** Micrografias obtidas por MEV a partir das fraturas dos filmes de amido reticulados por via fotoquímica (A) e térmico (B) e puro (C).

### 6.3.6 Produtos da degradação

Com relação ao estudo do mecanismo de degradação de polissacarídeos, a celulose é que mais tem recebido atenção. A literatura tem descrito a evolução da água a diferentes temperaturas na presença de O<sub>2</sub>, com formação de anidrocélulose e compostos furânicos acima de 300°C [131].

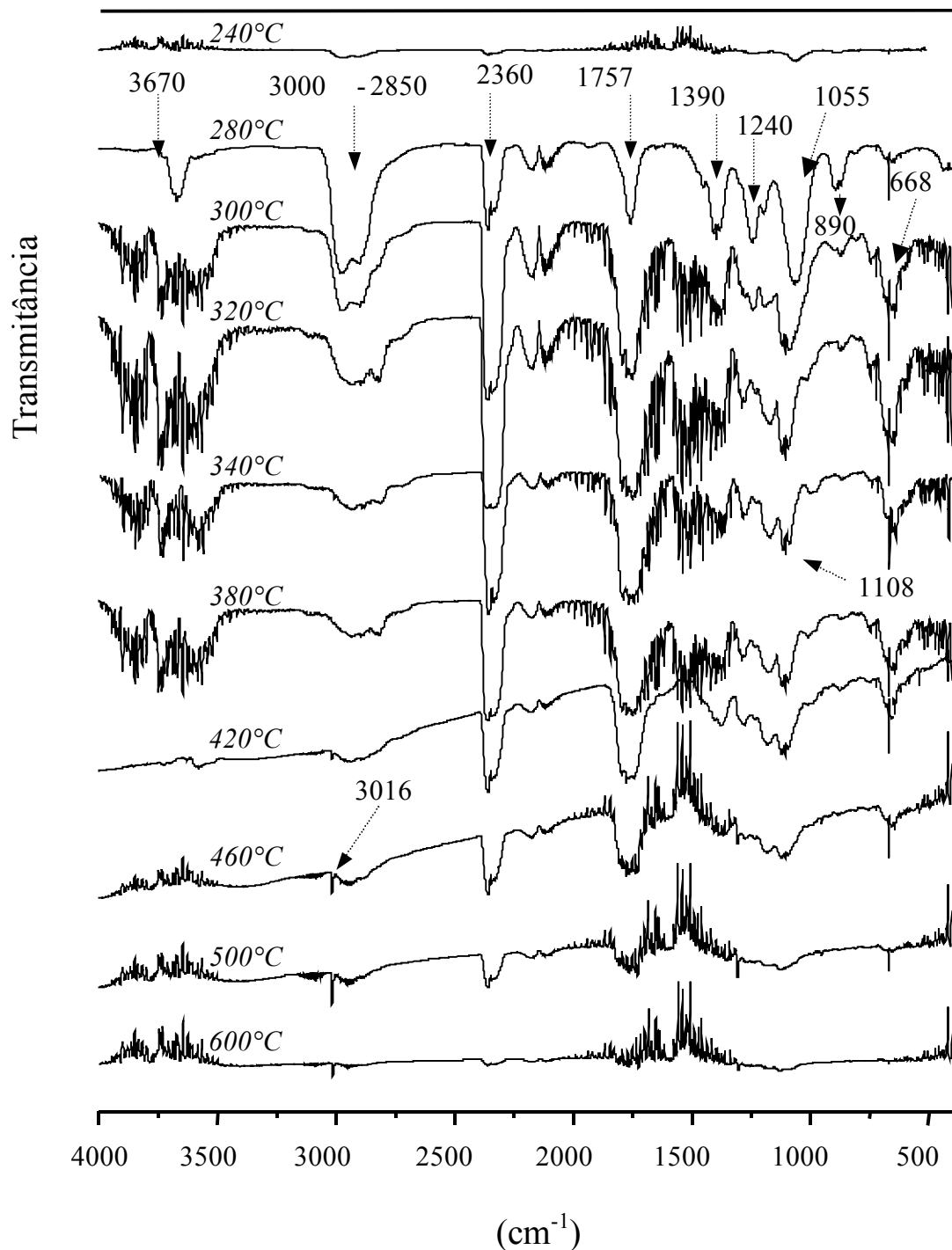
Nesta etapa do trabalho os produtos gasosos produzidos na degradação dos filmes de amido reticulados termicamente (120 min) com TEG, foram analisados por infravermelho. O espectro de infravermelho a diferentes etapas de degradação está ilustrado na Figura 35. Como observado através das curvas termogravimétricas, o principal estágio de degradação começa em 240°C. Abaixo desta temperatura as bandas de absorção apresentaram baixa intensidade e não estão representadas aqui. Estas bandas estão associadas a água adsorvida, provavelmente com o agente reticulante que não reagiu e também com frações de baixa massa molecular de cadeias ramificadas. A presença de frações ramificadas de baixa massa molecular também foram identificadas por Colonna e Mercier [132] em amidos de ervilha. O amido de mandioca estudado apresenta 84% de amilopectina em sua composição. Desta maneira é provável que o produto dos gases com C-H, estejam relacionados a presença destas frações ramificadas com baixa massa molecular no amido em questão. As bandas referentes a ligação C-H aparecem normalmente na região de 3000-2850 cm<sup>-1</sup> e em 1390 cm<sup>-1</sup>.

A 280°C é possível observar as bandas referentes a o grupamento hidroxila livre em 3670 cm<sup>-1</sup> relacionadas a formação de álcool primário. O estiramento da ligação C-H é observado nas regiões de 3000-2850 cm<sup>-1</sup>, 1240 cm<sup>-1</sup> e 890 cm<sup>-1</sup>. A formação de CO<sub>2</sub> e CO é observada com o aparecimento das bandas em 2360 cm<sup>-1</sup>, 668 cm<sup>-1</sup> e 2175 cm<sup>-1</sup> e 2108 cm<sup>-1</sup>. Na região de 1757 cm<sup>-1</sup> a banda característica da carbonila aparece. Em 1390 cm<sup>-1</sup> e em 1240 cm<sup>-1</sup> estão as bandas associadas as ligações CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub> respectivamente. O estiramento das ligações C-O-C do anel glicosídico, aparecem na região de 1055 cm<sup>-1</sup>. Na seqüência, com o aumento da temperatura para 300°C observa-se que as bandas relacionadas ao estiramento C-H e C-H-O diminuem de intensidade. Este fato está relacionado com o enfraquecimento destas ligações e a conseqüente quebra das cadeias. Estes resultados concordam com aqueles observados por Athawale e Lele [126], durante a pirólise do amido de milho.



Com o aumento da temperatura para 320-340°C a banda relacionada as ligações glicosídicas desloca-se de 1055  $\text{cm}^{-1}$  para 1108  $\text{cm}^{-1}$  devido a quebra da cadeia. A intensidade da banda de carbonila também aumenta neste estágio, assim como as bandas associadas ao  $\text{CO}_2$  e CO. Isto é outro indicativo da quebra das ligações glicosídicas e ligações mais fortes da estrutura da cadeia. A formação de grupos carbonilas, carboxílicos hidroperóxido, CO e  $\text{CO}_2$  em atmosfera de  $\text{O}_2$ , também é descrita por Shafizadeh [133] em temperaturas superiores a 300°C, com redução do grau de polimerização e eliminação de água.

Berwig e colaboradores [134] observaram para a degradação de polímeros de ioneno, neste mesmo estágio de temperatura, uma estrutura vibracional em cerca de 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Estes autores atribuem este fato ao aparecimento de produtos alifáticos, relacionados a quebra da cadeia polimérica principal. Em nosso trabalho, nesta mesma região  $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  também há o aparecimento de uma pequena banda, que pode estar relacionada ao comportamento observado pelos autores citados. O alargamento da banda da carbonila, também indica a formação de compostos voláteis, como éster de ácido carboxílico, éster alquílicos e aldeídos, como principais produtos de degradação neste estágio. Estes resultados concordam com aqueles descritos por Richards e colaboradores [135] para outros polissacarídeos, onde os autores citam a formação de ácido fórmico, 1-hidróxipropanona 2, ácido acético e etileno glicol.



**Figura 35.** Espectro de infravermelho dos produtos de degradação do amido de mandioca reticulado térmicamente (120min.) com 5% (m/m) de tetraetileno glicol diacrilato.

A 460°C o sinal relacionado ao estiramento da ligação C-H em 3000-2850  $\text{cm}^{-1}$ , 1240  $\text{cm}^{-1}$  e também da ligação  $\text{CH}_3$  em 1390  $\text{cm}^{-1}$  é muito fraco. Nesta temperatura uma nova banda aparece em 3016  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada ao

estiramento simétrico  $=\text{CH}_2$ , indicando que a altas temperaturas de degradação também pode ocorrer a formação de compostos voláteis insaturados.

#### **6.4 Considerações parciais**

Os termogramas determinados por TGA mostram curvas semelhantes para o filmes de amido não reticulado e para os filmes reticulados. Porém, a energia de ativação apresenta valores diferentes, sugerindo que filmes de amido reticulados com tetraetileno glicol diacrilato apresentam maior estabilidade térmica. Este aumento da energia de ativação após a reticulação pode estar relacionado também ao produtos formados durante o processo de degradação. O tratamento fotoquímico com maior exposição a luz UV apresenta maior valor de energia de ativação. Os filmes formados a partir deste tratamento também apresentam menor solubilidade em água, quando comparados aos filmes onde o tratamento térmico foi empregado. Porém, os valores de energia de ativação ainda são maior que aqueles apresentados para o amido puro (145kJ/mol).

As micrografias também revelam que o tratamento empregado altera muito a morfologia dos filmes. Os filmes de amido reticulados por fotoquímica apresentam uma superfície bastante porosa, sendo observada também na superfície do corte transversal. Para os filmes onde o tratamento térmico foi utilizado, a superfície também apresenta rugosidade, porém em uma escala menor, não sendo observada na superfície do corte transversal. É provável que a solubilidade que os filmes apresentaram em água esteja relacionada às diferenças morfológicas observadas.

## **CAPITULO 7**

### **DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS E MECÂNICAS DOS FILMES**

O objetivo dessa etapa do trabalho foi a caracterização das propriedades mecânicas e termomecânicas dos filmes. Como é bem conhecido da literatura os filmes de amido puro em geral são bastante quebradiços. Dependendo da espessura final, estes filmes podem se tornar ainda mais frágeis. Para melhorar essas características o sorbitol foi utilizado como plastificante. A influência da umidade relativa também foi avaliada. Os filmes na presença de agente reticulante mostraram-se bastante quebradiços e com um valor de Tg bastante elevado. Este fato limitou a utilização dos mesmos nos ensaios de tração. Para elucidar suas propriedades mecânicas na presença de agente reticulante seria necessário ainda a adição de plastificante. Dessa maneira, foram avaliados primeiramente as características do material na presença do sorbitol e seus efeitos de concentração na matriz final.

#### **7.1 Materiais**

O sorbitol (Nuclear) com peso molecular 182,17 g/mol e estrutura química  $\text{HOCH}_2[\text{CH}(\text{OH})]_4\text{CH}_2\text{OH}$  foi o agente plastificante utilizado neste trabalho. Os compostos  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{NaCl}$  e  $\text{KCl}$  foram utilizados na preparação das soluções de umidade relativa 23, 75 e 84% (m/m), respectivamente.

#### **7.2 Metodologia**

##### **7.2.1 Elaboração dos filmes**

Os filmes de amido foram formados a partir de soluções 3% (m/m) em água destilada. As dispersões foram gelatinizadas (75-80°C) por 40 min. Os estudos anteriores mostraram que este tempo foi eficiente na gelatinização dos grânulos. Após estarem a temperatura ambiente foi adicionado o sorbitol nas seguintes proporções de amido/sorbitol (m/m): 66/34, 76/24, 86/14 e 96/4. Após a adição do

sorbitol as soluções foram deixadas sob agitação por um período de 6h. Posteriormente as soluções (30 mL) foram espalhadas em placas de acrílico e levadas à capela para evaporação do solvente. Os filmes formados foram secos em estufa a vácuo. O filme obtido a partir de 30 mL de solução apresentou espessura final de 0,05 mm, determinada com um micrômetro manual (Mytotoyo 102-217). As medidas foram feitas em pelo menos três regiões diferentes do filme.

### **7.2.2 Difração de Raio X**

A cristalinidade do filme de amido foi determinada por experimentos de difração de Raio X. O material foi previamente seco antes das análises. Estas medidas foram realizadas no departamento de física da Universidade Federal de Santa Catarina. As análises foram feitas em um difratômetro Philips (Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda=1.540$ ), em uma região angular de  $4-40^\circ (2\theta)$  com 30 kV e 15 mA de corrente

### **7.2.3 Espectroscopia Infravermelho**

Para a análise de IR os filmes foram depositados em placas de silício recobertas com óxido de silício ( $SiO_2$ ). Soluções contendo diferentes proporções de amido/sorbitol foram colocadas sobre as placas e o filme foi formado por evaporação do solvente. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Perkim Elmer FTIR 2000. A análise por espectroscopia de infravermelho dos filmes de amido e sorbitol permitiu analisar a interação do amido com a molécula de sorbitol. Através da análise das principais bandas do amido, foi observado se ocorreu ou não deslocamento das mesmas com a adição do agente plastificante e com o aumento da concentração do mesmo.

### **7.2.4 Análise termomecânica (TMA)**

A determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) foi feita em um instrumento TMA-50 Shimadzu. As amostras foram cortadas em retângulos de 4x6 mm e fixadas entre as hastes do aparelho. Primeiramente a amostra foi aquecida até  $80^\circ C$  para eliminação da água e após resfriamento até  $25^\circ C$ , foi realizado um segundo aquecimento até  $300^\circ C$  a  $10^\circ C/min$  sob atmosfera de nitrogênio. A

temperatura de transição vítrea foi obtida do ponto de inflexão da curva de TMA( $\mu\text{m}$ ) x temperatura( $^{\circ}\text{C}$ ). Os dados obtidos são a média de pelo menos três determinações.

A equação de Gordon-Taylor (Eq.18) abaixo, foi utilizada para relacionar os valores da Tg com os obtidos experimentalmente com a composição da matriz.

$$Tg = \frac{w_1 Tg_1 + k w_2 Tg_2}{w_1 + k w_2}, \quad \text{Equação 18}$$

Na equação 18,  $w_1$  e  $w_2$  são as frações em massa de cada componente e  $Tg_1$  e  $Tg_2$  são as transições vítreas em kelvin, dos componentes puros, sorbitol e polissacarídeo, respectivamente.  $k$  é uma constante do sistema, que pode ser relacionada as contribuições da capacidade calorífica da mistura. Neste trabalho foi utilizado um valor de  $k$  igual 4,5 obtido da literatura [91, 136].

### 7.2.5 Propriedades Mecânicas

Os ensaios mecânicos foram realizados na máquina de Ensaio Universal (EMIC–DL 500), de acordo com as normas ASTM 1995 [137]. A separação inicial das garras foi de 45 mm e a velocidade de tração 5 mm/min, com célula de capacidade 50Kgf. Os filmes com diferentes concentrações de sorbitol foram cortados em 12 amostras de dimensões 23,0 x 53,0 cm. As amostras foram levadas a estufa ( $25^{\circ}\text{C}$ ) a vácuo para secarem por 48h. Posteriormente ficaram expostas nas respectivas umidades relativas ( $25^{\circ}\text{C}$ ) durante 2 semanas até a realização dos ensaios mecânicos.

O módulo de elasticidade (módulo de Young), a tensão de resistência máxima assim como o alongamento específico, foram determinados a partir da curva de tensão x deformação como mostra a Figura 10 no Capítulo 2. Os dados das curvas de tensão (MPa) x deformação (%) foram coletados em um microcomputador através de um programa (TESC) desenvolvido pelo fabricante.

### 7.2.6 Morfologia

As análises das micrografias dos filmes de amido e sorbitol foram feitas como descrito na seção 6.2.5 do Capítulo 6.

### 7.2.7 Absorção de água e permeabilidade aos vapores de água

A cinética de absorção de água nos filmes foi acompanhada de acordo com a metodologia descrita por Anglès [138]. Os filmes foram cortados em retângulos de dimensões 75 mm x 15 mm x 0,05 mm e secos em estufa a vácuo por 24h a 75-80°C. Posteriormente estes foram pesados ( $M_o$ ) e acondicionados em um sistema vedado, montado em uma balança analítica com umidade relativa 84%. A intervalos de tempos específicos a massa de água absorvida pelo filme ( $M_t$ ) foi medida até a obtenção de uma massa constante ( $M_\infty$ ). A equação abaixo foi utilizada para determinar a taxa de absorção dos vapores de água através do filme.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = (k)t^n \quad \text{Equação 19}$$

Na equação 19,  $t$  é o tempo,  $k$  é a constante de absorção característica do sistema e  $n$  é o expoente que caracteriza o mecanismo cinético de absorção. Através dos valores de  $n$  pode se determinar qual o modelo cinético de adsorção que o sistema obedece. Quando  $n$  é igual a 0,5 trata-se de um sistema com difusão Fickiana normal. Quando  $n$  é igual a 1,0 a cinética do sistema é dita não-Fickiana. Para valores entre  $0,5 < n < 1,0$  considera-se que é uma difusão anômala. A difusão de uma massa de água em uma determinada área ( $L$ ) em função do tempo pode ser expressa pela equação 20,

$$\frac{M_t - M_o}{M_\infty} = \frac{2}{L} (\sqrt{D/\pi}) \sqrt{t} \quad \text{Equação 20}$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão que é obtido a partir do coeficiente angular de um gráfico  $\frac{M_t - M_o}{M_\infty}$  versus  $\sqrt{t}/L$ .

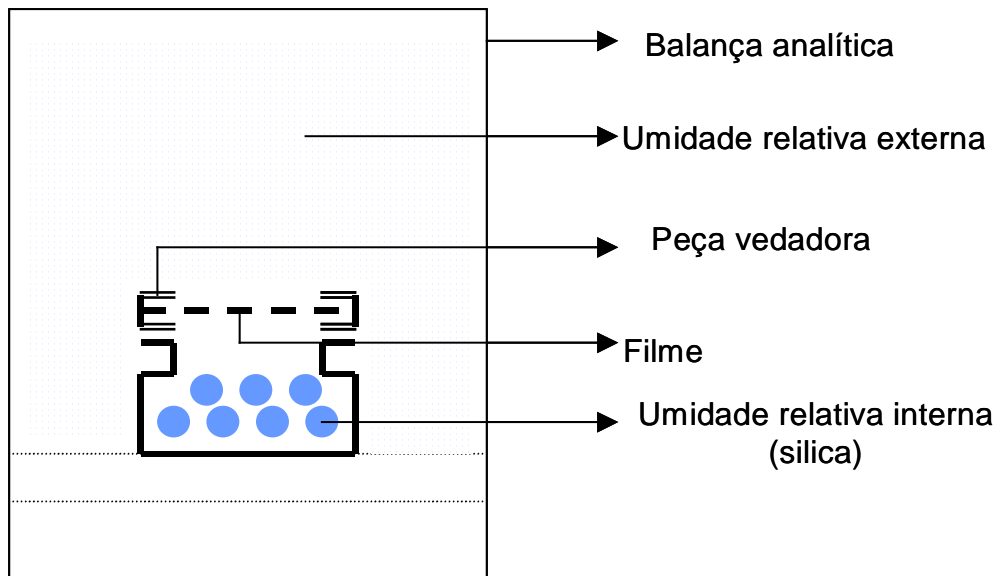
A permeabilidade a vapores de água dos filmes também foi determinada gravimetricamente, segundo a metodologia descrita por Martin-Polo [139]. Os filmes, previamente secos, foram colocados em uma célula, como a ilustrada na Figura 36, contendo em seu interior sílica (UR  $\cong$  0%). Esta célula foi fechada e vedada com silicone para garantir que a passagem de vapores de água ocorra somente através do filme. A área do filme exposta foi de 31,25 cm<sup>2</sup>. Esta célula foi colocada sobre o sistema vedado, montado em uma balança analítica com umidade relativa 84%.

A taxa de transmissão de vapores de água (TVA) foi calculada de acordo com a equação 21.

$$TVA = \frac{\Delta w}{\Delta t A} \text{ (g.m}^{-2}\text{.s}^{-1}\text{)}, \quad \text{Equação 21}$$

Na equação 21,  $\frac{\Delta w}{\Delta t}$  é a quantidade de umidade adquirida pela sílica por unidade de tempo de transferência (g.s<sup>-1</sup>). A permeabilidade a vapores de água foi calculada segundo a equação 22, onde  $l$  é a espessura do filme (m),  $p_1$  e  $p_2$  são as pressões de vapor da água no lado superior do filme e  $(p_1 - p_2)$  é a direção da força (Pa).

$$PVA = \frac{(TVA)l}{(p_1 - p_2)} \text{ (g.m}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{Pa}^{-1}\text{)} \quad \text{Equação 22}$$



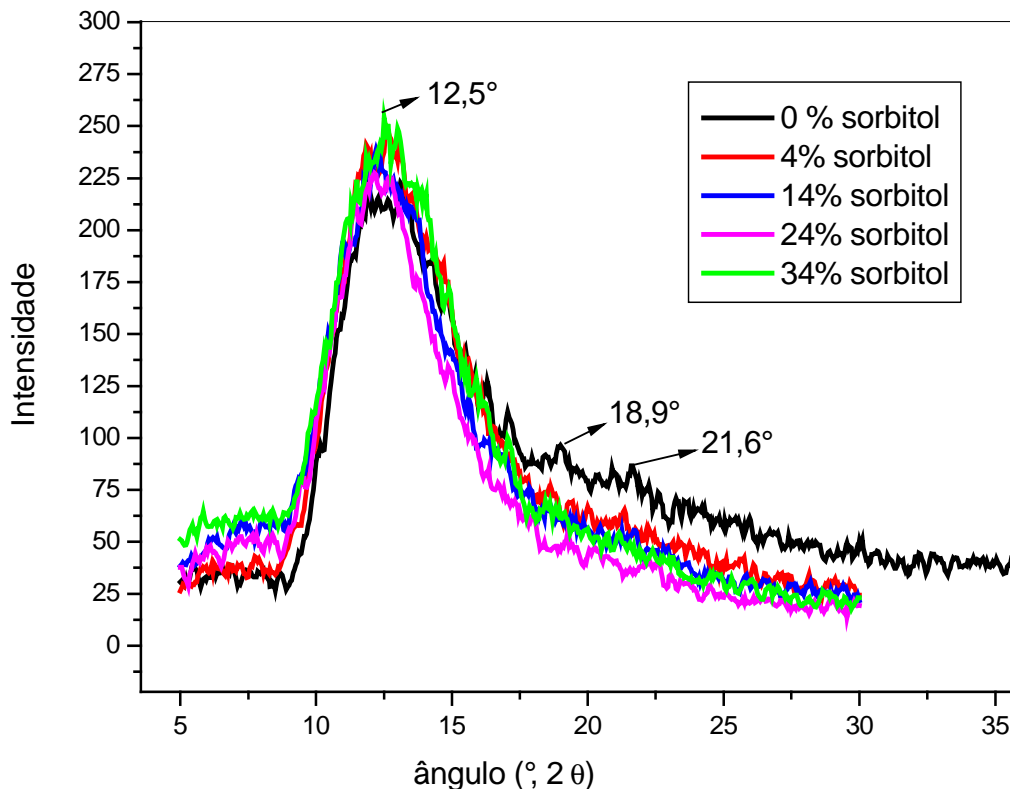
**Figura 36.** Esquema montado em uma balança analítica, utilizado para medir a taxa de transmissão e a permeabilidade a vapores de água.



## 7.3 Resultados e discussão

### 7.3.1 Efeito do sorbitol na cristalinidade de filmes de amido, difração de Raio X e espectroscopia infravermelho

No processo de gelatinização dos grânulos de amido parte da estrutura supramolecular dos mesmos pode permanecer em solução dependendo das condições utilizadas para a solubilização do grânulo. A fração de amilose ou amilopectina que não foi completamente solubilizada poderá contribuir para a cristalinidade do material formado a partir dessa solução. A cristalinidade do filme formado também poderá ser influenciada pela recristalização da amilose e amilopectina, no processo de retrogradação. O padrão de difração de Raio X dos filmes de amido de mandioca com e sem sorbitol foram caracterizados pelos picos de difração. Como observado na Figura 37, há uma grande contribuição da fase amorfa, e o aumento da concentração de sorbitol nos filmes praticamente não alterou o padrão de difração de Raio X.



**Figura 37.** Espectro de difração de Raio X para o filme de amido de mandioca com diferentes concentrações de sorbitol.

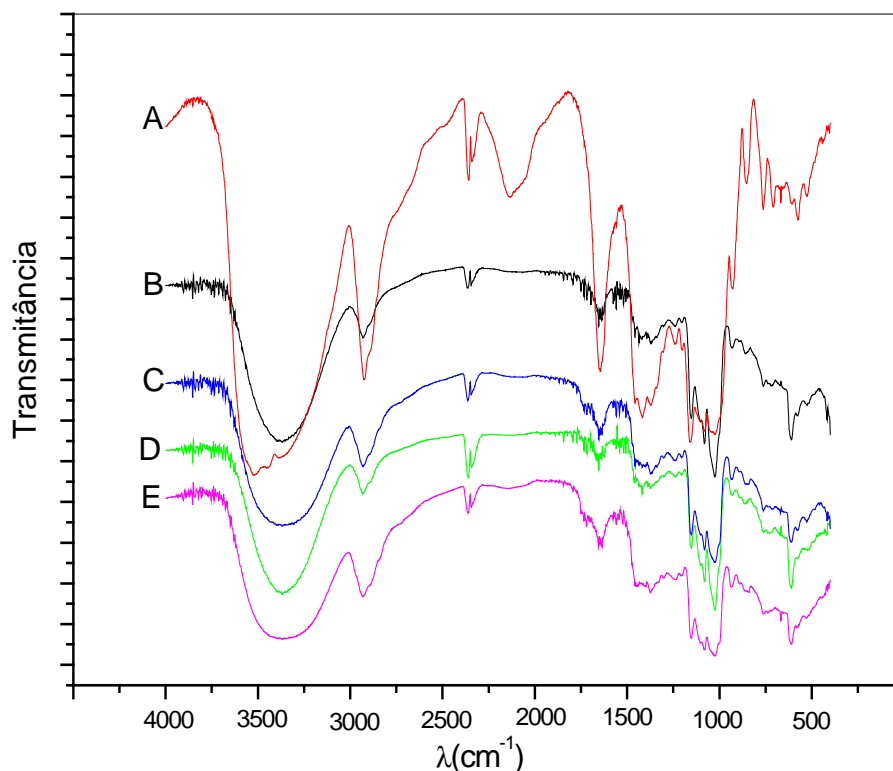
Em 18,9° e 21,6° observa-se picos com pouca intensidade de absorção para o filme de amido puro, sendo a intensidade 81 e 70 respectivamente. Nessa mesma região, o aumento progressivo da concentração de sorbitol leva ao desaparecimento desses picos de difração. O pico de maior difração compreende a região entre 11 e 13°, sendo o filme com 34% de sorbitol o que apresentou maior intensidade, correspondendo a 252 em 12,5°.

Esse fato pode estar relacionado a maior absorção de água que os filmes com maior concentração de sorbitol apresentam, devido ao caráter hidrofílico do plastificante. Rindlav e colaboradores [124] observaram que filmes de amido formados em umidade relativa 92% apresentaram maior cristalinidade em relação aos filmes formados em umidades relativas inferiores a 92%. Dufresne e Anglès [140] obtiveram resultados semelhantes aos encontrados no presente trabalho, quanto ao padrão de difração de Raio X para filmes de amido armazenados a baixo conteúdo de umidade. Os autores também observaram que a medida que o conteúdo de água aumenta, a forma alargada do padrão de difração torna-se mais estreito.

Em geral a literatura apresenta a cristalinidade de amidos de tubérculos como sendo do tipo B. Van Soest e colaboradores [141] apresentam para o amido de batata os principais picos de absorção em 14,8°, 19,3° e 23,8°. Zobel estudou a cristalinidade de filmes de amido de inhame na presença de glicerol e os principais picos de absorção encontrados foram em 14,4°, 17,2° e 22, 2°.

### **7.3.2 Espectroscopia infravermelho**

Os espectros de infravermelho dos filmes de amido com diferentes concentrações de sorbitol estão representados na Figura 38. Para o filme de amido puro observa-se uma banda na região entre 3600-3000  $\text{cm}^{-1}$ , sendo o pico de absorção máximo em 3530  $\text{cm}^{-1}$  relacionado a deformação axial dos grupos hidroxila do amido. Para os filmes com a adição de sorbitol observa-se um deslocamento da banda do grupo hidroxila de 3530  $\text{cm}^{-1}$  para 3368  $\text{cm}^{-1}$  para todas as concentrações de sorbitol avaliadas. Esse é o principal deslocamento apresentado para os filmes de amido na presença de sorbitol. O deslocamento dessa banda indica a presença de ligações de hidrogênio formadas entre os grupamentos OH do amido e do agente plastificante utilizado.



**Figura 38.** Espectro de infravermelho do filme de amido puro (A) e na presença de diferentes concentrações de sorbitol: (B) 4%, 14%(C), 24%(D) e 34%(E).

Os picos em  $2930\text{ cm}^{-1}$  e  $1154\text{ cm}^{-1}$  relacionam-se a deformação da ligação C-H do anel e estiramento da ligação C-O, respectivamente. Essas bandas não apresentam deslocamento com relação a adição do sorbitol. A banda em  $1645\text{ cm}^{-1}$ , observada para o amido puro e relacionada a água presente, é deslocada para  $1654\text{ cm}^{-1}$  para os filmes com concentração de sorbitol 4, 14 e 24%. Para o filme com 34% de sorbitol essa banda é deslocada para  $1636\text{ cm}^{-1}$ . Na região entre  $1400\text{ cm}^{-1}$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a deformação da ligação C-H, há um ligeira modificação com relação a intensidade e formação dos picos. Para o filme de amido puro a absorção máxima nessa região corresponde a  $1418\text{ cm}^{-1}$ , sendo deslocado para  $1448\text{ cm}^{-1}$ , com baixa intensidade de absorção para o filme com 34% de sorbitol.

As diferenças na conformação do polissacarídeo também podem ser observadas quanto à posição das bandas associadas às ligações glicosídicas C-O, C-C, e C-O-H na região de  $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ . A intensidade dos picos nessa região é menor para o filme com 34% de sorbitol, comparando-se com o espectro do filme de amido puro. O pico de absorção que é registrado em  $1157\text{ cm}^{-1}$  para o filme de amido puro é deslocado para  $1153\text{ cm}^{-1}$  para os filmes na presença de sorbitol em

todas as concentrações avaliadas. As outras duas bandas de absorção dessa região não apresentaram deslocamentos ficando em  $1082\text{ cm}^{-1}$  e  $1024\text{ cm}^{-1}$ .

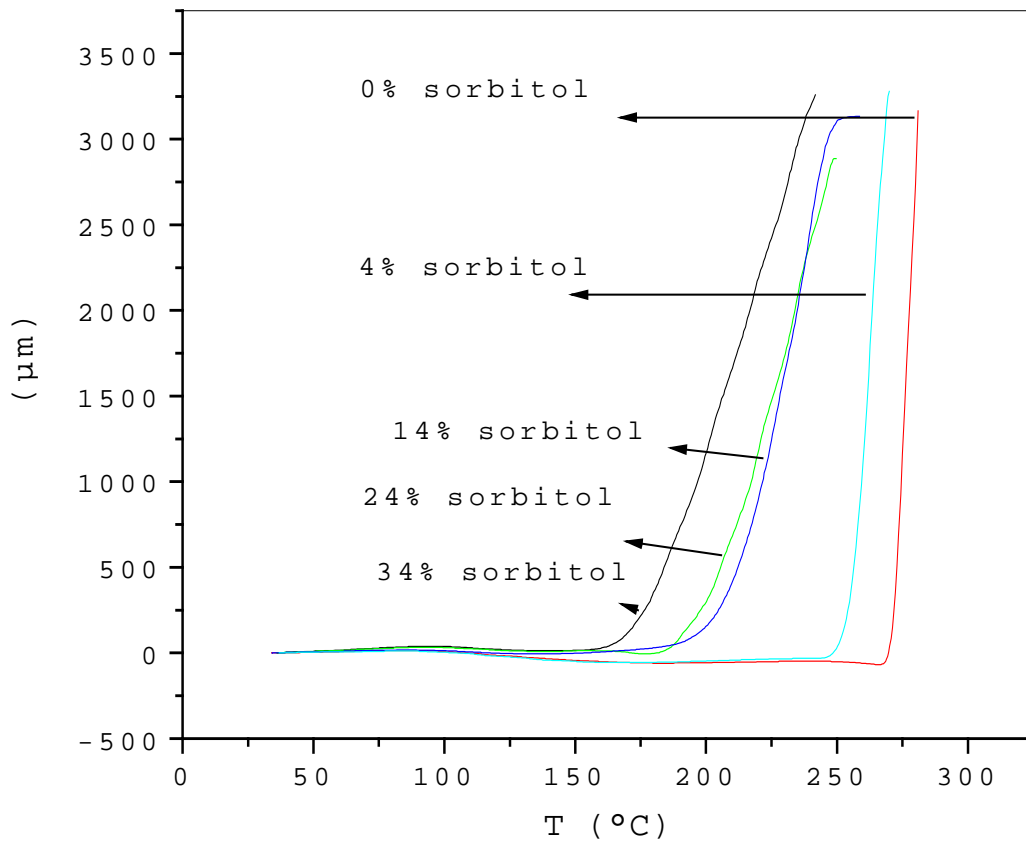
### **7.3.3 Efeito da concentração de sorbitol na determinação da temperatura de transição vítrea (Tg)**

O amido é considerado um polímero semicristalino, característica esta atribuída a amilopectina (porção ramificada) do polissacarídeo. As moléculas de amilose estão aparentemente mais relacionadas a porção amorfa dos grânulos. Portanto, quanto mais organizada for a estrutura do material em estudo, maior será a energia necessária para que algum movimento molecular possa ser percebido (Tg). As embalagens que estão diretamente em contato com o alimento assim como as mudanças estruturais que ocorrem nos mesmos, como textura e estabilidade durante a estocagem estão normalmente relacionadas a temperatura de transição vítrea do sistema. Desta maneira torna-se importante a determinação desta propriedade em materiais cuja aplicação é embalagens, que podem ou não estar em contato com o alimento.

A variação da Tg dos filmes de amido em função da concentração de sorbitol é ilustrada na Figura 39.

Para o filme de amido puro o ponto de inflexão da curva de TMA( $\mu\text{m}$ ) x temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) ocorreu a  $270^{\circ}\text{C}$ . Este valor é bastante próximo ao início da degradação do material, como observado nos estudos de degradação térmica. Desse modo não é possível afirmarmos que este seja o valor real da Tg. Considerando que o amido estudado apresenta teor de amilopectina superior a 80%, um valor alto de Tg seria esperado.

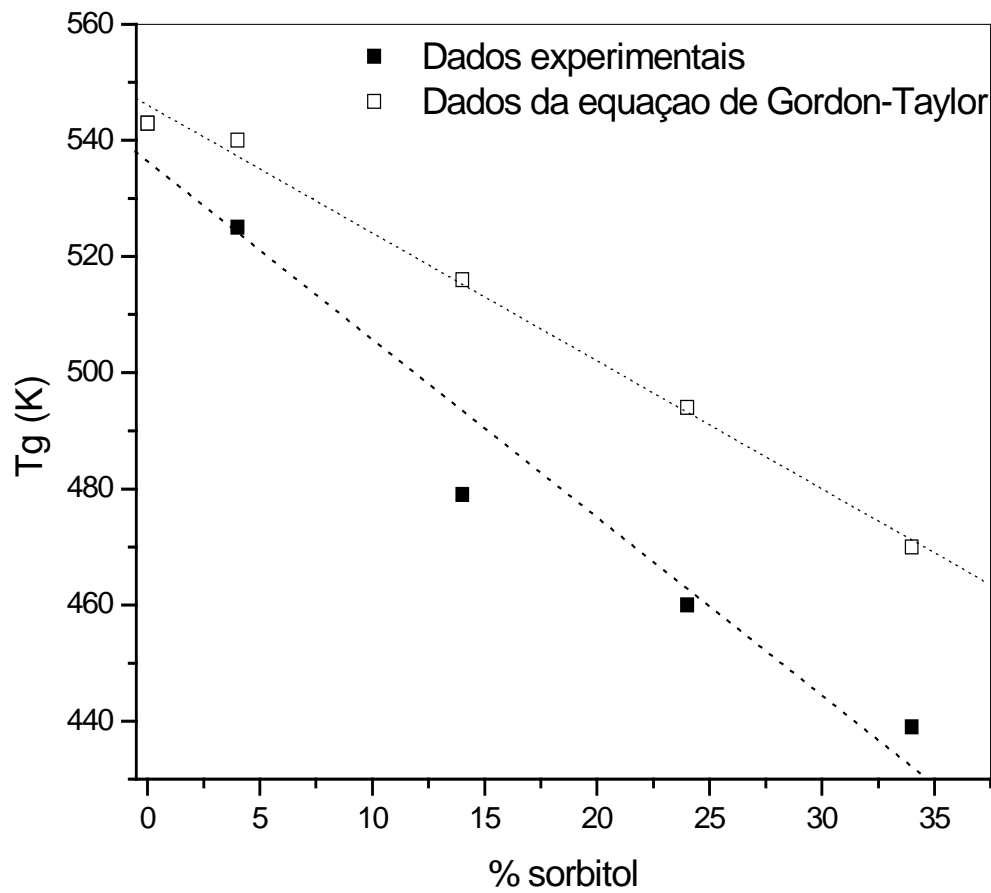
Noel e Stephen [142] encontraram para a amilopectina livre de umidade um valor de  $227^{\circ}\text{C}$  para a Tg, sendo que este valor diminui uma vez que a umidade na amostra aumenta. Porém, a adição do agente plastificante leva a uma diminuição significativa da Tg dos filmes. Por exemplo, a adição de 4% de sorbitol ao sistema diminui este valor para  $252^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 39.** Curvas de TMA para os filmes de amido/sorbitol e amido puro.

Na análise visual dos filmes na presença de plastificante, foi constatado tratar-se de um material sem o escurecimento observado nos filmes de amido puro. Com o aumento da concentração de sorbitol na matriz para 14%, a Tg diminui para 206°C. Entre as composições 86/14 e 76/24 de amido/sorbitol não se observa mudança significativa nestes valores. Porém, com 34% de sorbitol na matriz a Tg diminui para 152°C. Nesta composição os filmes se apresentam muito maleáveis e de fácil manuseio.

A equação de Gordon-Taylor foi aplicada para a simulação teórica da Tg com um valor de  $k = 4,5$  (equação 18) sendo que os valores estão representados no gráfico da Figura 40.



**Figura 40.** Temperatura de transição vítrea obtida experimentalmente e através da equação de Gordon-Taylor.

Observou-se que os valores experimentais apresentam um desvio negativo em relação a curva teórica (equação 18). A miscibilidade de polímeros semicristalinos e amorfos está geralmente associada a presença de uma única temperatura de transição vítrea. Interações fortes entre as misturas são necessárias para que ocorra a miscibilidade, uma vez que a contribuição entrópica dos polímeros pode ser negligenciada. Desta maneira, uma blenda formada por dois polímeros miscíveis, normalmente apresenta um desvio negativo daquele predito pelas regras de aditividade, como a equação de Gordon-Taylor. Schneider [143] propõe uma explicação para este comportamento relacionando a orientação e a interação das cadeias que formam a mistura ou blenda. Quanto menor for a orientação intercadeias, maior será a mobilidade que as cadeias vizinhas terão. Assim, o volume livre aumenta, o que implica em uma Tg menor, que pode estar situada abaixo dos valores encontrados pelas equações de aditividade. O inverso também

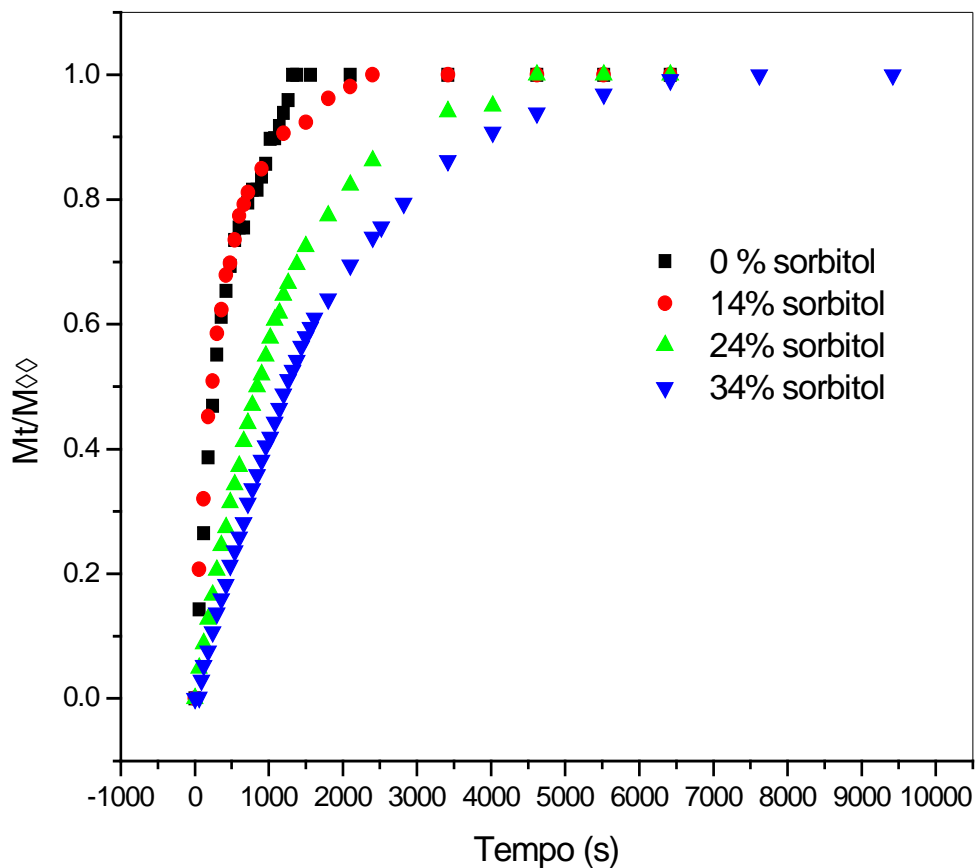
pode ser observado. Extendendo este conceito, ao que foi observado em nossos resultados experimentais, isto significaria dizer que as cadeias no sistema, após a adição de sorbitol, estão mais expandidas em relação ao sistema no qual o plastificante não está presente.

#### 7.3.4 Absorção e permeabilidade a água

A utilização de polissacarídeos em aplicações como embalagens, normalmente requer a adição de agentes plastificantes que permitam melhorar as propriedades dos mesmos. Os polióis são os compostos químicos mais utilizados como plastificantes de biomateriais. Estes agentes apresentam grupos hidroxilas na cadeia o que os torna bastante hidrofílicos possibilitando uma maior interação com o amido. Geralmente a adição de agentes plastificantes a uma matriz polimérica, faz com que a mesma passe a apresentar características diferentes daquelas que normalmente apresentaria sem a adição dos mesmos. Maior absorção de água e maior permeabilidade aos seus vapores, são algumas das características apresentadas. Desta maneira analisou-se nesta etapa do trabalho, o efeito do sorbitol na absorção e permeabilidade a vapores de água. Na Figura 41 está representado a absorção de água dos filmes em função do tempo. Os valores de  $n$ , obtidos de acordo com a equação 19 estão representados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Efeito da concentração de sorbitol nos parâmetros obtidos através da expressão 19 para a absorção de água nos filmes de amido de mandioca durante a exposição a UR 84%.

<i>Amido/sorbitol % (m/m)</i>	<i>100</i>	<i>86/14</i>	<i>76/24</i>	<i>66/34</i>
<i>n</i>	0,48	0,52	0,66	0,89
<i>Kt (s<sup>-1</sup>)</i>	0,033	0,027	5,1x10 <sup>-3</sup>	6,6x10 <sup>-4</sup>
<i>R</i>	0,98	0,98	0,92	0,90

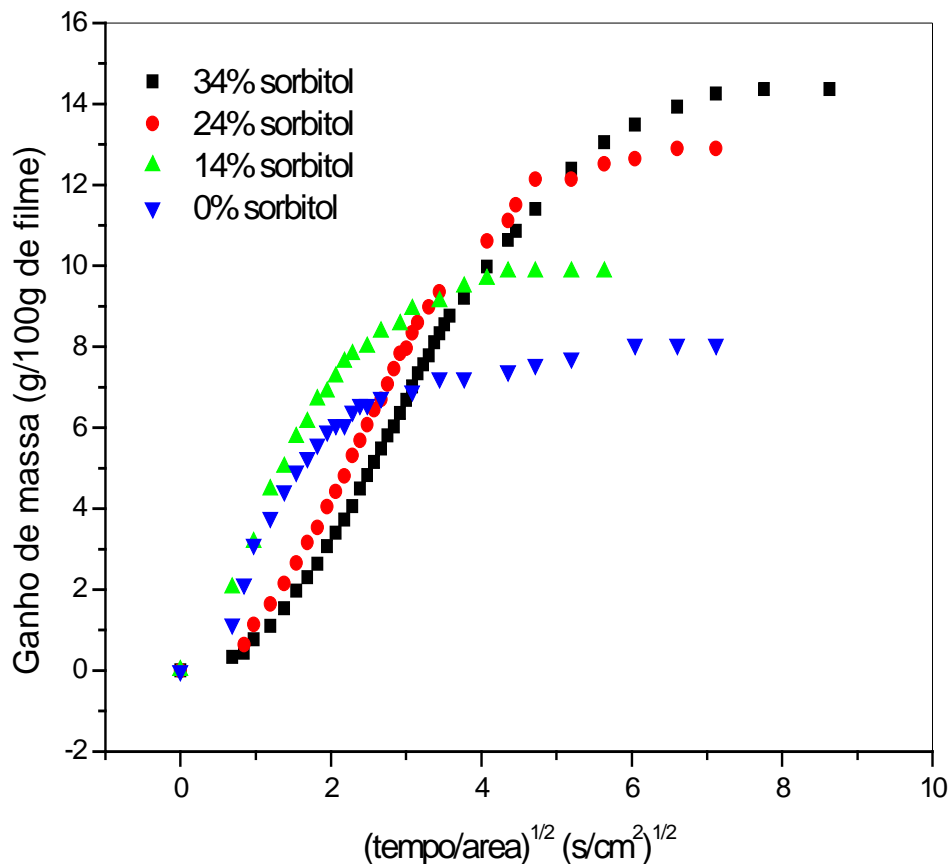


**Figura 41.** Curvas de  $M_t/M_\infty$  em função do tempo, utilizadas para calcular os valores de  $n$  da expressão  $M_t/M_\infty=kt^n$ .

Observa-se que apenas no filme de amido puro, a difusão no sistema tende a ser do tipo Fickiana normal. O aumento de sorbitol na matriz faz com que o sistema passe a apresentar uma difusão do tipo anômala.

No filme de amido puro a absorção foi mais rápida e o equilíbrio foi alcançado após 17 min para uma UR 84%. Para o filme com 14% de sorbitol este equilíbrio foi alcançado em 41 min. A cinética de absorção de água foi mais lenta para as composições com 24 e 34% de sorbitol, sendo o equilíbrio alcançado em 2h20min. e 3h respectivamente. O aumento gradual de sorbitol aumentou a absorção de água passando de 7% para os filmes de amido puro, para 15% na presença de 34% de sorbitol. O coeficiente de difusão, calculado através da equação 20 (Figura 42), também mostrou ser dependente da concentração de agente plastificante na matriz. Na Tabela 8 são mostrados estes valores.





**Figura 42.** Curvas de adsorção de vapores de água a 25°C e UR 84%.

**Tabela 8.** Coeficiente de difusão para os filmes de amido de mandioca com diferentes concentrações de sorbitol a UR 84%.

	Amido/sorbitol % (m/m)			
	100/0	86/14	76/24	66/34
Coeficiente de difusão, $D$ ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1} \times 10^5$ )	1,52	1,56	1,57	1,58
Permeabilidade ( $10^{11}\text{gm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}$ )	2,57	2,57	3,74	5,70

Os valores do coeficiente de difusão foram da ordem de  $10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$  e a adição do sorbitol aparentemente não contribui para o aumento de  $D$ . Estes valores estão de acordo com outros sistemas descritos na literatura. Por exemplo, Hartikainen e colaboradores [144] encontraram para filmes de amilose coeficientes de difusão para vapor de água na faixa de  $1,2$  e  $4,4 \times 10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ . Para vapores de uma solução saturada de KCl,  $D$  variou entre  $4,8$  a  $11,0 \times 10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ . Dufresne e Anglès [145] encontraram valores bem menores para filmes de amido na presença de 33% de

glicerol, ( $1,76 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ). Em um trabalho posterior Dufresne e Mathew [96], determinaram o coeficiente de difusão para filmes de amido contendo 33% de sorbitol como sendo  $10,1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Os autores concluíram que este aumento nos valores de  $D$  indicam que a difusividade da água é maior em filmes com sorbitol comparado aos filmes com glicerol. As diferenças estruturais, entre estas moléculas pode ser a principal explicação para este comportamento, considerando que o comprimento da cadeia de sorbitol é duas vezes maior que a cadeia de glicerol.

A permeabilidade aos vapores de água (Tabela 8) encontrados neste estudo apresentou uma variação maior que o coeficiente de difusão. Observa-se que também neste caso, a adição do sorbitol faz com que a taxa de transmissão de vapores de água aumente. A explicação para este comportamento pode estar no fato da molécula de sorbitol poder se alojar entre as cadeias do polissacarídeo (aumentando o volume livre), promovendo maior difusividade da água através do filme. Resultados semelhantes foram encontrados no estudo do efeito de polióis na permeabilidade de filmes de caseinato de sódio e filmes de gelatina [22, 146, 147].

### 7.3.5 Propriedades mecânicas e morfologia dos filmes

As propriedades mecânicas dos filmes de mandioca foram comparadas em termos da concentração de plastificante presente e umidade relativa, no qual foram expostos os filmes antes da realização dos ensaios mecânicos. Os resultados do módulo de elasticidade, tensão máxima e deformação são apresentados na Tabela 9. Para melhor visualização do efeito produzido pelo sorbitol e UR, esses resultados também são apresentados nos gráficos das Figuras 43, 44 e 45.

Os ensaios mecânicos mostraram que os valores do módulo de elasticidade, tensão máxima e deformação, variam de acordo com a concentração de sorbitol presente nos filmes, assim como da umidade relativa ao qual foram expostos os mesmos.

O filme de amido puro e aquele com 4% de sorbitol, se apresentaram muito quebradiços, especialmente a baixa umidade relativa (23%). Neste caso, o filme com 4% de sorbitol apresentou valores do módulo de elasticidade maior (563,3 MPa) que o filme de amido puro (497,4).

**Tabela 9.** Resultados obtidos para o módulo de elasticidade, tensão máxima e deformação na ruptura, para o filme de amido puro e na presença de diferentes concentrações de sorbitol e UR.

Amido/sorbitol (% m/m)	Umidade relativa (%)	Módulo de elasticidade (MPa)	Tensão máxima (MPa)	Deformação na ruptura
Amido 100 %	23	497,4±47,3	14,8±1,8	9,5±1,6
	75	359,0±28,5	12,2±1,6	5,2±0,7
	84	345,9±55,1	10,5±2,3	4,9±0,2
96/4	23	563,3±100,0	11,7±3,7	5,6±1,1
	75	398,1±155,2	10,4±0,8	4,9±0,5
	84	301,9±62,4	9,4±3,2	4,8±1,8
86/14	23	329,8±79,1	8,9±3,4	6,3±2,0
	75	229,8±27,6	6,5±1,2	5,0±1,3
	84	254,4±29,7	4,9±1,2	4,1±0,9
76/24	23	326,0±105,9	7,5±3,1	6,1±1,3
	75	200,0±7,4	5,2±0,3	5,3±3,2
	84	65,7±18,8	2,2±0,6	7,6±2,9
66/34	23	205,0±93,9	3,1±0,1	10,0±0,1
	75	181,5±19,3	5,7±1,3	5,5±0,83
	84	28,7±7,3	3,2±0,3	21,1±7,0

Como observado na Tabela 9 e Figura 43, o aumento gradativo da concentração de sorbitol no filme, resulta em uma diminuição nos valores do módulo de elasticidade, exceto para o filme com 4% de plastificante.

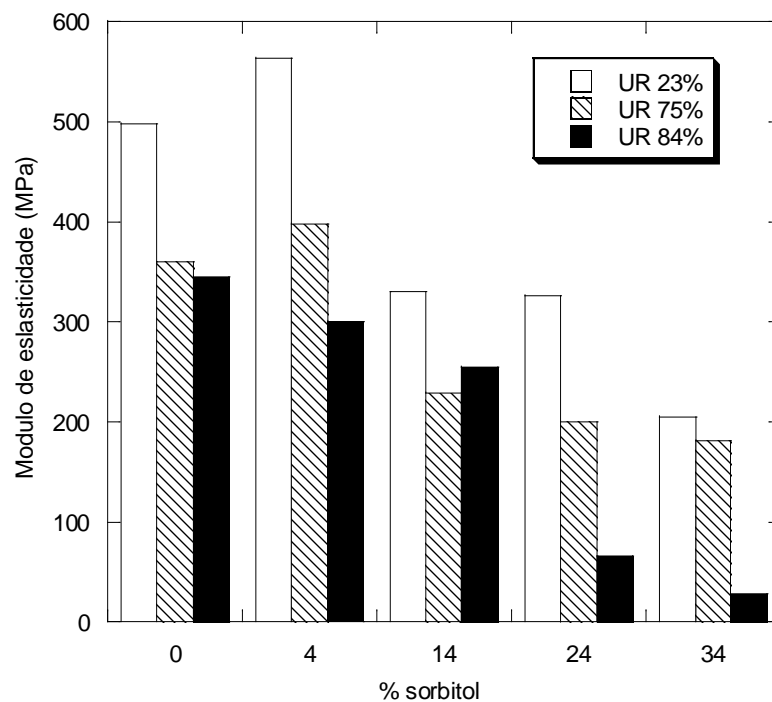
Em um estudo realizado por Arvanitoyannis e colaboradores [146] em filmes de amido de milho, caseinato de sódio e sorbitol, o módulo de elasticidade apresenta um comportamento similar ao encontrado nesse trabalho. Os valores do módulo observado pelos autores diminui com o aumento da concentração de plastificante.

A tensão máxima também apresentou um comportamento semelhante ao observado para o módulo de elasticidade (Tabela 9, Figura 44). Com o aumento gradual da concentração de plastificante e UR, os valores da tensão de resistência máxima diminuíram. Para o filme de amido puro esses valores passam de 14,8

(MPa) a UR 23%, para 10,5 (MPa) a UR 84%. O filme com 34% de sorbitol não apresentou uma diminuição contínua nos valores da tensão. A UR 23% a tensão medida foi 3,1 MPa, aumentando para 5,7 MPa a UR 75% e tornando a diminuir para 3,2 MPa a UR 84%.

A deformação dos filmes a diferentes concentrações de plastificante não variou tanto quanto o módulo de elasticidade e tensão máxima (Tabela 9, Figura 45). Em umidade relativa 84%, os filmes com 34% de plastificante foram os que apresentaram maior porcentagem de deformação, chegando a 21%. Para o filme de amido puro e nas concentrações de 4 e 14% de plastificante, os valores da porcentagem de deformação diminuíram, mesmo com o aumento da UR do sistema ao qual foram expostos os filmes.

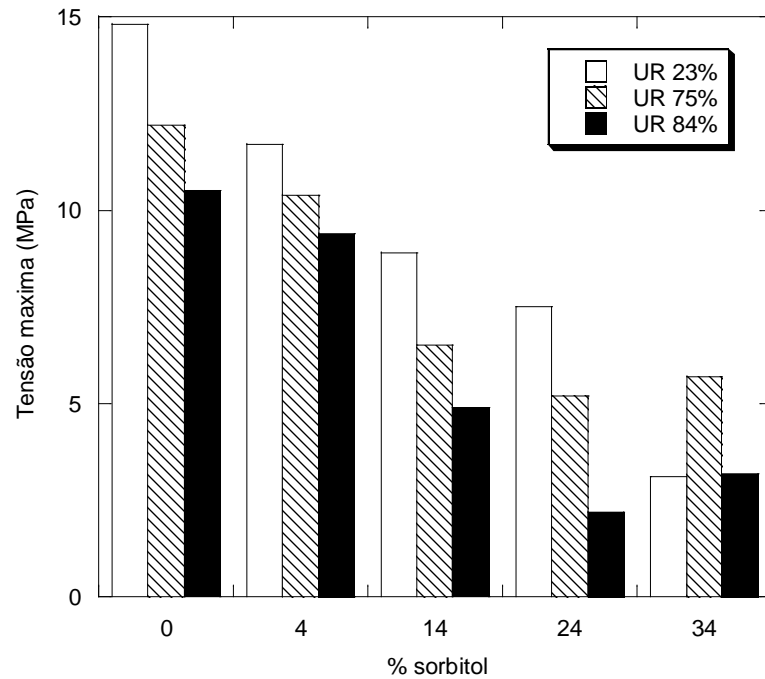
O aumento da concentração de plastificante também leva a alteração da mobilidade da água no sistema, devido as novas interações plastificante-água, que provavelmente são formadas por ligações de hidrogênio [148, 149].



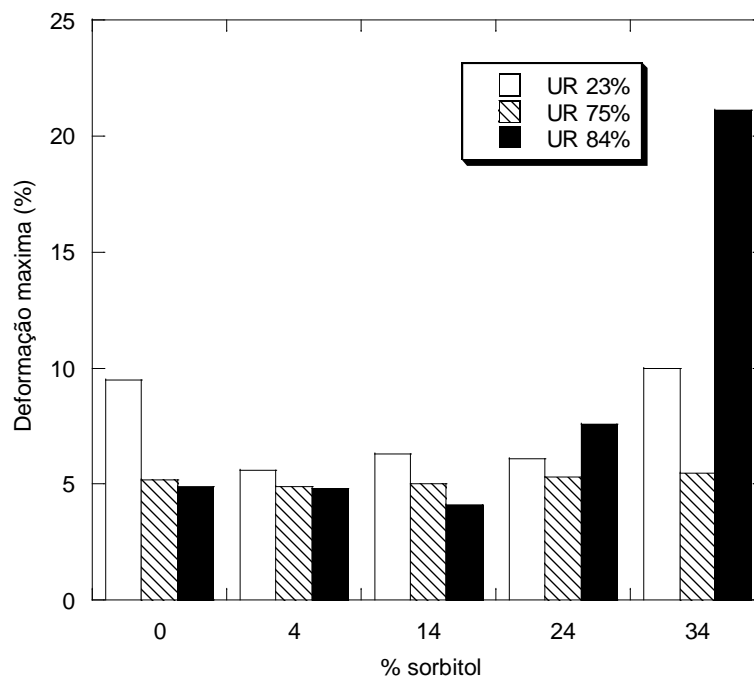
**Figura 43.** Módulo de elasticidade para o filme de amido de mandioca a diferentes concentrações de sorbitol e umidade relativa.

Esse efeito do sorbitol tem sido relatado na literatura como ação antiplastificante. Psomiadou e colaboradores [97] observaram um comportamento semelhante ao encontrado nesse trabalho ao estudar o efeito de polióis como o

sorbitol e glicose nas propriedades mecânicas de filmes de amido de milho e celulose microcristalina. Esses autores observaram que o aumento da concentração de glicose superior a 20% na matriz dos filmes, diminui a porcentagem de alongação dos mesmos.



**Figura 44.** Tensão de resistência máxima para o filme de amido de mandioca a diferentes concentrações de sorbitol e umidade relativa.



**Figura 45.** Deformação máxima para os filmes de amido de mandioca variando a concentração de sorbitol a diferentes umidades relativas.

Em geral a literatura descreve o efeito plastificante do sorbitol em filmes de amido, devido a substituição das ligações polímero-polímero pelas ligações de hidrogênio formadas entre as cadeias do polissacarídeo e os grupos OH do plastificante. Porém, em alguns casos, em concentrações específicas de plastificante e polímero não se observa melhor resposta mecânica como seria esperado. Yang e colaboradores [147] avaliaram as propriedades mecânicas de filmes de gelatina e glicerol. Esses autores observaram que 70% é a concentração máxima de glicerol no sistema, com o qual se obtém maior % de alongação. Acima de 75% de glicerol, a % alongação dos filmes diminui.

Em um trabalho realizado por Gaudin e colaboradores [148] o mecanismo molecular envolvido em sistemas de amido-sorbitol e as mudanças a nível macroscópico foram avaliadas. Esses autores observaram que em concentração de sorbitol em torno de 27% ocorrem mudanças nas propriedades mecânicas e termomecânicas dos materiais, porém de duas maneiras diferentes. A concentrações inferiores a 27% de sorbitol os filmes se apresentam quebradiços e o plastificante não apresenta o efeito clássico esperado, como a diminuição da rigidez do material. Porém a tensão de resistência máxima diminui a baixas concentrações de plastificante, diferente do efeito antiplastificante. Segundo os autores, os resultados de NMR indicam que o sorbitol está ligado fortemente às moléculas do amido, quando presente em pequenas quantidades, induzindo a uma redução na mobilidade do sistema. Para concentrações de sorbitol maiores, os autores observaram um alargamento do sinal de NMR, indicando a presença de novos tipos de interações como: sorbitol-sorbitol e amido-sorbitol-sorbitol.

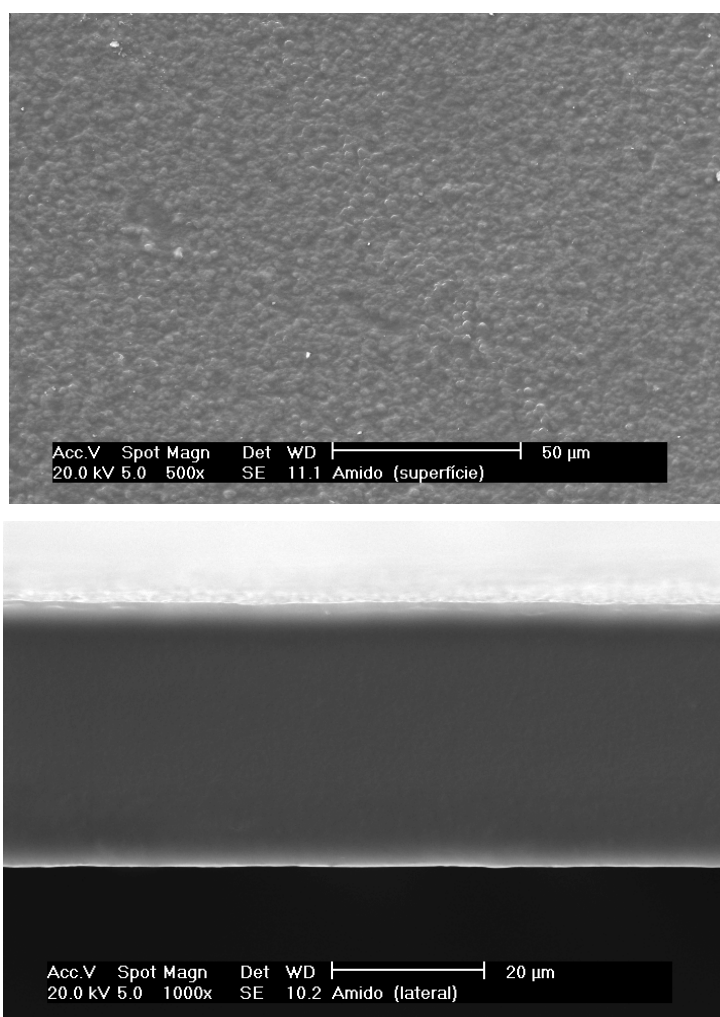
A diminuição do módulo de elasticidade, assim como da resistência máxima com o aumento da concentração de sorbitol concorda com os dados obtidos da análise de TMA, que demonstrou que os valores da Tg são dependentes da concentração de plastificante utilizado.

O período de estoque (exposição a diferentes umidades relativas durante 2 semanas) pode contribuir para que ocorra mudança na cristalinidade do material. Porém, nesse estudo, a cristalinidade relativa dos filmes após esse período de exposição a diferentes UR não foi determinada. A variação da cristalinidade em filmes de polissacarídeo pode interferir nas propriedades mecânicas do material formado. Caso a cristalinidade do sistema aumente poderia haver separação de

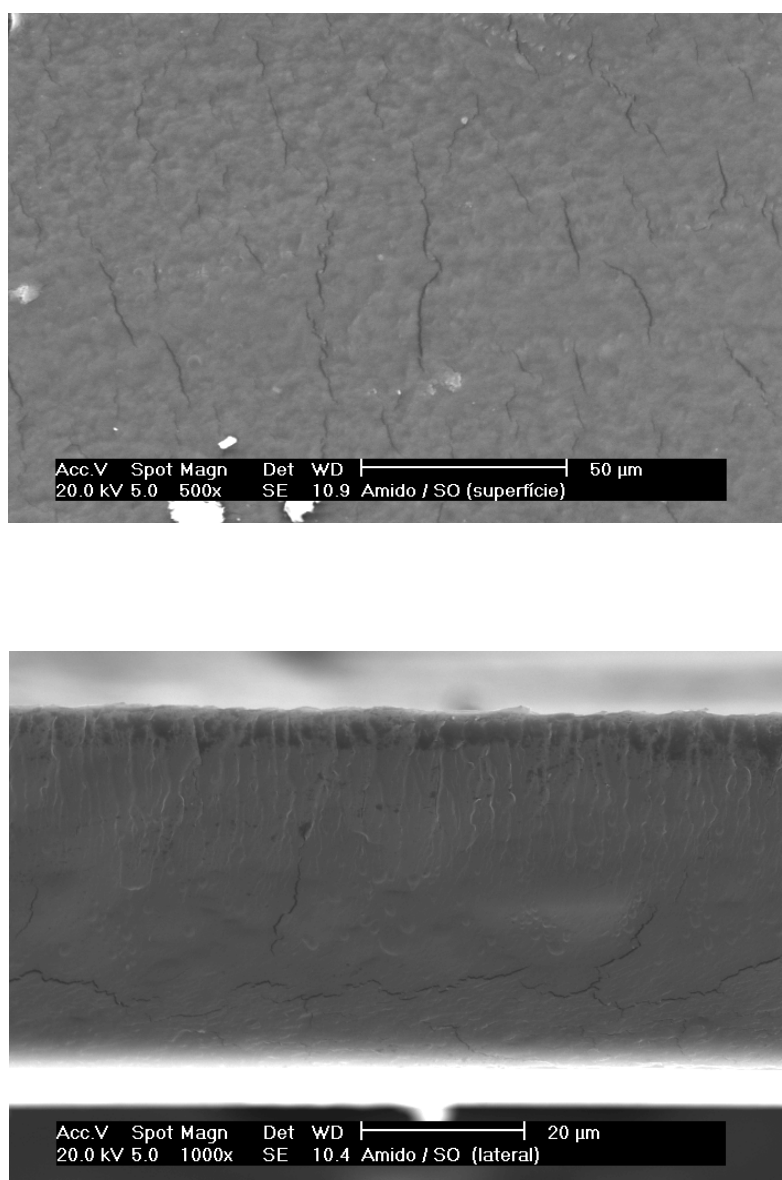
fases e provavelmente a distribuição de água pela matriz do filme não seria uniforme.

Possíveis diferenças morfológicas nos filmes quanto a presença ou ausência de sorbitol foram elucidadas com auxílio da microscopia eletrônica de varredura.

Como observado na Figura 46 A, o filme de amido puro apresenta uma superfície granulada porém esse aspecto granular não é observado na superfície da fratura (Figura 46 B). As micrografias revelam que a seção transversal do filme de amido puro é bastante lisa e compacta. O filme na presença de 24% sorbitol não apresenta separação de fases como pode ser observado na Figuras 47 A. O aspecto granuloso observado na superfície do filme de amido puro, neste caso é menos evidente. Pequenas rachaduras na superfície do filme nessa composição podem ser observadas. Essas falhas se estendem ao longo da seção transversal do filme, podendo ser ocasionadas durante a evaporação do solvente.



**Figura 46.** Micrografia observada através de microscópio eletrônico de varredura, (A) superfície e (B) seção transversal do filme de amido puro.



**Figura 47.** Micrografia observada através de microscópio eletrônico de varredura, (A) superfície e (B) seção transversal do filme de amido na composição 76/24% amido-sorbitol.

#### 7.4 Considerações parciais

A adição de sorbitol praticamente não alterou o padrão de difração de Raio X dos filmes. Na região entre  $18,9^\circ$  e  $21,6^\circ$  os picos de pequena intensidade observados para o filme de amido puro desaparecem com o aumento da concentração de sorbitol.



O espectro de infravermelho mostrou um deslocamento da banda de absorção do grupo OH quando o plastificante foi adicionado, indicando que pode ter ocorrido a formação de ligações de hidrogênio entre a molécula de sorbitol e o amido.

A absorção de água nos filmes com maior concentração de plastificante foi maior, porém o equilíbrio foi alcançado mais lentamente, comparado ao filme de amido puro.

A adição de sorbitol, assim como a umidade ao qual os sistemas foram expostos, induziu mudanças nas propriedades mecânicas dos filmes de amido. A rigidez dos filmes diminuiu à medida que a concentração de sorbitol e umidade relativa aumentam, como observado nos valores do módulo de elasticidade. A tensão de resistência máxima também apresenta o mesmo comportamento que o módulo de elasticidade. A maior % de deformação foi alcançada para filmes com 34% de sorbitol em UR 84%.

A estrutura do filme, avaliada através de microscopia eletrônica de varredura, não mostrou separação de fases com a adição de 24% de sorbitol no sistema. Neste caso observou-se pequenas falhas na superfície e em toda a seção transversal, os quais não foram observadas para o filme de amido puro.

## CAPÍTULO VIII

### CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na primeira etapa deste trabalho, de caracterização molecular do amido através da técnica de espalhamento de luz, mostraram que existem variações estruturais no amido de mandioca em diferentes solventes. Essas mudanças estruturais dependem dos tratamentos empregados na solubilização do amido e estão relacionadas com a massa molar, raio de giração e raio hidrodinâmico do sistema.

A massa molar média encontrada variou de  $10^6$  g/mol a  $10^8$  g/mol dependendo do solvente e tratamentos de solubilização empregados. O segundo coeficiente virial ( $A_2$ ) foi negativo para o amido solubilizado em água e em DMSO 90%. Este comportamento indica que aparentemente, nessas condições, a solubilização do amido não foi tão efetiva quanto aquela utilizando o solvente NaOH 0,4M.

As curvas de função de correlação temporal e da distribuição da taxa de relaxação mostraram que existe apenas uma população de moléculas em solução. A análise das curvas demonstrou que a solução de amido em NaOH apresentou maiores variações estruturais quando o tratamento foi modificado. Esse comportamento pode indicar que a quantidade de amilose e amilopectina liberada para o meio é dependente do tratamento empregado durante a solubilização.

A análise das dispersões de amido através da reologia dinâmica, mostrou um comportamento clássico das mesmas. A medida que a concentração do grânulo aumenta no sistema, a temperatura de gelatinização diminui. Atribui-se esse comportamento ao enfraquecimento dos grânulos pelo aquecimento e a liberação da amilose para a matriz que forma o gel.

A temperatura de gelatinização e a magnitude dos valores de  $G'$  e  $G''$  são afetados pela adição de NaOH ao sistema. A adição de 2% de NaOH antecipa o processo de gelatinização, porém ainda se faz necessário o aquecimento do sistema, para que a gelatinização seja completa.

Os géis formados das soluções reticuladas com etileno glicol diacrilato (EG) e tetraetileno glicol diacrilato (TEG) apresentaram boas respostas mecânicas. As determinações reológicas demonstraram que existe formação de ligações cruzadas.

Aparentemente  $4,1 \times 10^{-5}$  mol de agente reticulante, tanto EG, quanto TEG, é a concentração limite nas quais os géis já apresentam boas respostas mecânicas. A partir desse valor, não é possível observar diferenças significativas quanto aos valores dos módulos  $G'$  e  $G''$  e viscosidade dinâmica. Novos trabalhos, partindo dessa concentração de agente reticulante em solução podem ser iniciados visando a formação de filmes e o estudo de suas propriedades térmicas e mecânicas.

A energia de ativação para os filmes de amido reticulados com TEG, pelo método térmico e fotoquímico, foi superior aquela do filme de amido não reticulado (145 KJ/mol). Esse aumento da energia de ativação pode estar relacionado aos produtos de degradação formados e sugere que os filmes reticulados tenham maior estabilidade térmica.

A reticulação dos filmes por via fotoquímica, tornou os filmes menos solúveis em água, comparados aos filmes não reticulados.

As micrografias dos filmes reticulados via fotoquímica e térmicamente, revelaram que o método de reticulação empregado altera muito a morfologia dos filmes. Aqueles reticulados por via fotoquímica apresentam uma superfície bastante porosa, também observada ao longo da seção transversal. A micrografia dos filmes reticulados térmicamente apresenta um grau de rugosidade menor e a superfície da seção transversal é mais lisa e compacta.

As análises termomecânicas demonstraram que a temperatura de transição vítrea diminuiu, chegando a  $152^{\circ}\text{C}$  para o filme com 34 % de sorbitol. Foram obtidas melhores respostas mecânicas com a adição de plastificante. A rigidez dos filmes diminuiu, como observado nos valores do módulo de elasticidade e tensão de resistência máxima. A maior percentagem de deformação dos filmes é alcançada com 34% de sorbitol no sistema. A água também contribuiu para diminuir a rigidez dos filmes. O módulo de elasticidade do filme de amido sem a presença de sorbitol diminuiu de 497,4 MPa a UR 23%, para 345,9 MPa em UR 84%.

## Referências Bibliográficas

1. Rosa, D.S., Franco, B.L.M., Calil, M.R., *Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2001. **11**(2).
2. Debeaufort, F., Quezada-Gallo, J. , Voilley, A, *Edible films and coatings: tomorrow's packaging: a review*. *Critical Reviews in Food Science*, 1998. **38**(4): p. 299-313.
3. Petersen, K., Nielsen, V.P., Bertelsen, G., Lather, M., Olse, M.B., Nilsson, N.H., Mortensen, G., *Potential of biobased materials for food packaging*. *Food Science & Technology*, 1999. **10**: p. 52-68.
4. Dawson, P. L., Harmon, L. Sotthibandhu, A. and Han, I. Y., *Antimicrobial activity of nisin-adsorbed silica and corn starch powders*. *Food Microbiology*, 2005. **22**(1): p. 93-99.
5. Krochta, J.M., Mulder-Jonston, C., *Edible & Biodegradable Polymer Films*. *Food Technology*, 1997.
6. Parker, R., Ring S. G., *Aspects of the Physical Chemistry of Starch*. *Journal of Cereal Science*, 2001. **34**(1): p. 1-17.
7. Tester, R.F., Karkalas, J., Qi, X., *Starch-composition, fine structure and architecture*. *Journal of Cereal Science*, 2004. **39**(2): p. 151-165.
8. Fang, J.M., Fowler, P.A., Tomkinson, J., Hill, C.A.S., *The preparation and characterization of a series of chemically modified potato starches*. *Carbohydrate Polymers*, 2002. **47**: p. 245-252.
9. Simkovic, I., Hricovini, M., Mendichi, R., Van Soest, J.J. G., *Cross-linking of starch with 1, 2, 3, 4-diepoxibutane or 1, 2, 7, 8-diepoxyoctane*. *Carbohydrate Polymers*, 2004. **55**(3): p. 299-305.
10. Fiedorowicz, M., Lii, C-Y., Tomasil, P., *Physicochemical properties of potato starch illuminated with visible polarised light*. *Carbohydrate Polymers*, 2002. **50**: p. 57-62.
11. Chung, H.J., Lee, E.J., Lim, S.T., *Comparison in glass transition and enthalpy relaxation between native and gelatinized rices starches*. *Carbohydrate Polymers*, 2002. **48**: p. 287-298.

12. Lourdin, D., Coignard, L., Bizot, H., Colonna, P., *Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials*. *Polymer*, 1997. **38**(21): p. 5401-5406.
13. Porto, S., *Produção de amido deve aumentar em 44% em 2004*. Ano II - Nº Março 6 Maio/2004, ABAM- Associação Brasileira dos produtores de amido de mandioca.: Paranavai-PR.
14. Partanen, R., Marie, V., Macnaughtan, W., Forssell, P., Farhat, I., *<sup>1</sup>H NMR study of amylose films plasticised by glycerol and water*. *Carbohydrate Polymers*, 2004. **56**(2): p. 339-345.
15. Mali, S., Grossmann, M.V.E., Garcia, M.A., Martino, M.N., Zaritzky, N.E., *Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films*. *Carbohydrate Polymers*, 2004. **56**(2): p. 129-135.
16. Ragheb, A.A., El-Thalouth, A., Tawfik, S., *Gelatinisation of starch in aqueous alkaline solutions*. *Starch*, 1995. **46**(9): p. 338-345.
17. Roberts, S. A., Cameron, R. E., *The effects of concentration and sodium hydroxide on the rheological properties of potato starch gelatinisation*. *Carbohydrate Polymers*, 2002. **50**(2): p. 133-143.
18. Delville, J., Joly, C., Dole, P., Bliard, C., *Solid state photocrosslinked starch based films: a new family of homogeneous modified starches*. *Carbohydrate Polymers*, 2002. **49**(1): p. 71-81.
19. Delville, J., Joly, C., Dole, P., Bliard, C., *Influence of photocrosslinking on the retrogradation of wheat starch based films*. *Carbohydrate Polymers*, 2003. **53**(4): p. 373-381.
20. Nayouf, M., Loisel, C., Doublier, J. L., *Effect of thermomechanical treatment on the rheological properties of crosslinked waxy corn starch*. *Journal of Food Engineering*, 2003. **59**(2-3): p. 209-219.
21. Lourdin D., Colonna P., Brownsey G.J., Noel T. R., Ring, S.G., *Structural relaxation and physical ageing of starchy materials*. *Carbohydrate Research*, 2002. **337**(9): p. 827-833.
22. Arvanitoyannis, I., Psomiadou, E., Nakayama, A., Alba, S., Yamamoto, N., *Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols, Part 3*. *Food Chemistry*, 1997. **60**(4): p. 593-604.
23. Smith, A.M., *The Biosynthesis of Starch Granules*. *Biomacromolecules*, 2001. **2**: p. 335-341.

24. Imberty, A., Chanzy, H., Pérez, S, *The double-helical nature of the crystalline part of A-starch*. Journal of Molecular Biology, 1988. **201**: p. 365-378.
25. Buleon, A., Colonna, P., Planchot, V., Ball, S., *Starch granules: structure and biosynthesis*. Biological Macromolecules, 1998. **23**: p. 85-112.
26. Flint, O., *Food Starches*, in *Food Microscopy: A manual of practical methods, using optical microscopy.*, R.M. Society., Editor. 1994, Bio Scientific, UK.
27. Swinkels, J.J.M., *Sources of starches, its chemistry and physics*, in *Starch conversion technology*, G.M.A.v.B.a.J.A. Roels, Editor. 1985, Marcel Dekker, INC: New York (USA).
28. Hoover, R., *Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review*. Carbohydrate Polymers, 2001. **45**: p. 253-267.
29. Mestres, C., Matencio, F., Pons, B., Myriam, Y., Fliedel, G., *A Rapid Method for Determination of Amylose Content by Using Diferrencial-Scanning Calorimetry*. Starch, 1996. **48**(1): p. 2-6.
30. Tester, R. F., Debon, S.J.J., Davies, H.V., Gidley, M.J., *Effect of temperature on the synthesis, composition and physical properties of potato starch*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1999. **79**: p. 2045-2051.
31. Cooke, D., Gidley, M.J., *Loss of cristalline and molecular order during starch gelatinisation: origin of the enthalpic transition*. Carbohidrate Research, 1992. **227**: p. 103-112.
32. Yusuph, M., Tester, R. F., Ansell, R., Snape, C.E., *Composition and properties of starches extracted from tubers of different potato varieties grown under the same environmental conditions*. Food Chemistry, 2003. **82**: p. 283-298.
33. Ellis, R.P., Cochrane, M.P., Dale, M.F.B., Duffus, C.M., Lynn, A., Morrison, I.M., Pretince, R.D., Swanston, J.S., Tiller, S.A., *Starch production and industrial use*. J. Sci. Food Agric., 1998. **77**: p. 289-311.
34. Donovan, J.W., *Phase transitions of the starch-water system*. Biopolymers, 1979. **18**(2): p. 263-275.
35. Doublier, J-L, Choplin, L., *A rheological description of amylose gelation*. Carbohydrate research, 1989. **193**: p. 215-226.
36. Tolstoguzov, V., *Thermodynamic considerations of starch functionality in foods*. Carbohydrate Polymers, 2003. **51**(1): p. 99-111.

37. Brouillet-Fourmann, S., Carot, C., Mignard, N., *Gelatinization and gelation of corn starch followed by dynamic mechanical spectroscopy analysis*. *Rheology Acta*, 2003. **42**: p. 110-117.
38. Rosalina, I., Bhattacharya, M., *Dynamic rheological measurements and analysis of starch gels*. *Carbohydrate Polymers*, 2002. **48**: p. 191-202.
39. Kasapis, S., Sablani, S.S., Billaderis, C.G., *Dynamic oscillation measurements of starch networks at temperatures above 100°C*. *Carbohydrate Research*, 2000. **329**(1): p. 179-187.
40. Addo, K., Xiong, Y.L., Blanchard, S.P., *Thermal and dynamic rheological properties of wheat flour fractions*. *Food Research International*, 2001. **34**(4): p. 329-335.
41. Wootton, M., Bamunuarachchi, A., *Application of differential scanning calorimetry to starch gelatinization*. *Starch*, 1980. **32**(4): p. 126-129.
42. Pielichowski, K., Tomasik, P., Sikora, M., *Kinetics of gelatinization of potato starch studied by non-isothermal DSC*. *Carbohydrate Polymers*, 1998. **35**(1-2): p. 49-54.
43. Tang, H-R, Brun, A., Hills, B., *A proton NMR relaxation study of the gelatinisation and acid hydrolysis of native potato starch*. *Carbohydrate Polymers*, 2001. **46**(1): p. 7-18.
44. Perry, P.A., Donald, A.M., *The effect of sugars on the gelatinization of starch*. *Carbohydrate Polymers*, 2002. **49**: p. 155-165.
45. Waigh, A.T., Gidley, M.J., Komanshek, B.U., Donald, A.M., *The phase transformations in starch during gelatinisation: a liquid crystalline approach*. *Carbohydrate Research*, 2000. **328**: p. 165-176.
46. Chiotelli, E., Rolée, A., Le Meste, M., *Effect of sucrose on the thermomechanical behavior of concentrated wheat and waxy corn starch - water preparations*. *J. Agric. Food Chem.*, 2000. **48**: p. 1327-1339.
47. Lewen, K., Paeschke, T., Reid, J., Molitor, P., Shimidt, S., *Analysis of the retrogradation of low starch concentration gels using differential scanning calorimetry, rheology, and nuclear magnetic resonance spectroscopy*. *J. Agric. Food Chem.*, 2003. **51**: p. 2348-2358.
48. Karim, A. A., Norziah, M. H., Seow, C. C., *Methods for the study of starch retrogradation*. *Food Chemistry*, 2000. **71**(1): p. 9-36.

49. Lanson, R.G., *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, ed. O.U. Press. 1999, New York. Oxford.
50. James, F. Steffe, *Rheological methods in food process engineering*. 2° ed. 1996, East Lasing: Freeman Press.
51. Thebaudin, J.Y., Lefebvre, A.C., Doublierj.L., *Rheology of Starch Pastes from Staches of Different Origins: Applications to Starch-based Sauces*. Lebensm.-Wiss. u.-Technol., 1998. **31**: p. 354-360.
52. Hansen, L.M., Hosenev, R.C., Faubion, J.M., *Oscillatory rheometry of starch-water systems: Effect of starch concentration and temperature*. Cereal Chemistry, 1991. **68**(4): p. 347-351.
53. Chungcharoen, A., Lund, D.B., *Influence of solutes and water on rice starch gelatinization*. Cereal Chemistry, 1987. **64**(4): p. 240-243.
54. Ghani, M.B.A., Che Man, Y.B., Ali, A.B., Hashim, D., *Differential scanning calorimetry:gelatinisation of sago starch in the presence of sucrose and sodium chloride*. Journal of the Science of Food Agriculture, 1999. **79**: p. 2001-2009.
55. Vallès-Pàmies, B., Barclay, F., Hill, S.E., Mitchell, J.R., Paterson, L.A., Blanshard, J.M.V., *The effects of low molecular weight additives on the viscosities of cassava starch*. Carbohydrate Polymers, 1997. **34**: p. 31-38.
56. Sandsted, R.M., Kempf, W., Abbot, R.C., *The effects of salts on the gelatinization of wheat starch*. Starch, 1960(11): p. 333-337.
57. Jane, J-L., *Mechanism of starch gelatinization in neutral salt solutions*. Starch, 1993. **45**(5): p. 161-166.
58. Ahmad, F.B., Williams, P., *Effect of salts on the gelatinisation and rheological properties of sago starch*. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1999. **47**: p. 3359-3366.
59. Leberman, R., Soper, A. K., *Effect of high-salt concentrations on water-structure*. Nature, 1995. **378**: p. 364-366.
60. Chiotelli, E., Pilosio, G., Le Meste, M., *Effect of sodium chloride on the gelatinization of starch: A multimeasurement study*. Biopolymers, 2002. **68**: p. 41-58.
61. Thurn, A., Burchard, W., *Heterogeneity in branching of amylopectin*. Carbohydrate Polymers, 1985. **5**(6): p. 441-460.



62. Maywald, E. C., Leach, H. W., Schoch, T. J., *Expansion and Contraction of starch Molecules in Solution*. Die Starke, 1968. **20**(6): p. 189-197.
63. Štulík, K., Pacáková, V., Tichá, M., *Some potentialities and drawbacks of contemporary size-exclusion chromatography*. Biochemical and biophysical methods, 2003. **56**: p. 1-13.
64. Chiou, H., Martin, M., Fitzgerald, M., *Effect of purification methods on rice starch structure*. Starch, 2002. **54**: p. 415-420.
65. Bello-Perez, L. A., Roger, P., Baud, B., Colonna, P., *Macromolecular features of starches determined by aqueous high-performance size exclusion chromatography*. Journal of Cereal Science, 1998. **27**(3): p. 267-278.
66. Aberle, L.B., Kleemeier, M., Hennemann, O.D., *Selection of single scattering from multiple scattering systems by 3D cross-correlation. 2. Concentrated Polymer Solutions*. Macromolecules, 2002. **35**: p. 1877-1886.
67. Bello-Perez, L.A., Colonna, P., Roger, P., Parees-Lopez, O., *Laser light scattering of high amylose and high amylopectin materials in aqueous solution, effect of storage time*. Carbohydrate Polymers, 1998. **37**(4): p. 383-394.
68. Roger, P., Bello-Perez, L.A., Colonna, P., *Contribution of amylose and amylopectin to the light scattering behaviour of starches in aqueous solution*. Polymer, 1999. **40**(25): p. 6897-6909.
69. Millard, M.M., Wolf, W. J., Dintzis, F. R., Willett, J. L., *The hydrodynamic characterization of waxy maize amylopectin in 90% dimethyl sulfoxide-water by analytical ultracentrifugation, dynamic, and static light scattering*. Carbohydrate Polymers, 1999. **39**(4): p. 315-320.
70. Chen, M.H., Wyatt, P.J., *The measurements of mass and size distributions, conformation and branching of important food polymers by MALS following sample fractionation*. Macromolecules Symposium, 1999. **140**(155-163).
71. Wattanachant S., Muhammad, K., Hashim, D.M., Rahman, R.A., *Effect of crosslinking reagents and hydroxypropylation levels on dual-modified sago starch properties*. Food Chemistry, 2003. **80**(4): p. 463-471.
72. Kim, M., Lee, S-J, *Characteristics of crosslinked potato starch and starch-filled linear low-density polyethylene films*. Carbohydrate Polymers, 2002. **50**(4): p. 331-337.

73. Yoneya, T., Ishibashi, K., Hironaka, K., Yamamoto, K., *Influence of cross-linked potato starch treated with POCl<sub>3</sub> on DSC, rheological properties and granule size*. Carbohydrate Polymers, 2003. **53**(4): p. 447-457.
74. Nabeshima, E.H., Grossmann, M.V.E., *Functional properties of pregelatinized and cross-linked cassava starch obtained by extrusion with sodium trimetaphosphate*. Carbohydrate Polymers, 2001. **45**(4): p. 347-353.
75. Cochez, M., Ferriol, M., Weber, J. V., Chaudron, P., Oget, N., Mieloszynski, J. L., *Thermal degradation of methyl methacrylate polymers functionalized by phosphorus-containing molecules I. TGA/FT-IR experiments on polymers with the monomeric formula  $CH_2C(CH_3)C(O)OCHRP(O)(OC_2H_5)_2$  (R=H,  $(CH_2)_4CH_3$ ,  $C_6H_5Br$ ,  $C_{10}H_7$ )*. Polymer Degradation Stability, 2000. **70**: p. 455-462.
76. Yoshii, F., Zhao, L., Wach, R.A., Nagasawa, N., Mitomo, H., Kume, T., *Hydrogels of polysaccharide derivatives crosslinked with irradiation at paste-like condition*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2003. **208**: p. 320-324.
77. Athawale, V. D. ,Vidyagauri, L., *Graft copolymerization onto starch. II. Grafting of acrylic acid and preparation of it's hydrogels*. Carbohydrate Polymers, 1998. **35**(1-2): p. 21-27.
78. Chatakanonda, P., Varavinit, S., Chinachoti, P., *Effect of Crosslinking on Thermal and Microscopic Transitions of Rice Starch*. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie, 2000. **33**(4): p. 276-284.
79. Billmeyer, F.W., *Textbook of Polymer Science*, ed. J.W. Sons. 1971, New York: Wiley Sons- Interscience. 1-598.
80. Villetti M.A, Crespo J.S, Soldi, M.S., Pires, A.T.N., Borsali, R., Soldi V., *Thermal degradation of natural polymers*. J. Thermal Anal., 2002. **67**: p. 295-303.
81. Alvarez,V.A., Vazquez, A., *Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites*. Polymer Degradation and Stability, 2004. **84**(1): p. 13-21.
82. Wolkers W.F, Oliver A.E, Tablin F., Crowe J.H., *A Fourier-transform infrared spectroscopy study of sugar glasses*. Carbohidrate Research, 2004. **3**(339): p. 1077-1080.

83. Xie, X.S., Liu, Q., *Development and Physicochemical Characterization of New Resistant Citrate Starch from Different Corn Starches*. Starch, 2004. **56**(8): p. 364-370.
84. Pawlak, A., Mucha, M., *Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends*. Thermochimica acta, 2003. **396**: p. 153-156.
85. de Graaf, R., Karman, A.P., Janssen, L.P.B.M., *Material Properties and Glass Transition Temperatures of Different Thermoplastic Starches After Extrusion Processing*. Starch, 2003. **55**(2): p. 80-86.
86. Chang, Y.P., Cheah, P.B., Seow, C.C., *Plasticizing–Antiplasticizing Effects of Water on Physical Properties of Tapioca Starch Films in the Glassy State*. Journal of Food Science, 2000. **65**(3): p. 445-451.
87. Mali, S. Grossmann, M. V. E., Garcia, M. A., Martino, M. N., Zaritzky, N.I E., *Microstructural characterization of yam starch films*. Carbohydrate Polymers, 2002. **50**(4): p. 379-386.
88. Barreto, P.L.M., Roeder, J., Crespo, J.S., Maciel, G.R., Terenzi, H., Pires, A.T.N., Soldi, V., *Effect of concentration, temperature and plasticizer content on rheological properties of sodium caseinate and sodium caseinate/sorbitol solutions and glass transition of their films*. Food Chemistry, 2003. **82**: p. 425-431.
89. Hatakeyama, T., Quinn, F.X., *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science*. 1994, New York: John Wiley & Sons.
90. Oxford, P.D., Parker, R., Ring, S.G., Smith, A.C., *Effect of water as a diluent on the glass transition behavior of malto-oligosaccharides, amylose and amylopectin*. International Journal of Biological Macromolecules, 1989. **11**: p. 91-96.
91. Bizot, H., Le Bail, B., Leroux, J., Davy, P., Parker, P., Bulcon, A., *Calorimetric evaluation of the glass transition in hydrated, linear and branched polyhydroglucose compounds*. Carbohydrate Polymers, 1997. **32**: p. 33-50.
92. Yu, L., Christie, G., *Measurement of starch thermal transitions using differential scanning calorimetry*. Carbohydrate Polymers, 2001. **46**: p. 179-184.
93. Myllärinen P., Partanen R., Seppälä J., Forssell, P., *Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films*. Carbohydrate Polymers, 2002. **50**(4): p. 355-361.

94. Lawton, J.W., *Effect of starch type on the properties of starch containing films*. Carbohydrate Polymers, 1996. **29**: p. 203-208.
95. Kiatkamjornwong, S., Thakeow, P., Sonsuk, M., *Chemical modification of cassava starch for degradable polyethylene sheets*. Polymer Degradation and Stability, 2001. **73**: p. 363-375.
96. Dufresne, A., Mathew, A.P., *Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers*. Biomacromolecules, 2002. **3**: p. 609-617.
97. Psomiadou, E., Arvanitoyannis, I., Yamamoto, N., *Edible films made from natural resouces: microcrystalline cellulose (MCC), methylcellulose (MC) and corn starch and polyols- Part 2*. Carbohydrate Polymers, 1996. **31**: p. 193-204.
98. Zhao, W., Kloczkowski, A., Mark, J.E., *Novel High- Performance Materials from Starch. 3. Influence of Degree of Susbstitution an Amylose/Amylopectin Ratio on Performance*. Chem. Mater., 1998. **10**: p. 804-811.
99. Miller, K.S., Krochta, J.M., *Oxigen and arma barrier properties of edible films: A Review*. Trends in Food Science, 1997. **8**: p. 228-238.
100. Yilmaz, G., Jongboom, R.O.J., Fell, H., Van Dijk, C., Hennink, W.E., *Permeation of volatile compounds through starch films*. Biomacrmolecules, 2004. **5**: p. 650-656.
101. Arvanitoyannis, I., Kolkuris, I., Nakayama, A., Aiba, S-I., *Preparation and study of novel biodegradable blends on gelatinized starch and 1,4-trans-polyisoprene (gutta percha) for food packaging or biomedical applications*. Carbohydrate Polymers, 1997. **34**: p. 291-302.
102. Han, J-A, Lim, S-T, *Structural changes of corn starches by heating and stirring in DMSO measured by SEC-MALLS-RI system*. Carbohydrate Polymers, 2004. **55**(3): p. 265-272.
103. Blennow, A., Mette, B.S.A., Bauer, R., *Amylopectin aggregation as a function of starch phosphate content studied by size exclusion chromatography and on-line refractive index and light scattering*. International Journal of Biological Macromolecules, 2001. **28**(5): p. 409-420.
104. Han, J-A, Lim, S-T, *Structural changes in corn starches during alkaline dissolution by vortexing*. Carbohydrate Polymers, 2004. **55**(2): p. 193-199.

105. You, S.G., Lim, S-T, *Molecular Characterization of Corn Starch Using an Aqueous HPSEC-MALLS-RI System Under Various Dissolution and Analytical Conditions*. Cereal Chemistry, 2000. **77**(3): p. 303-308.
106. Aberle, L.B., Burchard W., Vorweg W., Radosta, S., *Conformational contributions of amylose and amylopectin to the structural properties of starches from various sources*. Starch, 1994. **46**(9): p. 329-350.
107. Hanselmann, R., Ehart, M., Widmer, H.M., *Sedimentation field flow fractionation combined with multiangle laser light scattering applied for characterizaion of starch polymers*. Starch, 1995. **46**: p. 345-349.
108. Nakanishi, Y., Norisuye, T., Teramoto, A., *Conformation of amylose in dimethyl sulfoxide*. Macromolecules, 1993. **26**: p. 4220-4225.
109. Cheetham, N.W.H., Tao, L., *Amylose conformational transitions in binary DMSO/water mixtures*. Carbohydrate Polymers, 1998. **35**: p. 287-295.
110. Burchard, W., *Laser Light scattering in Biochemistry*, in *Static and dynamic light scattering approaches to structure determination of biopolymers*, S.E. Harding, D.B. Sattelle, V.A. Bloomfield, Editors. 1992, Royal Society of Chemistry: London.
111. Bello-Perez, L. A., Paredes-Lopez, O., Roger, P., Collona, P., *Molecular characterization of some Amylopectins*. Cereal Chemistry, 1996. **73**(1): p. 12-17.
112. Evans, I.D., Haisman, D.R., *Rheology of gelatinised starch suspensions*. Journal of Texture Studies, 1979. **10**: p. 347-370.
113. Wootton, M., Ho, P., *Alkali gelatinisation of wheat starch*. Starch, 1989. **41**: p. 261-265.
114. Simkovic, I., Laszlo, J.A., Thompson, A. R., *Preparation of a weakly basic ion exchanger by crosslinking starch with epichlorohydrin in the presence of NH<sub>4</sub>OH*. Carbohydrate Polymers, 1996. **30**(1): p. 25-30.
115. Fang, J.M., Fowler, P.A., Sayers, C., Williams, P.A., *The chemical modification of a range of starches under aqueous reaction conditions*. Carbohydrate Polymers, 2004. **55**(3): p. 283-289.
116. Delval, F., Crini, G., Janus, L., Vebrel, J., Morcellet, M., *Novel crosslinked gels with starch derivatives*. Macromolecules Symposium, 2001. **166**: p. 103-108.

117. Le Bail, P., Morin, F.G., Marchessault, R.H., *Characterization of a crosslinked high amylose starch excipient*. International Journal of Biological Macromolecules, 1999. **26**(2-3): p. 193-200.
118. Park, H.J., *Developmente of advanced edible coatings for fruits*. Food Science & Technology, 1999. **10**: p. 254-260.
119. Winter, H.H., Chambom, J., *Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point*. Journal of rheology, 1986. **30**: p. 367-382.
120. Aguilera, J.M., Rojas, G.V., *Determination of kinetics of gelation of whey protein and cassava starch by oscillatory rheometry*. Food Research International, 1997. **30**(5): p. 349-357.
121. Mehvar, G.F., Han, J.H., *Physical and Mechanical Properties of High-amylose Rice and Pea Starch Films as Affected by Relative Humidity and Plasticizer*. Journal of Food Science, 2004. **69**(9).
122. Ozawa, T., *Critical investigation of methods for kinetic analysis of thermoanalytical data*. Journal of Thermal Analysis, 1975. **4**: p. 601-617.
123. Chan, J.H., Balke, S.T., *The thermal degradation kinetics of polypropylene. Part III. Thermogravimetric analysis.*, 1997. **57**: p. 135-149.
124. Rindlav, A., Hulleman, S.H.D., Gastenholm, P., *Formation of starch films with varyng cristallinity*. Carbohydrate Polymers, 1997. **34**: p. 25-30.
125. Kacurakova, M., Mathalouthi, M., *FTIR and laser-Raman spectra of oligosaccharides in water: characterization of the glicosidic bond*. Carbohydrate research, 1996. **284**: p. 145-157.
126. Athavale, V.D., Lele, V., *Thermal studies on granular maize starch and its graft copolymers with vinyl monomers*. Starch, 2000. **52**: p. 205-213.
127. Villetti, M.A., Crespo, J.S., Soldi, M.S., Pires, A.T.N., Borsali, R., V., Soldi, *Thermal degradation of natural polymers*. J. Thermal Anal., 2002. **67**: p. 295-303.
128. Covas, C.P., Monal, W.A., Roman, J.S., *A kinetic study of the thermal degradation of chitosan and a mercaptan derivative of cellulose*. Polymers Degradation and Stability, 1993. **39**: p. 21-28.
129. Jain, R.K., Lal, K., Bhatnagar, H.L., *A kinetic study of the thermal degradation of cellulose and some related model compounds*. Indian Journal of Chem. Sect, 1984. **23**: p. 828-833.

130. Schimdt, V., Giacomelli, C., Soldi, V., *Thermal stability of films formed by soy protein isolate-sodium dodecyl sulfate*. *Polymers Degradation and Stability*, 2005. **87**: p. 25-31.
131. Scheirs, J., Camino, G., Tumiatti, W., *Overview of water evolution during thermal degradation of cellulose*. *Eur. Polym. J.*, 2001. **37**: p. 933-942.
132. Colonna, P., Mercier, C., *Pisum-sativum and vicia-faba carbohydrates. Macromolecular structure of wrinkled and smooth pea starch components*. *Carbohydrate Research*, 1984. **126**: p. 233-247.
133. Shafizadeh, F., *Introduction pyrolysis of biomass*. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 1982. **3**: p. 283-305.
134. Berwig, E., Severgnini, V.L.S., Soldi, M.S., Bianco, G., Pinheiro, E.A., Pires, A.T.N., *Thermal degradation of ionene polymers in inert atmosphere*. *Polymer Degradation and Stability*, 2003. **79**: p. 93-98.
135. Richards, G.N., Shafizadeh, F., *Formation of "glicometasaccharinolactones" in the pirolysis of curdlan, a (1-3)-b-D glucan*. *Carbohydrate research*, 1982. **106**: p. 83-91.
136. Arvanitoyannis, I. ,Biliaderis, C.G., *Physical properties of polyol-plasticized edible blends made of methyl cellulose and soluble starch*. *Carbohydrate Polymers*, 1999. **38**: p. 47-58.
137. Astm, *D882 Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*. 1995a.
138. Anglès, M.N., Dufresne, A., *Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural Analysis*. *Macromolecules*, 2000. **33**: p. 8344-8353.
139. Martin-Polo, M., Voilley, A. , Blond, G., Colas, B., Mesnier, M., Floquet, N., *Hydrofobic Films and their Efficiency against Moisture Transfer. 2. Influence of the Physical State*. *J. Agric. Food Chem.*, 1992. **40**: p. 413-418.
140. Dufresne, A., Anglès, M.N., *Plasticized Starch/Tunicin Whiskers nanocomposites. I. Structural Analysis*. *Macromolecules*, 2000. **33**: p. 8344-8353.
141. Van Soest, J.J.G., S.H.D., Hulleman, De Wit, D., Vliengenthart, J.F.G., *Crystallinity in starch bioplastics*. *Industrial Crops and Products*, 1996. **5**: p. 11-22.

142. Noel, T. R., Ring, S. G., *A study of the heat capacity of starch/water mixtures*. Carbohydrate research, 1992. **227**: p. 203-213.
143. Schneider, H.A., *Conformational Entropy Contributions to the Glass Temperature of Blends of Miscible Polymers*. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 1997. **102**(2): p. 229.
144. Hartikainen, R., Lindström, M., Forsell, P., *Diffusion of KCl in an amylose film*. Carbohydrate Polymers, 2003. **52**(4): p. 375-380.
145. Dufresne, A., Vignon, M.R., *Improvement of Starch Film Performances Using Cellulose Microfibrils*. Macromolecules, 1998. **31**: p. 26-93-2696.
146. Arvanitoyannis, I., Psomiadou, E., Nakayama, A., *Edible films made from sodium caseinate, starches, sugars or glycerol. Part I*. Carbohydrate Polymers, 1996. **31**: p. 179-192.
147. Yang, L., Paulson, A.T., *Mechanical and water vapor barrier properties of edible gellan films*. Food Research International, 2000. **33**: p. 563-570.
148. Gaudin, S., Lourdin D., Le Botlan, D., Ilari, J. L., P., Colonna, *Plasticisation and mobility in starch-sorbitol films*. Journal of Cereal Science, 1998. **29**: p. 273-284.
149. Lourdin, D., Goignard. L., Bizot, H., Colonna, P., *Glass transition temperature versus equilibrium relative humidity*. Polymer, 1997. **38**: p. 5401-5406.



## Anexo

