



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

Diego Márlon Ferro

**FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO E POLIETILENO:
DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO
NO ACONDICIONAMENTO DE LEITE PASTEURIZADO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Mara G. Novy Quadri

Coorientador: Prof. Dr. Nei Fronza

Florianópolis
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Ferro, Diego Márlon

Filmes biodegradáveis de amido e polietileno: Desenvolvimento, caracterização e aplicação no acondicionamento de leite pasteurizado / Diego Márlon Ferro ; orientadora, Mara Gabriela Novy Quadri ; coorientador, Nei Fronza. - Florianópolis, SC, 2015. 109 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Polímeros. 3. Biodegradação. 4. Caracterização. 5. Leite Pasteurizado. I. Quadri, Mara Gabriela Novy. II. Fronza, Nei. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Diego Márlon Ferro

**FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO E POLIETILENO:
DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO
NO ACONDICIONAMENTO DE LEITE PASTEURIZADO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Engenharia Química e Alimentos.

Florianópolis, 26 de fevereiro de 2015.

Prof. Dr Ricardo Antônio Francisco Machado.
Coordenador do Curso

Prof^ª. Dr^ª Mara Gabriela Novy Quadri.
Orientadora

Prof. Dr Nei Fronza.
Co-orientador

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Léo Serpa
Instituto Federal Catarinense – Campus Camboriú

Este trabalho é dedicado a meus queridos pais, irmão e toda minha família, porto seguro e motivador.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida e por guiar meus passos na em minha jornada pessoal e profissional.

Agradeço à Prof^{ra}. Dr^a. Mara G. N. Quadri, por ter me acolhido em seu grupo de estudos, pelas palavras e orientações que fizeram diferença para a sequência dos trabalhos, que com afinco resultaram no presente estudo.

Ao meu co-orientador e amigo Prof. Dr. Nei Fronza, que pelas palavras sábias e orientações participou de forma intensa e significativa para a execução deste trabalho. Estendo meus agradecimentos ao amigo Prof. Dr. Álvaro Vargas Júnior, pelo auxílio no desenvolvimento do trabalho.

À minha família que de maneira especial incentivaram e acompanharam esse período de estudos. À minha mãe Lisabete, meu pai Jolcemar e meu irmão Pedro Augusto, padrinhos Audete De Prá Tomazeli e Mauri Tomazeli (*in memoriam*) e tio Volmar Ferro, vocês mostram realmente ser a base fundamental pelas sábias palavras proferidas, as quais são tranquilizadoras e motivadoras para sempre seguir em frente, exemplos e motivo de orgulho. Agradeço também ao amigo Prof. Dr. Léo Serpa e Prof. Dr. Juliano De Dea Lindner, pelo apoio prestado e que permitiu a realização deste curso.

Ao apoio e auxílio dos amigos Leonardo e Gauana. Aos colegas do laboratório: Fábio, Valdir, Rafael, Stéphanie, Andressa, Vivian, Carina, Eduardo, Vanderlei, Camila, Taysnara, Deise e Rodrigo. Ao José Augusto Teixeira pelo auxílio e colaboração através da UFMT.

Aos membros da banca de avaliação por aceitarem o convite, contribuírem e se disponibilizarem a analisar este trabalho. Agradeço as Instituições e empresas que contribuíram em etapas importantes deste trabalho: CAPES, UFSC, IFC Campus Concórdia, UFMT, Videplast e Braskem.

Enfim, a todos os que me apoiaram, minha gratidão e o meu muito obrigado!

“A cada escolha que me dita um rumo, se estende o rastro pelo corredor. Com fé na alma, vejo as consequências, e se me fiz, ou não, merecedor. Por ter saído em busca de respostas, a vida, as vezes, cobra mais empenho. Daí, reviso minhas atitudes, para evoluir nessa missão que tenho.

É mais feliz quem sabe ver o mundo, com olhos claros, muito além daqui. E recomeça reparando os erros, quando descobre a humildade em si. Nem sempre o mínimo que faço é pouco, nem sempre o máximo é suficiente. Só que meu ser tende a cuidar com jeito, do que preciso para seguir em frente.”

(Zeca Alves)

RESUMO

A necessidade de fornecer facilidades e segurança para a distribuição de alimentos a longas distâncias demanda aprimoramento e torna necessário o emprego de materiais plásticos, um aliado à praticidade em relação à produção de embalagens. Se por um lado os polímeros plásticos favorecem a manutenção de um padrão de qualidade aos alimentos, por outro acarretam impactos ambientais gerados pelo seu depósito no meio ambiente. O polietileno é um dos mais importantes polímeros usados na fabricação de embalagens, tendo em vista suas características de boa processabilidade e resistência. No entanto, estão na contra-mão da sustentabilidade, uma vez que possuem baixa capacidade de degradação/biodegradação na natureza. Materiais poliméricos, mesmo que com parcial substituição do polímero petroquímico por polímeros de origem natural, podem representar vantagem quanto à redução do tempo de biodegradação na natureza. Nesse sentido, o amido de mandioca pode ser considerado uma das bases promissoras para obtenção de materiais biodegradáveis por sua potencial degradação em função da susceptibilidade ao ataque de micro-organismos, além de ser um recurso renovável, de baixo custo e ampla disponibilidade, principalmente no Brasil. Assim, surgem como alternativas a elaboração de materiais mediante mistura entre polímeros de origem petroquímica e natural, considerando obter principalmente as ótimas propriedades mecânicas através do polietileno e o potencial biodegradável da proporção do amido. Neste contexto, foram elaborados filmes biodegradáveis nas concentrações 20, 40 e 60% de mistura de amido (MA) em Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD), denominados F20, F40 e F60, respectivamente, adicionados de ácido cítrico como compatibilizante. O filme controle (FC) foi produzido puramente com PELBD. A microscopia eletrônica de varredura demonstrou que a incorporação de amido provocou alterações na superfície do filme devido a uma distribuição irregular, principalmente nos filmes de maior concentração de MA. Isso gerou influências nas propriedades mecânicas, sobre as quais foram observadas reduções da resistência máxima à tração e alongamento. A solubilidade e o intumescimento tiveram aumento proporcional à concentração de amido nos filmes. Com relação aos parâmetros de cor, os materiais demonstraram alto índice de translucidez e baixo índice de amarelecimento. Na análise de termogravimetria, os filmes de maior concentração de amido mostraram números de estágios de degradação diferentes em relação ao de menor concentração e controle. Os espectros

de FT-IR para os diferentes materiais analisados apresentaram bandas típicas dos grupos funcionais do PELBD com um aumento gradativo na intensidade dos picos característicos do amido, de acordo com o grau de incorporação. Após a caracterização, a biodegradabilidade dos materiais foi avaliada pela inoculação em meio contendo *Aspergillus niger* e pela ação direta da enzima amilase. Um estudo de migração do ácido cítrico em meio simulante foi efetuado nos materiais, com exceção do F60, por não apresentar boas condições de processabilidade no momento de sua extrusão. O material F40 apresentou maior e significativa diferença em relação ao F20. Constatou-se que F20 e F40 apresentaram migração já no primeiro dia de armazenamento. F20 foi o material biodegradável que demonstrou ser boa alternativa para formatação em embalagens de leite pasteurizado, tanto sob aspectos ambientais e processabilidade, quanto à manutenção da qualidade do leite, possivelmente atribuída ao composto ácido cítrico migrando do filme para o produto durante o período de armazenamento.

Palavras chave: Polímeros biodegradáveis. Blendas poliméricas. Filmes biodegradáveis.

ABSTRACT

The need to provide facilities and security for the distribution of food over long distances demand improvement and the necessary use of plastic materials, an ally of convenience in the production of packaging. If on one hand the plastic polymers help to maintain a level of quality to the food, on the other hand cause environmental impacts caused by the deposit on the environment. Polyethylene is one of the most important polymers used in manufacturing packaging, in view of its good characteristics of processability and strength. However its low capacity of degradation/biodegradation in nature may be enhanced by partial replacement for polymer petrochemical with polymers of natural origin, which becomes an advantage in reducing the degradation time. Accordingly, the cassava starch can be considered one of promising databases to obtain biodegradable materials for its potential degradation due to the susceptibility of microorganisms attack, in addition to being a renewable resource, low cost and wide availability, especially in Brazil. Thus appear as alternatives to development of materials by mixing between petrochemical and natural origin polymers, especially considering obtain good mechanical properties through the polyethylene and the potential of biodegradable proportion of starch. In this context, biodegradable films were prepared at concentrations of 20, 40 and 60% starch mixture (SM) Linear Low Density Polyethylene (LLDPE), termed F20, F40 and F60, respectively, added citric acid as compatibilizer. The control film (CF) was purely made from LLDPE. Electron microscopy scanning showed that starch incorporation led to changes in the film surface due to an irregular distribution, mainly in the higher concentration of SM movies. This generated influences the mechanical properties on which the maximum tensile strength and elongation decreases were observed. The solubility and the swelling had increased proportional to the concentration of starch in the films. Regarding the color parameters, the materials showed high translucency index and low yellowness index. In the thermogravimetric analysis, the higher concentration of starch in films shows a different number of stages of degradation, relative to lower concentration and control. The FT-IR spectra for the materials analyzed exhibited different band typical of the functional groups of LLDPE with a gradual increase in the intensity of the characteristic peaks of the starch in accordance with the degree of incorporation. After characterization, the biodegradability of materials was evaluated by inoculation in medium containing *Aspergillus niger* and by the direct action of the amylase enzyme. A

migration study of citric acid amid simulant was made in the materials, except for the F60, it doesn't provide good conditions of processability at the time of extrusion. The F40 material showed greater and significant difference to the F20. It was found that F20 and F40 showed migration on the first day of storage. F20 biodegradable material that was shown to be a good alternative for formatting pasteurized milk cartons, both from environmental and processability as the maintenance of the quality of milk, possibly attributable to citric acid compound migrating the film to the product during the storage period.

Keywords: Biodegradable polymers. Polymer blends. Biodegradable films.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação de polímeros naturais	30
Figura 2 – Esquema da composição química e estrutural da amilose e amilopectina	33
Figura 3 – Tubérculos de mandioca.	36
Figura 4 – Fluxograma esquemático da abordagem do estudo	43
Figura 5 – Micrografias MEV (x 1000) dos filmes controle (a), F20 (b), F40 (c) e F60 (d).	55
Figura 6 – Espectros de infravermelho dos filmes de MA/PELBD.	59
Figura 7 – Curvas de TG e DSC dos diferentes materiais avaliados.....	61
Figura 8 – Solubilidade dos materiais.	63
Figura 9 – Intumescimento dos materiais.....	64
Figura 10 – Perda de massa dos materiais após 96 horas de incubação com α -amilase.	69
Figura 11 – Evidência de acúmulo de amido hidrolisado no dispositivo de degradação.....	70
Figura 12 – Perda de massa dos materiais após 21 dias de incubação com <i>A. niger</i>	71
Figura 13 – Superfícies dos filmes incubados em presença de <i>A. niger</i> após 21 dias.	73
Figura 14 – Migração de AC de embalagens em meio simulante durante período de estocagem.	76
Figura 15 – Contagem de UFC.mL ⁻¹ em leite pasteurizado.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Conteúdo médio de amilose de diferentes fontes de amido.	33
Tabela 2 – Composição dos filmes amido-PELBD.....	44
Tabela 3 - Espessura e propriedades mecânicas.....	53
Tabela 4 - Parâmetros de Cor L, a^* , b^* e Variação Total de Cor (ΔE) dos materiais.....	56
Tabela 5 - Parâmetros para Índice de amarelecimento (Y_i) e Índice de transparência (W_i) dos materiais.....	58
Tabela 6 - Permeabilidade ao vapor d'água dos materiais.	65
Tabela 7 - Atividade de água dos materiais.....	67
Tabela 8 – Propriedades mecânicas dos filmes após 21 dias de incubação com <i>A. niger</i>	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- A_{rup} - Alongamento na ruptura
 a^* - Parâmetro de cromacidade (verde-vermelho)
AC - Ácido cítrico
AM - Amilose
AP - Amilopectina
ASTM - *American Society Standard and Materials*
ATCC - *American Type Culture Collection*
Aw - Atividade de água
 b^* - Parâmetro de cromacidade (azul-amarelo)
BPF - Boas práticas de fabricação
DM - Direção de máquina (processo de extrusão)
DT - Direção transversal ao sentido de máquina (processo de extrusão)
FDA - *Food and Drug Administration*
FT-IR - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
GRAS - *Generally Recognised as Safe*
GI - Grau de intumescimento
IN - Instrução normativa
L - Luminosidade (preto-branco)
MA - Mistura de amido
MAPA - Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
PDA - Potato dextrose ágar
PEBD - Polietileno de baixa densidade
PELBD - Polietileno linear de baixa densidade
 $R_{máx}T$ - Resistência máxima a tração
SA - Solubilidade em água
TG/DSC - Análise termogravimétrica / calorimetria diferencial de varredura
UFC - Unidades formadoras de colônias
 W_i - Índice de transparência (*Whiteness Index*)
 ΔE - Variação total de cor
WVP - Permeabilidade ao vapor d'água (*Water Vapor Permeability*)
 Y_i - Índice de amarelamento (*Yellowness Index*)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
1.1 OBJETIVOS	25
1.1.1 Objetivo Geral	25
1.1.2 Objetivos Específicos	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS	28
2.1.1 Matérias-primas para elaboração de filmes biodegradáveis	30
2.2 FILMES A BASE DE AMIDO	32
2.2.1 Estrutura do amido	32
2.3 O AMIDO DE MANDIOCA	35
2.4 PLASTIFICAÇÃO DO AMIDO	37
2.5 POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE	38
2.6 BLENDS BIODEGRADÁVEIS	39
2.7 EMBALAGEM PARA LEITE PASTEURIZADO	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 ASPECTOS GERAIS DA PROPOSTA	43
3.2 SELEÇÃO DOS COMPONENTES DO FILME	43
3.3 OBTENÇÃO DAS BLENDS E FABRICAÇÃO DOS FILMES	44
3.3.1 Elaboração das <i>blendas</i> (misturas amido/PELBD)	44
3.3.2 Extrusão dos filmes	45
3.4 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BARREIRA	45
3.4.1 Medida de espessura e propriedades mecânicas dos filmes	45
3.4.2 Propriedades de barreira dos filmes	45
3.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E ÓPTICA DOS FILMES	46
3.5.1 Caracterização termogravimétrica.....	46
3.5.2 Grupos funcionais por infravermelho.....	47
3.5.3 Morfologia.....	47
3.5.4 Determinação da solubilidade dos filmes em água	47
3.5.5 Intumescimento dos filmes.....	48
3.5.6 Atividade de água.....	48
3.5.7 Caracterização óptica dos filmes	48
3.5.8 Migração de ácido cítrico em meio simulante.....	49
3.6 DEGRADABILIDADE DOS FILMES	49
3.6.1 Biodegradação em meio inoculado com <i>Aspergillus niger</i>	50
3.6.2 Degradação enzimática	50

3.7 AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DAS EMBALAGENS AMIDO/PE SOBRE O LEITE	50
3.7.1 Acondicionamento das amostras de leite nas <i>blendas</i> elaboradas	50
3.7.2 Avaliação de UFC·mL ⁻¹ no tempo de armazenamento do leite pasteurizado	51
3.8 TRATAMENTO DE DADOS	51
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1 ESPESSURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS	53
4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	55
4.3 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE COR	56
4.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO FT-IR	59
4.5 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG/DSC)	60
4.6 SOLUBILIDADE	62
4.7 INTUMESCIMENTO	64
4.8 PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA.....	65
4.9 ATIVIDADE DE ÁGUA (AW).....	67
4.10 ANÁLISE DE DEGRADAÇÃO	68
4.10.1 Perda de massa por via enzimática (α -amilase)	68
4.10.2 Perda de massa através da incubação com <i>Aspergillus niger</i> ...	71
4.11 AVALIAÇÃO DA MIGRAÇÃO ESPECÍFICA DE ÁCIDO CÍTRICO PARA MEIO SIMULANTE.....	76
4.12 APLICAÇÃO DOS FILMES COMO EMBALAGEM – AVALIAÇÃO DE UNIDADES FORMADORAS DE COLÔNIA (UFC) EM LEITE PASTEURIZADO	78
5 CONCLUSÕES.....	81
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	83
REFERÊNCIAS.....	85

1 INTRODUÇÃO

Tendo em vista a crescente demanda pela distribuição de alimentos por longas distâncias, urge a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias de conservação, assim como o aprimoramento daquelas já existentes. Neste sentido, tanto no desenvolvimento quanto no aprimoramento, devem-se, além da segurança do alimento, observar as demandas atuais sob o ponto de vista ambiental e de sustentabilidade, já que a cadeia produtiva de alimentos necessita de grandes quantidades de matérias-primas não alimentares, dentre estas os plásticos.

O acentuado crescimento no consumo de polímeros plásticos por parte da indústria de alimentos está diretamente relacionado às embalagens que, por sua vez, contribuem com dois parâmetros de importância na cadeia produtiva de alimentos: segurança alimentar (conservação) e aumento da vida de prateleira (tempo de conservação), ambos necessários ao atendimento quanto às exigências por qualidade, conveniência e praticidade. Se por um lado as embalagens plásticas favorecem as questões ligadas à segurança dos alimentos e atendimento aos atuais padrões de consumo, por outro, acarretam como consequência preocupação com relação aos impactos ambientais gerados pela deposição destes materiais no meio ambiente, remetendo para o desenvolvimento e aplicação de novas tecnologias para minimização dos danos ambientais.

O polietileno é um dos mais importantes polímeros destinados à fabricação de embalagens para alimentos, tendo em vista suas excelentes propriedades como maquinabilidade, resistência mecânica e barreira aos gases, combinado ao baixo custo. Em contrapartida às desejáveis propriedades de aplicação deste material como embalagem de alimentos, encontram-se inseridas as desvantagens deste material ao meio ambiente, o que o classifica na contra mão da sustentabilidade.

Materiais poliméricos com maior capacidade de degradação na natureza podem ser entendidos como aqueles obtidos através da substituição, mesmo que parcial, da fração do polímero com baixa capacidade de degradação (derivado do petróleo) por outro de fácil degradação, a exemplo dos polímeros naturais. Neste sentido, o amido pode ser considerado como uma das bases promissoras de formação de materiais degradáveis, em virtude de sua ampla disponibilidade na natureza, baixo custo de obtenção e devido ao fator de ser facilmente degradado por ataque de micro-organismos em condições ambientais, além de ser oriundo de fonte renovável. Assim, considerando os impactos dos polímeros de petróleo, surgem como alternativas a

elaboração de materiais oriundos da mistura entre polímeros de petróleo e polímeros naturais, que contenham boas propriedades mecânicas, característica marcante dos polímeros petroquímicos, bem como potencial biodegradável, conferido pela incorporação de amido.

Dessa forma, o estudo propõe desenvolver e caracterizar materiais poliméricos biodegradáveis, obtidos pela incorporação do polímero natural (amido de mandioca) e polímero derivado do petróleo (polietileno), com finalidade de promover a aplicação de recursos renováveis para obtenção de materiais biodegradáveis, dos quais embalagens sejam produzidas, e que atendam ao mercado agroindustrial, agregando importância no que refere-se à qualidade dos alimentos, bem como, minimizando o impacto ambiental quando de seu descarte.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver filmes degradáveis compostos por polietileno e amido de mandioca para aplicação na indústria de alimentos.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) elaborar misturas padronizadas entre polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e amido;
- b) obter, por extrusão direta, filmes a partir de *masterbatches* elaborados em diferentes proporções de amido/PELBD;
- c) caracterizar fisicamente os materiais obtidos quanto às propriedades mecânicas, morfologia de superfície e propriedades térmicas, bem como as características de cor e translucidez dos filmes elaborados;
- d) determinar as propriedades físico-químicas de solubilidade, grau de intumescimento, permeabilidade ao vapor d'água e a atividade de água dos materiais;
- e) avaliar a potencialidade de degradação dos materiais por diferentes métodos;
- f) estudar a migração do ácido cítrico (AC) a partir das *blendas* entre amido e polietileno;
- g) avaliar alterações de contagem bacteriana de leite envasado em embalagens formatadas com materiais obtidos da mistura entre PELBD e amido, quando de sua aplicação como embalagem para leite pasteurizado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Atualmente é reconhecido que as embalagens destinadas ao acondicionamento de alimentos são, de longe, as maiores responsáveis pela geração de “lixo”. Embalagens correspondem por aproximadamente 39 % de todo plástico produzido no mundo, cerca de 280 milhões de toneladas em 2012 (PLASTICS EUROPE, 2013). Estima-se que de 50-70 % do total de descarte de plástico refere-se as embalagens, contendo, principalmente, 89 % de poliolefinas (polietileno ou polipropileno) (ÖNAL; UZUN; PÜTÜN, 2012). Dessa forma, embalagens caracterizam-se como um dos principais compostos impactantes no desequilíbrio do meio ambiente. O acúmulo descontrolado de resíduos plásticos no ambiente é uma crescente ameaça ecológica (MARAN, 2014), influenciado ainda mais pela fabricação, transporte e aplicação de recursos não renováveis, o que evidencia a relevância da gestão de descarte das embalagens (ACCORSI *et al*, 2014).

Nesse sentido, considerando o crescente volume de embalagens produzidas, a demanda por novos produtos e invólucros que os atendam, é que faz-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias, de modo a minimizar os impactos ambientais causados por elas, principalmente daquelas oriundas de fonte fóssil (SIRACUSA *et al*, 2008).

De modo a contornar o problema de disponibilidade de matéria-prima, alternativas que mostram maior interação com o meio ambiente, minimizando o impacto provocado pelo seu depósito, são fatores motivadores de estudos. Dessa forma, uma proporção significativa de pesquisas sobre filmes biodegradáveis tem sido feita, utilizando como base uma fonte renovável, e dentre elas destaca-se: as realizadas por BONA (2007) que preparou e caracterizou *blendas* utilizando o polímero natural amido de mandioca, DIAS (2008) que desenvolveu e caracterizou filmes obtidos de amido e farinha de arroz, ARENAS (2012) utilizou fécula de mandioca para desenvolver filme como potencial indicador de mudança de pH, MARAN (2013) que elaborou filmes com amido de mandioca pelo método de fundição; NUR HANANI (2014), que avaliou o uso de gelatina como material de embalagem; PEELMAN (2013) apresenta uma visão geral dos principais materiais utilizados para a produção de filmes de base biológica, dentre eles o amido; LECETA (2013) avaliou comparativamente sistemas de embalagem de alimentos oriundos de polipropileno e um novo filme baseado em quitosana; QUIROZ-

CASTILLO (2014) e seus colaboradores elaboraram filmes pelo método da extrusão oriundos da mistura de polietileno e quitosana; PELISSARI (2012) e colaboradores produziram filmes compostos de amido de mandioca, quitosana e glicerol através do método de extrusão; SOUZA (2012) e colaboradores determinaram propriedades mecânicas e de barreira de filmes biodegradáveis baseados em amido de mandioca; DE MORAES (2013) e colaboradores elaboraram filmes de amido de mandioca pelo método de *casting*. Dessa forma, fica evidente a oportunidade mediante a variedade de estudos que objetivam através de distintas formas, disponibilizar alternativas para substituição e/ou minimização de impactos gerados por resíduos plásticos no meio ambiente.

2.1 EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS

Degradação é regida por diferentes fatores e que incluem as características dos polímeros, tais como a sua mobilidade, a cristalinidade, o peso molecular, o tipo de grupos e os substituintes na estrutura funcional e plastificantes ou aditivos adicionados ao polímero. Todos desempenham um papel importante na sua degradação (ARTHAN; DOBLE, 2008). Segundo Mohee e colaboradores (2008), embalagens biodegradáveis são aquelas que podem ser obtidas de materiais com potencial de serem consumidos por micro-organismos como fonte de energia. Decorrente desse processo por transformação bioquímica de compostos, o material pode sofrer quebra nas suas moléculas constituintes (MARAN *et al*, 2014).

Em materiais poliméricos biodegradáveis, o tempo reduzido de biodegradação, em relação aos polímeros da cadeia petroquímica, está muito relacionada aos mecanismos de deterioração. Segundo Lucas *et al* (2008), a deterioração é uma degradação superficial, que modifica as propriedades do polímero através das formas físicas, químicas e enzimática em um determinado material.

Materiais com maior potencial de degradação podem conter em sua composição biopolímeros. São os compostos que conferem ao material reduzido tempo de degradação quando comparado aos unicamente obtidos de fonte fóssil. Biopolímeros podem ser classificados em quatro categorias diferentes (AVÉROUS, 2004):

- (I) agro-polímeros extraídos a partir da biomassa, tais como amido, celulose, proteínas, quitina, etc;

- (II) os polímeros obtidos por produção microbiana, tais como os poli-hidroxicarboxilatos (PHA);
- (III) os polímeros convencionais sintetizados quimicamente e cujos monômeros são obtidos a partir de agro-recursos, tais como o ácido poliláctico (PLA);
- (IV) polímeros cujos monômeros são obtidos a partir de fontes fósseis, seguidos de processamento, tais como o poli (ϵ -caprolactona) (PCL) e poliesteramida (PEA).

Polímeros obtidos de recursos renováveis para formação de filmes biodegradáveis representam uma boa alternativa como substitutos aos polímeros petroquímicos, os quais são considerados inertes ao ataque microbiano e portanto, de difícil degradação. Recentemente, há um crescente interesse em filmes e revestimentos biodegradáveis devido às preocupações de ameaças ambientais, bem como os custos e fornecimento de petróleo (JANJARASSKUL; KROCHTA, 2010).

Embora o polietileno seja um dos polímeros mais amplamente utilizados, principalmente no que tange ao acondicionamento de alimentos (DOSTÁL *et al.*, 2008), é cada vez mais importante utilizar matérias-primas alternativas. Até agora plásticos à base de petroquímicos têm sido cada vez mais utilizados como materiais de embalagem, por sua grande disponibilidade, por serem relativamente baratos e por conterem boas características na conformação de invólucros. Hoje em dia, porém, seu uso causa controvérsia, principalmente devido à dificuldade em coletar o material descartado, bem como ao baixo potencial de degradação, contribuindo com sérios problemas ecológicos (SORRENTINO; GORRASI; VITTORIA, 2007).

A crescente consciência ambiental, aliada ao aumento dos preços do petróleo, levou a um maior interesse das indústrias de alimentos, de embalagem e de distribuição para o desenvolvimento de materiais biodegradáveis como uma alternativa ambientalmente amigável para polímeros sintéticos, tanto pela relação custo-eficácia, quanto pelas razões ambientais (PEELMAN *et al.*, 2014; WIHODO; MORARU, 2013).

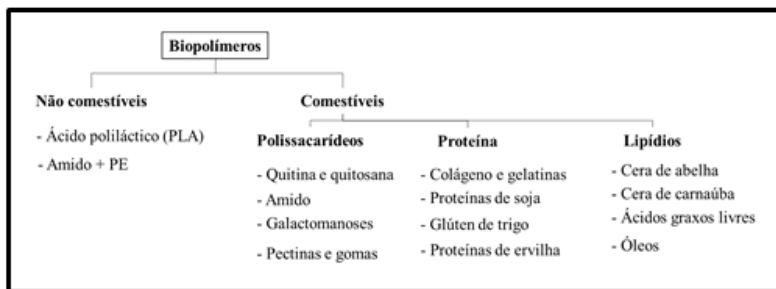
Devido predominantemente à ação enzimática de micro-organismos, os polímeros biodegradáveis são capazes de sofrer decomposição em CO₂, CH₄, H₂O, compostos inorgânicos ou biomassa (PEELMAN *et al.*, 2013). Alguns destes polímeros podem também ser compostáveis, o que significa que a decomposição ocorre em um local de compostagem a uma taxa consistente com materiais compostáveis conhecidos (SIRACUSA *et al.*, 2008; SONG *et al.*, 2009).

Do ponto de vista ambiental, os sistemas de embalagem afetam, mais ou menos de forma significativa, o ciclo de vida de um alimento por causa dos impactos associados à sua produção, transporte e eliminação (BANAR; ÇOKAYGIL, 2009; HUMBERT *et al.*, 2009). Por esta razão, a concepção de uma embalagem deve levar em consideração questões não só de custo, prazo de validade, segurança e praticidade, mas também quanto ao aspecto ambiental (LECETA *et al.*, 2013; ZAMPORI; DOTELLI, 2014).

2.1.1 Matérias-primas para elaboração de filmes biodegradáveis

Polissacarídeos, proteínas e lipídeos são comestíveis e têm atraído interesse nos últimos anos em função de seu potencial na obtenção de polímeros biodegradáveis, possíveis substitutos dos plásticos convencionais (NUR HANANI; ROOS; KERRY, 2014), os quais podem atuar como camada de contato com alimentos e/ou revestimentos comestíveis. Sua utilização possibilita subdividir os polímeros naturais em dois tipos: aqueles que não são comestíveis, daqueles que são comestíveis, conforme Figura 1.

Figura 1 – Classificação de polímeros naturais



Fonte: NUR HANANI; ROOS; KERRY, 2014.

Conforme descrito por Peelman e colaboradores (2014), atualmente várias embalagens de base biológica podem ser ou já são usados para aplicações de curta vida de prateleira e produtos secos, caso eles não exijam alta barreira ao oxigênio e/ou barreira de vapor d'água. Como exemplo, tem-se o plástico polilático (PLA), material de embalagem já aplicado para envase de iogurte (HAUGAARD *et al.*, 2001).

Filmes compõem grande parte das embalagens para alimentos, pois permitem vasta aplicação como sistema de embalagem em produtos, inclusive por adequar-se a diferentes geometrias. Filmes comestíveis biopoliméricos são úteis para atuar como barreiras para gases (O₂, CO₂), vapor de água, óleos, solutos e componentes voláteis e para ajudar na separação de pequenos pedaços ou porções de alimentos para o consumo individual. Eles também podem comportar-se como filmes ativos, agindo como reservatórios de aditivos alimentares (agentes antimicrobianos ou anti-oxidantes), ajudando na manutenção da qualidade dos alimentos em função dos compostos ativos libertados gradativamente pela embalagem (KRISTO; KOUTSOUMANIS; BILADERIS, 2008).

Materiais para embalagens primárias estão susceptíveis a contaminação por alimentos e substâncias biológicas. Assim, quando cumprida sua função, se transformam em resíduos (BARLOW; MORGAN, 2013), de modo que a reciclagem destes materiais é impraticável e, na maioria das vezes não economicamente conveniente (SIRACUSA *et al.*, 2008). Dessa forma, aponta-se como vantajosa a aplicação dos materiais obtidos por *blendas* com biopolímeros, uma vez que possuem maior interação com o meio, permitindo maior performance na degradação.

Dentre a grande quantidade de polímeros industrialmente processados para a manufatura de embalagens, nos últimos anos os polímeros com potencial biodegradável têm merecido destaque. Mesmo que muitos novos polímeros tenham sido implantados nos processos industriais (PLA, PHA, PCL, AEP e outros), são os polímeros oriundos de fontes agrícolas que têm sido os mais estudados, principalmente os polissacarídeos (SOUZA *et al.*, 2013).

Entre os filmes feitos a partir de polissacarídeos, os obtidos com base em amido são os mais importantes. Amido é uma das matérias-primas agrícolas mais utilizadas devido à sua disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo. O amido é um dos polímeros naturais mais estudados para aplicações de embalagem (LOPEZ *et al.*, 2014), especialmente para produzir filmes biodegradáveis e revestimentos comestíveis para alimentos (LÓPEZ; GARCÍA; ZARITZKY, 2008; LÓPEZ *et al.*, 2011; LÓPEZ; ZARITZKY; GARCÍA, 2010) por possuir boas propriedades de formação de película (SOUZA, 2013).

2.2 FILMES A BASE DE AMIDO

Vários estudos relatam o potencial da aplicação de amido oriundo de diferentes fontes que são matéria-prima para obtenção de filmes e revestimentos com variadas propriedades, demonstrando a versatilidade atribuída a este carboidrato (AVEROUS; FRINGANT; MORO, 2001; FAMÁ *et al.*, 2006; LÓPEZ; GARCIA; ZARITZKY, 2008; LÓPEZ *et al.*, 2011; LÓPEZ; ZARITZKY; GARCIA, 2010; MALI, S. *et al.*, 2005; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009).

O amido é um polissacarídeo e um dos mais importantes utilizados para desenvolver filmes biodegradáveis, uma vez que tem o potencial para formar uma matriz contínua (PRIYA *et al.*, 2014). É abundante, encontrado nas sementes de plantas de cereais, raízes e tubérculos. Ocorre em quantidades comerciais em tais raízes e tubérculos como a mandioca, o inhame, a batata e em grãos de cereais como o sorgo, o milheto e o milho (AVIARA *et al.*, 2014).

O amido de mandioca tem sido amplamente utilizado para a produção de filmes biocompósitos (KECHICHIAN *et al.*, 2010; MBEY; HOPPE; THOMAS, 2012; MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008; PAES; YAKIMETS; MITCHELL, 2008; SOUZA *et al.*, 2012; SOUZA, 2013; VEIGA-SANTOS, P. *et al.*, 2008) e também provou ser um material interessante para diversas aplicações em embalagens de alimentos, principalmente devido as suas boas propriedades de formação de filme. Filmes desenvolvidos a partir de amido são descritos como isotrópicos, inodoros, insípidos e incolores, não-tóxicos e biodegradáveis (FLORES *et al.*, 2007).

2.2.1 Estrutura do amido

O amido é o principal hidrato de carbono de armazenamento de energia em plantas vasculares e é sintetizado em plastídios de células fotossintéticas e não fotossintéticas. Natural, esse composto orgânico tem sua abundância superada apenas pela celulose (BAHAJI *et al.*, 2014). Possui alta disponibilidade na natureza e pode ser obtido de diversas fontes vegetais, com diferentes tamanhos e formas dependendo da origem botânica (ACOSTA *et al.*, 2006). No entanto, a extração em nível comercial de amido se restringe aos cereais, como milho, trigo e arroz, e de tubérculos, como mandioca e batata (CHIVRAC; POLLET; AVÉROUS, 2009).

Devido a sua composição, é atribuído ao amido um papel importante como material funcional no campo industrial, além de servir

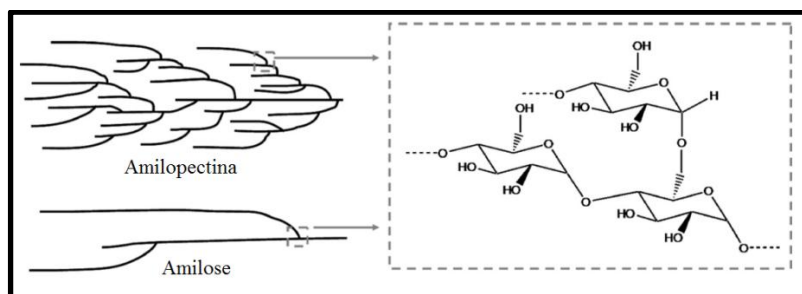
como uma fonte essencial de energia para a nutrição humana e animal. Os grânulos de amido contêm numerosos componentes, que podem ser divididos em dois grupos: os primeiros compreendem os componentes principais de amilose (AM) e a porção restante de amilopectina (AP). Essa segunda é constituída pelos componentes menores de amido (proteínas, lípidos, minerais) (COPELAND *et al.*, 2009; TESTER; KARKALAS; QI, 2004). O conteúdo médio de amilose dos principais amidos comerciais são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Conteúdo médio de amilose de diferentes fontes de amido.

Fonte Vegetal	Amilose (%)	Referências
Milho	30,2	(VILAPLANA; HASJIM; GILBERT, 2012)
Arroz	25,01	PUNCHA-ARNON; UTTAPAP, 2013
Mandioca	23,45	AVIARA <i>et al.</i> , 2014
Batata	30,8	ZHANG, B. <i>et al.</i> , 2014
Trigo	26,5	CHIVRAC; POLLET; AVÉROUS, 2009

A amilose é um polissacarídeo linear constituído por unidades d-glicose ligadas por α (1 \rightarrow 4) ligações (CANO *et al.*, 2014), conforme observado na Figura 2.

Figura 2 – Esquema da composição química e estrutural da amilose e amilopectina



Adaptado de: SWEEDMAN *et al.*, 2013.

Em termos funcionais de aplicação, os valores elevados de amilose representam um dos principais fatores que afetam as propriedades físico-químicas do amido. Um maior conteúdo de amilose pode elevar a temperatura de gelatinização, reduzir colapsos e o pico de viscosidade (PYCIA *et al.*, 2012), tornando o amido mais resistente.

Dessa forma, a preponderância de amilose em amidos gera filmes mais fortes (ALVES *et al.*, 2007).

A porção restante da composição do amido é atribuída à amilopectina, principal componente do amido, na qual 95% são de ligações α (1 \rightarrow 4) e 5% de ligações α (1 \rightarrow 6) e mesma unidade monomérica da amilose. A estrutura ramificada de amilopectina geralmente resulta em filmes com diferentes propriedades mecânicas, tais como diminuição da tensão de tração (THARANATHAN, 2003).

Estes componentes de amido tem a mesma unidade de repetição, mas pesos moleculares diferentes. Além disso, a AM é um polímero linear, enquanto a AP é ramificada (CANCHÉ-ESCAMILLA *et al.*, 2011). Os valores percentuais dos dois componentes em grânulos de amido, bem como sua estrutura molecular exerce influência nas propriedades de solubilidade, temperatura de gelatinização, viscosidade e retrogradação do amido. Portanto, os principais parâmetros para a qualidade da textura e estabilidade dos derivados do amido levam em consideração a razão entre AM e AP (BLAZEK; COPELAND, 2008).

Myllärinen *et al.*, (2002) relatam em seu estudo que, comparando curvas de tensão-deformação de filmes de amilose e amilopectina, puderam observar que o glicerol interagiu fortemente com os polímeros e, em função de teores do plastificante menores que 20%, esta interação resultou numa estrutura mais frágil para ambas as redes de polímeros.

Na presença de agente plastificante (água ou outros compostos hidrofílicos), o amido pode ser considerado um material termoplástico, porque pode ser processado com calor e energia mecânica (CHALÉAT; HALLEY; TRUSS, 2008; RAPHAELIDES *et al.*, 2011; SANKRI *et al.*, 2010; TEIXEIRA *et al.*, 2007; THUNWALL; BOLDIZAR; RIGDAHL, 2006). Durante o processamento, os grânulos de amido sofrem cisalhamento e produzem uma massa amorfa. Despolimerização (ruptura macromolecular) de amilose e amilopectina também ocorre (GUAN; HANNA, 2006).

Os biopolímeros produzidos a partir de recursos renováveis podem tornar-se alternativas para substituir os produtos convencionais à base de petróleo e se encaixam com uma abordagem de verdadeiro desenvolvimento sustentável. No entanto, para a obtenção de materiais adequados e competitivos, algumas propriedades têm de ser melhoradas (menor fragilidade, sensibilidade à umidade, etc.). Consequentemente, mesmo que o potencial destes materiais de base biológica tenha sido apontado, até agora eles não são amplamente utilizados para substituir os plásticos não degradáveis. A abordagem comum consiste na elaboração de materiais multifásicos, por exemplo, misturas

(AVÉROUS, L.; FRINGANT, 2001; AVEROUS, L. *et al.*, 2000) ou compósitos (AVEROUS, L.; BOQUILLON, 2004; CURVELO; DE CARVALHO; AGNELLI, 2001; MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2002; WOLLERDORFER; BADER, 1998).

2.3 O AMIDO DE MANDIOCA

Tem crescido nos últimos anos o interesse por amido devido ao aumento do portfólio de produtos oriundos deste recurso natural, o que torna crescente a busca por fontes com características que atendam as especificações industriais. A inserção de novas tecnologias que permitam a aplicação de recursos renováveis amplamente disponíveis tem sido intensificada, atuando em produtos já conhecidos e difundidos. Neste contexto, a identificação das propriedades nos recursos naturais possibilitam vantagens para algumas indústrias, de modo que permita reforçar e ampliar as aplicações industriais em um futuro próximo, a exemplo da matéria-prima mandioca (ROLLAND-SABATÉ *et al.*, 2012; SÁNCHEZ *et al.*, 2010).

A mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) é uma importante cultura vegetal em regiões tropicais onde, em uma base de produção de energia de alimentos, ocupa a quarta posição depois do arroz, trigo e milho como fonte de hidratos de carbono complexos. A composição principal destas raízes e/ou tubérculos tem em média os percentuais de 70-80% de água, 16-24 % de amido (HOOVER, 2001; LACERDA *et al.*, 2008; RUDNIK *et al.*, 2006).

A mandioca tem sua origem na América do Sul, onde é também conhecida pelos sinônimos aipim e macaxeira. Variações nas dimensões do tubérculo podem ocorrer em função da variedade, do tempo de permanência em solo, bem como da disponibilidade de nutrientes para seu desenvolvimento, mas as dimensões médias aproximadas são de 5 a 10 cm de diâmetro e 15 a 35 cm de comprimento. Imagens da cultura são apresentadas na Figura 3.

Figura 3 – Tubérculos de mandioca.

Fonte: EMBRAPA, consulta em 05/10/2014.

A planta se desenvolve e produz bem em condições de pouca chuva, solos marginais e ácidos e tem o potencial para a colheita contínua, o que representa atrativo interessante, uma vez que não possui sazonalidade para colheita. Todas essas características a tornam uma cultura de baixo custo e comumente cultivada, bem adequada para produções em pequena escala (MITCHELL, 2011), permitindo que seu cultivo seja feito de pequenas a grandes propriedades.

No Brasil, a farinha e o amido são os principais produtos industriais obtidos a partir da mandioca, processos que geram resíduos, os quais são destinados à alimentação animal ou depositados no meio ambiente ou degradados por compostagem. Da extração do amido, o rejeito, também chamado de bagaço, é composto de matéria fibrosa e porções de amido que não foram possíveis de serem extraídas durante o processamento. Esse material descartado do primeiro processamento pode ter outro destino ao invés do descarte. Considerando o teor de fibras alimentares, as quais são reconhecidas como importantes componentes da dieta alimentar, exercendo diferentes efeitos fisiológicos positivos para a saúde humana (FIGUEROLA *et al.*, 2005; NAWIRSKA; KWAŚNIEWSKA, 2005; REHMAN; SHAH, 2004; SANGNARK; NOOMHORM, 2004).

Além do importante papel desempenhado quanto à alimentação, há uma demanda crescente por raízes de mandioca para aplicação nas indústrias de amido, alimentos, ração animal e etanol (CHAUYNARONG; ELANGO VAN; IJI, 2009; SRIROTH *et al.*, 2010). A disponibilidade e aplicação de transformação genética também é uma ferramenta importante para o desenvolvimento de cultivares de mandioca com novas características de qualidade de raiz (KOEHORST-VAN PUTTEN *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2011).

Pode ser considerado como uma das formas mais baratas de energia, uma vez que o seu rendimento de hidratos de carbono é 40% maior do que em arroz e 20% maior do que no milho (TONUKARI, 2004). Deste modo o amido de mandioca, tornou-se uma matéria-prima com um maior potencial para ser processado, de modo que os produtos acabados com maior valor agregado e vida de prateleira podem ser obtidos. Tal como acontece com a maioria dos amidos, o amido de mandioca é composto, principalmente, de unidades repetidas de glucose, sendo a amilose (AM) essencialmente linear e a amilopectina (AP) altamente ramificada (MADRIGAL; SANDOVAL; MÜLLER, 2011).

2.4 PLASTIFICAÇÃO DO AMIDO

O amido é o recurso natural que mostra grande potencial para formação de polímeros, os quais podem competir no mercado ainda predominante de plásticos com origem fóssil. No entanto, a rigidez, a baixa resistência à água e a fragilidade dos filmes de amido têm limitado sua extensiva aplicação (YUN; YOON, 2010).

De maneira a oportunizar operacionalidade desse potencial recurso, e que dele sejam obtidos materiais com melhores propriedades físicas e mecânicas, é que faz-se uso de plastificantes. Segundo Shimazu, Mali e Grossmann (2007), para o processamento de embalagens oriundas de amido, a introdução de aditivos às matrizes poliméricas é necessária. Os mais estudados em combinação com os filmes de amido são os polióis, como o glicerol. Outros plastificantes, como a formamida (DAI *et al.*, 2010), sorbitol (GALDEANO *et al.*, 2009), xilitol (VIEIRA *et al.*, 2011) e a combinação entre glicerol e xilitol (MUSCAT *et al.*, 2012) podem ser empregados, de modo que a incorporação destes compostos melhore consideravelmente as propriedades mecânicas, como resistência à tração, deformação na ruptura, flexibilidade e módulo de elasticidade (SHI *et al.*, 2013). Não importa qual o plastificante seja utilizado para plastificar o amido; este deve ser capaz de penetrar em regiões amorfas e, pelo efeito de plastificação (ligações de hidrogênio, o aumento do volume livre), aumentar a mobilidade molecular (TAGHIZADEH; FAVIS, 2013).

A água promove ação plastificante. Uma vez presente na estrutura de biopolímeros atua nas regiões amorfas, podendo influenciar com a diminuição da temperatura de transição vítrea do material. Mesmo comportamento tem sido relatado na literatura, para outros componentes de baixo peso molecular, tais como açúcar, sorbitol e sal, que podem atuar como plastificantes, diminuindo a temperatura de

transição vítrea (FARAHNAKY *et al.*, 2009; MATHEW; DUFRESNE, 2002).

Taghizadeh e Favis (2013) relatam que quando a água é utilizada unicamente para a plastificação, o material torna-se frágil com o tempo à temperatura ambiente devido à evaporação da água (plastificante exsudação) que conduz ao fenômeno denominado de retrogradação.

Devido à sua grande disponibilidade, o glicerol tem sido amplamente utilizado na indústria como plastificante (AVEROUS, L.; BOQUILLON, 2004). Glicerol é uma molécula relativamente pequena, comercialmente conhecida pelo termo glicerina, tem pureza acima 95% e, pode ser introduzida na mistura polimérica resultando em decréscimo da atração intermolecular, possibilitando o aumento da mobilidade molecular (ALVES *et al.*, 2007).

A adição de glicerol em filmes de amido proporciona sítios mais ativos, expondo os grupamentos hidrofílicos dos grupos funcionais em que as moléculas de água podem ser absorvidas (MALI *et al.*, 2006).

2.5 POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE

Oriundo de fonte fóssil, o polietileno de baixa densidade (PEBD) é um dos principais subprodutos da cadeia petroquímica, amplamente utilizado em diversos setores da indústria. Tem sua alta taxa de aplicação pelo fato de ser um material de baixo custo, com boa capacidade de processamento, excelentes propriedades de isolamento elétrico, resistência química, flexibilidade e elevada tenacidade, mesmo à baixa temperatura (FERREIRA; FALCÃO; GIL, 2005).

Além de ser usado como material de revestimento para papéis, produtos têxteis e laminado com outros plásticos (SUNILKUMAR *et al.*, 2012), suas propriedades o tornam uma das principais opções para aplicação no setor alimentício. Filmes compostos de PEBD apresentam transparência satisfatória, livres de odor e toxicidade, boa ductilidade, baixa permeabilidade ao vapor de água e capacidade de selagem por calor (THARANATHAN, 2003).

Paralelamente, o polietileno linear de baixa densidade (PELBD) tem uma aplicabilidade mais ampla devido às suas propriedades mecânicas melhoradas (ALMAADEED *et al.*, 2014). Os filmes demonstram resistência e flexibilidade e quando aplicados em embalagens de alimentos mostram um desempenho desejado de vedação. Ao mesmo tempo que mostra importância para a manutenção da qualidade do alimento, o desempenho da vedação é uma propriedade importante. Conforme relato de Simanke, De Lemos e Pires (2013), é

essencial para a integridade da embalagem. Comentam ainda que para o bom desempenho da selagem, deverá apresentar baixa temperatura de selagem e alto desempenho em sistemas de embalo, contribuindo para a redução de custos, uma vez que otimiza os processos de empacotamento automático.

Apesar de ser muito utilizado em sistemas de embalagem e por representar potencial constituinte em *blendas* com amido, atribui-se à polaridade do polietileno a formação de *blendas* de baixa compatibilidade (MIRANDA; CARVALHO, 2011). Além disso, a principal desvantagem de sua aplicação é a baixa capacidade de degradação na natureza, permanecendo por centenas de anos no solo (SUNILKUMAR *et al.*, 2012).

2.6 BLENDA BIODEGRADÁVEIS

A ampla aplicabilidade de PELBD e outras resinas à base de polietileno resultam em grandes quantidades de resíduos de polímeros sintéticos (ALMAADEED *et al.*, 2014) que são depositados no meio ambiente, os quais são potenciais contaminantes em função de sua baixa interação com o meio.

O acúmulo de grandes quantidades de resíduos na natureza é um problema do ponto de vista ambiental. Portanto, a demanda por produtos “*eco-friendly*” está aumentando constantemente. O termo “*eco-friendly*” refere-se a um produto ou uma tecnologia que não prejudique a flora e a fauna, o que não significa necessariamente que o produto deva ser totalmente biodegradável (SDROBIŞ *et al.*, 2012).

A obtenção de polímeros “*eco-friendly*” pode ser conseguida por duas maneiras: (a) utilização de recursos renováveis para a produção de polímeros de base biológica (KALAMBUR; RIZVI, 2006) e (b) a produção de *blendas* poliméricas entre polímeros naturais e sintéticos (CORRELO *et al.*, 2005). A crescente preocupação com as questões ambientais e, por outro lado, a necessidade de materiais à base de polímero mais versáteis levou a um interesse crescente sobre compósitos de polímeros com materiais de enchimento orgânicos naturais, ou seja, cargas provenientes de fontes renováveis e biodegradáveis (LA MANTIA e MORREALE, 2011). Geralmente, os polímeros hidrofóbicos, por exemplo, poliolefinas, não são atacados por micro-organismos. Para torná-los biodegradáveis ou parcialmente biodegradáveis, agentes de enchimento, tais como amido, celulose ou lenhina são adicionados à mistura (SDROBIŞ *et al.*, 2012).

Para a obtenção de filmes entre diferentes bases poliméricas, natural e sintética, uma principal desvantagem é a compatibilidade entre os compostos. Polímeros naturais são hidrofílicos, enquanto que polímeros sintéticos são de natureza hidrofóbica. A mistura resultante destes dois tipos de polímeros é normalmente imiscível (MIR *et al.*, 2011). Por estas razões geralmente o segundo maior componente de um filme a base de amido é o agente plastificante, o qual é utilizado para ultrapassar a fragilidade do filme, causada por elevadas forças intermoleculares (SOUZA *et al.*, 2012).

Filmes formados por mistura de dois ou mais polímeros geralmente possuem propriedades físicas e mecânicas diferentes dos componentes iniciais. Além disso, a mistura de polímeros naturais e sintéticos podem melhorar a relação custo-desempenho entre os filmes resultantes (QUIROZ-CASTILLO *et al.*, 2014).

Desta forma, o processo de obtenção de misturas poliméricas, mediante a associação de amido de mandioca com plastificantes, como o glicerol, sacarose e açúcar invertido, pode promover alterações nos filmes, o que justifica o estudo desses aditivos para desenvolver uma alternativa potencial e ecológica às embalagens sintéticas de vários produtos alimentares (PARRA *et al.*, 2004).

Novos materiais de base biológica para embalagens de alimentos têm sido estudados e concebidos para substituir os seus homólogos não-degradáveis, que são simultaneamente usados (AZEREDO, 2009). Conforme menciona López (2014), é sabido que materiais biodegradáveis possuem maior custo para obtenção, sendo uma desvantagem contra os materiais sintéticos. No entanto, o desenvolvimento de materiais “*eco-friendly*” se justifica, uma vez que garantem a preservação ambiental. Isto implica proteger as fontes não renováveis, bem como evitar problemas de poluição relacionados com a disposição final dos materiais não degradáveis (DAVIS; SONG, 2006).

2.7 EMBALAGEM PARA LEITE PASTEURIZADO

O leite é um dos alimentos que tem importante papel à nutrição humana, estando presente na dieta alimentar da grande maioria da população. Sua riqueza nutricional torna-o também um meio ideal para desenvolvimento de micro-organismos, que podem causar sua deterioração em um curto espaço de tempo, podendo também causar danos à saúde do homem quando contaminado por bactérias patogênicas (TEIXEIRA NETO *et al.*, 1997). Dessa forma, os cuidados com a manutenção da qualidade e sanidade deste produto são cruciais, visto

que diversas são as possibilidades e origens de contaminação do leite, o que representa sério risco à saúde. Deste modo, uma série de procedimentos deve ser adotada para que possíveis contaminações não ocorram, bem como, processos industriais devem ser aplicados para conferir padronização e qualidade ao alimento que será distribuído ao mercado consumidor.

Diferentes qualidades da matéria-prima e processos de conservação permitem classificar em distintos tipos o leite comercializado. No Brasil, a tipificação deste produto segue os parâmetros descritos pelo órgão regulador Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), através da atual resolução vigente Instrução Normativa (IN) nº 62, de 29 de dezembro de 2011.

De um modo geral, o comércio de leites, em sua grande maioria, é feito através de embalagens cartonadas, onde o leite é submetido ao tratamento térmico de Ultra Alta Temperatura (UAT), em torno de 140°C por 2 a 4 segundos, conferindo ao mesmo o alcance de até 180 dias de prazo de validade. Além deste, o leite pasteurizado tem grande representatividade no mercado. Submetido à pasteurização, ou seja, elevação da temperatura por cerca de 15 a 20 segundos à 72°C e 75°C, processo que dá nome ao produto, tem prazo de validade de 3 a 5 dias. Por ser um tratamento menos agressivo, com temperaturas menores ao do UAT, o leite pasteurizado é um produto com uma pequena vantagem nutricional, em função de não sofrer possíveis hidrólises, como, por exemplo, desnaturação protéica.

Portanto, estender o prazo de validade do leite pasteurizado representa a possibilidade de tornar mais acessível este produto com boas propriedades nutricionais à um número maior de consumidores. Nesse contexto, uma embalagem que permita migração gradual de alíquotas de ácido cítrico, um ácido orgânico com ação antimicrobiana e considerado seguro à alimentação, pode representar vantagem no aumento do prazo de validade do produto.

Dessa forma, consolida-se a motivação do referido estudo, em promover a aplicação de recursos renováveis para obtenção de materiais que representem maior capacidade degradativa, quando comparada aos materiais obtidos unicamente de fonte fóssil. Estes, visam oportunizar alternativa viável para redução do volume de polímeros sintéticos depositados no meio ambiente. Assim, minimizando os impactos gerados pelo acúmulo de lixo proveniente do descarte inadequado de embalagens de alimentos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

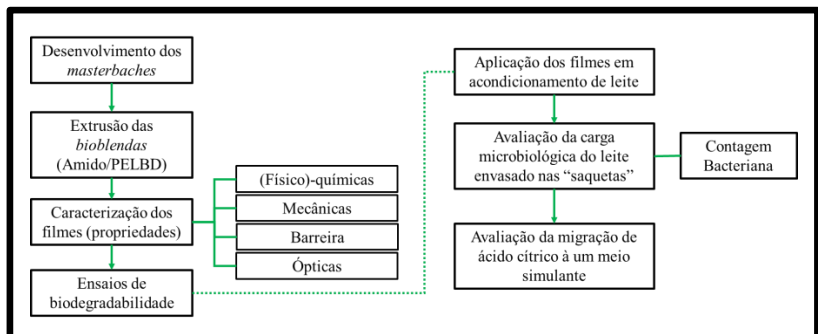
3.1 ASPECTOS GERAIS DA PROPOSTA

Neste capítulo serão apresentados os aspectos da elaboração e avaliação das embalagens biodegradáveis de amido e polietileno, assim como as metodologias analíticas utilizadas para caracterização dos filmes e da avaliação da vida de prateleira do alimento usado para o teste.

Foram elaborados filmes contendo diferentes proporções de polímero sintético e polímero natural. Os filmes foram avaliados quanto ao potencial de aplicabilidade como embalagens para alimentos através da caracterização das propriedades mecânicas, físico-químicas, ópticas e de barreira, juntamente aos ensaios de biodegradabilidade.

Com a obtenção das embalagens, foi possível a avaliação quanto ao acondicionamento de amostras de leite pasteurizado. Parâmetros de qualidade microbiológica, bem como adicionalmente, foi conduzido um estudo para a determinação da migração específica de ácido cítrico contido na embalagem. A Figura 4 ilustra esquematicamente os processos executados no estudo.

Figura 4 – Fluxograma esquemático da abordagem do estudo



Fonte: o autor.

3.2 SELEÇÃO DOS COMPONENTES DO FILME

As *blendas* produzidas foram compostas basicamente por dois polímeros, um sintético e outro natural, e como coadjuvante de tecnologia, plastificantes. O polímero natural refere-se ao amido de

mandioca comercial marca Yoki (lote: A3L – A3KP) e o sintético, o polietileno linear de baixa densidade da BRASKEM, com o nome comercial de PELBD HS150, cujas especificações são: ponto de fusão de 116 °C, índice de fluidez (mfi) de 1-2,5 g / 10 min, cristalinidade parcial de 50 – 60 % e densidade de 0,915 g/cm³. Como plastificante foi usado glicerol (Sigma) e como agente multifuncional o ácido cítrico (Sigma) (Ning *et al.*, 2007), adicionados ao amido de mandioca, formando, assim, a mistura de amido (MA), que posteriormente compõem a fração em PELBD para obtenção dos diferentes materiais pretendidos.

A *blenda* foi compatibilizada com ácido cítrico adquirido comercialmente. Esta substância foi selecionada por ser aprovada nos Estados Unidos como um agente geralmente reconhecido como seguro (Generally Recognised as Safe – GRAS) pelo Food and Drug Administration (FDA), ser reconhecido na União Europeia como um conservante natural e, ainda no Brasil, ser aditivo de Boas Práticas de Fabricação (BPF) sem limite de uso (BRASIL, 2010). Além destas características, que proporcionam segurança na utilização, estudos indicam que este possui propriedades antimicrobiana e antioxidante (DIAS, DA SILVA ÁVILA E SCHWAN, 2011; DOLEŽALOVÁ *et al.*, 2010; GONZÁLEZ-FANDOS; HERRERA; MAYA, 2009; KE *et al.* 2009). Ainda, o ácido cítrico proporciona características desejáveis à produção de filmes de amido/PE (NING *et al.*, 2007).

3.3 OBTENÇÃO DAS *BLENDAS* E FABRICAÇÃO DOS FILMES

3.3.1 Elaboração das *blendas* (misturas amido/PELBD)

As *blendas* foram obtidas pela mistura mecânica de PELBD com diferentes concentrações de amido de mandioca, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição dos filmes amido-PELBD.

Materiais	Abreviação	PELDB (%)	MA (%)
Filme Controle	FC	100	0
Filme 20%	F20	80	20
Filme 40%	F40	60	40
Filme 60%	F60	40	60

Fonte: o autor.

Após pesagem para preparação dos *masterbatches*, cada proporção da mistura foi submetida ao processo de extrusão em extrusora mono-rosca (AXPlásticos®, Brasil) nas seguintes condições: 140 °C (zona 1), 140 °C (zona 2) e velocidade de rosca de 36 rpm. *Masterbach* controle (sem adição de amido) foi fabricado para os estudos e ensaios.

3.3.2 Extrusão dos filmes

O processo de obtenção dos filmes foi realizado via extrusora (AX Plásticos®, Brasil) em condições idênticas aquelas praticadas em indústrias. A operação foi feita com velocidade da rosca de 36 rpm e gradiente de temperatura programado de 150 °C para a zona 1, 150 °C para a zona 2 e 145 °C para a zona 3 (matriz plana – *flat die*). A alimentação das diferentes misturas (*blendas*) foi realizada manualmente.

3.4 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BARREIRA

3.4.1 Medida de espessura e propriedades mecânicas dos filmes

A espessura dos filmes foi determinada utilizando-se um micrômetro Mainard®, Modelo M 73011 (Brasil), com precisão de 0,001 mm. Os valores de espessura médios foram calculados a partir de cinco pontos de medida em cada filme produzido, obtidos imediatamente após extrusão de cada amostra de *blenda*.

As propriedades mecânicas dos filmes foram avaliadas por meio de ensaios de tração, incluindo a componente de Resistência Máxima a tração (MPa) e Alongamento a ruptura (%), usando um medidor de ensaios universal Time Group®, WDW 1E. O pré-acondicionamento das amostras, assim como as dimensões dos corpos de prova, foram realizados conforme normas da American Society Standard and Materials (ASTM E171-94) (ASTM, 1996 a) e ASTM D681-95 (ASTM, 1996 b). A média de cada parâmetro foi calculada com a combinação de 5 ensaios individuais para cada amostra de filme.

3.4.2 Propriedades de barreira dos filmes

A Taxa de Permeabilidade ao Oxigênio (TPO₂) foi determinada em triplicata para cada amostra, conforme especificações descritas nas

normas ASTM E96 (ASTM, 1996 c). As amostras foram selecionadas de modo a evitar a presença de vincos e dobras visíveis ou microfuros. Cada corpo-de-prova foi cortado (6 x 6 cm) com auxílio de gabarito e estilete e, em seguida, acondicionado por dois dias a 23 °C (± 2) e UR de 50 % (± 5). Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Embalagens do Instituto Federal Catarinense – IFC Campus Concórdia/SC.

Após o período de acondicionamento, os corpos-de-prova foram afixados em células de permeação com abertura circular de 26 mm de diâmetro, correspondendo à área do filme exposta para a troca, vedada hermeticamente e contendo sílica gel no seu interior (0% UR, 0 mmHg de pressão do vapor de água) em ambiente climatizado a 25 °C. As células de permeação foram colocadas dentro de dessecadores contendo solução saturada de NaCl (75 % UR; 1753,55 Pa). A massa ganha pelas células foi determinada em balança analítica em intervalos de 24 horas. As análises foram realizadas em triplicata e a permeabilidade ao vapor de água (*Water vapor permeability – WVP*) foi calculada através da Equação (1) e expressa em $\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{KPa}$.

$$\text{WVP} = ((\Delta w/\Delta t) \times \delta) / (A \times \Delta P), \quad (1)$$

onde:

$\Delta w/\Delta t$ foi calculada por regressão linear dos pontos experimentais de ganho de peso (g) da célula, medida em função do tempo; δ é a espessura de cada filme (mm); A a área exposta de cada amostra de filme; ΔP o diferencial de pressão de vapor d'água através do filme (1753,55 Pa) para a solução saturada de NaCl a 25 °C.

3.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E ÓPTICA DOS FILMES

3.5.1 Caracterização termogravimétrica

A perda de massa pela degradação térmica do filme controle e das *blendas* de amido/PELBD foi determinada por análise Termogravimétrica/Calorimetria Diferencial de Varredura (TG/DSC), utilizando porta amostra de alumínio nas seguintes condições: amostras de aproximadamente 9 mg, atmosfera contendo ar seco (razão 60 mLmin⁻¹), velocidade de aquecimento de: 20 °C·min⁻¹ e intervalo de temperatura de análise de 0 a 1000 °C, em um equipamento Mettler Toledo (modelo TG/DSC-1). Os estudos térmicos dos filmes foram

realizados no Laboratório de Estudos de Materiais (LEMat) da Universidade Federal de Mato Grosso – CUA.

3.5.2 Grupos funcionais por infravermelho

Os espectros das *blendas* foram analisados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), em modo de absorvância com 32 varreduras e 4 cm^{-1} de resolução (Shimadzu, IRPrestige-21). As análises foram realizadas no Laboratório de Controle de Processos (LCP) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.5.3 Morfologia

A distribuição e a caracterização dos elementos químicos foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura. As microscopias das amostras foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 6060, operando em 20 kV. As análises foram realizadas no LCME-UFSC. Cada amostra foi preparada pela deposição de uma pequena quantidade sobre uma fita de carbono fixada em porta amostras de alumínio e posterior metalização com uma fina camada de ouro.

3.5.4 Determinação da solubilidade dos filmes em água

Para a determinação da solubilidade total em água (SA) referente às *blendas* de amido/PE, as amostras de filmes foram cortadas (6 cm^2) e transferidas para placas de Petri para serem secadas à temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h em estufa com circulação e renovação de ar para obtenção da massa inicial. Posteriormente, foram imersas em 30 mL de água destilada, em frascos de Erlenmeyers de 125 mL e colocadas em um agitador mecânico, a $25\text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação a uma velocidade de 150 rpm. Após 24 h de agitação, as amostras foram removidas e secadas novamente a temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$ por mais 48 h para determinação da massa final. O procedimento para determinação da solubilidade em água foi definido como a quantidade de sólidos solúveis em relação à quantidade inicial de sólidos secos, adotando método descrito por LEE, SHIM e LEE (2004), com modificação da temperatura de secagem e calculada através da Equação (2). O procedimento foi conduzido no Laboratório de Embalagens do Instituto Federal Catarinense – IFC Campus Concórdia/SC, e realizado em triplicata e com duas repetições.

$$SA = (m_i - m_f) \times 100/m_i \quad (2)$$

3.5.5 Intumescimento dos filmes

Para a determinação do grau de intumescimento (GI) das *blendas* de PE/amido, foram adotados métodos descritos por LEE, SHIM e LEE (2004). Os ensaios foram realizados junto ao Laboratório de Embalagens do Instituto Federal Catarinense – IFC Campus Concórdia/SC, onde as amostras de filmes (6 cm²) foram pesadas, imersas em frascos de Erlenmeyers de 125 mL, contendo 75 mL de água destilada e acondicionadas em estufa com circulação e renovação de ar durante 6 h a 25 °C. Posteriormente, foi removido o excesso de água da superfície dos filmes, com papel filtro, pelo período de 1 min. Cada corpo-de-prova foi colocado entre duas folhas de papel filtro e pesado novamente para calcular, através da Equação (3), a quantidade de água que cada filme absorveu durante o período de 6 h.

$$GI = (m_f - m_i) \times 100/m_f \quad (3)$$

3.5.6 Atividade de água

A determinação da atividade de água foi realizada utilizando-se o aparelho LabMaster®, Aw-Novasina AG CH-8853, operando à temperatura de 25 °C. As amostras foram cortadas respeitando o diâmetro de 2,5 cm, correspondente às cápsulas que foram inseridas no equipamento para realização da leitura direta. O procedimento foi conduzido no Laboratório de Embalagens do Instituto Federal Catarinense – IFC Campus Concórdia/SC, sendo realizado em triplicata.

3.5.7 Caracterização óptica dos filmes

A determinação dos parâmetros de cor foi realizada através da medida instrumental por colorímetro (Minolta® Color Reader, modelo CR400), com fonte de luz padronizada, usando-se as coordenadas L, a*, b* do sistema CIELab. O procedimento foi conduzido no Laboratório de Embalagens do Instituto Federal Catarinense – IFC Campus Concórdia/SC. Os filmes foram colocados em superfícies planas, evitando-se sobreposições, e foram realizadas leituras de refletância diretamente em contato com as amostras. Foram realizadas cinco leituras por unidade de amostra em pontos diferentes. A partir destes

dados foram calculados os índices de amarelecimento (Y_i), transparência (W_i) e diferença de cor (ΔE) através das Equações (4), (5) e (6) (AHMADI *et al.*, 2012).

$$Y_i = \frac{142.86}{L} \quad (4)$$

$$W_i = 100 - \sqrt{(100 - L)^2 + a^2 + b^2} \quad (5)$$

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L)^2 + (a^* - a)^2 + (b^* - b)^2} \quad (6)$$

3.5.8 Migração de ácido cítrico em meio simulante

A determinação da migração de ácido cítrico para um meio simulante foi avaliada através de amostras que correspondem à idêntica área das “saquetas” utilizadas na avaliação com as amostras de leite. Assim, foram adicionados em frascos de Erlenmeyers 150 mL de água destilada (simulante) e as amostras de cada embalagem, as quais foram armazenadas sob refrigeração em temperatura controlada de 8 °C em câmara B.O.D (ELETROlab, modelo 101/M3). O tempo de armazenamento foi de 10 dias, sendo retiradas amostras diariamente de cada tratamento para determinação do AC migrado. A determinação do AC foi realizada através de titulometria, seguindo a metodologia definida pelo Instituto Adolfo Lutz (2005). Os procedimentos foram realizados junto ao Laboratório de Embalagens do Instituto Federal Catarinense – IFC Campus Concórdia/SC.

3.6 DEGRADABILIDADE DOS FILMES

Entre as vantagens da produção de uma *bioblenda*, onde ocorre à substituição parcial do polímero sintético por um natural, é a capacidade de degradação. Neste contexto, a degradabilidade é uma característica de fundamental importância para *blendas*, e neste estudo foi avaliada de 2 formas: em meio inoculado com *Aspergillus niger* e degradação por ação enzimática.

3.6.1 Biodegradação em meio inoculado com *Aspergillus niger*

A determinação da biodegradabilidade dos filmes foi realizada de acordo com Mani e Bhattacharya (1998), através da inoculação de amostras dos filmes (10 cm x 2,5 cm) em meio Potato Dextrose Agar (PDA) contendo *Aspergillus niger*, incubado em temperatura ambiente (25 °C). Após 21 dias de incubação, os filmes foram examinados quanto à evidência de crescimento de colônias e morfologia típica. Na análise gravimétrica, para a verificação da perda de massa, os corpos de prova de cada amostra foram pesados antes de serem submetidas ao contato com o meio contendo micro-organismo e após o término de cada período, para obter, assim, a porcentagem de perda de massa decorrente da biodegradação por *Aspergillus niger*. O procedimento foi conduzido no Laboratório de Embalagens e Laboratório de Microbiologia do Instituto Federal Catarinense – IFC Campus Concórdia/SC.

3.6.2 Degradação enzimática

Na determinação da degradação por via enzimática, amostras dos filmes coletadas (100 mm x 25 mm) foram submetidas a temperatura de 70 °C por 48 h em estufa e posteriormente pesadas. Na sequência foram colocadas em dispositivos de degradação contendo 15 mL de solução tampão fosfato (pH 7,0) e 0,1 mL de enzima α -amilase (Thermamil[®], Novozyme) e incubadas por 96 h a 37 °C, em agitador orbital de 110 rpm em *shaker*. Decorrido esse processo, as amostras foram lavadas e secas para determinação da perda de massa. Os procedimentos foram realizados no Laboratório de Sistemas Porosos – LASIPO da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, seguindo determinações técnicas da enzima Thermamil (Novozyme), Bajpal e Shrivastaya (2005), com algumas adaptações.

3.7 AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DAS EMBALAGENS AMIDO/PE SOBRE O LEITE

3.7.1 Acondicionamento das amostras de leite nas *blendas* elaboradas

Foi utilizado leite pasteurizado oriundo da Planta Piloto de Processamento de Leites do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Catarinense - IFC, Câmpus de Concórdia. As amostras

foram coletadas ao término do processo de pasteurização e transportadas em frasco Erlenmeyer em caixas isotérmicas.

Posteriormente, as amostras foram acondicionadas em “saquetas” confeccionadas com o filme amido/PE e com o filme controle (FC). Para cada material, foram preparadas embalagens com as amostras de leite, correspondentes a três amostras analisadas a cada dia de avaliação do armazenamento total de 10 dias. A avaliação com tempo prolongado de armazenamento do leite pasteurizado visa compreender possíveis alterações atribuídas pela interação embalagem e produto, tendo em vista que comercialmente o prazo de validade do leite pasteurizado é em média de 3 a 4 dias.

Após acondicionar as amostras com auxílio de provetas nas “saquetas”, estas foram seladas em seladora automática (Barbi[®], modelo M300-T). Após a selagem, as amostras foram armazenadas sob refrigeração a temperatura controlada (temperatura comercial de refrigeração de 8 °C) em câmara B.O.D (ELETROlab, modelo 101/M3). Durante o tempo de armazenamento amostras de cada tratamento foram retiradas a cada dois dias para avaliação microbiológica.

3.7.2 Avaliação de UFC·mL⁻¹ no tempo de armazenamento do leite pasteurizado

As análises para determinação de Unidades Formadoras de Colônias por mililitro (UFC.mL⁻¹) foram realizadas através do método de Citometria de Fluxo, segundo ISO 21187 - IDF Standart 196:2004 no equipamento Bentley Bactocount IBC, junto ao Laboratório Estadual da Qualidade do Leite, do Centro Estadual de Pesquisa e Diagnóstico em Alimentos – CEPDA, localizado no município de Concórdia/SC.

3.8 TRATAMENTO DE DADOS

Todos os dados foram analisados por meio da análise de variância com dois fatores (ANOVA) para estimar efeitos significativos ($p < 0,05$) entre as amostras em resposta as variáveis do processo (tratamento, tempo, condição). O teste de Tukey foi utilizado para estimar as diferenças mínimas significativas entre as médias ao nível de 5% de significância. Todas as análises estatísticas e cálculos de média e desvios-padrão foram realizados utilizando-se o software Statistica versão 10 (Statsoft).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESPESSURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS

A avaliação da espessura e das propriedades mecânicas é de grande importância para análise de filmes. A Tabela 3 apresenta os resultados das análises das *blendas* de amido/PE, tanto no sentido que corresponde à direção de máquina (DM), quanto no sentido da direção transversal à máquina (DT).

As propriedades mecânicas dos filmes foram influenciadas pelo teor de amido presente na composição. Com o aumento da concentração de MA nas *blendas*, os filmes apresentaram uma maior espessura e uma redução dos valores das propriedades mecânicas de resistência máxima à tração ($R_{m\acute{a}x}T$) e alongamento até a ruptura (A_{rup}) dos materiais, quando comparados ao FC.

Tabela 3 - Espessura e propriedades mecânicas.

		Espessura (mm)	Resistência Máxima a Tração (MPa)	Alongamento (mm)
		Média	Média	Média
DM	FC	0,099 ± 0,009 ^a	20,80 ± 5,81 ^a	536,01 ± 153,13 ^a
	F20	0,135 ± 0,029 ^{a,b}	17,02 ± 2,40 ^a	516,32 ± 31,76 ^a
	F40	0,171 ± 0,032 ^{b,c}	7,38 ± 1,64 ^b	87,18 ± 27,02 ^b
	F60	0,208 ± 0,012 ^c	7,11 ± 2,63 ^b	166,55 ± 105,97 ^b
DT	FC	0,095 ± 0,016 ^a	13,90 ± 5,98 ^a	703,48 ± 222,40 ^a
	F20	0,128 ± 0,013 ^a	12,67 ± 2,22 ^a	664,72 ± 73,12 ^a
	F40	0,177 ± 0,017 ^b	4,10 ± 0,88 ^b	175,58 ± 126,88 ^b
	F60	0,179 ± 0,033 ^b	3,20 ± 1,05 ^b	87,16 ± 33,56 ^b

*Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre os resultados ($p < 0,05$)

Fonte: o autor.

No que se refere à espessura dos filmes, tanto no sentido DM com DT, destaca-se uma diferença significativa ($p < 0,05$) entre os filmes com maior adição de MA, F40 e F60, quando comparados ao FC. Já o filme F20 (DM e DT) não demonstrou diferença na espessura quando comparado a FC. Desta forma, o incremento de MA nas composições proporcionou um aumento na espessura dos filmes. Maranhão e

colaboradores (2013) destacaram que um aumento na espessura dos filmes pode estar associado ao aumento da concentração de amido na composição.

Em relação à resistência máxima à tração dos filmes foi observado um comportamento semelhante tanto para análise dos filmes em DM quanto DT (Tabela 3), com redução da $R_{\text{máx}}T$ mediante incorporação da MA aos filmes. Esta redução na $R_{\text{máx}}T$ foi mais expressiva na análise DT devido a limitação da mobilidade das moléculas de amido (WOGGUM; SIRIVONGPAISAL; WITTAYA, 2014).

As reduções mais expressivas na $R_{\text{máx}}T$ são atribuídas aos filmes de maior concentração de MA na composição, F40 e F60. O mesmo comportamento foi descrito por Chen, Liu e Zhang (2014), que relataram uma redução da resistência à tração com o aumento de amido na composição de filmes de sulfato de celulose, plastificados com glicerol. Estes autores destacaram que o amido pode ser considerado um material de preenchimento e não de reforço. Segundo Pedroso e Rosa (2005), outra característica importante que pode explicar a redução da resistência à tração após a adição de amido ao PELBD pode estar relacionada a baixa tensão interfacial entre os componentes da mistura, o que levaria à ruptura mecânica na interface da mistura (PEDROSO; ROSA, 2005).

De acordo com WALKER; TAO; TORKEKELSON, (2007), independentemente do processo de fabricação utilizado, elevados teores de amido na formulação de uma mistura com polietileno, ocasionará em uma redução da $R_{\text{máx}}T$. As propriedades mecânicas dos filmes, tais como a resistência à tração e o alongamento na ruptura são importantes para o funcionamento adequado dos materiais de embalagem, sendo que estas propriedades podem ser influenciadas pela interação entre o polímero e os compostos químicos (SIRACUSA *et al.*, 2008).

O alongamento à ruptura indica a flexibilidade e estiramento do material no momento de ruptura dos filmes submetidos à tração (BOURTOOM; CHINNAN, 2008). Conforme pode ser visualizado na Tabela 3, a adição de 20 % de MA (F20) não apresentou efeito significativo ($p < 0,05$) tanto para DM quanto em DT quando comparado a FC. Nas misturas que contém a maior concentração da MA na composição (F40 e F60), foi observada uma redução significativa nos valores obtidos para o ensaio.

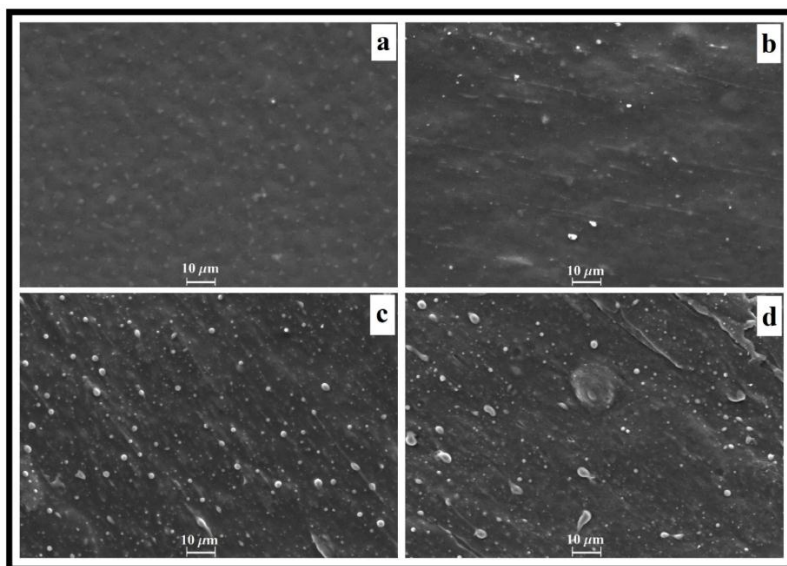
Neste contexto, Pedroso e Rosa (2005) e Zhang e colaboradores (2013) relataram em seus estudos que o alongamento de ruptura diminui com o aumento do teor de amido. A adição de grânulos de amido à

PELBD produz um efeito de enchimento que reflete sobre as propriedades do polímero, ou seja, maior é o módulo da rigidez através dos grânulos e o alongamento diminuiu à medida que aumenta o teor de amido (ST-PIERRE *et al.*, 1997).

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Os filmes elaborados a partir de PELBD com diferentes percentuais de incorporação de MA apresentaram modificações superficiais quando avaliados através das imagens de microscopia, como pode ser visto na Figura 5.

Figura 5 – Micrografias MEV (x 1000) dos filmes controle (a), F20 (b), F40 (c) e F60 (d).



Nota: (a) FC, (b) F20, (c) F40 e (d) F60.

Fonte: o autor.

A imagem obtida para o filme controle (Figura 5a) sugere que o material apresenta superfície mais homogênea quando comparado com os demais materiais avaliados. Para os materiais obtidos pela mistura de PELBD e amido, a dispersão de aglomerados visíveis pode estar

associada ao aumento crescente da concentração da mistura de amido, sugerindo que os aglomerados correspondam à alteração morfológica proporcionada pelo amido incorporado.

Entre os materiais avaliados não foram observadas irregularidades ocasionadas por fissuras e furos nos filmes. No entanto, foram observadas alterações crescentes nos filmes que tiveram incorporações com a mistura de amido, principalmente para F40 e F60, pela presença de aglomerados. Estas irregularidades nas superfícies dos filmes foram proporcionais à concentração de amido incorporado. Esse comportamento pode ser explicado pela presença de cadeias poliméricas de diferentes naturezas na composição dos materiais (GARG; JANA, 2007), de modo que o material resultante nem sempre é homogêneo (DOS SANTOS PIRES *et al.*, 2008; SILVEIRA *et al.*, 2007).

4.3 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE COR

Os parâmetros de cor são de grande importância na análise de filmes destinados a aplicação em alimentos. Estes parâmetros permitem que seja mensurada a variação total da cor relacionada a diferentes condições de produção a partir das coordenadas L, a^* e b^* , bem como dos índices de amarelecimento e de branco para os materiais que compõe as *blendas*. A Tabela 4 apresenta os parâmetros de cor obtidos a partir da avaliação dos filmes.

Tabela 4 - Parâmetros de Cor L, a^* , b^* e Variação Total de Cor (ΔE) dos materiais

	L	a^*	b^*	ΔE
	Média	Média	Média	Média
FC	98,37 ± 0,34 ^a	-0,35 ± 0,02 ^a	1,42 ± 0,05 ^a	1,00 ± 0,26 ^a
F20	97,69 ± 0,34 ^{a,b}	-0,38 ± 0,01 ^a	2,24 ± 0,44 ^b	1,88 ± 0,42 ^a
F40	96,72 ± 0,66 ^c	-0,22 ± 0,04 ^b	3,65 ± 0,42 ^c	3,46 ± 0,78 ^b
F60	96,97 ± 0,34 ^{b,c}	-0,25 ± 0,03 ^b	3,54 ± 0,34 ^c	3,20 ± 0,50 ^b

*Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre os resultados ($p < 0,05$)

Fonte: o autor.

Os resultados da Tabela 4 evidenciam alto índice de transparência, evidenciados através dos valores elevados da luminosidade (L). Os dados mostram que F20 não difere

estatisticamente ($p < 0,05$) de FC, bem como não difere F60. A composição F40 mostra-se estatisticamente igual a F60 ($p < 0,05$).

Pode-se observar pelos dados correspondentes ao parâmetro a^* (eixo verde – vermelho) da escala CIELab, valores que mostram variações significativas ($p < 0,05$) entre dois agrupamentos de materiais. O primeiro grupo de dados constituído pelo FC e F20 evidencia pequena tendência à cor verde, comportamento que também é visto no grupo dos materiais com maior teor de mistura de amido. No entanto, de forma menos expressiva, fazendo com que os agrupamentos sejam estatisticamente diferentes.

Com relação ao parâmetro b^* (eixo azul – amarelo) da escala CIELab, os dados evidenciam que os materiais possuem pequena tendência à cor amarela, com diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as composições contendo MA e produzidas somente com PELBD (FC). Destaca-se que os materiais com os dois maiores teores de MA apresentaram os valores de b^* significativamente diferente dos demais, porém não diferentes estatisticamente ($p < 0,05$) entre si.

Quanto a variação total de cor, todos resultados foram inferiores ($\Delta E < 5,0$) ao nível de diferença facilmente percebida pela detecção de cores do olho humano (FORNARI, 2006; FRANCIS, 1983). Dessa forma o aspecto visual de cor não sugere diferença entre os materiais. Cabe à análise estatística a diferença atribuída entre os mesmos, sendo que o agrupamento de F40 e F60 mostrou variações significativas ($p < 0,05$) se comparado aos demais, aumentos que possivelmente podem ser atribuídos à cor característica da matéria-prima amido de mandioca (VEIGA-SANTOS *et al.*, 2005). A incorporação de MA mostrou efeito não significativo ($p < 0,05$) no material F20 se comparado ao FC, de modo que este material pode ser considerado estatisticamente o indicado para formatação de embalagens substitutas ao FC, sem interferência quanto o aspecto visual de cor, a qual é uma importante característica comercial para materiais destinados a produção de embalagens de alimentos.

Os parâmetros da escala CIELab possibilitam ainda que sejam determinados os índices de amarelecimento e índices de transparência. Em filmes obtidos com a incorporação de MA, o aumento do índice de amarelecimento é esperado. O desenvolvimento de cor observado através do Y_i pode ser resultado de reações químicas promovidas pelo emprego de temperatura no processamento do material, tais como a reação de Maillard, relatada por outros autores (GUERRERO *et al.*, 2012). No estudo de Lopez e seus colaboradores (2014), filmes

compostos de termoplásticos e quitosana tem o desenvolvimento de cor atribuída ao escurecimento não enzimático (reação de Maillard).

Segundo trabalho realizado por Chillo e colaboradores (2008), que estudou a obtenção de filmes a partir de biopolímeros, estes destacaram que os parâmetros Y_i , b^* e L da escala CIELab permitem sugerir que a presença de biopolímero dá origem a um filme escuro. Comentam ainda que o aumento da concentração dos biopolímeros faz com que os referidos parâmetros tenham valores elevados. O mesmo comportamento foi observado no presente estudo, evidenciado pelos resultados que são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros para Índice de amarelecimento (Y_i) e Índice de transparência (W_i) dos materiais

	Y_i Média	W_i Média
FC	2,07 ± 0,07 ^a	97,79 ± 0,24 ^a
F20	3,28 ± 0,65 ^b	96,74 ± 0,44 ^b
F40	5,39 ± 0,66 ^c	95,08 ± 0,74 ^c
F60	5,21 ± 0,51 ^c	95,34 ± 0,45 ^c

*Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre os resultados ($p < 0,05$)

Fonte: o autor.

Tanto para Y_i quanto para W_i observa-se variações significativas ($p < 0,05$) entre as composições com adição de MA em relação ao FC, bem como F20 difere de FC e também dos materiais com maiores teores de MA (F40 e F60), os quais não possuem diferenças significativas ($p < 0,05$) entre si. Os resultados de Y_i mesmo para as composições com maior teor de MA mostraram-se menores quando comparado aos dados obtidos no estudo de Taqi, Mutihac e Stamatina (2014), onde foram avaliadas misturas entre fécula de mandioca e pectina, ou seja, uma menor tendência ao amarelecimento. Já para W_i , o presente estudo mostra maior tendência à cor branca, com valores maiores aos obtidos no estudo referenciado.

Ainda é importante destacar que o processamento pode influenciar na coloração dos filmes obtidos, uma vez que as reações que podem ocorrer no processo de extrusão são controladas pela composição

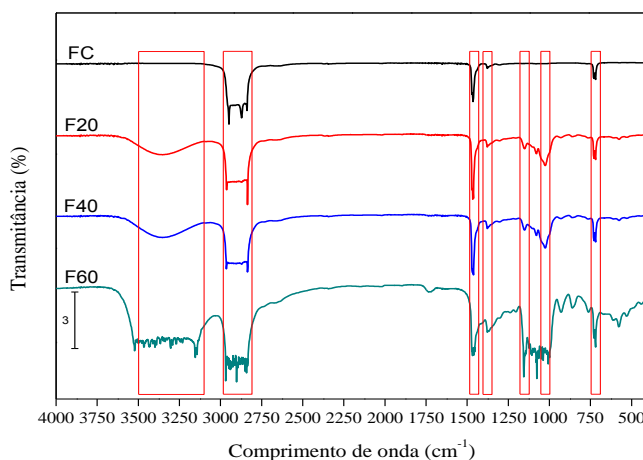
dos materiais, temperatura e tempo de permanência no processamento, influenciando as propriedades físico-químicas e a taxa de reação de Maillard (GUERRERO *et al.*, 2012; XU; YAO, 2009). Forças de cisalhamento inerentes ao processo de extrusão aceleram a reação de Maillard, a qual é promovida mediante altas temperaturas e baixos teores de umidade durante a extrusão (GUERRERO *et al.*, 2012; SU *et al.*, 2012).

Mensurar a variação de cor dos materiais faz parte da avaliação que caracteriza a origem do filme e a aceitação pelo consumidor. Em invólucros que objetivam a visualização do que é embalado, é preferível materiais com maior transparência e menos coloridos. Em contrapartida, em produtos onde não há necessidade de exposição do produto, ou que o objetivo seja esconder o que é embalado, é preferível materiais mais coloridos e com menor transparência (DE MORAES *et al.*, 2013).

4.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO FT-IR

Um espectro representativo da avaliação na região de infravermelho para o PELBD e os materiais que contém a MA, no intervalo de $4000-400\text{ cm}^{-1}$, mostra a ocorrência de picos característicos dos componentes presentes na composição da mistura, os quais são apresentados na Figura 6.

Figura 6 – Espectros de infravermelho dos filmes de MA/PELBD.



Fonte: o autor.

A espectroscopia na região de infravermelho foi utilizada com o objetivo de analisar as possíveis modificações químicas nos materiais processados com os diferentes teores de MA. O espectro permite visualizar a prevalência de picos de absorção típicas de grupos funcionais do PELBD, tais como as observadas na região de 2930 – 2850, 1475, 1340 e 725 cm^{-1} , indicando uma deformação simétrica e assimétrica do CH_2 da cadeia do polímero, atribuídas pela predominância no espectro referente ao filme controle e que se mantiveram nos demais materiais com algumas variações.

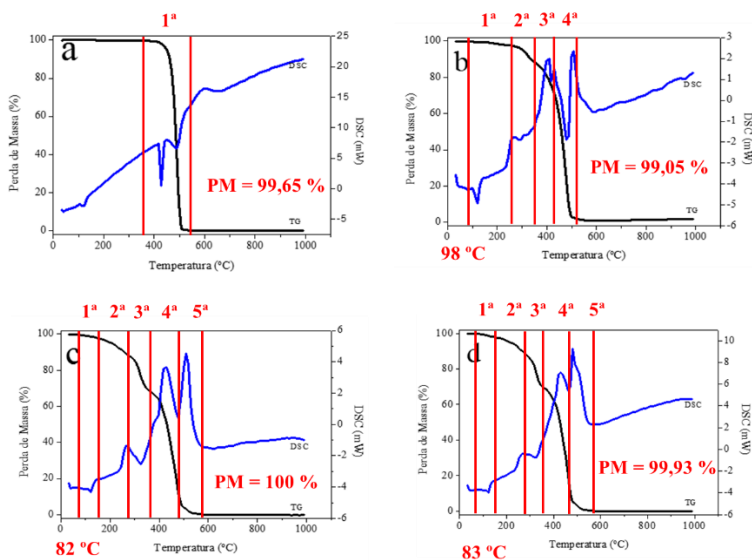
Os materiais que contém em sua formulação a incorporação crescente da MA e conseqüentemente, redução do percentual de PELBD (F20, F40 e F60), mostram variação da frequência e da intensidade dos picos na região entre 1475 e 725 cm^{-1} . Com teores da MA crescentes nas diferentes composições, foi possível observar o aumento na intensidade dos picos característicos do amido, nas regiões de 3330 cm^{-1} para alongamento de O-H (KWEON *et al.*, 2000; PARK *et al.*, 2000; RIVERO; BALSAMO; MÜLLER, 2009), 1030 cm^{-1} para alongamento de C-O e 1150 cm^{-1} para o grupo glicosídico (PAWLAK; MUCHA, 2003).

Pela análise dos espectros de infravermelho para os materiais contendo a MA na composição, observa-se que estes reúnem as principais bandas pertinentes aos compostos utilizados na *blenda*, de modo que a identificação de picos característicos associadas com outros componentes incorporados através da MA não foram identificados nos filmes preparados.

4.5 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG/DSC)

O estudo térmico permite analisar o perfil da perda de massa dos materiais com incorporação da mistura de amido, de modo que seja possível, em comparação ao filme controle, investigar a influência do amido na resistência térmica dos filmes. Os termogramas são obtidos devido à volatilização dos produtos de degradação em função da temperatura à qual são submetidas as amostras dos filmes. As curvas resultantes da análise permitem visualizar que a incorporação de amido exerceu efeito na estabilidade térmica, com impacto na decomposição dos materiais, conforme mostrado na Figura 7.

Figura 7 – Curvas de TG e DSC dos diferentes materiais avaliados.



Nota: (a) FC, (b) F20, (c) F40 e (d) F60.

Fonte: o autor.

A análise dos termogramas permite evidenciar comportamentos similares entre os materiais avaliados. No que se refere às curvas de TG-DSC do filme 20 % foi observada uma estabilidade térmica até 98 °C, sendo que a perda de massa total do filme 20% se estabeleceu em 99,05 %, ocorrendo em 4 etapas consecutivas, onde a primeira foi entre 98 °C até aproximadamente 265 °C, com perda de massa de 2,54 %. Esta perda de massa é decorrente da saída de água intrínseca do filme, conforme descrito no estudo de LIU e colaboradores (2009), além de evidenciar um pico endotérmico em aproximadamente 130 °C. A segunda etapa de decomposição térmica ocorreu entre 265 °C a 347 °C com 9,59 % de perda de massa. Já a terceira etapa ocorreu entre 347 °C até 410 °C, com perda de massa de 10,12 % apresentando um pico exotérmico em 405 °C. A quarta e última etapa ocorreu até 495 °C apresentando dois picos exotérmicos em 425 °C e 510 °C. Os picos exotérmicos observados nas curvas DSC do filme 20 % (Figura 7B) são devidos à decomposição oxidativa da matéria orgânica em atmosfera de ar.

As análises térmicas TG-DSC dos materiais F40 e F60 apresentaram a decomposição térmica em 5 etapas consecutivas, com

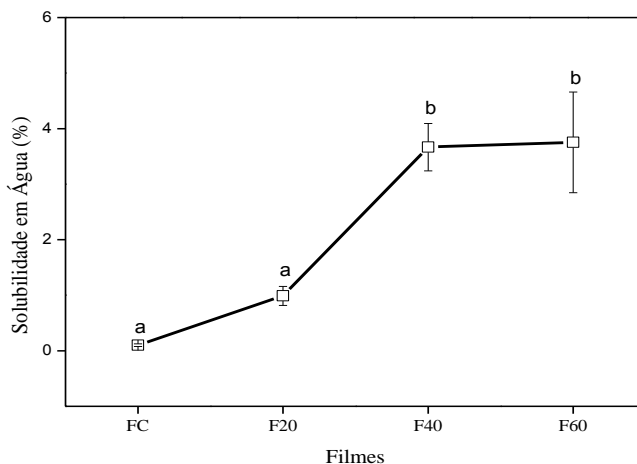
estabilidade térmica até 82 °C e 83 °C e perda de massa total de 100 % e 99,93 %, respectivamente. A primeira etapa ocorreu entre 82 a 142 °C para F40 e entre 83 a 157 °C para F60, com perda de massa de 1,55 % e 1,93 %, respectivamente. F40 apresentou pico endotérmico em 133 °C, decorrente da saída da água superficial adsorvida do filme. A segunda etapa para o material F40 ocorreu entre 142 a 279 °C, com perda de massa de 10,47 %, apresentando um pico exotérmico em 274 °C. Para F60 uma perda de massa de 10,15 % ocorreu entre 157 a 283 °C. Segundo Mano, Koniarova e Reis (2003) e Aggarwal, Dollimore e Keon (1997) essa fase de decomposição está relacionada à pirólise do amido.

Segundo Garg e Jana (2011), a terceira etapa de degradação é devida à fase de despolimerização do material que compõe as *blendas*; dessa forma, os valores aferidos foram 18,75% e 18,60% de perda de massa ocorridas até 353°C e 359°C para F40 e F60, respectivamente. O material F40 mostrou na quarta etapa de decomposição térmica até 489°C, com perda de massa de 63,68% e com pico exotérmico em aproximadamente 330°C. Nessa mesma etapa, F60 teve perda de massa de 64,18% em decomposição térmica ocorrida até 479°C. A quinta e última etapa ocorreu até 579°C e 565°C com 5,55% e 5,15% de perda de massa para F40 e F60, respectivamente.

A decomposição térmica do filme controle ocorreu em apenas uma etapa, com perda de massa total de 99,65 % entre as temperaturas de 380 à 523 °C. Entretanto, diferentemente das curvas obtidas a partir das *blendas* de PELBD com diferentes porcentagens (20, 40 e 60 %) de amido (fécula + glicerol) reticuladas com ácido cítrico, o filme controle apresentou alta estabilidade térmica, ou seja, de acordo com o incremento de MA nas *blendas* com PELBD, houve uma redução na estabilidade térmica do material.

4.6 SOLUBILIDADE

Os filmes elaborados com as maiores concentrações de MA incorporadas ao PELBD mostraram aumento de solubilidade em relação ao FC, como pode ser visto na Figura 8.

Figura 8 – Solubilidade dos materiais.

Nota: Letras iguais não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo teste de Tukey.

Fonte: o autor.

A representação gráfica permite distinguir dois grupos para os valores de solubilidade, os quais diferem estatisticamente ($p < 0,05$) entre si. Desta forma, tem-se um grupo formado pelo controle (FC) e pela *blenda* de menor percentual de MA na composição (F20), e um segundo agrupamento formado por F40 e F60, sendo as composições de maior incremento de MA. Dentro de cada agrupamento não foram observadas diferenças significativas ($p < 0,05$).

O aumento da solubilidade observado na Figura 8 apresenta o comportamento esperado para filmes com acréscimo de amido em sua constituição. Os resultados obtidos estão em conformidade com trabalhos realizados por Brandelero, Grossmann e Yamashita (2011) e Chiumarelli e Hubinger (2012), os quais reportam que com o aumento das concentrações de amido na mistura, maiores serão os valores da solubilidade do material obtido.

Mesmo em percentuais menores de amido na mistura, o aumento da solubilidade é mostrado. No estudo de Tongdeesoontorn e colaboradores (2011), filmes preparados com 5% de amido de mandioca e 1,5% de glicerol apresentaram solubilidade de 73%, evidenciando a hidroflicidade característica destes componentes.

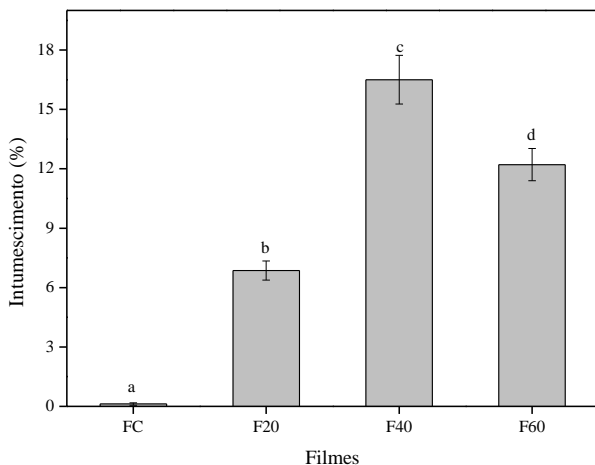
Atribui-se o caráter hidrofílico como propriedade marcante do glicerol e que influencia diretamente a solubilidade de um material polimérico. Assim, o glicerol, além de interagir com a matriz do filme, aumenta o espaço entre as cadeias, o que facilita a migração da água para o filme e, conseqüentemente, o aumento da solubilidade (MATTA JR *et al.*, 2011).

4.7 INTUMESCIMENTO

Avaliar o grau de intumescimento é importante em complexos poliméricos nos quais se busca potencial fator degradável, uma vez que este parâmetro está diretamente relacionado à solubilidade em água, podendo influenciar os materiais principalmente com relação a resistência à água, dentre elas, as propriedades mecânicas e capacidade de degradação.

Em relação ao parâmetro de intumescimento, podem ser percebidos variações entre as composições com o aumento da concentração de MA incorporado aos filmes, conforme mostra a Figura 9.

Figura 9 – Intumescimento dos materiais.



Nota: Letras iguais não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo teste de Tukey.

Fonte: o autor.

O ensaio de intumescimento mostrou que houveram diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) entre os materiais avaliados. Pode ser observado, que o aumento na concentração de MA nas *blendas* poliméricas proporcionou melhora da capacidade de absorção d'água. No entanto, o tratamento F60 apresentou um menor valor que o tratamento F40, possivelmente atribuído à baixa disponibilidade de amido para retenção de água, podendo ser atribuída à eficiente formação da matriz polimérica (OLSSON *et al.*, 2013). Imagens de morfologia de superfície, mostram que F60 não apresentou superfície homogênea, podendo ter ocasionado pontos de alta concentração de polímero sintético, o qual não possui característica hidrofílica.

Versino e Garcia (2014) destacam em seu estudo que partículas de material de enchimento promovem a geração de espaços vazios na interface polímero material de enchimento. Além disto, os defeitos na superfície facilitam o transporte de moléculas de água ao longo destas regiões. Assim, ressalta-se que o aumento da capacidade de intumescimento dos materiais avaliados deve-se à incorporação de compostos hidrofílicos.

4.8 PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA

A incorporação de massa às células de permeabilidade ao vapor de água tem seu valor acrescido conforme o aumento das concentrações de MA nos materiais. Essa incorporação é correspondente à quantidade de moléculas adsorvidas do exterior da célula de permeação, que mediante um gradiente de concentração, através da dessorção são transportadas ao interior das células. Os resultados deste comportamento são relacionados na Tabela 6.

Tabela 6 – Permeabilidade média ao vapor d'água dos materiais.

	Permeabilidade ao vapor de água ($\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{dia}\cdot\text{kPa}$)
FC	$0,0011 \pm 0,0004^a$
F20	$0,0047 \pm 0,0018^a$
F40	$0,0150 \pm 0,0031^b$
F60	$0,0189 \pm 0,0016^b$

Nota: Letras iguais não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo teste de Tukey.

Fonte: o autor.

A análise de permeabilidade ao vapor de água mostra a ocorrência de dois grupos de dados distintos entre si ($p < 0,05$), bem como sem diferenças estatisticamente significativas para os materiais que os contemplam. O mesmo comportamento foi observado na aferição da solubilidade dos materiais, quando da ocorrência desta mesma subdivisão entre os filmes analisados.

Essa relação direta é mostrada no estudo de Osés e colaboradores (2009), os quais apontam a permeabilidade ao vapor de água como sendo um fenômeno que indica a solubilidade em água e a difusão das suas moléculas através da matriz da película.

Os estudos de Al-Hassan e Norziah (2012), em conformidade com Chen, Kuo e Lai (2010) demonstraram que o aumento de amido proporciona maior mobilidade e ocorrência de mais espaços entre as cadeias poliméricas devido à inclusão de amido molecular, que por sua vez promove a difusividade do vapor de água. Portanto, mediante o incremento de MA na composição do material e a aferição dos dados de solubilidade e permeabilidade que mostram-se em conformidade, de um modo geral, tem-se que, aumentando a solubilidade e a difusividade do permeante no polímero, aumenta-se a permeabilidade (MATTA JR *et al.*, 2011; PELISSARI *et al.*, 2012), fato o qual também foi observado na análise dos filmes produzidos a partir de MA/PELBD.

Devido à incorporação de polissacarídeos na formulação dos filmes, todos os sistemas testados apresentaram alta no valor de permeabilidade ao vapor de água. De um ponto de vista prático, essa elevação é atribuída à natureza hidrofílica do amido, diferente dos convencionais filmes derivados de petróleo (LI; LIU; MA, 2011; LÓPEZ *et al.*, 2011). Além disso, filmes à base de amido possuem sensibilidade ao teor de umidade, um fator que é difícil de controlar (WILHELM *et al.*, 2003) e que exerce influência com aumento dos resultados de permeabilidade mediante o aumento dos gradientes de umidade relativa (TALJA *et al.*, 2008).

Os resultados de elevação nos valores de permeabilidade ao vapor de água podem também estar relacionados às modificações estruturais da rede polimérica formada pela fécula, através do glicerol que, por ter característica hidrófila, favorece a adsorção e dessorção de moléculas de água (MALI *et al.*, 2002; MARAN *et al.*, 2013; VERSINO; GARCÍA, 2014).

Os grupos hidroxila presentes no glicerol são responsáveis por interações inter e intramoleculares (ligações de hidrogênio) nas cadeias poliméricas, fornecendo filmes com uma estrutura mais flexível (SOUZA *et al.*, 2012). Mediante a propriedade higroscópica e efeito

plastificante do glicerol, uma maior flexibilidade no material é obtida através de movimentos em cadeia sobre a matriz do polímero, reduzindo a rigidez e aumentando a mobilidade molecular dos filmes, facilitando assim a difusão de vapor de água na matriz do polímero (MARAN *et al.*, 2013).

4.9 ATIVIDADE DE ÁGUA (AW)

A Atividade de Água (AW) é um dos parâmetros mais importantes a ser controlado devido a sua relevância na conservação de alimentos, em função de expressar a disponibilidade de água a agentes contaminantes e/ou deteriorantes. Este parâmetro também mostra a importância na caracterização de materiais poliméricos, especialmente quando objetiva-se desenvolver *blendas* biodegradáveis, em função das propriedades hidrofílicas dos componentes que conferem essa característica.

Na determinação da AW dos filmes, os dados obtidos demonstram uma tendência de diminuição dos valores de atividades de água onde há a maior a concentração de MA em *blendas* com PELBD. Os resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Atividade de água dos materiais.

	AW
	Média
FC	0,49 ± 0,01 ^a
F20	0,45 ± 0,01 ^b
F40	0,37 ± 0,00 ^c
F60	0,39 ± 0,02 ^c

Nota: Letras iguais não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo teste de Tukey.

Fonte: o autor.

Os dados da Tabela 7 mostram que os materiais são diferentes ($p < 0,05$) quanto a AW, com exceção das *blendas* F40 e F60, que estatisticamente não apresentam diferença significativa entre si. O menor valor aferido é do material F40 (0,37), que mesmo não contendo a maior concentração de MA teve o menor índice de água livre. Em relação a estes resultados, destacam-se que modificações estruturais da

matriz polimérica podem responder pelo comportamento mostrado na análise. Assim, alterações que as tornem menos densas e somado ao caráter hidrofílico da fécula e glicerol, propiciam condições favoráveis à adsorção e desorção de moléculas de água (ALVES *et al.*, 2007).

Ainda, cabe destacar que o glicerol possui maior afinidade com moléculas de água quando comparado ao amido (ZHANG; HAN, 2006). No entanto, o caráter higroscópico do amido, devido a sua natureza hidrofílica (KAMPEERAPAPPUN *et al.*, 2007), é marcante e acentuado, se comparado aos polímeros de fonte fóssil, podendo corresponder pela diminuição dos valores de AW.

Em estudo semelhante efetuado por Da Silva, Pereira e Druzian (2012) relatou-se que a redução da AW é devido ao número elevado de grupos hidroxila presentes na superfície de nanopartículas adicionadas à matriz do polímero. Dessa forma, uma correlação é feita, sendo a interação por meio de ligações de hidrogênio entre grupos hidroxila que conferem o caráter hidrofílico do amido e as moléculas de água que não estão ligadas, mas presentes na matriz do polímero, fazendo com que ocorra a diminuição da AW.

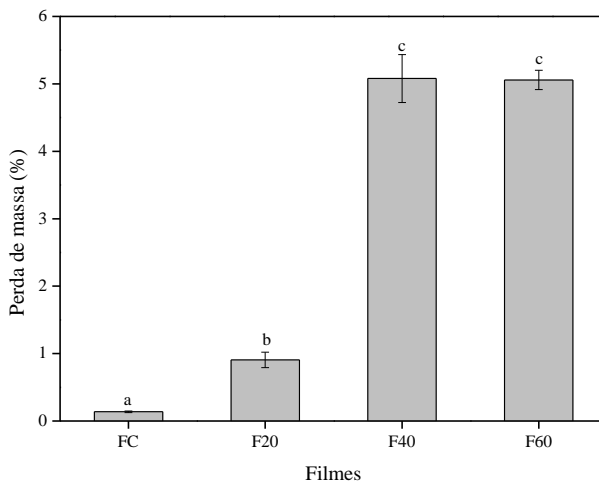
Assim como ocorre para a análise de AW, outros resultados podem ter interferência na soma do conteúdo de água do material mediante vários fatores. A exemplo estão os ensaios de solubilidade e intumescimento. Godbillot *et al.* (2006) relataram que a umidade relativa (UR) em que os materiais são expostos também exerce influência no conteúdo de água, não sendo dependentes apenas da ação do plastificante. Relataram ainda que quantidades relativas dos componentes, água, plastificante e amido representam variáveis interações no material obtido.

4.10 ANÁLISE DE DEGRADAÇÃO

4.10.1 Perda de massa por via enzimática (α -amilase)

A Figura 10 apresenta os resultados da perda de massa das *blendas* de amido/PELBD depois de submetidos ao processo de degradação enzimática pela enzima amilase, comparados ao filme controle.

Figura 10 – Perda de massa dos materiais após 96 horas de incubação com α -amilase.



Nota: Letras iguais não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância pelo teste de Tukey.

Fonte: o autor.

Nos dados obtidos referentes à perda de massa dos filmes após o período de incubação de 96 horas em presença de α -amilase há uma diferença significativa ($p < 0,05$) entre os materiais com acréscimo de amido na composição em relação ao FC. Mesmo entre os materiais com adição de MA, estatisticamente existe diferença ($p < 0,05$) entre F20 e o agrupamento constituído por F40 e F60, *blendas* que contém maior teor de MA e que correspondem aos maiores percentuais de perda de massa.

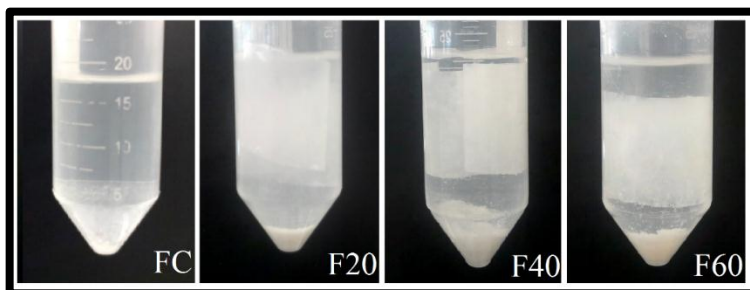
Os materiais com maior teor de amido na composição mostraram ser os que mais sofreram ação da enzima α -amilase. Esse comportamento está em acordo com os estudos de Baran *et al.* (2012), que destacam que os conjugados com as maiores composições de amido mostraram mais perdas de massa quando sofrem ação da α -amilase. Comentam ainda que esta diferença na ação da enzima nas composições com menor teor de amido relacionado a baixos valores quanto à perda de massa, deve-se possivelmente à uma extensa reticulação nos filmes e a uma suposta disponibilidade limitada das cadeias de amido à ação enzimática.

A hidrólise enzimática de misturas que contém amido na composição utilizando α -amilase tem sido relatada em investigações

anteriores, tal como o estudo de Alberta Araújo, Cunha e Mota (2004), os quais avaliaram uma mistura de amido de milho e copolímero poli (etileno álcool vinílico). Quando comparado aos métodos convencionais utilizados para degradar plásticos à base de amido, tal como exposição direta ao solo, que pode demorar semanas ou meses para propiciar séries de dados, o mesmo resultado é descrito pelo cálculo usando o método de degradação enzimática (GANJYAL; WEBER; HANNA, 2007).

Segundo Russo, Truss e Halley (2009), a exposição de amido à ação enzimática da α -amilase tem provado ser um excelente método para determinação do grau e extensão da hidrólise do amido. Neste contexto, a hidrólise do amido faz com que a massa perdida do material fique em suspensão na solução do dispositivo de degradação, conforme mostrado na Figura 11.

Figura 11 – Evidência de acúmulo de amido hidrolisado no dispositivo de degradação.



Fonte: o autor.

Segundo Duarte, Mano e Reis (2010), a difusão de água para dentro da massa da matriz enfraquece a estrutura polimérica, tornando-a sensível a uma degradação mais rápida. Portanto, esse inchaço dos filmes pode ter possibilitado um aumento na exposição da amilose e amilopectina ao ataque enzimático e, conseqüentemente, uma maior degradação.

Além disso, o aumento da susceptibilidade à degradação enzimática é atribuído a gelatinização do amido, por aumentar a reatividade química deste na presença de enzimas amilolíticas, como relatado por KONSULA e LIAKOPOULOU-KYRIAKIDES (2004), NODA *et al.* (2008) e OATES (1997). A degradabilidade devida ao efeito positivo da gelatinização do amido está descrita no estudo de Noda *et al.* (2008), evidenciando um aumento significativo na taxa de

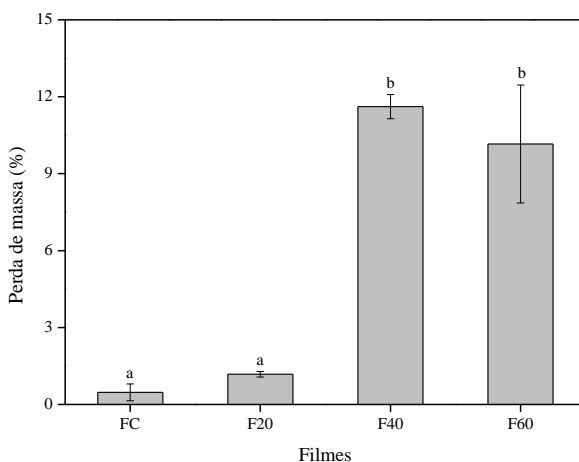
hidrólise após gelatinização de amidos oriundos de batata, batata doce, mandioca, inhame, dentre outros.

Esse efeito tem despertado o interesse em estudar a atribuição do processo de gelatinização quando o material é submetido à extrusão, especificamente considerando-a como um pré-tratamento do amido (BAKS *et al.*, 2008; ZHAN *et al.*, 2006). Dessa forma, o uso de extrusoras tem sido explorado como um meio de manipulação de materiais a base de amido concentrado (BAKS *et al.*, 2008). Considerando que a extrusão é muito empregada em processos industriais de produção de filmes, tem-se facilitado o caminho para propiciar condições de obtenção de material com maior susceptibilidade ao ataque enzimático.

4.10.2 Perda de massa através da incubação com *Aspergillus niger*

Em relação ao FC, os maiores valores percentuais de perda de massa nas *blendas* com PELBD tem como correspondente os materiais onde a concentração de MA é maior, como pode ser visto na Figura 12.

Figura 12 – Perda de massa dos materiais após 21 dias de incubação com *A. niger*.



Nota: Letras iguais não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo teste de Tukey.

Fonte: o autor.

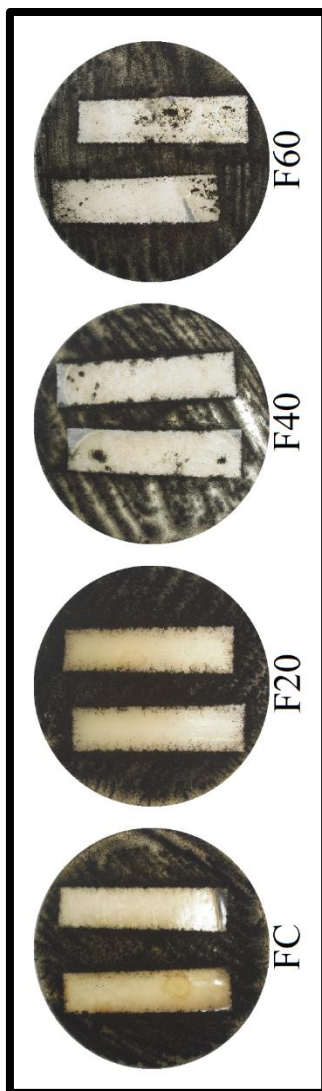
A análise da perda de massa dos filmes evidencia uma diferença significativa ($p < 0,05$) entre dois grupos de materiais. As maiores perdas de massa são atribuídas aos materiais F40 e F60, os quais contêm os maiores teores de MA na composição quando comparados ao grupo FC e F20. Não foram observadas diferenças significativas ($p < 0,05$) dentro dos agrupamentos.

Segundo os autores Shang *et al.* (2009) e Ali *et al.* (2013), a taxa de crescimento dos fungos é atribuída ao aumento da quantidade de amido presente na *blenda*. Tal comportamento é explicado pela facilidade encontrada pelos fungos em utilizar o amido, polímero natural, como fonte de carbono para seu crescimento (CANCHÉ-ESCAMILLA *et al.*, 2011). Nos materiais onde o teor de amido aumenta, a fase de amido torna-se mais contínua, o que pode tornar este mais acessível aos micro-organismos (CHANDRA; RUSTGI, 1997). Além disto, a densa ocupação pelo crescimento dos fungos está relacionada ao tempo de incubação.

Em contrapartida, os baixos valores de perda de massa relacionados aos materiais com menor teor de amido na composição podem estar relacionados à dificuldade encontrada pelos micro-organismos em acessar essa fonte de carbono. Segundo Chandra e Rustgi (1997), quando em baixos teores, o amido pode permanecer ligado à matriz do polímero sintético onde estará protegido. Quanto ao F60, a diminuição dos valores de perda de massa, podem estar relacionados à falta de homogeneidade observada através das microscopias de MEV, favorecendo regiões com maior ação do plastificante glicerol e, portanto, limitando a exposição e/ou disponibilidade da mistura de amido presente no material para consumo e desenvolvimento do fungo inoculado.

A degradação dos polímeros, através da exposição a fungos, pode ser segmentada em ligação dos micro-organismos na superfície do material e crescimento dos mesmos no polímero, fazendo uso de uma fonte de carbono presente nesse meio (THARANATHAN, 2003). Os resultados do crescimento fúngico na superfície dos materiais são evidenciados pela Figura 13.

Figura 13 – Superfícies dos filmes incubados em presença de *A. niger* após 21 dias.



Nota: duplicata de cada filme (10 cm × 2,5 cm) inoculados em meio contendo *Aspergillus niger* (região escura presente nos filmes – retangulares e na placa circular de PDA)

Fonte: o autor.

A Figura 13 apresenta os filmes com as regiões em que houve desenvolvimento de hifas (zonas escuras), indicando crescimento do fungo e ataque ao amido disponível, o qual foi utilizado como fonte de carbono para o seu desenvolvimento. Estes resultados estão em conformidade com o estudo de Canché-Escamilla e colaboradores (2011).

O desenvolvimento de atividade microbiana na superfície dos filmes caracteriza um processo precursor de degradação. Desta forma, com o aumento do contato entre o material e um ambiente rico em micro-organismos, o processo de degradação é desencadeado. Micro-organismos, tais como bactérias, fungos e algas degradam o material, utilizando-o como a sua fonte de alimento (CHANDRA; RUSTGI, 1998; KALE *et al.*, 2007).

Segundo MacKenzie *et al.* (2000), o ataque ao amido presente nos filmes por parte do *A. niger* está relacionado à produção das enzimas amilase e glucoamilase, que podem degradar a amilose e amilopectina, convertendo-as em substrato na forma de glicose. Portanto, a fase inicial de biodegradação começa por reação enzimática ao longo da extensão do polímero, ocasionando surgimento de fissuras que podem difundir água através das regiões amorfas. Desse processo decorrem reações de hidrólise que clivam a matriz polimérica, reduzindo o tamanho da molécula do polímero e, por consequência, a rápida redução do peso molecular (AURAS; HARTE; SELKE, 2004). Portanto, a capacidade de absorção de água e a degradabilidade são as propriedades mais importantes para materiais biodegradáveis (ALBERTA ARAÚJO; CUNHA; MOTA, 2004).

A comparação entre os materiais mostrados na Figura 13 indica uma pequena taxa de adesão de fungos na superfície dos filmes correspondentes ao FC. Esse comportamento de resistência microbiana é inerente ao PELBD, que não é suscetível ao ataque microbiano devido a ligação carbono-carbono da cadeia que o compõe (SHAH; BANDOPADHYAY; BELLARE, 1995).

As características mecânicas dos polímeros são importantes vias de avaliação de um material biodegradável. Neste contexto, Sunilkumar e colaboradores (2012) relataram que o tempo de vida útil de um polímero depende, principalmente, da retenção de suas propriedades mecânicas. Nishida e Tokiwa (1993) destacaram que alguns micro-organismos podem utilizar a fração de amido presente em embalagens contendo este polímero como fonte preferencial de carbono e, assim, causar à erosão da superfície, ocasionando redução da resistência à tração. Dessa forma, torna-se relevante avaliar o dano causado pelo *A.*

niger nas *blendas* de amido/PELBD também por medida de suas propriedades mecânicas. Esses parâmetros mecânicos foram avaliados nos filmes após o período de incubação na presença de *A. niger* e os dados obtidos são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 – Propriedades mecânicas dos filmes após 21 dias de incubação com *A. niger*.

	Espessura (mm)	Resistência Máxima a Tração (MPa)	Alongamento (mm)
FC	0,08 ± 0,007	19,63 ^a ± 0,942	641,08 ^a ± 34,500
F20	0,140 ± 0,023	16,82 ^a ± 1,408	482,07 ^b ± 62,217
F40	0,177 ± 0,039	4,92 ^b ± 0,613	36,33 ^c ± 8,643
F60	0,171 ± 0,036	5,415 ^b ± 2,153	40,51 ^c ± 4,502

Nota: Letras iguais não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo teste de Tukey.

Fonte: o autor.

Decorridos os 21 dias de tratamento degradativo, é possível observar redução nas propriedades mecânicas dos filmes. Os filmes FC e F20, que estatisticamente não apresentam diferença ($p < 0,05$), foram capazes de manter cerca de 94 e 98 % da sua resistência inicial, respectivamente, quando comparados aos correspondentes que não foram expostos à degradação. No entanto, os materiais F40 e F60 apresentaram uma manutenção da $R_{m\acute{a}x}T$ de 66,6 % e 76,1 %, respectivamente, demonstrando, desta forma, que o incremento de MA proporciona uma redução significativa ($p < 0,05$) desta propriedade mecânica quando comparado com material polimérico tradicional (FC) e com menor incremento de MA (F20).

Os dados da Tabela 8 mostram que o A_{rup} tem redução nos valores aferidos, ou seja, um comportamento similar ao documentado por Sunilkamar e colaboradores (2012), que destacaram que o aumento de material de enchimento ocasiona uma maior deterioração dos compósitos quanto as suas propriedades mecânicas. Neste quesito, apenas F40 e F60 não mostraram diferenças ($p < 0,05$) entre si. Os filmes que compõem os agrupamentos possíveis de serem feitos não possuem diferença estatisticamente significativa ao nível de 95% de confiança.

A estrutura do polímero desempenha papel importante sobre as propriedades mecânicas. Em se tratando de uma *blenda*, dependendo do

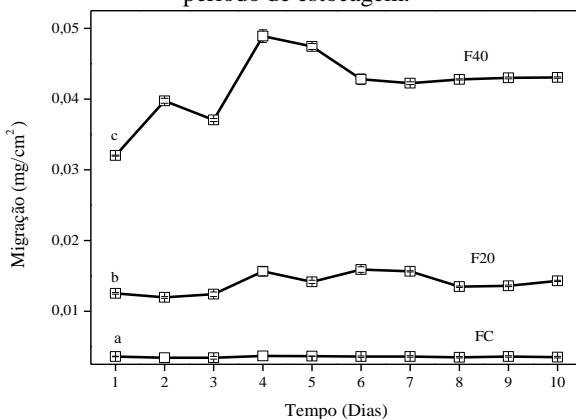
teor de material de enchimento, as propriedades podem variar (SIRACUSA *et al.*, 2008).

4.11 AVALIAÇÃO DA MIGRAÇÃO ESPECÍFICA DE ÁCIDO CÍTRICO PARA MEIO SIMULANTE

Medir o grau de migração de substâncias a partir de materiais poliméricos (embalagem) pode ser considerado uma medida preventiva no que se refere à segurança, tendo em vista que alguns destes materiais podem apresentar toxicidade. Em termos específicos de migração, a extensão e a toxicidade específica de substâncias são fatores que podem caracterizar riscos à saúde humana, atribuídos, desta forma, à composição que as embalagens apresentam (DE FÁTIMA POÇAS; HOGG, 2007).

O ácido cítrico foi a substância utilizada para a compatibilização da MA no processo de obtenção das *blendas*. A migração deste composto apresentou variações entre os materiais avaliados FC, F20 e F40, sendo que o material F60 não foi avaliado em função de não demonstrar boa processabilidade no momento da extrusão do filme e formatação em embalagens. No entanto, F60 pode ser boa alternativa quando de sua aplicação no processo de injeção, por exemplo. Dentre os avaliados, F40 foi o material que mostrou maior migração, como pode ser observado na Figura 14.

Figura 14 – Migração de AC de embalagens em meio simulante durante período de estocagem.



Nota: Letras iguais não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo teste de Tukey.

Fonte: o autor.

A representação evidencia as variações estatisticamente significativas ($p < 0,05$) entre os diferentes materiais avaliados. Os resultados mostram que com o aumento da concentração de MA na composição dos materiais, maiores foram os valores de migração do AC. Assim, em função do maior percentual de MA, proporcionalmente também maior será a quantidade de AC possível para migração.

O termo migração geralmente descreve um processo de difusão, que pode ser fortemente influenciada por uma interação do material de embalagem em contato direto com o alimento (COMA, 2008; GEMILI; YEMENICIOĞLU; ALTINKAYA, 2009), ou o equivalente, através de meio simulante. A utilização de meio simulante é considerado procedimento normal para verificar a conformidade de um material de embalagem de alimentos contra limites de migração específica (GARCÍA *et al.*, 2006).

A liberação de um princípio ativo de um polímero a um meio, pode ser influenciada, principalmente, pela polaridade (SUPPAKUL *et al.*, 2003; LÓPEZ-DE-DICASTILLO *et al.*, 2011; KUORWEL *et al.*, 2013), o que pode explicar a migração de AC dos materiais com MA para o meio simulante.

Para o F40, que corresponde ao material de maior concentração de MA na composição, foram registrados os maiores valores de migração. O AC foi detectado desde o primeiro dia de avaliação, com leitura de $0,0320 \text{ mg/cm}^2$, e com valor máximo de migração de $0,0489 \text{ mg/cm}^2$ no quarto dia. Nos dias que seguiram o período de estocagem, os valores detectados mostraram média de $0,0428 \text{ mg/cm}^2$ de AC migrado.

Níveis inferiores de AC foram detectados para o composto F20 também no primeiro momento de avaliação, com leitura média de $0,0125 \text{ mg/cm}^2$. O nível máximo de migração para este filme ocorreu no sexto dia de avaliação, com valor de $0,0159 \text{ mg/cm}^2$. A identificação de migração é evidente para os filmes avaliados quando comparados ao FC, o qual não possui AC em sua composição e que, por consequência, não apresentou variações significativas que indiquem presença de AC no meio simulante.

Pelos resultados obtidos com os materiais incorporados com a MA, pode-se sugerir redução do tempo para degradação, quando comparado ao filme controle, bem como efetiva migração do agente multifuncional ácido cítrico, o qual possivelmente confere ação conservante. Assim, mediante a propriedade conservante atribuída ao AC, pode ser obtida uma embalagem biodegradável ativa. Segundo Souza (2013), embalagens ativas fornecem segurança microbiana para

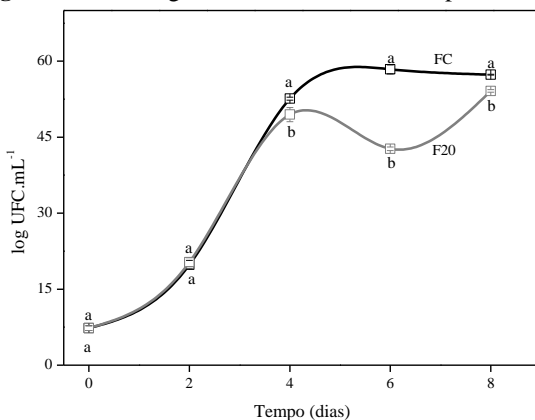
os consumidores, reduzindo, inibindo ou retardando o crescimento de micro-organismos e, por consequência, prolongando a vida de prateleira do alimento embalado.

4.12 APLICAÇÃO DOS FILMES COMO EMBALAGEM – AVALIAÇÃO DE UNIDADES FORMADORAS DE COLÔNIA (UFC) EM LEITE PASTEURIZADO

Os filmes com incorporação de MA que mostraram melhor performance quanto à processabilidade foram o F20 e o F40 e, que por consequência, propiciaram condições de formatação em embalagens. No entanto, foi a partir do material F20 que foram obtidas embalagens com melhores propriedades mecânicas e que permitiram acondicionamento do leite pasteurizado para avaliação ao longo do tempo de armazenamento. Portanto, destas amostras foram efetuadas análises do produto acondicionado de modo a obter informações quanto à possível redução da contagem de UFC, supondo que o composto AC presente no material F20 exerça influência na redução dessa contagem.

As amostras de leite pasteurizado acondicionadas em embalagens elaboradas com o material F20 demonstraram redução dos valores de UFC durante o armazenamento quando comparado ao FC. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 15.

Figura 15 – Contagem de UFC.mL⁻¹ em leite pasteurizado.



Nota: Letras iguais não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo teste de Tukey.

Fonte: o autor.

A representação evidencia as variações significativas ($p < 0,05$) a partir do tempo de armazenamento igual a 4 (quatro) dias dentre os materiais avaliados. Esta diferença pode estar relacionada à presença do composto AC, incorporado no material F20 mediante o acréscimo da MA em sua composição. Segundo Mastromatteo e colaboradores (2010), o composto orgânico AC mostra atividade contra leveduras, bolores e muitas bactérias, o que pode justificar sua ampla utilização como conservante e modelo aditivo de migração de embalagens.

A migração de uma substância pode ser conseguida através do contato direto entre o alimento e o material de embalagem por meio da difusão a partir da camada de embalagem para alimentos (COMA, 2008; GEMILI; YEMENICIOGLU; ALTINKAYA, 2009). Dessa forma, pode contribuir como embalagem ativa para envase de leite pasteurizado, onde a contagem bacteriana é um aspecto importante na avaliação da qualidade, demonstrando que o mesmo está apto ao consumo, além de poder ser um indicativo do tempo de prateleira e/ou vida útil do produto.

5 CONCLUSÕES

O desempenho do referido material, mediante análise dos resultados obtidos neste estudo, mostra que a elaboração e padronização dessa mistura resultou em um material com características que podem ser atribuídas à compatibilização entre os compostos e ao processo de extrusão, devido ao cisalhamento conferido ao material.

Materiais distintos apresentaram diferentes espessuras nos filmes extrusados. Influenciadas pela adição da mistura de amido em PELBD, as análises mecânicas mostraram diminuição das propriedades de resistência máxima à tração e alongamento à ruptura. A análise térmica mostrou que a incorporação de amido exerceu influência na estabilidade térmica, com impacto na decomposição dos materiais. Os materiais preparados a partir da MA em PELBD mostraram alto índice de translucidez, bem como baixo índice de amarelecimento, mesmo para misturas de maior percentual de amido na composição. Em decorrência dos domínios obtidos pela mistura dos diferentes compostos dos materiais, foi possível verificar aumento nos índices de solubilidade, grau de intumescimento e permeabilidade ao vapor d'água. A maior afinidade com moléculas de água é característica encontrada no plastificante glicerol, bem como no amido. Dessa forma, com o aumento do teor da MA na composição dos filmes, maiores foram os valores aferidos. Já para a análise de atividade de água, o aumento da concentração de amido na composição mostra diminuição dos índices de água livre. Tal comportamento pode estar relacionado às ligações mais fortes existentes entre o composto hidrofílico, em percentual crescente nas diferentes *blendas*, e a água, diminuindo sua atividade nos filmes.

A análise de degradação evidenciou a susceptibilidade do material frente estas vias degradativas, principalmente nos materiais de maior percentual de mistura de amido incorporado. O material F20 mostrou ser uma alternativa viável na composição de embalagens com maior capacidade de degradabilidade, principalmente quando de sua aplicação como embalagem flexível.

Mediante o exposto, pode-se atribuir que o processo de elaboração e formação de filmes biodegradáveis foi eficiente, instigando novos estudos acerca do material. Nesse contexto, o estudo da migração de ácido cítrico, compatibilizante incorporado nos materiais, sendo considerado composto seguro GRAS e de potencial antimicrobiano, sugere uma ação benéfica quando da possível formatação destes filmes em embalagens, podendo futuramente contribuir como embalagem ativa para envase de leite pasteurizado.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar diferentes percentuais de incorporação da mistura de amido em PELBD;
- Avaliar aplicações em diferentes produtos alimentícios;
- Realizar análise sensorial dos produtos para teste de aceitabilidade;
- Avaliar os filmes após serem submetidos ao processo de degradação por perda de massa, mediante técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Testar os materiais em outras conformações de embalagens;
- Avaliar capacidade de soldabilidade dos filmes;
- Avaliar diferentes teores de incorporação de agente multifuncional ácido cítrico;
- Efetuar estudo de custo envolvido para a produção das embalagens ativas.

REFERÊNCIAS

ACCORSI, R. *et al.* Economic and environmental assessment of reusable plastic containers: A food catering supply chain case study. **International Journal of Production Economics**, v. 152, n. 0, p. 88-101, 2014.

ACOSTA, H. A. *et al.* Morfología Superficial de Almidones Termoplásticos Agrio de Yuca y Nativo de Papa por Microscopía Óptica y de Fuerza Atómica. **Información tecnológica**, v. 17, p. 63-70, 2006.

AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. The combustion of starch, cellulose and cationically modified products of these compounds investigated using thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v. 291, n. 1-2, p. 65-72, 1997.

AHMADI, R. *et al.* Development and characterization of a novel biodegradable edible film obtained from psyllium seed (*Plantago ovata* Forsk). **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 4, p. 745-751, 2012.

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

ALBERTA ARAÚJO, M.; CUNHA, A. M.; MOTA, M. Enzymatic degradation of starch-based thermoplastic compounds used in prostheses: identification of the degradation products in solution. **Biomaterials**, v. 25, n. 13, p. 2687-2693, 2004.

ALI, R. R. *et al.* Starch-Based Biofilms for Green Packaging. In: POGAKU, R.; BONO, A., *et al.* (Ed.). **Developments in Sustainable Chemical and Bioprocess Technology**: Springer US. cap. 41, p.347-354. 2013.

ALMAADEED, M. A. *et al.* Improved mechanical properties of recycled linear low-density polyethylene composites filled with date palm wood powder. **Materials & Design**, v. 58, n. 0, p. 209-216, 2014.

ALVES, V. D. *et al.* Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 3, p. 941-946, 2007.

AMERICAN Society Standard Testing and Materials – ASTM.
Standard specification for standard atmosphere for conditioning and testing flexible barriers materials – E171-94. Philadelphia: ASTM, 1p. 1996. a

AMERICAN Society Standard Testing and Materials – ASTM.
Standard Practice for Conditioning Plastics and Electrical Insulating Materials form testing – D681-95. Philadelphia: ASTM, 3p. 1996. b

AMERICAN Society Standard Testing and Materials – ASTM.
Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials - E96. Philadelphia: ASTM, 13p.1996. c

ARENAS, A. M. Z.; **Filme biodegradável à base de fécula de mandioca como potencial indicador de mudança de pH.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), 2012.

ARTHAM, T.; DOBLE, M. Biodegradation of aliphatic and aromatic polycarbonates. **Macromolecular Bioscience**, v. 8, n. 1, p. 14-24, 2008.

AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. **Macromolecular Bioscience**, v. 4, n. 9, p. 835-864, 2004.

AVÉROUS, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. **Journal of Macromolecular Science**, Part C, v. 44, n. 3, p. 231-274, 2004.

AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 111-122, 2004.

AVÉROUS, L.; FRINGANT, C. Association between plasticized starch and polyesters: Processing and performances of injected biodegradable systems. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, n. 5, p. 727-734, 2001.

AVEROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. Starch-Based Biodegradable Materials Suitable for Thermoforming Packaging. **Starch - Stärke**, v. 53, n. 8, p. 368, 2001.

AVEROUS, L. *et al.* Properties of thermoplastic blends: starch–polycaprolactone. **Polymer**, v. 41, n. 11, p. 4157-4167, 2000.

AVIARA, N. A. *et al.* Energy and exergy analyses of native cassava starch drying in a tray dryer. **Energy**, v. 73, n. 0, p. 809-817, 2014.

AZEREDO, H. M. C. D. Nanocomposites for food packaging applications. **Food Research International**, v. 42, n. 9, p. 1240-1253, 2009.

BAJPAI, A. K.; SHRIVASTAVA, J. In vitro enzymatic degradation kinetics of polymeric *blends* of crosslinked starch and carboxymethyl cellulose. **Polymer International**, v. 54, n. 11, p. 1524-1536, 2005.

BAHAJI, A. *et al.* Starch biosynthesis, its regulation and biotechnological approaches to improve crop yields. **Biotechnology Advances**, v. 32, n. 1, p. 87-106, 2014.

BAKS, T. *et al.* Towards an optimal process for gelatinisation and hydrolysis of highly concentrated starch–water mixtures with alpha-amylase from *B. licheniformis*. **Journal of Cereal Science**, v. 47, n. 2, p. 214-225, 2008.

BANAR, M.; ÇOKAYGIL, Z. A Life Cycle Comparison of Alternative Cheese Packages. **CLEAN – Soil, Air, Water**, v. 37, n. 2, p. 136-141, 2009.

BARAN, E. T. *et al.* Enzymatic degradation behavior and cytocompatibility of silk fibroin–starch–chitosan conjugate membranes. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, n. 6, p. 1314-1322, 2012.

BARLOW, C. Y.; MORGAN, D. C. Polymer film packaging for food: An environmental assessment. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 78, n. 0, p. 74-80, 2013.

BLAZEK, J.; COPELAND, L. Pasting and swelling properties of wheat flour and starch in relation to amylose content. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 3, p. 380-387, 2008.

BONA, J. C.; **Preparação de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2007.

BOURTOOM, T.; CHINNAN, M. S. Preparation and properties of rice starch–chitosan blend biodegradable film. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 9, p. 1633-1641, 2008.

BRANDELERO, R. P. H.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Effect of the method of production of the blends on mechanical and structural properties of biodegradable starch films produced by blown extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1344-1350, 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**, 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC n. 45, de 03 de novembro de 2010. **Dispõe sobre aditivos alimentares autorizados para uso segundo as Boas Práticas de Fabricação (BPF)**. 2010

BRASIL. Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa n. 62, de 29 de dezembro de 2011. Diário Oficial da União, 30 dez. 2011. Disponível em: <<http://http://central3.to.gov.br/arquivo/174314/>>. Acesso em: 05 out. 2014.

CANCHÉ-ESCAMILLA, G. *et al.* Mechanical properties and biodegradation of thermoplastic starches obtained from grafted starches with acrylics. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1501-1508, 2011.

CANO, A. *et al.* Effect of amylose:amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, n. 0, p. 543-555, 2014.

CHALÉAT, C. M.; HALLEY, P. J.; TRUSS, R. W. Properties of a plasticised starch blend. Part 1: Influence of moisture content on fracture properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 4, p. 535-543, 2008.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 56, n. 2, p. 185-202, 1997.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 7, p. 1273-1335, 1998.

CHAUYNARONG, N.; ELANGOVA, A. V.; IJI, P. A. The potential of cassava products in diets for poultry. **World's Poultry Science Journal**, v. 65, n. 01, p. 23-36, 2009.

CHEN, C.-H.; KUO, W.-S.; LAI, L.-S. Water barrier and physical properties of starch/decolorized hsian-tsoa leaf gum films: Impact of surfactant lamination. **Food Hydrocolloids**, v. 24, n. 2-3, p. 200-207, 2010.

CHEN, G.; LIU, B.; ZHANG, B. Characterization of composite hydrocolloid film based on sodium cellulose sulfate and cassava starch. **Journal of Food Engineering**, v. 125, n. 0, p. 105-111, 2014.

CHILLO, S. *et al.* Influence of glycerol and chitosan on tapioca starch-based edible film properties. **Journal of Food Engineering**, v. 88, n. 2, p. 159-168, 2008.

CHIUMARELLI, M.; HUBINGER, M. D. Stability, solubility, mechanical and barrier properties of cassava starch – Carnauba wax edible coatings to preserve fresh-cut apples. **Food Hydrocolloids**, v. 28, n. 1, p. 59-67, 2012.

CHIVRAC, F.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Progress in nanobiocomposites based on polysaccharides and nanoclays. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 67, n. 1, p. 1-17, 2009.

COMA, V. Bioactive packaging technologies for extended shelf life of meat-based products. **Meat Science**, v. 78, n. 1-2, p. 90-103, 2008.

- COPELAND, L. *et al.* Form and functionality of starch. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 6, p. 1527-1534, 2009.
- CORRELO, V. M. *et al.* Properties of melt processed chitosan and aliphatic polyester blends. **Materials Science and Engineering: A**, v. 403, n. 1-2, p. 57-68, 2005.
- CURVELO, A. A. S.; DE CARVALHO, A. J. F.; AGNELLI, J. A. M. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 2, p. 183-188, 2001.
- DA SILVA, J. B. A.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Cassava Starch-Based Films Plasticized with Sucrose and Inverted Sugar and Reinforced with Cellulose Nanocrystals. **Journal of Food Science**, v. 77, n. 6, p. N14-N19, 2012.
- DAI, H. *et al.* Preparation and properties of starch-based film using N,N-bis(2-hydroxyethyl)formamide as a new plasticizer. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 2, p. 306-311, 2010.
- DAVIS, G.; SONG, J. H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. **Industrial Crops and Products**, v. 23, n. 2, p. 147-161, 2006.
- DE FÁTIMA POÇAS, M.; HOGG, T. Exposure assessment of chemicals from packaging materials in foods: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, n. 4, p. 219-230, 2007.
- DE MORAES, J. O. *et al.* Scale-up of the production of cassava starch based films using tape-casting. **Journal of Food Engineering**, v. 119, n. 4, p. 800-808, 2013.
- DIAS, A. B.; **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis obtidos de amido e de farinha de arroz**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2008.
- DIAS, F. S.; DA SILVA ÁVILA, C. L.; SCHWAN, R. F. In situ Inhibition of *Escherichia coli* Isolated from Fresh Pork Sausage by Organic Acids. **Journal of Food Science**, v. 76, n. 9, p. M605-M610, 2011.

DOLEŽALOVÁ, M. *et al.* EFFECT OF ORGANIC ACIDS ON GROWTH OF CHILLED CHICKEN SKIN MICROFLORA. **Journal of Food Safety**, v. 30, n. 2, p. 353-365, 2010.

DOS SANTOS PIRES, A. C. *et al.* Development and evaluation of active packaging for sliced mozzarella preservation. **Packaging Technology and Science**, v. 21, n. 7, p. 375-383, 2008.

DOSTÁL, J. *et al.* Influence of the repeated extrusion on the degradation of polyethylene. Structural changes in low density polyethylene. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 8, p. 2652-2658, 2008.

DUARTE, A. R. C.; MANO, J. F.; REIS, R. L. Enzymatic degradation of 3D scaffolds of starch-poly-(ϵ -caprolactone) prepared by supercritical fluid technology. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 10, p. 2110-2117, 2010.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Disponível em: <https://www.embrapa.br/mandioca-e-fruticultura/cultivos/mandioca>
Acesso em: 05 de Outubro de 2014.

FAMÁ, L. *et al.* Physical characterization of cassava starch biofilms with special reference to dynamic mechanical properties at low temperatures. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, n. 1, p. 8-15, 2006.

FARAHNAKY, A. *et al.* The effect of sodium chloride on the glass transition of potato and cassava starches at low moisture contents. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 6, p. 1483-1487, 2009.

FERREIRA, L. M.; FALCÃO, A. N.; GIL, M. H. Modification of LDPE molecular structure by gamma irradiation for bioapplications. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: **Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 236, n. 1-4, p. 513-520, 2005.

FIGUEROLA, F. *et al.* Fibre concentrates from apple pomace and citrus peel as potential fibre sources for food enrichment. **Food Chemistry**, v. 91, n. 3, p. 395-401, 2005.

FLORES, S. *et al.* Physical properties of tapioca-starch edible films: Influence of filmmaking and potassium sorbate. **Food Research International**, v. 40, n. 2, p. 257-265, 2007.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA) (2014). Code of federal regulations. Part 184—direct food substances affirmed as generally recognized as safe sec. 184.1033: citric acid. <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=184.1033>.

Acesso em: 14 de Novembro de 2014.

FORNARI, A. K. **Viabilidade de elaboração de etiqueta polimérica inteligente para acompanhamento de processos de acidificação: aplicação ao repolho fermentado.** Dissertação, (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

FRANCIS, F. J. Colorimetry of foods. In: PELEG, M., BAGLEY, E. B. **Physical properties of food.** Westport: AVI Publishing. 105-124, 1983.

GALDEANO, M. C. *et al.* Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, n. 2, p. 532-538, 2009.

GANJYAL, G. M.; WEBER, R.; HANNA, M. A. Laboratory composting of extruded starch acetate and poly lactic acid blended foams. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 16, p. 3176-3179, 2007.

GARCÍA, R. S. *et al.* Revision of analytical strategies to evaluate different migrants from food packaging materials. **Trends in Food Science & Technology**, v. 17, n. 7, p. 354-366, 2006.

GARG, S.; JANA, A. K. Studies on the properties and characteristics of starch-LDPE blend films using cross-linked, glycerol modified, cross-linked and glycerol modified starch. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 9, p. 3976-3987, 2007.

GARG, S.; JANA, A. K. Effect of propylation of starch with different degrees of substitution on the properties and characteristics of starch-low density polyethylene blend films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, n. 4, p. 2197-2208, 2011.

GEMILI, S.; YEMENICIOĞLU, A.; ALTINKAYA, S. A. Development of cellulose acetate based antimicrobial food packaging materials for controlled release of lysozyme. **Journal of Food Engineering**, v. 90, n. 4, p. 453-462, 2009.

GILAN, I.; HADAR, Y.; SIVAN, A. Colonization, biofilm formation and biodegradation of polyethylene by a strain of *Rhodococcus ruber*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 65, n. 1, p. 97-104, 2004.

GODBILLOT, L. *et al.* Analysis of water binding in starch plasticized films. **Food Chemistry**, v. 96, n. 3, p. 380-386, 2006.

GONZÁLEZ-FANDOS, E.; HERRERA, B.; MAYA, N. Efficacy of citric acid against *Listeria monocytogenes* attached to poultry skin during refrigerated storage. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 44, n. 2, p. 262-268, 2009.

GUAN, J.; HANNA, M. A. Physical, mechanical, and macromolecular properties of starch acetate during extrusion foaming transformation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 11, p. 3991-4000, 2006.

GUERRERO, P. *et al.* Extrusion of soy protein with gelatin and sugars at low moisture content. **Journal of Food Engineering**, v. 110, n. 1, p. 53-59, 2012.

HAUGAARD, V. K. *et al.* Potential Food Applications of Biobased Materials. An EU-Concerted Action Project. **Starch**, v. 53, n. 5, p. 189-200, 2001.

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

HOPEWELL, J.; DVORAK, R.; KOSIOR, E. Plastics recycling: challenges and opportunities. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 2115-2126, July 27, 2009 2009.

HUMBERT, S. *et al.* Life cycle assessment of two baby food packaging alternatives: glass jars vs. plastic pots. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 14, n. 2, p. 95-106, 2009.

JANJARASSKUL, T.; KROCHTA, J. M. Edible packaging materials. Annual Review of **Food Science and Technology**, v. 1, n. 1, p. 415-448, 2010.

KALAMBUR, S.; RIZVI, S. S. H. An overview of starch-based plastic blends from reactive extrusion. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, v. 22, n. 1, p. 39-58, 2006.

KALE, G. *et al.* Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions. **Polymer Testing**, v. 26, n. 8, p. 1049-1061, 2007.

KAMPEERAPAPPUN, P. *et al.* Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 2, p. 155-163, 2007.

KASIRAJAN, S.; NGOUAJIO, M. Polyethylene and biodegradable mulches for agricultural applications: a review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 32, n. 2, p. 501-529, 2012.

KE, S. *et al.* Impact of citric acid on the tenderness, microstructure and oxidative stability of beef muscle. **Meat Science**, v. 82, n. 1, p. 113-118, 2009.

KECHICHIAN, V. *et al.* Natural antimicrobial ingredients incorporated in biodegradable films based on cassava starch. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, n. 7, p. 1088-1094, 2010.

KOEHORST-VAN PUTTEN, H. J. J. *et al.* Field testing and exploitation of genetically modified cassava with low-amylose or amylose-free starch in Indonesia. **Transgenic Research**, v. 21, n. 1, p. 39-50, 2012.

KONSULA, Z.; LIAKOPOULOU-KYRIAKIDES, M. Hydrolysis of starches by the action of an α -amylase from *Bacillus subtilis*. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 11, p. 1745-1749, 2004.

KRISTO, E.; KOUTSOUMANIS, K. P.; BILIADERIS, C. G. Thermal, mechanical and water vapor barrier properties of sodium caseinate films containing antimicrobials and their inhibitory action on *Listeria monocytogenes*. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 3, p. 373-386, 2008.

KUORWEL, K. K. *et al.* Migration of antimicrobial agents from starch-based films into a food simulant. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, n. 2, p. 432-438, 2013.

KWEON, D.-K. *et al.* Starch-g-polycaprolactone copolymerization using diisocyanate intermediates and thermal characteristics of the copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 78, n. 5, p. 986-993, 2000.

LACERDA, L. G. *et al.* Thermal behaviour of corn starch granules under action of fungal α -amylase. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 93, n. 2, p. 445-449, 2008.

LA MANTIA, F. P.; MORREALE, M. Green composites: A brief review. Composites Part A: **Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 6, p. 579-588, 2011.

LECETA, I. *et al.* Environmental assessment of chitosan-based films. **Journal of Cleaner Production**, v. 41, n. 0, p. 312-318, 2013.

LEE, K. Y.; SHIM, J.; LEE, H. G. Mechanical properties of gellan and gelatin composite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 251-254, 2004.

LI, R.; LIU, C.; MA, J. Studies on the properties of graphene oxide-reinforced starch biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 631-637, 2011.

LIU, J. *et al.* Cassava Genetic Transformation and its Application in Breeding. **Journal of Integrative Plant Biology**, v. 53, n. 7, p. 552-569, 2011.

LIU, H. *et al.* Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 12, p. 1348-1368, 2009.

LÓPEZ-DE-DICASTILLO, C. *et al.* Food applications of active packaging EVOH films containing cyclodextrins for the preferential scavenging of undesirable compounds. **Journal of Food Engineering**, v. 104, n. 3, p. 380-386, 2011.

LOPEZ, O. *et al.* Thermo-compression of biodegradable thermoplastic corn starch films containing chitin and chitosan. **LWT - Food Science and Technology**, v. 57, n. 1, p. 106-115, 2014.

LÓPEZ, O. V. *et al.* Food packaging bags based on thermoplastic corn starch reinforced with talc nanoparticles. **Food Hydrocolloids**, n. 0, 2014.

LÓPEZ, O. V.; GARCÍA, M. A.; ZARITZKY, N. E. Film forming capacity of chemically modified corn starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 4, p. 573-581, 2008.

LÓPEZ, O. V. *et al.* Biodegradable packages development from starch based heat sealable films. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 2, p. 254-263, 2011.

LÓPEZ, O. V.; ZARITZKY, N. E.; GARCÍA, M. A. Physicochemical characterization of chemically modified corn starches related to rheological behavior, retrogradation and film forming capacity. **Journal of Food Engineering**, v. 100, n. 1, p. 160-168, 2010.

LUCAS, N. *et al.* Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review. **Chemosphere**, v. 73, n. 4, p. 429-442, 2008.

MACKENZIE, D. A. *et al.* Molecular basis of glucoamylase overproduction by a mutagenised industrial strain of *Aspergillus niger*. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 26, n. 2–4, p. 193-200, 2000.

MADRIGAL, L.; SANDOVAL, A. J.; MÜLLER, A. J. Effects of corn oil on glass transition temperatures of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 4, p. 875-884, 2011.

MALI, S. *et al.* Microstructural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, n. 4, p. 379-386, 2002.

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

MALI, S. *et al.* Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 3, p. 283-289, 2005.

MANI, R.; BHATTACHARYA, M. Properties of injection moulded starch/synthetic polymer blends—III. Effect of amylopectin to amylose ratio in starch. **European Polymer Journal**, v. 34, n. 10, p. 1467-1475, 1998.

MANO, J. F.; KONIAROVA, D.; REIS, R. L. Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 14, n. 2, p. 127-135, 2003.

MARAN, J. P. *et al.* Development of model for barrier and optical properties of tapioca starch based edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1335-1347, 2013.

MARAN, J. P. *et al.* Degradation behavior of biocomposites based on cassava starch buried under indoor soil conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, n. 0, p. 20-28, 2014.

MASTROMATTEO, M. *et al.* Advances in controlled release devices for food packaging applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 21, n. 12, p. 591-598, 2010.

MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Plasticized waxy maize starch: Effect of polyols and relative humidity on material properties. **Biomacromolecules**, v. 3, n. 5, p. 1101-1108, 2002.

MATTA JR, M. D. D. *et al.* Propriedades de barreira e solubilidade de filmes de amido de ervilha associado com goma xantana e glicerol. **Polímeros**, v. 21, p. 67-72, 2011.

MBEY, J. A.; HOPPE, S.; THOMAS, F. Cassava starch-kaolinite composite film. Effect of clay content and clay modification on film properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 1, p. 213-222, 2012.

MIN, S. KROCHTA, J. M. Antimicrobial films and coatings for fresh fruit and vegetables. **Improving the Safety of Fresh Fruit and Vegetables**, edited by W. Jongens. Abington, Cambridge, UK: Woodhead Publishing, p. 454-492, 2005.

MIR, S. *et al.* Thermal, rheological, mechanical and morphological behavior of HDPE/chitosan blend. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p. 414-421, 2011.

MIRANDA, V. R.; CARVALHO, A. J. F. Blendas compatíveis de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade compatibilizadas com ácido cítrico. **Polímeros**, v. 21, p. 353-360, 2011.

MITCHELL, D. **Biofuels in Africa: Opportunities, Prospects, and Challenges**. World Bank, 2011. 15 p.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Sustainable Bio-Composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 1-2, p. 19-26, 2002.

MOHEE, R. *et al.* Biodegradability of biodegradable/degradable plastic materials under aerobic and anaerobic conditions. **Waste Management**, v. 28, n. 9, p. 1624-1629, 2008.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 5, p. 1328-1333, 2009.

MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 1, p. 82-87, 2008.

MUELLER, R.-J. Biological degradation of synthetic polyesters—Enzymes as potential catalysts for polyester recycling. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 10, p. 2124-2128, 2006.

MUSCAT, D. *et al.* Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 2, p. 189-201, 2012.

MYLLÄRINEN, P. *et al.* Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, n. 4, p. 355-361, 2002.

NAWIRSKA, A.; KWAŚNIEWSKA, M. Dietary fibre fractions from fruit and vegetable processing waste. **Food Chemistry**, v. 91, n. 2, p. 221-225, 2005.

NING, W. *et al.* The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 3, p. 446-453, 2007.

NISHIDA, H.; TOKIWA, Y. Distribution of poly(β -hydroxybutyrate) and poly(ϵ -caprolactone)aerobic degrading microorganisms in different environments. **Journal of environmental polymer degradation**, v. 1, n. 3, p. 227-233, 1993.

NODA, T. *et al.* Factors affecting the digestibility of raw and gelatinized potato starches. **Food Chemistry**, v. 110, n. 2, p. 465-470, 2008.

NUR HANANI, Z. A.; ROOS, Y. H.; KERRY, J. P. Use and application of gelatin as potential biodegradable packaging materials for food products. **International Journal of Biological Macromolecules**, n. 0, 2014.

OATES, C. G. Towards an understanding of starch granule structure and hydrolysis. **Trends in Food Science & Technology**, v. 8, n. 11, p. 375-382, 1997.

OLSSON, E. *et al.* Influence of citric acid and curing on moisture sorption, diffusion and permeability of starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 2, p. 765-772, 2013.

ÖNAL, E.; UZUN, B. B.; PÜTÜN, A. E. An experimental study on bio-oil production from co-pyrolysis with potato skin and high-density

polyethylene (HDPE). **Fuel Processing Technology**, v. 104, n. 0, p. 365-370, 2012.

OSÉS, J. *et al.* Development and characterization of composite edible films based on whey protein isolate and mesquite gum. **Journal of Food Engineering**, v. 92, n. 1, p. 56-62, 2009.

PAES, S. S.; YAKIMETS, I.; MITCHELL, J. R. Influence of gelatinization process on functional properties of cassava starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 5, p. 788-797, 2008.

PARK, J. W. *et al.* Biodegradable polymer blends of poly(L-lactic acid) and gelatinized starch. **Polymer Engineering & Science**, v. 40, n. 12, p. 2539-2550, 2000.

PARRA, D. F. *et al.* Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 4, p. 475-481, 2004.

PAWLAK, A.; MUCHA, M. Thermogravimetric and FT-IR studies of chitosan blends. **Thermochimica Acta**, v. 396, n. 1-2, p. 153-166, 2003.

PEDROSO, A. G.; ROSA, D. S. Mechanical, thermal and morphological characterization of recycled LDPE/corn starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, n. 1, p. 1-9, 2005.

PEELMAN, N. *et al.* Application of bioplastics for food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 32, n. 2, p. 128-141, 2013.

PEELMAN, N. *et al.* Use of biobased materials for modified atmosphere packaging of short and medium shelf-life food products. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, n. 0, 2014.

PELLISSARI, F. M. *et al.* Constrained mixture design applied to the development of cassava starch–chitosan blown films. **Journal of Food Engineering**, v. 108, n. 2, p. 262-267, 2012.

Plastics – the Facts 2013 An analysis of European latest plastics production, demand and waste data. Disponível em: <

<http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2013.aspx>>.
Acesso em: 05 set. 2014.

PRIYA, B. *et al.* Synthesis, characterization and antibacterial activity of biodegradable starch/PVA composite films reinforced with cellulosic fibre. **Carbohydrate Polymers**, v. 109, n. 0, p. 171-179, 2014.

PUNCHA-ARNON, S.; UTTAPAP, D. Rice starch vs. rice flour: Differences in their properties when modified by heat–moisture treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 1, p. 85-91, 2013.

PYCIA, K. *et al.* Physicochemical properties of starches obtained from Polish potato cultivars. **Starch**, v. 64, n. 2, p. 105-114, 2012.

QUIROZ-CASTILLO, J. M. *et al.* Preparation of extruded polyethylene/chitosan blends compatibilized with polyethylene-graft-maleic anhydride. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, n. 0, p. 1094-1100, 2014.

RAPHAELIDES, S. N. *et al.* Effect of processing history on the physicochemical and structural characteristics of starch–fatty acid extrudates plasticized with glycerol. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p. 727-736, 2011.

REHMAN, Z.-U.; SHAH, W. H. Domestic processing effects on some insoluble dietary fibre components of various food legumes. **Food Chemistry**, v. 87, n. 4, p. 613-617, 2004.

RIVERO, I. E.; BALSAMO, V.; MÜLLER, A. J. Microwave-assisted modification of starch for compatibilizing LLDPE/starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 2, p. 343-350, 2009.

RODER, N. *et al.* Factors affecting the action of α -amylase on wheat starch: Effects of water availability. An enzymic and structural study. **Food Chemistry**, v. 113, n. 2, p. 471-478, 2009.

ROLLAND-SABATÉ, A. *et al.* Structural characterization of novel cassava starches with low and high-amylose contents in comparison with other commercial sources. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 1, p. 161-174, 2012.

RUDNIK, E. *et al.* Thermal stability and degradation of starch derivatives. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 85, n. 2, p. 267-270, 2006.

RUSSO, M. A. L.; TRUSS, R.; HALLEY, P. J. The enzymatic hydrolysis of starch-based PVOH and polyol plasticised blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 3, p. 442-448, 2009.

SÁNCHEZ, T. *et al.* Comparison of pasting and gel stabilities of waxy and normal starches from potato, maize, and rice with those of a novel waxy cassava starch under thermal, chemical, and mechanical stress. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 8, p. 5093-5099, 2010.

SANGNARK, A.; NOOMHORM, A. Chemical, physical and baking properties of dietary fiber prepared from rice straw. **Food Research International**, v. 37, n. 1, p. 66-74, 2004.

SANKRI, A. *et al.* Thermoplastic starch plasticized by an ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 256-263, 2010.

SDROBIŞ, A. *et al.* Low density polyethylene composites containing cellulose pulp fibers. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 4, p. 1873-1880, 2012.

SHAH, P. B.; BANDOPADHYAY, S.; BELLARE, J. R. Environmentally degradable starch filled low density polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 47, n. 2, p. 165-173, 1995.

SHANG, X.-Y. *et al.* Biodegradation of blends of polyethylene-octene elastomer with starches by fungi. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, n. 6, p. 3574-3584, 2009.

SHI, A.-M. *et al.* Characterization of starch films containing starch nanoparticles: Part 1: Physical and mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 96, n. 2, p. 593-601, 2013.

SHIMAO, M. Biodegradation of plastics. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 12, n. 3, p. 242-247, 2001.

- SHIMAZU, A.A.; MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Ciências Agrárias**, v.28, p.79-88, 2007.
- SIMANKE, A. G.; DE LEMOS, C.; PIRES, M. Linear low density polyethylene: Microstructure and sealing properties correlation. **Polymer Testing**, v. 32, n. 2, p. 279-290, 2013.
- SIRACUSA, V. *et al.* Biodegradable Polymers for food packaging: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 19, n. 12, p. 634-643, 2008.
- SIVAN, A.; SZANTO, M.; PAVLOV, V. Biofilm development of the polyethylene-degrading bacterium *Rhodococcus ruber*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 72, n. 2, p. 346-352, 2006.
- SILVEIRA, M. F. A. *et al.* Active film incorporated with sorbic acid on pastry dough conservation. **Food Control**, v. 18, n. 9, p. 1063-1067, 2007.
- SONG, J. H. *et al.* Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 2127-2139, July 27, 2009.
- SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; VITTORIA, V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, n. 2, p. 84-95, 2007.
- SOUZA, A. C. *et al.* Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. **LWT - Food Science and Technology**, v. 46, n. 1, p. 110-117, 2012.
- SOUZA, A. C. Cassava starch composite films incorporated with cinnamon essential oil: Antimicrobial activity, microstructure, mechanical and barrier properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 54, n. 2, p. 346-352, 2013.

SRIROTH, K. *et al.* The promise of a technology revolution in cassava bioethanol: From Thai practice to the world practice. **Fuel**, v. 89, n. 7, p. 1333-1338, 2010.

ST-PIERRE, N. *et al.* Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends. **Polymer**, v. 38, n. 3, p. 647-655, 1997.

SU, J.-F. *et al.* Physicochemical properties of soy protein isolate/carboxymethyl cellulose blend films crosslinked by Maillard reactions: Color, transparency and heat-sealing ability. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, n. 1, p. 40-46, 2012.

SUNILKUMAR, M. *et al.* Low density polyethylene–chitosan composites: A study based on biodegradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 204–206, n. 0, p. 114-124, 2012.

SUPPAKUL, P. *et al.* Empirical modeling of moisture sorption characteristics and mechanical and barrier properties of cassava flour film and their relation to plasticizing–antiplasticizing effects. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, n. 1, p. 290-297, 2013.

SUPPAKUL, P. *et al.* Active Packaging Technologies with an Emphasis on Antimicrobial Packaging and its Applications. **Journal of Food Science**, v. 68, n. 2, p. 408-420, 2003.

SWEEDMAN, M. C. *et al.* Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 1, p. 905-920, 2013.

TAGHIZADEH, A.; FAVIS, B. D. Effect of high molecular weight plasticizers on the gelatinization of starch under static and shear conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1799-1808, 2013.

TALJA, R. A. *et al.* Effect of type and content of binary polyol mixtures on physical and mechanical properties of starch-based edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 2, p. 269-276, 2008.

TAQI, A.; MUTIHAC, L.; STAMATIN, I. Physical and Barrier Properties of Apple Pectin/Cassava Starch Composite Films Incorporating *Laurus nobilis* L. Oil and Oleic Acid. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 38, n. 4, p. 1982-1993, 2014.

TEIXEIRA, E. M. *et al.* The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 4, p. 619-624, 2007.

TEIXEIRA NETO, R. O. *et al.* Pasteurização de leite na própria embalagem em banho-maria. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 17, p. 142-147, 1997.

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

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

THUNWALL, M.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Compression molding and tensile properties of thermoplastic potato starch materials. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 3, p. 981-986, 2006.

TONGDEESOONTORN, W. *et al.* Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films. **Chemistry Central Journal**, v. 5, n. 1, p. 6, 2011.

TONUKARI, N. J. Cassava and the future of starch. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 7, p. 5-8, 2004.

UTHUMPORN, U.; ZAIDUL, I. S. M.; KARIM, A. A. Hydrolysis of granular starch at sub-gelatinization temperature using a mixture of amylolytic enzymes. **Food and Bioproducts Processing**, v. 88, n. 1, p. 47-54, 2010.

VILAPLANA, F.; HASJIM, J.; GILBERT, R. G. Amylose content in starches: Toward optimal definition and validating experimental methods. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 1, p. 103-111, 2012.

VEIGA-SANTOS, P. *et al.* Microstructure and color of starch-gum films: Effect of gum deacetylation and additives. Part 2. **Food Hydrocolloid**, v. 19, p. 1064 - 1073, 2005.

VEIGA-SANTOS, P. *et al.* Evaluation of optical microscopy efficacy in evaluating cassava starch biofilms microstructure. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 8, p. 1506-1513, 2008.

VERSINO, F.; GARCÍA, M. A. Cassava (*Manihot esculenta*) starch films reinforced with natural fibrous filler. **Industrial Crops and Products**, v. 58, n. 0, p. 305-314, 2014.

VIEIRA, M. G. A. *et al.* Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 3, p. 254-263, 2011.

WALKER, A. M.; TAO, Y.; TORKELSON, J. M. Polyethylene/starch blends with enhanced oxygen barrier and mechanical properties: Effect of granule morphology damage by solid-state shear pulverization. **Polymer**, v. 48, n. 4, p. 1066-1074, 2007.

WIHODO, M.; MORARU, C. I. Physical and chemical methods used to enhance the structure and mechanical properties of protein films: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 114, n. 3, p. 292-302, 2013.

WILHELM, H. M. *et al.* Starch films reinforced with mineral clay. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, n. 2, p. 101-110, 2003.

WITONO, J. R. *et al.* Water absorption, retention and the swelling characteristics of cassava starch grafted with polyacrylic acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, n. 0, p. 325-332, 2014.

WOLLERDORFER, M.; BADER, H. Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable Polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 8, n. 2, p. 105-112, 1998.

WOGGUM, T.; SIRIVONGPAISAL, P.; WITTAYA, T. Properties and characteristics of dual-modified rice starch based biodegradable films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 67, n. 0, p. 490-502, 2014.

XU, K.; YAO, P. Stable Oil-in-Water Emulsions Prepared from Soy Protein-Dextran Conjugates. **Langmuir**, v. 25, n. 17, p. 9714-9720, 2009.

YUN, Y.-H.; YOON, S.-D. Effect of amylose contents of starches on physical properties and biodegradability of starch/PVA-blended films. **Polymer Bulletin**, v. 64, n. 6, p. 553-568, 2010.

ZAMPORI, L.; DOTELLI, G. Design of a sustainable packaging in the food sector by applying LCA. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 19, n. 1, p. 206-217, 2014.

ZHAN, X. *et al.* Ethanol production from supercritical-fluid-extrusion cooked sorghum. **Industrial Crops and Products**, v. 23, n. 3, p. 304-310, 2006.

ZHANG, B. *et al.* Effects of amylose and phosphate monoester on aggregation structures of heat-moisture treated potato starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, n. 0, p. 228-233, 2014.

ZHANG, N. *et al.* Developing gelatin–starch blends for use as capsule materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 1, p. 455-461, 2013.

ZHANG, Y.; HAN, J. H. Mechanical and Thermal Characteristics of Pea Starch Films Plasticized with Monosaccharides and Polyols. **Journal of Food Science**, v. 71, n. 2, p. E109-E118, 2006.