



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
ALIMENTOS

APLICAÇÃO DE MODIFICAÇÃO QUÍMICA EM AMIDOS: ESTRATÉGIAS PARA
MELHORIA DE EMBALAGENS PARA ALIMENTOS

PAOLA CHAVES MARTINS

VILÁSIA GUIMARÃES MARTINS

Orientadora

RIO GRANDE, RS

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
ALIMENTOS

APLICAÇÃO DE MODIFICAÇÃO QUÍMICA EM AMIDOS: ESTRATÉGIAS PARA
MELHORIA DE EMBALAGENS PARA ALIMENTOS

PAOLA CHAVES MARTINS

Tese apresentada como parte
dos requisitos para obtenção
do título de doutor em
Engenharia e Ciência de
Alimentos

VILÁSIA GUIMARÃES MARTINS
Orientadora

RIO GRANDE, RS

2020

Ficha Catalográfica

M386a Martins, Paola Chaves.

Aplicação de modificação química em amidos: estratégias para melhoria de embalagens para alimentos / Paola Chaves Martins. – 2020.

215 f.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Rio Grande/RS, 2020.

Orientadora: Dra. Vilásia Guimarães Martins.

1. Biodegradáveis 2. Esterificação 3. Extrusão 4. Hidrólise
5. Nanocristais 6. Polímeros I. Martins, Vilásia Guimarães II. Título.

CDU 664.2

Catálogo na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos CRB 10/2344

APROVAÇÃO

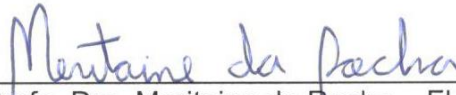
Tese defendida por Paola Chaves Martins e aprovada em 25 de maio de 2020, pela Comissão Examinadora constituída pelos membros:



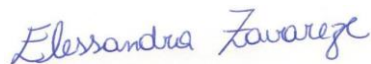
Prof.^a Dr.^a Vilásia Guimarães Martins - FURG



Profa. Dra. Myriam de las Mercedes Salas-Mellado - FURG



Profa. Dra. Meritaine da Rocha – FURG



Profa. Dra. Elessandra da Rosa Zavareze – FURG

Dedico este trabalho aos meus pais Paulo e Lourdes.
MUITO OBRIGADA POR TUDO, DEVO MINHA VIDA A VOCÊS!

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a muitas pessoas importantes que passaram pela minha vida até este momento. Agradeço a **Deus** e ao **Universo** por me iluminar nos momentos que mais precisei.

Aos meus pais **Paulo** e **Lourdes** pelo amor e todo esforço que fizeram para que eu me tornasse o que sou. Tudo isso é graças a vocês que deram suas vidas para que eu tivesse condições de estudar e me apoiaram nos momentos que mais precisei. Pai e Mãe vocês são a minha vida, **Amo vocês muito!**

Ao restante da minha família que participaram de alguma forma para que este e muitos momentos acontecessem. Principalmente, minha **Dinda Glória** que é muito importante na minha vida. Obrigada por tudo, principalmente por me acompanhar na imensa jornada que foi a ida para Portugal. Amo vocês!

Ao **Mateus** por toda compreensão, ajuda, cuidado, paciência e amor nesses últimos tempos que foram extremamente desafiadores. Sem a tua presença e as coisas inexplicáveis que tens feito por mim teria sido tudo mais difícil. Obrigada por tudo, mas principalmente por escolher dividir a vida comigo. **Te amo!**

A **Sole** e toda família por todo apoio, palavras de incentivo e por ter me ensinar diariamente o significado da vida, do amor e das pessoas que estão ao nosso redor. Amo vocês!

A minha orientadora **Dra. Vilásia Martins** por toda confiança que sempre depositou em mim, pela amizade, compreensão, aprendizado e disponibilidade. Principalmente, obrigada por todo apoio na reta final do doutorado que foi muito complicado. Obrigada por tudo, foi um prazer trabalhar ao teu lado todos esses anos.

A minha **Friend Vivi** por todo amor, paciência, amizade e auxílio. Você foi essencial em todos os momentos desse doutorado, sem a tua ajuda teria sido muito mais difícil. Obrigada por cada conversa profunda da vida nas partes mais diferentes do mundo, por me ouvir chorar, pelos cafés, pão de queijo e todo amor. Te amo muito!

A minha amiga **Juu** por todo amor, amizade, compreensão, preocupação e incentivo. Nos momentos mais difíceis você estava ao meu lado e sem você teria sido muito mais complicado. Obrigada por tudo, pelo carinho amor, chocolate, carona, mas principalmente pela tua presença e saber que posso contar com você! Te amo muito!

Aos meus amigos **Felipe e Vane** pelo carinho, incentivo, mudanças da vida e principalmente por compreenderem minhas ausências em diversos momentos. Amo vocês!

As minhas amigas da graduação **Andressinha, Ceci, Dani, Michele, Silvia e Simone** por todo carinho, incentivo e amizade. A vida nos levou para caminhos diferentes, mas vocês ainda são muito presentes na minha vida! Amo vocês **Engenheiras Lindas**.

Aos meus companheiros de jornada no **Evellin, Sibele, Camila, Débora, Daiane, Claudio, Aline, Gisele, Simone e Sabrina** por todo amor, risadas, amizade, auxílios e companheirismo. Meus dias foram mais leves e felizes com vocês ao meu lado. Nossa convivência se tornou uma grande amizade e sem vocês tudo seria mais difícil e triste!

Obrigada por suportarem meu mau humor e me ouvirem tanto. Amo vocês muito!

A minha IC **Amanda** por toda ajuda, amizade e PACIÊNCIA. Aprendi muito com você e nunca mais terei uma IC tão incrível! Obrigada por tudo, está tese também é tua. Te adoro!!

A **Meri** por me acompanhar no LTA desde o início. Aprendi muito contigo desde coisas extremamente profissionais até as coisas mais simples da vida. Obrigada, por estar ao meu lado em momentos tão desafiadores e sempre ter uma palavra amiga, tudo isso foi e é e será muito importante pra mim. Muito obrigada por tudo de todo meu coração!!

Aos demais colegas do LTA por sempre estarem ao meu lado, com muita paciência e amizade. Fui muito bem acolhida durante todos meus anos no laboratório.

A todos meus amigos que sempre compreenderam minhas ausências e estiveram ao lado em todos os momentos. Amo vocês.

A todo pessoal do PPGECA que me deram apoio e muita compreensão nos momentos mais difíceis que enfrentei na vida.

Também foram indispensáveis para realização deste trabalho:

A Universidade Federal do Rio Grande pelo espaço para o desenvolvimento deste trabalho. Universidade do Minho e a Prof. Dra. Ana Vera Machado e todos colegas do Instituto de Polímeros e Compósitos.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

OBRIGADA POR TUDO!!!!

A felicidade se encontra até nos momentos mais escuros, se formos capazes de ascender a luz.

J. K. Rowling

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO III – DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

ARTIGO I - Impacto da hidrólise ácida e processo de esterificação nas propriedades de amidos de arroz e de batata

Tabela 1 - Amidos utilizados durante o processo de modificação e as codificações correspondentes	59
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos amidos nativos e modificados	63
Tabela 3 - Propriedades da pasta dos amidos nativos e modificados	67
Tabela 4 - Propriedades térmicas dos amidos nativos e modificados de arroz e batata	73
Tabela 5 - Caracterização dos amidos de arroz nativos e modificados quimicamente utilizando ácido clorídrico (HCl) e ácido cítrico (AC).....	78
Tabela 6 - Caracterização dos amidos de batata nativos e modificados quimicamente utilizando ácido clorídrico (HCl) e ácido cítrico (AC).....	79

ARTIGO II - Efeito dos processos de hidrólise e esterificação de amido de arroz nas propriedades físico-químicas de filmes biodegradáveis

Tabela 1 - Tipos de modificações aplicadas nos amidos utilizados para a elaboração dos diferentes filmes	87
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos filmes controle, hidrolisado e esterificado	92
Tabela 3 - Ângulo de contato e formato da gota dos filmes controle, hidrolisado e esterificado	95
Tabela 4 - Propriedades térmicas dos filmes controle, hidrolisado e esterificado.....	96

ARTIGO III - Efeito da incorporação de nanocristais de amido de arroz e de batata nas características físico-químicas, térmicas e estruturais de filmes de amido de arroz

Tabela 1 - Formulações de filmes elaborados.	111
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos amidos nativos e nanocristais	115
Tabela 3 - Propriedades térmicas dos nanocristais de amido e amidos nativos	117
Tabela 4 - Caracterização dos filmes de amido nativo, amido hidrolisado e dos filmes contendo nanocristais de amido de arroz e de batata.....	123
Tabela 5 - Propriedades térmicas dos filmes de amido nativo, amido hidrolisado e filmes contendo nanocristais.	125

ARTIGO IV - Incorporação de nanocristais de amido de arroz e de batata como reforço estrutural de filmes nanocompósitos de ácidos poliláticos (PLA)

Tabela 1 - Diferentes filmes elaborados	142
Tabela 2 - Propriedades óticas e ângulo de contato dos filmes de PLA controle e contendo SNCs.....	150
Tabela 3 - Propriedades mecânicas dos filmes de PLA controle e PLA contendo os nanocristais de amido de arroz e batata	152
Tabela 4 - Permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio dos filmes de PLA controle e contendo os SNCs.....	156

ARTIGO V - Influência da adição de nanocristais de amido de amido de arroz e de batata nas propriedades físico-químicas, térmicas e estruturais de filmes de polietileno de baixa densidade (LDPE)

Tabela 1 - Descrição dos diferentes filmes elaborados..... 171

Tabela 2 - Propriedades óticas e ângulo de contato dos filmes de LDPE e LDPE/SNCs nanocompósitos..... 177

Tabela 3 - Propriedades mecânicas dos filmes de LDPE e LDPE/SNCs nanocompósitos .. 178

Tabela 4 - Permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio dos filmes de LDPE e LDPE/SNCs nanocompósitos..... 184

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO II - REVISÃO DA LITERATURA

Figura 1 - Projeção do grânulo de amido e sua formação estrutural.	37
Figura 2 - Mecanismo de hidrólise do amido.	40
Figura 3 - Reação de esterificação de amido.	42
Figura 4 - Reação de formação de <i>crosslinking</i> em amido.	42
Figura 5 - Esquema de obtenção dos nanocristais de amido através de processo hidrolítico utilizando ácido sulfúrico.	44

CAPÍTULO III – DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

ARTIGO I - Impacto da hidrólise ácida e processo de esterificação nas propriedades de amidos de arroz e de batata

Figura 1 - Micrografia de (A) amido de arroz nativo, (B) amido de arroz modificado com HCl 0,1 M, (C) amido de arroz modificado com HCl 0,5 M, (D) amido de arroz modificado com AC 2% , (E) amido de arroz modificado com AC 10%, (F) amido de batata nativo, (G) amido de batata modificado com HCl 0,1 M, (H) amido de batata modificado com HCl 0,5 M, (I) amido de batata modificado com AC 2% e (J) amido de batata modificado com AC 10%	70
Figura 2 - Difrátogramas de raios-X dos (A) amido de arroz nativo e modificados e (B) amido de batata nativo e modificados	72

ARTIGO II - Efeito dos processos de hidrólise e esterificação de amido de arroz nas propriedades físico-químicas de filmes biodegradáveis

Figura 1 - Difrátogramas de raios-X dos filmes controle, hidrolisado (HF1 e HF2) e filmes de amido esterificado (EF1 e EF2).....	97
Figura 2 - Micrografia dos filmes (a) amido controle (CF), (b) amido hidrolisado com HCl 0,1 M (HF1), (c) amido hidrolisado com HCl 0,5 M (HF2), (e) amido esterificado com AC 2% (EF1) e (f) amido esterificado com AC 10% (EF2)	98

ARTIGO III - Efeito da incorporação de nanocristais de amido de arroz e de batata nas características físico-químicas, térmicas e estruturais de filmes de amido de arroz

Figura 1 - Difrátograma de raios-X dos amidos de arroz e batata nativos e dos nanocristais de amido de arroz e batata obtidos em 5 e 7 dias	119
Figura 2 - Micrografias dos (a) amido de arroz nativo (NRS), (b) nanocristais de amido de arroz com 5 dias de hidrólise (RSNC5d), (c) nanocristais de amido de arroz com 7 dias de hidrólise (RSNC7d), (d) amido de batata nativo (NPS), (e) nanocristais de amido de batata com 5 dias de hidrólise (PSNC5d) and (f) nanocristais de amido de batata com 7 dias de hidrólise (PSNC7d).	120
Figura 3 - Difrátogramas de raios-X dos filmes (a) amido de arroz nativo controle e com nanocristais de amido de arroz e batata e (b) amido hidrolisado controle e adicionado de nanocristais de amido de arroz e batata.	126
Figura 4 - Micrografia dos filmes produzidos a partir de amido de arroz nativo (a) controle, (b) adicionado de SNCs de arroz 0,1%, (c) adicionado de SNCs de arroz 0,3%, (d) contendo SNCs batata 0,1% e (e) contendo SNCs de batata 0,3%	128

Figura 5 - Micrografia dos filmes produzidos a partir de amido hidrolisado (a) controle hidrolisado, (b) adicionado de SNCs de arroz 0,1%, (c) adicionado de SNCs de arroz 0,3%, (d) contendo SNCs de batata 0,1% e (e) contendo SNCs de batata 0,3%. 128

ARTIGO IV - Incorporação de nanocristais de amido de arroz e de batata como reforço estrutural de filmes nanocompósitos de ácidos poliláticos (PLA)

Figura 1 - Difratoogramas e cristalinidade relativa (RC) dos amidos de arroz (SRS) e batata (SPS) nativos e dos nanocristais de amido de arroz (SNCs arroz) e batata (SNCs batata) ... 146

Figura 2 - Micrografias (a) amido de arroz nativo, (b) amido de batata nativo, (c) nanocristais de amido arroz 7 d e (d) nanocristais de amido de batata 5 d 147

Figura 3 - Termograma dos nanocristais de amido de arroz (SNCs arroz) e nanocristais de amido de batata (SNCs batata)..... 148

Figura 4 - Filmes de PLA (a) controle, (B) contendo SNCs de arroz 0,5%, (C) contendo SNCs de batata 0,5%, (D) contendo SNCs de arroz 1% e (E) contendo SNCs de batata 1% 149

Figura 5 - Espectro de DMA dos filmes controle (PLA), contendo 1% de SNCs de arroz (PLA/RSNCs 1%) e contendo 1% de SNCs de batata (PLA/PSNCs 1%). a) Módulo de armazenamento E' e tan delta e b) perda do módulo E'' 154

Figura 6 - Termograma dos filmes de PLA controle e contendo os nanocristais de amido de arroz e batata 157

Figura 7 - Difratoogramas e cristalinidade relativa (RC) dos filmes de PLA controle e contendo os nanocristais de amido de arroz e batata 158

Figura 8 - Micrografia do corte transversal dos filmes (a) PLA (controle), (b) PLA contendo 0,5% de SNCs de arroz (PLA/RSNCs 0,5%), (c) PLA contendo 1% de SNCs de arroz (PLA/RSNCs 1%), (d) PLA contendo 0,5% de SNCs de batata (PLA/PSNCs 0,5%) e (e) PLA contendo 1% de SNCs de batata (PLA/PSNCs 1%) 159

ARTIGO V - Influência da adição de nanocristais de amido de amido de arroz e de batata nas propriedades físico-químicas, térmicas e estruturais de filmes de polietileno de baixa densidade (LDPE)

Figura 1 - Imagens dos filmes de LDPE e LDPE/SNCs nanocompósitos. (A) LDPE, (B) LDPE/RSNCs 0,5%, (C) LDPE/PSNCs 0,5%, (D) LDPE/RSNCs 1% e (E) LDPE/PSNCs 1% 175

Figura 2 - Espectro da análise dinâmica de materiais (DMA) dos filmes de polietileno de baixa densidade (LDPE) controle e contendo os nanocompósitos (LDPE/SNCs) (a) módulo de armazenamento (E') e tan delta e (b) perda do módulo (E'') 181

Figura 3 - TGA dos filmes de LDPE e LDPE/SNCs nanocompósitos 183

Figura 4 - Difratoograma e cristalinidade relativa (RC) dos filmes de LDPE e LDPE/SNCs nanocompósitos..... 185

Figura 5 - Micrografia dos filmes (a) LDPE, (b) LDPE contendo 0,5% de SNCs de arroz (c) LDPE contendo 1% de SNCs de arroz, (d) LDPE contendo 0,5% de SNCs de batata, (e) LDPE contendo 1% de SNCs de batata 186

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	15
RESUMO GERAL	23
GENERAL ABSTRACT.....	25
1 INTRODUÇÃO.....	27
2 OBJETIVOS.....	29
2.1 OBJETIVO GERAL	29
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
CAPÍTULO II.....	31
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	33
3.1 EMBALAGENS FLEXÍVEIS PARA ALIMENTOS	33
3.2 POLÍMEROS APLICADOS NA PRODUÇÃO DE EMBALAGENS FLEXÍVEIS.....	34
3.3 AMIDO	36
3.4 ESTRATÉGIAS PARA MELHORAR AS PROPRIEDADES DAS EMBALAGENS ..	38
3.4.1 Modificação química de amidos.....	38
3.4.1.1 Hidrólise Ácida.....	39
3.4.1.2 Esterificação	41
3.4.1.3 Produção de nanocristais	43
3.5 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FILMES	45
3.6 PROPRIEDADES DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS	46
CAPÍTULO III	49
APRESENTAÇÃO	51
 ARTIGO I IMPACTO DA HIDRÓLISE ÁCIDA E PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE AMIDOS DE ARROZ E DE BATATA	 53
RESUMO.....	55
1 INTRODUÇÃO.....	57
2 MATERIAL E MÉTODOS	58
2.1 MATERIAL.....	58
2.2 MODIFICAÇÃO DO AMIDO	58
2.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS AMIDOS NATIVOS E MODIFICADOS	60
2.3.1 Umidade	60
2.3.2 Poder de inchamento e solubilidade	60
2.3.3 Teor de amilose.....	60
2.3.4 Força do gel.....	61
2.4 PROPRIEDADES DA PASTA	61
2.5 PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	62
2.6 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS.....	62
2.6.1 Difração de raios-X (DRX).....	62
2.6.2 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)	62
2.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA	62
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
3.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS AMIDOS NATIVOS E MODIFICADOS	63
3.2 PROPRIEDADES DA PASTA	66
3.3 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS.....	68

3.3.1 Propriedades morfológicas	68
3.3.2 Difração de raios-X.....	70
3.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS	72
4 CONCLUSÃO	74
AGRADECIMENTOS.....	75
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
MATERIAL SUPLEMENTAR.....	78

ARTIGO II EFEITO DOS PROCESSOS DE HIDRÓLISE E ESTERIFICAÇÃO DE AMIDO DE ARROZ NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE FILMES BIODEGRADÁVEIS	81
---	----

RESUMO	83
1 INTRODUÇÃO	85
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	86
2.1 MATERIAL	86
2.2 MODIFICAÇÕES DOS AMIDOS	86
2.3 ELABORAÇÃO DOS FILMES.....	87
2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	87
2.4.1 Propriedades Mecânicas	87
2.4.2 Propriedades óticas.....	88
2.4.3 Solubilidade (S) e Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	89
2.4.4 Ângulo de contato	89
2.4.5 Propriedades térmicas.....	90
2.4.6 Análise estrutural	90
2.4.6.1 Difração de raios-X (DRX).....	90
2.4.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	90
2.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	90
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
3.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS FILMES DE AMIDO MODIFICADO.....	91
3.2 ÂNGULO DE CONTATO	94
3.3 PROPRIEDADES TÉRMICAS	95
3.4 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	96
3.4.1 Difração de raios-X (DRX)	96
3.4.2 Propriedades morfológicas	97
4 CONCLUSÃO	99
AGRADECIMENTOS.....	99
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

ARTIGO III EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE AMIDO DE ARROZ E DE BATATA NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS, TÉRMICAS E ESTRUTURAIS DE FILMES DE AMIDO DE ARROZ	103
---	-----

RESUMO	105
1 INTRODUÇÃO	107
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	108
2.1 MATERIAL	108
2.2 ELABORAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE AMIDO (SNCS).....	108
2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS (SNCS).....	108
2.3.1 Poder de inchamento e solubilidade.....	108
2.3.2 Tamanho da partícula e potencial zeta	109

2.3.3	Propriedades térmicas	109
2.3.4	Propriedades estruturais	109
2.3.4.1	Difração de raios-X (DRX)	109
2.3.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	110
2.4	ELABORAÇÃO DOS FILMES	110
2.5	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	111
2.5.1	Propriedades óticas	111
2.5.2	Propriedades mecânicas	112
2.5.3	Solubilidade em água	112
2.5.4	Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	112
2.5.5	Propriedades térmicas	113
2.5.6	Propriedades estruturais	113
2.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA	113
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	114
3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS NATIVOS E SNCS	114
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	121
4	CONCLUSÃO.....	128
	AGRADECIMENTOS	129
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129

ARTIGO IV INCORPORAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE AMIDO DE AMIDO DE		
ARROZ E DE BATATA COMO REFORÇO ESTRUTURAL DE FILMES		
NANOCOMPÓSITOS DE ÁCIDOS POLILÁTICOS (PLA)		135
RESUMO.....		137
1	INTRODUÇÃO.....	139
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	140
2.1	MATERIAL	140
2.2	PRODUÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE AMIDO (SNCS).....	140
2.3	CARACTERIZAÇÃO DOS SNCS	140
2.3.1	Difração de raios-X (DRX).....	140
2.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	141
2.3.3	Análise termogravimétrica (TGA).....	141
2.4	PRODUÇÃO DOS <i>PELLETS</i> NANOCOMPÓSITOS DE PLA/SNCS.....	141
2.5	PRODUÇÃO DOS FILMES DE PLA	141
2.6	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PLA	142
2.6.1	Cor e opacidade.....	142
2.6.2	Ângulo de Contato.....	143
2.6.3	Propriedades Mecânicas	143
2.6.4	Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	144
2.6.5	Permeabilidade ao oxigênio (PO)	144
2.6.6	Propriedades térmicas	144
2.6.7	Difração de raios-X	144
2.6.8	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	145
2.7	ANÁLISE ESTATÍSTICA	145
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	145
3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS SNCS	145
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PLA	148
3.2.1	Propriedades óticas e hidrofobicidade	149
3.2.2	Propriedades Mecânicas.....	150
3.2.3	Permeabilidade ao oxigênio (PO) e permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	155

3.2.4 Análise térmica dos filmes de PLA	156
3.2.5 Propriedades estruturais.....	157
4 CONCLUSÃO	159
AGRADECIMENTOS.....	160
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	160

ARTIGO V INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NANOCRISTAIS DE AMIDO DE ARROZ E DE BATATA NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, TÉRMICAS E ESTRUTURAIS DE FILMES DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (LDPE)	165
---	-----

RESUMO	167
---------------------	------------

1 INTRODUÇÃO	169
---------------------------	------------

2 MATERIAL E MÉTODOS.....	170
----------------------------------	------------

2.1 MATERIAL	170
--------------------	-----

2.2 PRODUÇÃO DOS NANOCRISTAIS SNCS.....	170
---	-----

2.3 PRODUÇÃO DE <i>PELLETS</i> NANOCOMPÓSITOS DE LDPE/SNCS	170
--	-----

2.4 PRODUÇÃO DOS FILMES DE LDPE.....	171
--------------------------------------	-----

2.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE LDPE E LDPE/SNCS NANOCOMPÓSITOS.....	171
---	-----

2.5.1 Propriedades óticas.....	171
--------------------------------	-----

2.5.2 Propriedades mecânicas.....	172
-----------------------------------	-----

2.5.3 Análise mecânica dinâmica (DMA).....	172
--	-----

2.5.4 Avaliação do ângulo de contato.....	173
---	-----

2.5.5 Permeabilidade ao vapor de água (PVA) e permeabilidade ao oxigênio (PO)	173
--	-----

2.5.6 Análise termogravimétrica (TGA)	174
---	-----

2.5.7 Difração de raios-X (DRX)	174
---------------------------------------	-----

2.5.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	174
--	-----

2.5.9 Análise estatística.....	174
--------------------------------	-----

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	175
---------------------------------------	------------

3.1 CARATERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS FILMES.....	175
--	-----

4 CONCLUSÃO	186
--------------------------	------------

AGRADECIMENTOS.....	187
---------------------	-----

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	188
---	------------

CAPÍTULO IV	193
--------------------------	------------

CONSIDERAÇÕES FINAIS	195
-----------------------------------	------------

CAPÍTULO V.....	197
------------------------	------------

REFERÊNCIAS GERAIS.....	199
--------------------------------	------------

CAPÍTULO I

RESUMO GERAL, GENERAL ABSTRACT, INTRODUÇÃO GERAL E OBJETIVOS

RESUMO GERAL

A crescente demanda dos consumidores por produtos de qualidade e seguros para o consumo tem ampliado a produção de embalagens destinadas a alimentos. Diversos materiais podem ser empregados na elaboração dessas embalagens, porém grande parte da produção utiliza material obtido a partir de polímeros sintéticos. Os polímeros sintéticos conferem as embalagens ótimas propriedades de barreira, baixa solubilidade em água e grande resistência mecânica, no entanto, esses polímeros apresentam lenta degradabilidade e acabam se acumulando no meio ambiente. A busca por materiais adequados para substituir esses polímeros ou alternativas para elevar a taxa de degradação têm sido alvo de diversas pesquisas. Polímeros de origem biodegradável como o amido e o ácido polilático (PLA) têm sido reportados na literatura como opções na substituição de polímeros sintéticos, porém esses materiais necessitam de melhorias como, aumento da resistência mecânica, térmica e das propriedades de barreira. Nesse contexto para reduzir essas limitações, algumas estratégias podem ser utilizadas para conferir características mais adequadas aos filmes, como por exemplo, modificações químicas dos polímeros, processos de *crosslinking*, adição de nanomateriais e incorporação de polímeros biodegradáveis junto aos polímeros sintéticos. Portanto, este estudo teve por objetivo aplicar modificações químicas em amidos de arroz e de batata e utilizá-las como estratégias para a melhoria de embalagens para alimentos. As estratégias utilizadas foram modificação química de amidos de arroz e de batata por hidrólise e esterificação para aplicação em filmes, elaboração de nanocristais de amidos de arroz e de batata e aplicação como reforço estrutural em filmes de PLA, amido de arroz e polietileno de baixa densidade (LDPE). Os filmes de amido hidrolisado, esterificado e amido nativo foram obtidos pelo método de *casting* utilizando 3% (m/v) de polímeros, enquanto que os filmes de PLA e LDPE foram elaborados utilizando extrusão tubular biorientada. A avaliação das modificações foi realizada através de análises físico-químicas de solubilidade, permeabilidade ao vapor de água (PVA), permeabilidade ao oxigênio, propriedades óticas, propriedades mecânicas, cristalinidade, ângulo de contato e propriedades térmicas. Os filmes produzidos utilizando amido hidrolisado apresentaram aumento na resistência à tração, redução da solubilidade e a permeabilidade ao vapor de água em comparação com o filme de amido controle. A incorporação de nanocristais de amido em matriz de PLA aumentou a estabilidade térmica dos filmes e a permeabilidade ao vapor de água. A utilização de nanocristais na matriz de amido de arroz aumentou a cristalinidade dos filmes e reduziu a PVA. Quanto a adição dos nanocristais em matriz de LDPE, os nanocristais reduziram a permeabilidade ao oxigênio em 16% em comparação com o filme de LDPE controle. Portanto, as estratégias aplicadas para a melhoria das propriedades dos diferentes filmes produzidos mostraram efeito positivo. A aplicação de estratégias que interagem com os filmes melhorando as propriedades e ampliando a utilização industrial é uma ciência emergente. Acredita-se que os resultados obtidos são promissores para utilização em escala industrial.

Palavras-chave: Biodegradáveis. Esterificação. Extrusão. Hidrólise. Nanocristais. Polímeros.

GENERAL ABSTRACT

The growing consumer demand for quality and safe products increased the production of food packaging. Several materials can be used in the preparation of packaging, but a large part of the production uses plastic material obtained from synthetic polymers. Synthetic polymers give the packaging excellent barrier properties, low water solubility and high mechanical resistance. However, these polymers have low degradability and affect the environment. The search for suitable materials to replace synthetic polymers or ways to reduce the slow rate of degradation has been the subject of several studies. Polymers of biodegradable such as starch and polylactic acid (PLA) have been reported in the literature due to their great capacity for industrial use. However, films produced from these materials need improvements such as increased mechanical and thermal resistance and barrier properties. In order to reduce these material limitations, some strategies can be used to provide more adequate characteristics to the films, such as chemical modifications of polymers, crosslinking processes and incorporation of nanomaterials. Another strategy that can be applied is the incorporation of biodegradable polymer with synthetic polymers, the mixture of both can reduce the slow degradation contributing to the reduction of the environmental problem. Therefore, this study aimed to apply chemical modifications to rice and potato starch and use them as strategies for improving food packaging. The strategies used were chemical modification of rice and potato starch by hydrolysis and esterification for application in films, preparation of nanocrystals of rice and potato starch and application as structural reinforcement in PLA films, rice starch and low density polyethylene (LDPE). The films of hydrolyzed, esterified and control starch were obtained by the casting method using 3% (m/v) of polymer, while the PLA and LDPE films were prepared using bi-oriented tubular extrusion. The evaluation of the modifications was carried out through physical-chemical analyzes of solubility, water vapor permeability (WVP), oxygen permeability, optical properties, mechanical properties, crystallinity, contact angle and thermal properties. The films produced using hydrolyzed starch showed an increase in tensile strength, reduced solubility and WVP when compared to the control starch film. The incorporation of starch nanocrystals in the PLA matrix increased the thermal stability of the films and the WVP. The use of nanocrystals in the rice starch matrix increased the crystallinity of the films and reduced the WVP. As for the addition of the nanocrystals in an LDPE matrix, the nanocrystals reduced oxygen permeability by 16% compared to the LDPE control films. Therefore, the strategies applied to improve the properties of the different films produced showed a positive effect. The application of strategies that interact with films to improve properties and expand industrial use is an emerging science. It is believed that the results obtained are promising for the development of future studies and even for uses on an industrial scale.

Keywords: Biodegradable. Esterification. Extrusion. Hydrolysis. Nanocrystals. Polymers.

1 INTRODUÇÃO

As embalagens destinadas à aplicação em alimentos são utilizadas, principalmente, como forma de conter e proteger os alimentos (BAJPAI, 2019). Em geral, as embalagens flexíveis são desenvolvidas a partir de polímeros sintéticos, pois apresentam grande resistência mecânica e boas propriedades de barreiras (NIAOUNAKIS, 2020). Porém, a sua grande utilização ocasiona sérios problemas ambientais devido a sua lenta taxa de degradação e ser provenientes de fontes não renováveis (GROH et al., 2019). Essa problemática tem aumentado a preocupação ambiental e incentivado às indústrias de embalagens a ampliarem sua pesquisa na área de materiais biodegradáveis com potencial para a composição de embalagens menos poluentes (NESIC et al., 2020) e na elaboração de blendas entre polímeros sintéticos e biodegradáveis que possam contribuir para o aumento da degradabilidade (SEN; RAUT, 2015). Dentre os polímeros naturais mais estudados para a elaboração de filmes para alimentos se destacam, polissacarídeos (ZHANGA et al., 2019), proteínas (OTONI et al., 2016), ácido polilático (PLA) (FAN et al., 2019), entre outros. Esses materiais se apresentam benéficos ao meio ambiente por serem obtidos a partir de fontes renováveis e por serem potencialmente biodegradáveis (AZEVEDO et al., 2017).

O amido é um polissacarídeo promissor no desenvolvimento de plásticos biodegradáveis, pois apresenta diversas vantagens, tais como, não toxicidade, biodegradabilidade (AZEREDO; WALDRON, 2016) e baixo custo (SHAH et al., 2016). No entanto, a grande maioria dos filmes produzidos a partir destes materiais apresentam grande permeabilidade ao vapor de água e alta solubilidade (CANO et al., 2014). O PLA é outro exemplo de polímero biodegradável obtido a partir de fontes renováveis. A sua aplicação na indústria de produção de embalagens é potencialmente alta, porém os altos custos de produção e a sua baixa estabilidade térmica dificulta sua maior aplicabilidade (MURARIU; DUBOIS, 2016). O polietileno de baixa densidade (LDPE) é um polímero sintético muito utilizado na elaboração de filmes. A grande desvantagem do seu uso é o caráter não biodegradável e sua origem sintética (BUTRON et al., 2019). Diversas são as limitações observadas no uso destes polímeros, a aplicação de algumas estratégias pode melhorar essas propriedades limitantes e torná-los mais adequados ao uso. Estratégias como, modificações químicas dos polímeros (KAUR; SINGH, 2016), processos de *crosslinking* (SELIGRA et al., 2016), incorporação de nanomateriais (DAI; ZHANG; CHENG, 2020) e blendas entre polímeros sintéticos e biodegradáveis (SEN; RAUT, 2015).

A modificação química de amido realizada através da utilização de ácidos fortes, pode alterar as propriedades estruturais e funcionais do amido (CONCHA et al., 2018). O processo de hidrólise atua na despolimerização dos grânulos de amido o que consequentemente promove modificações, principalmente, nas propriedades de inchamento, solubilidade, cristalinidade, viscosidade, morfologia dos grânulos e retrogradação (SHAH et al., 2016). Outra estratégia para a melhoria dos filmes é a modificação realizada pelo processo de esterificação (LI et al., 2019b). A esterificação favorecem a formação de interações intra e intermoleculares fortalecendo a estrutura polimérica (SURENDRA; PARIMALAVALLI; GAUR, 2015), assim acarretando em maior coesão estrutural e alterando as demais características dos filmes, principalmente as propriedades de barreira (GARAVAND et al., 2017). Além dos processos controlados de hidrólise e esterificação, a estrutura do amido pode ser separada das zonas amorfas gerando nanocristais de amido (SNCs) de amido com superfícies altamente reativa (MUJTABA et al., 2019).

A utilização de nanomateriais como agentes de reforço estrutural tem sido mencionada em diversos estudos (AZFARALARIFF et al., 2020; LEITE et al., 2020; OUN; RHIM, 2019). Os SNCs são estruturas cristalinas de amido que apresentam tamanho em escala nanométrica (SUN, 2017) e quando aplicados na formulação de filmes atuam formando pontes de hidrogênio e *crosslinking* com as estruturas dos polímeros (SILVA et al., 2019). Os nanocristais reforçam a estrutura dos filmes tornando as matrizes mais resistentes e cristalinas, reduzindo a permeabilidade de água/gases e a fragilidade estrutural dos filmes (ITURRIAGA; ECEIZA, 2020).

Portanto, este estudo tem por objetivo estudar a aplicação de diferentes modificações químicas em amido de arroz e batata como estratégia para melhoria das propriedades de filmes de amido de arroz, PLA e LDPE.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo da presente tese foi estudar diferentes modificações químicas de amidos de arroz e de batata como alternativas para melhorar as propriedades físico-químicas, térmicas e estruturais de filmes de amido de arroz, ácido polilático e polietileno de baixa densidade.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar quimicamente e caracterizar os amidos de arroz e de batata;
- Avaliar o efeito das reações de hidrólise ácida e esterificação nas propriedades físico-químicas, térmicas e estruturais de filmes biodegradáveis de amido de arroz;
- Estudar o processo químico de obtenção de nanocristais de amido de arroz e batata;
- Avaliar o efeito da incorporação de nanocristais de amido em filmes de poliácido láctico, amido de arroz e polietileno de baixa densidade.

CAPÍTULO II

REVISÃO DA LITERATURA

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 EMBALAGENS FLEXÍVEIS PARA ALIMENTOS

As embalagens para alimentos são essenciais para a contenção, proteção, preservação, conveniência, comunicação e para fornecer informações aos consumidores (LEE et al., 2015). As embalagens preservam a qualidade dos alimentos controlando as trocas de gases e vapores com a atmosfera externa e protegendo-os de contaminações ambientais (como poeira, micro-organismos e produtos químicos), assim garantindo sua qualidade, segurança e prolongando a vida útil dos alimentos (PRINGLE; MONAHAN; CALDWELL, 2020). Diversas pesquisas têm sido dedicadas à busca por materiais adequados capazes de responder aos requisitos específicos dos diferentes produtos alimentícios existentes (PELISSARI et al., 2019).

Os sistemas de embalagens devem ser projetados especificamente para cada produto alimentar, levando em consideração as características dos alimentos (parâmetros intrínsecos específicos de qualidade), os eventos que levam à perda de qualidade (troca de gases, transmitância de luz entre outros), especificações de distribuição, necessidades diversas e *marketing*. Além disto, as embalagens de alimentos devem estar em conformidade com os regulamentos de materiais para estarem em contato com alimentos. Outro ponto importante é a necessidade destas embalagens serem o mais ambientalmente sustentável possível, mas ainda capazes de proteger os alimentos e retardar os fenômenos de degradação (LICCIARDELLO; PIERGIOVANNI, 2021).

Muitos materiais são empregados para a elaboração de embalagens como, vidros, alumínio, madeira, papel e plásticos (AIT-OUBAHOU; HANANI; JAMILAH, 2019). Porém os plásticos representam 40% no total da produção de embalagens, sendo que na indústria de alimentos metade das embalagens são constituídas de plásticos (FERREIRA; ALVES; COELHO, 2016). Em geral, as embalagens plásticas são produzidas a partir de polímeros sintéticos devido a diversas vantagens como, baixo custo, fácil manipulação, boas propriedades de barreira e resistência. Os polímeros sintéticos mais aplicados em alimentos são, polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno (PE), polipropileno (PP), politereftalato de etileno (PET), policloreto de vinila (PVC), poliestireno (PS) e acetato de vinila (EVA) (LICCIARDELLO; PIERGIOVANNI, 2021).

O grande problema da utilização de polímeros sintéticos são os aspectos ambientais. Pois, a obtenção dessas matérias ocorre a partir de fontes não renováveis e a sua

decomposição é extremamente lenta. A não reutilização e reciclagem dos plásticos combinada com o descarte inapropriado destes materiais gera o acúmulo de toneladas de lixo nos mares e solos prejudicando todo ecossistema (NIAOUNAKIS, 2020b). Como consequências, é inevitável a busca por materiais biodegradáveis capazes de substituir estes polímeros sintéticos (PIRES et al., 2011) e/ou modificações capazes de aumentar a degradabilidade dos materiais já utilizados (SEN; RAUT, 2015).

3.2 POLÍMEROS APLICADOS NA PRODUÇÃO DE EMBALAGENS FLEXÍVEIS

Diversas têm sido as pesquisas relacionadas à utilização de diferentes polímeros na produção de filmes, tanto polímeros de origem biodegradável como blends de polímeros sintéticos e biodegradáveis, ambos com o intuito de reduzir os impactos ambientais e desenvolver embalagens com propriedades adequadas. Materiais como, por exemplo, quitosana/amido de arroz (HASAN et al., 2020), amido/celulose (FRANCISCO et al., 2020), LDPE/amido de sagu (DATTA; SAMANTA; HALDER, 2019); proteínas de soro de leite (AKCAN; ESTÉVEZ; SERDAROGLU, 2017), álcool polivinílico (PVA) (JAYAKUMAR et al., 2019), ácido polilático (PLA) (PALAI; MOHANTY; NAYAK, 2020; PUTRI et al., 2020), mucilagem (MUJTABA et al., 2019), proteínas de resíduo de pescado (BATISTA et al., 2019), amido de mandioca (FUENTE et al., 2019; PIÑEROS-HERNANDEZ et al., 2017) e tapioca (HEMA; RANGANATHAN, 2018), têm disso empregados na produção de filmes.

O polietileno de baixa densidade (LDPE) é um polímero sintético formado por diversas unidades de etileno com ramificações. A sua síntese ocorre utilizando agentes iniciadores como peróxido de dietil ou dibutil em presença de benzeno como solvente. As reações de polimerização são conduzidas em reator tubular com a aplicação de altas pressões (COMMON et al., 2016). O LDPE é largamente aplicado na produção de filmes, pois apresenta grande resistência (7-25 MPa), elasticidade (300-900%), transparência, não toxicidade e baixa permeabilidade ao oxigênio ($44,7 \times 10^7$ mL.m/m.d.Pa) (NAVANEETHA et al., 2016). Embora as vantagens de uso sejam muito atrativas industrialmente, a geração de resíduos poluentes causada por esse material é muito preocupante. Uma vez descartado o LDPE pode obstruir esgotos, diminuir a permeabilidade do solo, além da existência de relatos que o polietileno pode causar obstruções no intestino de peixes, aves e mamíferos, que por ventura ingeriram esse material colocando a fauna em risco. A grande deposição desses polímeros em aterros sanitários reduz a capacidade de ação do solo na degradabilidade. A degradação do LDPE ocorre através de dois mecanismos, abiótico (oxidação e

fotodegradação) e biótico (micro-organismos e biooxidação) (MUMTAZ; KHAN; HASSAN, 2010). Portanto, a incorporação de materiais biodegradáveis, como o amido, têm sido reportada como alternativa para aumentar as taxas de degradabilidade do LDPE (DATTA; SAMANTA; HALDER, 2019; GRAY et al., 2018). Essa mistura de materiais favorece o acesso microbiológico tornando os carbonos que compõe a estrutura química do LDPE acessíveis para o uso como fonte de energia pelos os micro-organismos (SEN; RAUT, 2015).

O PLA é um polímero que se caracteriza como um poliéster alifático termoplástico de caráter biocompatível e biodegradável (MOCHIZUKI, 2009). O PLA é obtido industrialmente através da polimerização de ácido láctico ou da polimerização com abertura do anel de lactídeo (AVÉROUS, 2008). O PLA pode ser produzido a partir de recursos naturais renováveis não fósseis por fermentação de polissacarídeos como açúcar ou extraído de milho, batata, melaço de cana, beterraba, entre outros (MURARIU; DUBOIS, 2016). Portanto, o PLA é um polímero caracterizado como um polímero “verde” por ser biodegradável e renovável sendo de grande importância industrial na substituição de polímeros sintéticos (ELSAWY et al., 2017). Quando empregado em embalagens como os filmes, o PLA confere às embalagens alta resistência e módulo de elasticidade elevado, além da versatilidade de processamento nos equipamentos mais aplicados na elaboração de plásticos, como injetoras e extrusoras (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016). Uma das grandes desvantagens do uso do PLA é o custo mais elevado (PALAI; MOHANTY; NAYAK, 2020), em comparação com os polímeros sintéticos e a deficiência em algumas propriedades como, baixa resistência térmica e propriedades de barreira inferiores, limitando sua aplicabilidade comercial (SWAROOP; SHUKLA, 2018). Diversos autores reportam a elaboração de filmes utilizando PLA como base polimérica aliada a aplicação de estratégias de melhorias das propriedades finais dos filmes (FAN et al., 2019; MULLER et al., 2017; PUTRI et al., 2020; SALAZAR-SÁNCHEZ et al., 2019).

Os polissacarídeos são um grupo de macromoléculas extremamente abundantes que vêm sendo estudadas para processo de elaboração de filmes biodegradáveis. A aplicação de amido como polímero para a produção de filmes, em geral, produz filmes com boas propriedades de barreira quanto ao oxigênio e dióxido de carbono e boas propriedades mecânicas (KOCH, 2018). No entanto, suas desvantagens estão ligadas a alta solubilidade (LIN et al., 2019) e alta permeabilidade ao vapor de água (SILVA et al., 2019). A literatura apresenta diversos estudos acerca da aplicação de amido em filmes (BASIAK; LENART; DEBEAUFORT, 2017), bem como a sua utilização em blendas de polímeros (JIANG et al., 2016; SUN et al., 2017), multicamadas (MULLER et al., 2017; ZHOU et al., 2019) e

aplicação de estratégias de melhorias de propriedades de filmes (DAI; ZHANG; CHENG, 2019; XIAO et al., 2019).

De forma geral, muitos polímeros podem ser utilizados na elaboração de embalagens para alimentos. Porém, alguns problemas tecnológicos, como alta solubilidade em água e grande permeabilidade ao vapor de água, ainda são observados, sendo necessário o estudo de técnicas capazes de solucionar essas limitações e ampliar a possibilidade de uso desses polímeros (URANGA et al., 2019).

3.3 AMIDO

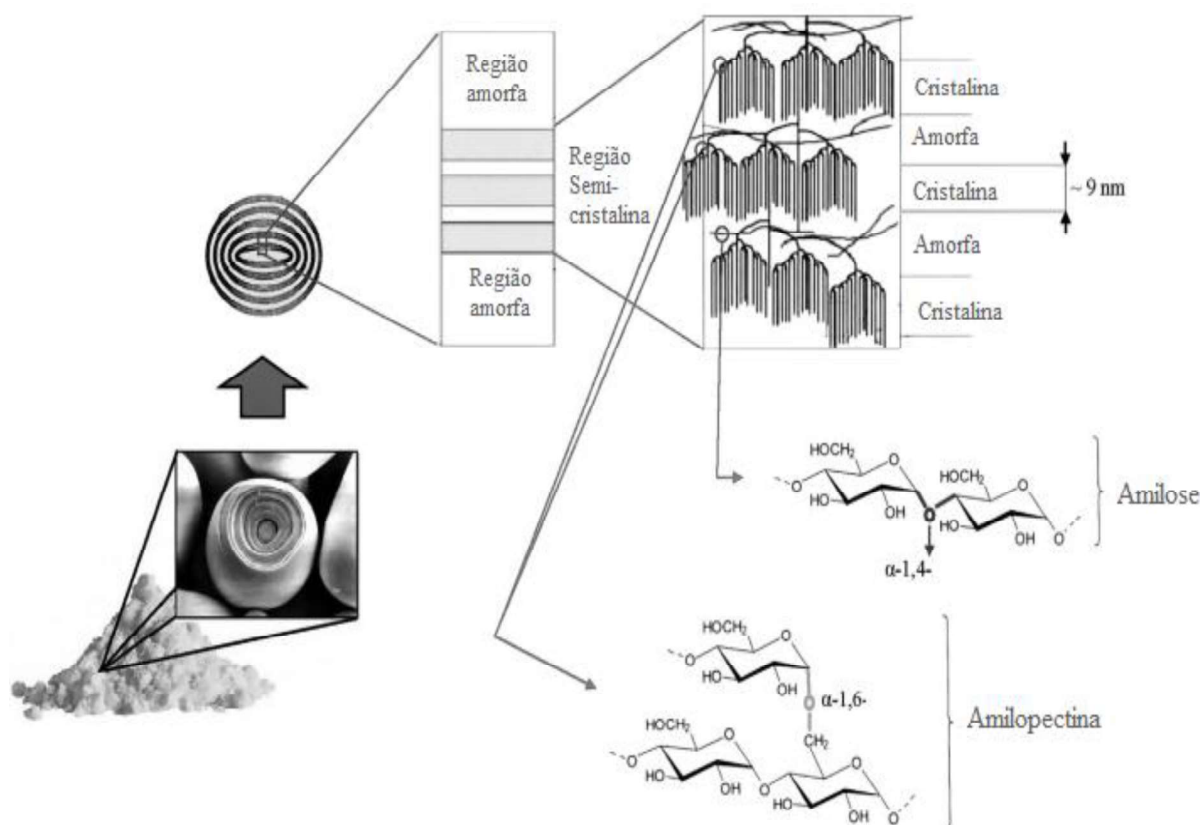
O amido é um polissacarídeo que se destaca dentre os carboidratos por apresentar estrutura composta em grânulos. Os grânulos de amidos são basicamente constituídos por duas macromoléculas, amilose e amilopectina (CLIFTON; KEOGH, 2015), cujas proporções variam de acordo com a origem botânica. A amilose é um polissacarídeo linear formado por unidades de glicose ligadas através de ligações glicosídicas α (1 $\rightarrow$ 4), que em média, representam de 20 a 30% da composição do amido. A amilopectina é o componente macromolecular ramificado que apresenta ligações adicionais α (1 $\rightarrow$ 6) e compreende cerca de 70 a 80% da composição do amido (MASINA et al., 2017). O amido é formado por anéis concêntricos e organizado de forma radial no grânulo de amido, formando regiões semi-cristalinas e amorfas alternadas conforme ilustrado na Figura 1. As ramificações agrupadas de amilopectina promovem a conformação de dupla hélice empacotada nos grânulos (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

Os amidos apresentam-se distribuídos em diversos tipos de vegetais, podendo ser encontrados em maior proporção em grãos de cereais (40 a 90% (m/m)), leguminosas (30 a 50% (m/m)), tubérculos (65 a 85% (m/m)) e em algumas frutas (DENARDIN; SILVA, 2006).

A batata inglesa é um tubérculo composto por aproximadamente 60-80% de amido em relação a sua massa seca. O processo de extração do amido presente nesta estrutura é relativamente simples, no entanto, possui rendimentos baixos de aproximadamente 5% (m/m), devido a grande umidade (80%) que compõe a batata (BORGES, 2012). O amido encontrado nesta estrutura compreende um teor de amilose de aproximadamente 23% em relação ao total de amido obtido (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). O amido de batata apresenta grânulos grandes, longas cadeia de amilose e amilopectina, presença de fosfato na amilopectina e grande capacidade de formar géis elásticos (ALVANI et al., 2011). Estruturalmente o amido de batata é classificado como poliforma do tipo B, pois apresenta

estrutura bem definida, onde a unidade básica de cadeias são empacotadas em arranjo hexagonal, na qual a unidade celular é composta por duas dupla hélice no sentido anti-horário alinhadas paralelamente (DENARDIN; SILVA, 2006).

Figura 1 - Projeção do grânulo de amido e sua formação estrutural.



Fonte: Adaptado de Perez e Agama-Acevedo (2017).

O arroz (*Oryza sativa*) é um dos alimentos mais consumidos e possui teor de amido equivalente a 80% em relação ao peso seco de arroz, em geral, 25% deste corresponde ao teor de amilose, dependendo da sua fonte, a qual apresenta grandes variações com o seu conteúdo de amilose. A extração de amido de arroz é mais complexa, quando comparado com o amido de batata, uma vez que o arroz apresenta maiores teores de lipídeos e proteínas, proteínas estas que são altamente agregadas aos grânulos de amido, dificultando a sua separação. O rendimento da extração do amido de arroz pode variar de acordo com a composição do grânulo. Na literatura foram encontrados rendimentos variados de extração de amido de arroz de 28,9 até 56% (m/m) (ZAVAREZE et al., 2009). O amido de arroz apresenta grânulos de tamanho menor (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010) e

estrutura típica de poliformas do tipo A. A cristalinidade do tipo A descreve que este tipo de amido apresenta cadeia monocíclica altamente condensada e cristalina contendo moléculas de água no interior das hélices (DENARDIN; SILVA, 2006) .

O amido tem se destacado, quanto à sua utilização industrial, devido às suas características de, ampla abundância, fácil obtenção, caráter renovável, biocompatibilidade, biodegradabilidade, não toxicidade, baixo custo e extrema versatilidade (SARKA; DVORACEK, 2017; SHAH et al., 2016). Os amidos podem ser utilizados em diversos processos como, produção de alimentos (KAUR; SINGH, 2016), produção de embalagens (PELISSARI et al., 2019), adesivos (ESLAH et al., 2016), hidrogéis (BATISTA et al., 2019b) e produção de nanomateriais (KUMARI; YADAV; YADAV, 2020). Quanto ao desenvolvimento de embalagens, os amidos têm se destacado na produção de filmes flexíveis, pois apresentam boas propriedades gerais e são menos agressivos ao meio ambiente (KOCH, 2018).

3.4 ESTRATÉGIAS PARA MELHORAR AS PROPRIEDADES DAS EMBALAGENS

As limitações apresentadas pelos polímeros sintéticos aplicados na elaboração de embalagens podem ser reduzidas através do uso de diferentes estratégias. Alternativas como, incorporação de componentes ativos (compostos antimicrobiano/antioxidantes) (ROMANI; PRENTICE-HERNÁNDEZ; MARTINS, 2017), aplicação de blendas de polímeros (ROMANI; HERNÁNDEZ; MARTINS, 2018), uso de mono ou multicamadas (GONZÁLEZ; IGARZABAL, 2013) e modificações de origem química (ROMANI et al., 2018), física (SHAHBAZI; MAJZOobi; FARAHNAKY, 2018) e enzimática (DEY; SIT, 2017) são as mais reportadas na literatura.

3.4.1 Modificação química de amidos

O amido quando utilizado na sua forma nativa apresenta limitações de aplicação que podem ser solucionadas através do uso de modificações conduzidas por diferentes métodos (HALAL et al., 2016). O amido é composto por três grupos hidroxila reativos que compõe as unidades de glicose da cadeia do amido, sendo um grupo hidroxila primário e dois secundários, que podem atuar como sítios para as reações químicas das modificações (OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEN, 2020). As modificações químicas dos amidos

podem ser ocorrer através de diferentes processos como, tais como, esterificação (REN et al., 2016), eterificação (OUN; RHIM, 2019), oxidação (MORENO; ATAR; CHIRALT, 2017), acetilação (COLUSSI et al., 2015), *crosslinking* (ZHOU et al., 2016), hidrólise (ZHANGA et al., 2019), entre outras. As modificações também podem ser aplicadas em conjunto, como por exemplo, esterificação e *crosslinking* (BAKOURI; GUEMRA, 2019), oxidação e hidrólise (BIDUSKI et al., 2017), acetilação e hidroxipropilação (SHAIKH et al., 2019), acetilação e oxidação (HALAL et al., 2015), entre outros.

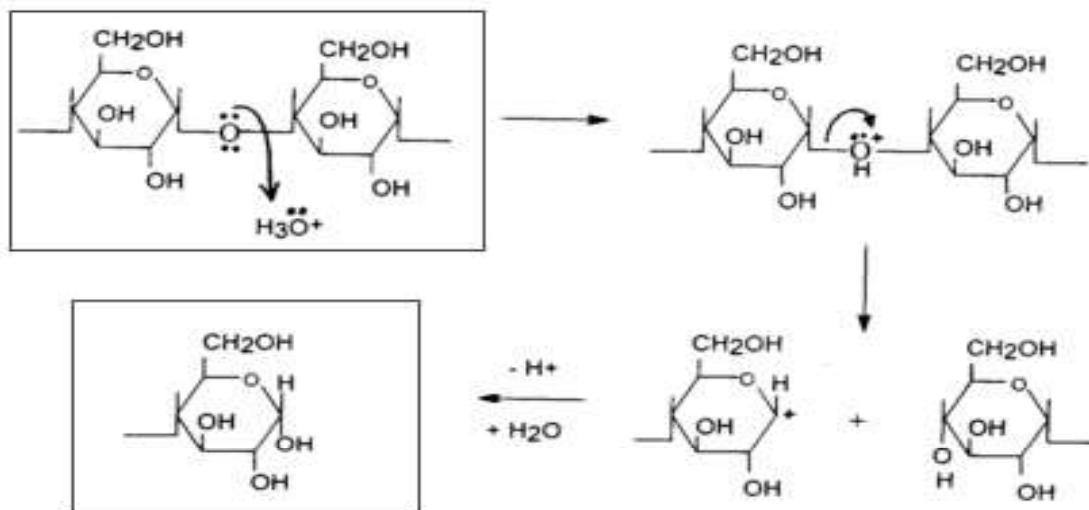
A modificação dos amidos altera as características das matrizes poliméricas na tentativa de alterar e suprir falhas tecnológicas dos amidos, aumentando sua aplicabilidade. Os amidos nativos quando submetidos a temperaturas de cozimento podem apresentar geleificação e sofrer sinérese. A modificação dos amidos confere melhorias nas suas características aumentando a textura do gel, clareza da pasta e brilho, formação de filmes e adesividade, enquanto reduz processos de retrogradação, tendências de geleificação e sinérese do gel (KAUR et al., 2012). O processo de modificação dos amidos tem sido utilizado como forma de melhorar as propriedades de filmes elaborados a partir destes. Os filmes formulados utilizando amidos modificados apresentam melhores propriedades morfológicas, de barreira, ótica e físicas, quando são comparados com os filmes de amidos nativos (CHEN; KAUR; SINGH, 2017).

3.4.1.1 Hidrólise Ácida

A hidrólise ácida pode ser realizada utilizando diferentes tipos de ácidos, como ácido clorídrico, ácido sulfúrico e ácidos orgânicos (KAUR; SINGH, 2016). A Figura 2 exemplifica o processo de hidrólise que ocorre na presença de um ácido. O íon H_3O^+ realiza um ataque eletrofílico ao átomo de oxigênio quebrando a ligação carbono-hidrogênio e libera uma molécula de água. O processo de hidrólise acontece em duas etapas, na primeira etapa, a hidrólise ocorre de forma mais rápida, o ácido age nas zonas mais amorfas do grânulo quebrando as ligações α (1 $\rightarrow$ 6) mais susceptíveis e reduzindo a quantidade de ramificações. A segunda etapa ocorre de forma mais lenta e atua na parte mais cristalina do grânulo quebrando as ligações α (1 $\rightarrow$ 4) que compõem as estruturas lineares (HOOVER, 2007). O comportamento do HCl está diretamente ligado às condições do processo de modificação, como concentração de ácido utilizada, tempo de modificação e a composição do amido (AHMED; AURAS, 2011). As modificações empregadas pelo processo de hidrólise no primeiro estágio variam dependendo do tamanho granular, poros da superfície, quantidade de

conteúdo lipídico nas cadeias de amilose e teor de amilose. Enquanto o segundo estágio é influenciado pela distribuição das ramificações, grau de empacotamento estrutural e teor de amilopectina (OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEN, 2020).

Figura 2 - Mecanismo de hidrólise do amido.



Fonte: Adaptado de Hoover (2007).

A modificação ácida altera as características dos amidos ocorrendo diminuição na viscosidade, redução do poder de inchamento, redução da tendência de retrogradação, redução do tamanho dos grânulos, aumento da temperatura de gelatinização, aumento da solubilidade, aumento do percentual de cristalinidade, quando comparados com os amidos nativos. O processo de modificação atua na cristalinidade do amido degradando as regiões amorfas resultando no aumento da proporção de regiões cristalinas. A modificação ácida altera a morfologia do grânulo e degrada as cadeias do amido a fragmentos de menor massa molar (SHAH et al., 2016).

A hidrólise ácida do amido para aplicação em filmes foi reportada por alguns autores (DEY; SIT, 2017; LUCHESE et al., 2015; ZHANGA et al., 2019). Luchese et al. (2015) aplicaram hidrólise com HCl 36% (m/m) em amido de pinhão para a elaboração de filmes. Os autores obtiveram redução da permeabilidade ao vapor de água (PVA) de 0,30 g.mm/d.m².mmHg (filme sem modificação) para 0,15 g.mm/day.m².mmHg (filme modificado com HCl). Os autores justificam essa redução da PVA pela ação ácida que hidrolisa as zonas amorfas dos amidos aumentando a cristalinidade dos materiais. Embalagens com maior

cristalinidade apresentam cadeias mais densas e empacotadas que dificultam a permeação de vapor de água.

Zhanga et al. (2019) aplicaram modificação ácida em amido de ervilha utilizando concentração de 2% (m/m) de HCl e tempos variados entre 0 e 2,5 h de hidrólise. Os autores elaboraram diferentes filmes a partir dos amidos modificados e obtiveram aumento na cristalinidade relativa (RC) dos filmes com o aumento do tempo de hidrólise. A RC do filme controle foi de 43,6% e a RC do filme de amido hidrolisado por 2,5 h foi de 40%. Aliado a isto, os autores verificaram aumento da resistência à tração dos filmes para aproximadamente 22 MPa para os filmes elaborados com amido hidrolisado por 2,5 h. O aumento da cristalinidade e da resistência dos filmes foi atribuído ao processo de hidrólise ácida que quebra as moléculas que compõe as zonas amorfas dos filmes. Dessa forma, durante o processo de elaboração dos filmes as moléculas se organizam de forma linear e empacotadas tornando as embalagens mais coesas, cristalinas e consequentemente mais resistentes.

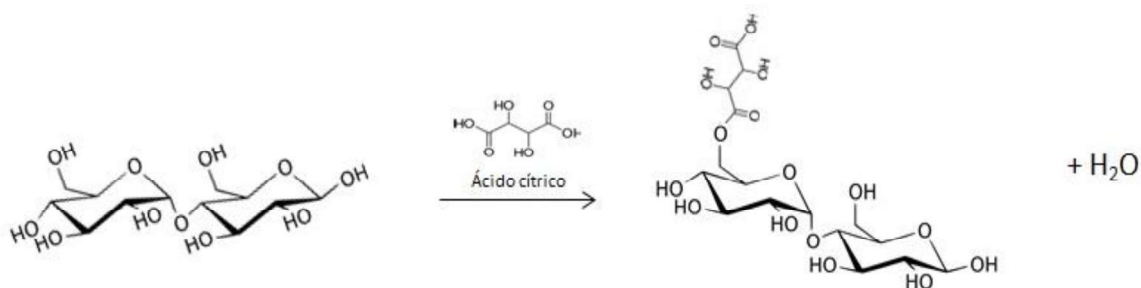
3.4.1.2 Esterificação

A esterificação é um método de modificação que consiste basicamente na substituição de grupamentos hidroxila (OH) para a formação de ligações ésteres entre um grupamento álcool e um ácido carboxílico. Os ácidos carboxílicos em meio ácido podem atacar as hidroxilas susceptíveis presentes nas estruturas do amido (amilose e amilopectina) e formar ligações do tipo éster, assim realizando o processo de esterificação (OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEN, 2020). A esterificação pode ocorrer apenas utilizando um dos grupamentos carboxílicos presentes no ácido cítrico conforme mostra a Figura 3. Nessa conformação a ligação éster é estabelecida e o ácido cítrico fica ligado a apenas uma estrutura do amido (MASINA et al., 2017). O ácido cítrico atua mais fortemente nas partes mais externas do amido reagindo, principalmente, com as cadeias da região amorfa. Como no processo utilizando HCl, o grau de esterificação dos amidos utilizando ácido cítrico está relacionado com, as características do amido (quantidade de amilose e amilopectina), concentração do ácido, temperatura de processo e tempo de reação (REDDY; YANG, 2010).

Os ácidos cítricos são compostos por três grupamentos carboxílicos, o que possibilita maior interação do ácido cítrico com as estruturas do amido. Quando ocorre interações simultâneas do ácido cítrico com as estruturas do amido ele também pode atuar como agente formador de *crosslinking* conforme mostra a Figura 4, pois o ácido cítrico realiza ligações éster intra ou intermoleculares (REDDY; YANG, 2010). O processo de *crosslinking*

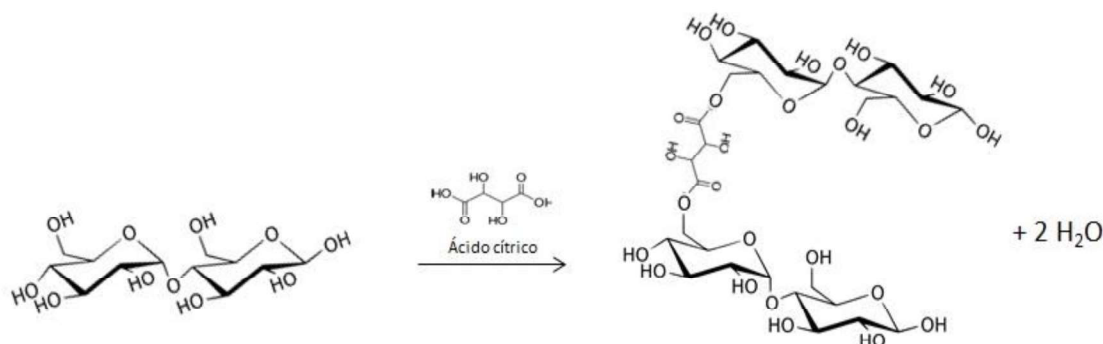
confere a formação de uma rede tridimensional capaz de reforçar a estrutura tornando os amidos mais resistentes. Amidos esterificados e/ou com formação de *crosslinking* quando aplicados na elaboração de filmes formam películas com menores permeabilidade ao vapor de água, maiores resistência mecânica e térmica (MENZEL et al., 2013)

Figura 3 - Reação de esterificação de amido.



Fonte: Adaptado de Ojogbo; Ogunsona; Mekonnen (2020).

Figura 4 - Reação de formação de *crosslinking* em amido.



Fonte: Adaptado de Ojogbo; Ogunsona; Mekonnen (2020).

A utilização de ácido cítrico no processo de modificação dos filmes tem como principais vantagens seu baixo custo e a não toxicidade do material, podendo ser utilizado na elaboração de embalagens para alimentos. Alguns estudos reportam o uso de ácido cítrico para a modificação de amido e aplicação em filmes (MA et al., 2015; PRIYADARSHI et al., 2018). Ma et al. (2009) produziram filmes extrusados de amido de arroz e ervilha modificados por ácido cítrico, os autores concluíram que os filmes elaborados a partir de amidos modificados, em geral, apresentaram propriedades superiores aos filmes provenientes do amido nativo. Além disto, os autores comentam que os filmes elaborados utilizando a

modificação com ácido cítrico e amido de arroz mostraram melhores propriedades mecânicas e menor permeabilidade ao vapor de água.

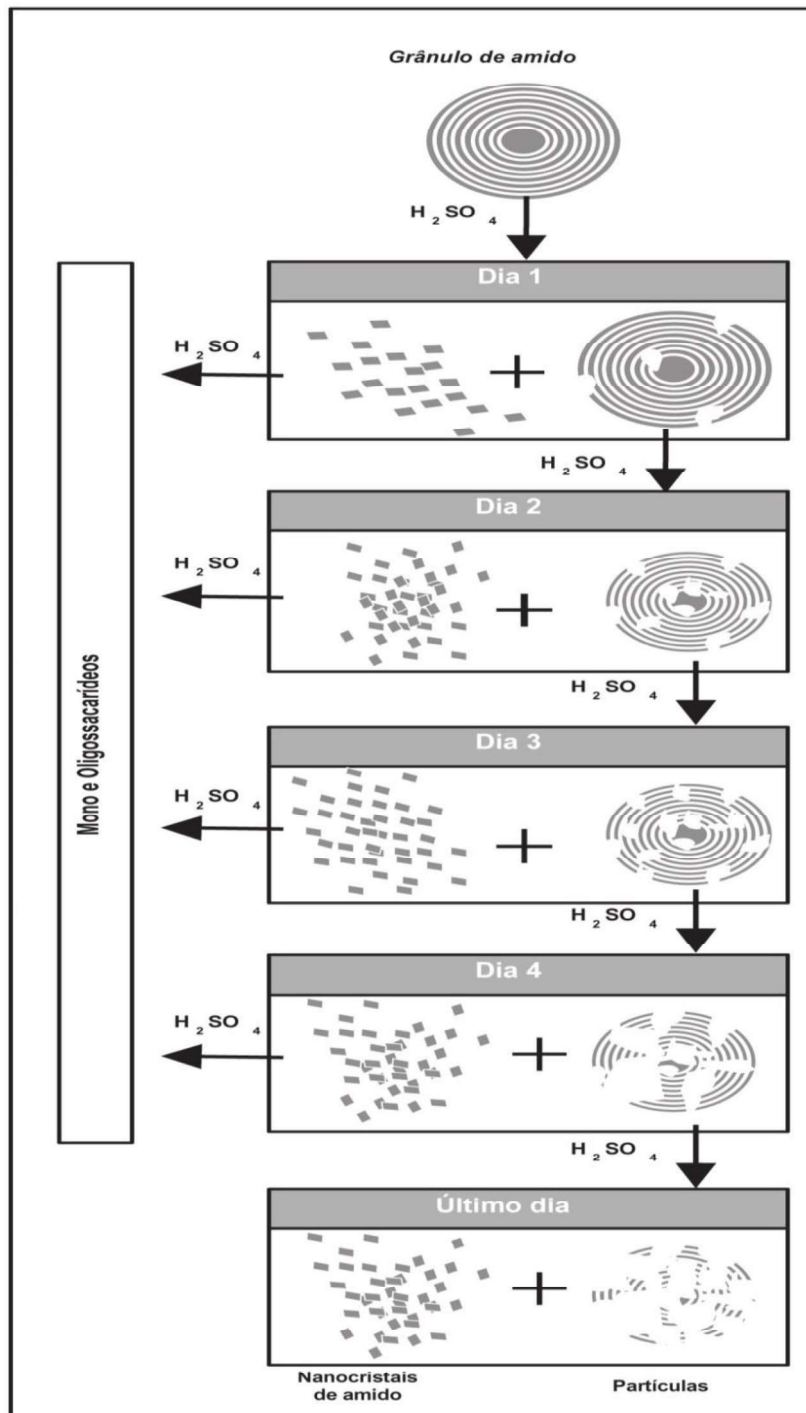
A formação de *crosslinking* pode ser considerada uma das principais técnicas empregada na melhoria dos filmes poliméricos, tanto em bases proteicas quanto em polissacarídeos. O principal problema das embalagens biodegradáveis é a grande afinidade por água e a deficiência em propriedades mecânicas. A formação de *crosslinking* reduz a mobilidade da estrutura do polímero proporcionando mudanças estruturais que acarretam em melhorias nas propriedades limitantes dos filmes (AZEREDO; WALDRON, 2016).

3.4.1.3 Produção de nanocristais

O amido apresenta como característica estrutural ser de caráter semicristalino. Estruturalmente o amido é formado por zonas amorfas e cristalinas orientadas de forma radial. Algumas técnicas de modificação de amido podem ser aplicadas às estruturas dos amidos de formar a liberar apenas a parte cristalina dos amidos em tamanhos nanométricos, originando os nanocristais de amido (SNCs). Processos como hidrólise ácida e enzimática, altas pressões, microfiltração, ultrassom e raios gama nanopartículas (KIM; PARK; LIM, 2014), porém para a obtenção dos nanocristais a hidrólise ácida utilizando ácidos fortes é a mais comumente utilizada. O processo é conduzido utilizando ácido sulfúrico ou ácido clorídrico, em tempos prolongados e condições controladas para ser capaz de quebrar a região amorfa dos amidos liberando apenas materiais cristalinos (DUFRESNE, 2014). A Figura 5 apresenta o mecanismo de obtenção dos SNCs.

Dai, Zhang e Cheng (2020) estudaram a aplicação de SNCs em diferentes concentrações de filmes de amido de mandioca modificado. Os autores observaram redução da permeabilidade ao vapor de água conforme a concentração dos SNCs era aumentada. Além disto, os autores verificaram aumento da resistência à tração dos filmes e módulo de elasticidade. As modificações nas propriedades dos filmes foram atreladas a capacidade dos SNCs em formar redes tridimensionais através da formação de pontes de hidrogênio entre as hidroxilas reativas dos SNCs e as hidroxilas disponíveis das estruturas de amilose e amilopectina que compõe o amido. Essa estrutura reforçada dificulta a permeação de gases pela matriz do filme e auxilia no aumento da capacidade de transferência de tensão tornando os filmes mais resistentes.

Figura 5 - Esquema de obtenção dos nanocristais de amido através de processo hidrolítico utilizando ácido sulfúrico.



Fonte: Adaptado de Dufresne (2014).

As variadas estratégias aplicadas para a melhoria das embalagens são capazes de alterar as propriedades dos filmes tornando-os mais aplicáveis industrialmente. No entanto, a forma de obtenção destes polímeros é outro fator limitante na elaboração, principalmente devido às temperaturas necessárias para a condução do processo. Os métodos de obtenção

mais aplicados industrialmente requerem altas temperaturas de processamento o que pode afetar a qualidade dos polímeros ou dos aditivos aplicados no processo.

3.5 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FILMES

Existem métodos diferentes de produção de filmes biodegradáveis, os mais difundidos são o método de *casting*, laminação e processos de extrusão. A técnica denominada de *casting* ou espalhamento consiste basicamente em etapas de dispersão, solubilização e formação de uma solução filmogênica. Os filmes se formam depois que a solução é aplicada sobre um suporte e é seca através da evaporação do solvente. No caso do amido, após, a gelatinização térmica os grânulos com excesso de água, amilose e amilopectina se dispersam na solução aquosa e, durante a secagem, se reorganizam, formando uma matriz contínua que origina os filmes (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Muitos trabalhos vêm sendo elaborados utilizando a técnica de *casting*, este têm sido produzidos tanto com proteínas (AMARAL et al., 2016; BERISTAIN-BAUZA et al., 2017; LEE et al., 2016; NATARAJ et al., 2018; TONYALI; CIKRIKCI; HALIL, 2018) como polissacarídeos (AZEVEDO et al., 2017; BIDUSKI et al., 2017; PIÑEROS-HERNANDEZ et al., 2017; SHAIKH et al., 2019; URANGA et al., 2019). Embora a técnica de *casting* seja muito utilizada para a produção em escala laboratorial, algumas desvantagens são encontradas, como tempo de processo e custo elevados, principalmente, pelo gasto energético para a secagem dos filmes. A utilização do processo de extrusão para a produção em escala industrial tem como vantagens a rapidez e menores custos de produção (MALI, GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

O processo de produção de filmes utilizando a extrusão é conduzido através de um equipamento denominado extrusora, que pode ser de rosca dupla ou simples. No decorrer do processo o material é misturado, aquecido e por final é moldado (MALI, GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Alguns estudos relatam a utilização do processo de extrusão para a produção de filmes biodegradáveis, tanto utilizando proteínas como polissacarídeos (AZEVEDO et al., 2017; CARO et al., 2016; GUTIÉRREZ; ALVAREZ, 2017; HANANI et al., 2012; MA et al., 2009; MENDES et al., 2016; SUN et al., 2017) e polímeros sintéticos (DEHGHANI et al., 2019; LUO et al., 2015). A aplicação de extrusão para a elaboração de plásticos utilizando polímeros sintéticos como o LDPE é muito utilizada pois este material tem capacidade de ser moldado em altas temperaturas de processo, e isso facilita o trabalho das roscas e a formação dos filmes (ROSATO; ROSATO; ROSATO, 2004). Polímeros

biodegradáveis como o PLA e o amido são mais difíceis de serem processados por extrusão, pois apresentam temperaturas mais baixas de degradação que limitam as temperaturas de processo, afetando a extrusão e limitando seu processamento (ASHTER, 2016).

3.6 PROPRIEDADES DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS

Para a utilização de polímeros não convencionais na elaboração de embalagens, estes devem apresentar características como baixo custo, alta disponibilidade, boas propriedades mecânicas (resistência e flexibilidade), qualidade óptica (transparência, cor e opacidade), altas propriedades de barreira (vapor de água, oxigênio e dióxido de carbono), resistência à água, propriedades estruturais e sensoriais adequadas (JIMÉNEZ et al., 2012). Estas características estão relacionadas ao tipo de polímero utilizado na matriz polimérica, etapas no processo de obtenção dos filmes (solventes e pH) e aditivos utilizados durante o processo, tais como plastificantes, compostos ativos (VIEIRA et al., 2011) e agentes de reforço estrutural (AZEREDO; WALDRON, 2016).

As propriedades mecânicas mais estudadas e determinadas no processo de elaboração dos filmes são, o alongamento na ruptura, que é medido através do percentual de alongamento dos filmes quando se varia a posição deste, e resistência à tração que é medida em Pa, esta propriedade é responsável por determinar a força por unidade de área até o momento da ruptura (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016).

A solubilidade dos filmes e seu comportamento na presença de umidade são extremamente importantes para determinar sua aplicação. As características hidrofílicas de muitos polímeros que originam os filmes interferem em seu desempenho devido a grande interação com a água. No desenvolvimento de filmes biodegradáveis a redução dessa hidrofiliidade é essencial para sua utilização em diversos produtos (FERREIRA; ALVES; COELHO, 2016).

As propriedades de barreira dos polímeros são fatores extremamente importantes a serem estudados. Os filmes devem constituir uma barreira que impeça ou dificulte o contato entre o ambiente externo e o produto em seu interior. Em filmes hidrofílicos, essa propriedade é influenciada pelas características intrínsecas do material, pelo teor do plastificante, pelas condições ambientais de umidade relativa e temperatura às quais se encontram expostos. Por outro lado, a característica hidrofílica é responsável pela baixa permeabilidade a gases (JIMÉNEZ et al., 2012).

A caracterização térmica dos filmes é uma técnica que possibilita descrever o comportamento de um material em diferentes faixas de temperatura, podendo indicar parâmetros na produção de embalagens, levando em consideração a temperatura de produção, bem como as condições de armazenamento, alterações nas características mecânicas e propriedades microestruturais, bem como transição vítrea, temperatura de fusão e cristalização de materiais (MARTINS et al., 2019). Em geral se utilizam técnicas de termogravimetria e calorimetria diferencial exploratória para avaliar essas propriedades. Essas técnicas são capazes de avaliar as modificações nas temperaturas de transição vítrea, bem como as temperaturas de degradação dos materiais (ZHANG et al., 2020).

A estrutura dos filmes é de fundamental importância, pois através desta é possível verificar a interação dos componentes da matriz e se as condições de processo foram eficientes para formar um filme homogêneo e coeso. A análise estrutural dos polímeros juntamente com as análises de permeabilidade de gases e vapor d'água, propriedades óticas e mecânicas fazem com que se possa ter uma avaliação geral dos filmes e que se possa designar as aplicações mais adequadas para este tipo de filme (SHOJAEE-ALIABADI et al., 2013). A cristalinidade dos filmes também está associada a estrutura dos materiais. A cristalinidade relativa relaciona as proporções de zonas amorfas e cristalinas encontrada nos polímeros. Quanto maior a cristalinidade dos materiais maior a resistência mecânica e térmica, e menor a permeabilidade a gases e água (LIU, 2005).

CAPÍTULO III

DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

APRESENTAÇÃO

As atividades da presente tese foram, de modo geral, desenvolvidas junto ao Laboratório de Tecnologia de Alimentos (LTA) pertencente a Escola de Química e Alimentos (EQA) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG). A elaboração dos filmes de PLA e LDPE aconteceram durante o período sanduíche realizado no Instituto de Polímeros e Compósitos pertencente a Universidade Federal do Minho, Portugal. Análises de difração de raios-X e microscopia foram conduzidas no Centro de Microscopia da Universidade Federal do Rio Grande. A tese foi dividida em cinco artigos científicos intitulados como:

ARTIGO I: Impacto da hidrólise ácida e processo de esterificação nas propriedades de amidos de arroz e de batata.

ARTIGO II: Efeito dos processos de hidrólise e esterificação de amido de arroz nas propriedades físico-químicas de filmes biodegradáveis.

ARTIGO III: Efeito da incorporação de nanocristais de amido de arroz e de batata nas características físico-químicas, térmicas e estruturais de filmes de amido de arroz.

ARTIGO IV: Incorporação de nanocristais de amido de arroz e de batata como reforço estrutural de filmes nanocompósitos de ácidos poliláticos (PLA).

ARTIGO V: Influência da adição de nanocristais de amido de arroz e de batata nas propriedades físico-químicas, térmicas e estruturais de filmes de polietileno de baixa densidade (LDPE).

ARTIGO I

IMPACTO DA HIDRÓLISE ÁCIDA E PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO NAS
PROPRIEDADES DE AMIDOS DE ARROZ E DE BATATA

MARTINS, P. C.; GUTKOSKI, L. C.; MARTINS, V. G. Impact of acid hydrolysis and esterification process in rice and potato starch properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 959-965, 2018.

RESUMO

A aplicação de modificação química em amidos visa alterar as propriedades desses polímeros, tornando-os mais adequados para diferentes aplicações. Portanto, o objetivo deste estudo foi modificar o amido de batata e arroz através do processo de hidrólise com ácido clorídrico (HCl) e o processo de esterificação com ácido cítrico, ambos os ácidos foram utilizados em diferentes concentrações e tempo de reação. Para observar a efetividade das modificações foram avaliadas as propriedades físico-químicas (solubilidade, poder de intumescimento, resistência do gel e teor de amilose), propriedades da pasta, térmicas e morfológicas. As modificações aplicadas reduziram o poder de intumescimento, solubilidade e teor de amilose dos amidos. A resistência do gel foi reduzida para o amido de arroz e aumentada para o amido de batata. Em relação às propriedades da pasta, os amidos modificados RS1 (amido de arroz modificado usando 0,1 M HCl) e PS3 (amido de batata modificado usando 2% de ácido cítrico) mostraram tendência em reduzir a retrogradação. Estruturalmente, a avaliação de raios-X mostrou redução da cristalinidade para ambos os amidos. As análises térmicas mostraram que as temperaturas de gelatinização aumentaram para todos os tratamentos, enquanto as entalpias de gelatinização foram reduzidas, indicando maior estabilidade térmica dos amidos. Portanto, de forma geral, os amidos modificados apresentaram características distintas que podem ser utilizadas para processos específicos que exijam amidos com características diferentes das características convencionais. Os amidos são amplamente utilizados industrialmente devido suas características tecnológicas. No entanto, algumas propriedades podem ser melhoradas e assim promover maior a aplicabilidade a este polissacarídeo.

Palavras-chave: Ácido cítrico e clorídrico. Modificação química. Cristalinidade. Solubilidade.

1 INTRODUÇÃO

O amido é o polímero mais abundante na natureza (MASINA et al., 2017), podendo ser encontrado em diversas fontes como, cereais, tubérculos e raízes (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015). Estruturalmente, o amido é formado por amilose e amilopectina, a amilose é um polissacarídeo linear composto por unidades de glicose ligadas através de ligações glicosídicas α (1 $\rightarrow$ 4), que em média, representam de 20 a 30% da composição do amido. A amilopectina é o componente macromolecular formado por ligações α (1 $\rightarrow$ 4) e ramificações α (1 $\rightarrow$ 6) de unidade de glicose que correspondem a cerca 70 a 80% da composição do amido (KAUR et al., 2012, MASINA et al., 2016). O amido é utilizado em larga escala em alimentos como espessante, estabilizador coloidal, agente de volume e umectante (KAUR; SINGH, 2016). No entanto, as aplicações do amido não são apenas na indústria alimentícia, mas também na produção de diversos outros produtos de áreas industriais distintas como indústrias, têxtil, farmacêutica, papel (DEY; SIT, 2017), plásticos, adesivos e cosméticos. As grandes vantagens da utilização deste polímero são devido a características como baixo custo, grande disponibilidade de acesso, ser obtido de fontes renováveis e ser biodegradável (LIU et al., 2017).

Embora o amido na sua forma nativa apresente diversas utilizações, alguns processos necessitam de características mais específicas (COLUSSI et al., 2015). Assim, surgem os processos de modificações dos amidos como forma de alterar suas características químicas e físicas tornando-os adequados para diversas aplicações. Os processos de modificação alteram algumas características como, textura do gel, clareza da pasta e brilho, formação de filmes, adesividade, processos de retrogradação, gelatinização e sinérese (KAUR et al., 2012). As modificações dos amidos podem ser conduzidas de diferentes formas como, modificações químicas, físicas, enzimáticas (DEY; SIT, 2017) e genética (KAUR et al., 2012). Na literatura, muitos estudos reportam o uso de aplicações de modificações em diferentes matrizes poliméricas (AHMED; AURAS, 2011; LÓPEZ et al., 2013; SUJKA, 2017); WŁODARCZYK-STASIAK et al., 2017).

Dentre as diferentes formas de modificações, a modificação química utiliza compostos de diferentes classes como agentes de modificação dos amidos. A modificação ácida é um exemplo desse processo e sua utilização pode alterar as propriedades dos amidos. A reação entre o ácido e o amido, de forma geral, altera a morfologia do grânulo e degrada as cadeias do amido a fragmentos de menor massa molecular (SHAH et al., 2016). Muitos tipos

de ácidos podem ser utilizados para a modificação dos amidos, podendo ser destacados, ácidos orgânicos, ácido láctico e ácido clorídrico (HCl) (KAUR; SINGH, 2016).

No entanto, os agentes modificantes ácidos podem atuar de diferentes formas nas estruturas dos amidos. O HCl modifica os amidos através de um processo hidrolítico, atuando primeiramente nas zonas amorfas atacando as ligações α (1 $\rightarrow$ 6) presentes nas estruturas ramificadas de amilopectina, mas também pode atuar na quebra de ligações α (1 $\rightarrow$ 4) que compõe a amilose e a amilopectina quebrando essas moléculas em estruturas menores. O comportamento do HCl durante o processo de modificação é influenciado por alguns parâmetros como, a concentração de ácido utilizada, tempo de reação, composição e tipo de amido utilizado no processo (AHMED; AURAS, 2011; HOOVER, 2007). Por outro lado, o ácido cítrico (AC) é um ácido orgânico composto por 3 ácidos carboxílicos em sua estrutura. O uso deste ácido como agente modificante dos amidos atua através do processo de esterificação entre as hidroxilas susceptíveis das glicoses que compõem as moléculas de amilose e amilopectina com os ácidos carboxílicos formadores da estrutura do AC. O AC atua nas partes mais externas que compõe os amidos, principalmente nas regiões amorfas onde apresenta maior mobilidade. O desempenho da modificação conduzida pelo AC depende de fatores como, características do amido (quantidade de amilose e amilopectina), concentração do ácido, temperatura de processo e tempo de reação (REDDY; YANG, 2010).

De acordo com o exposto, este estudo tem por objetivo modificar os amidos de arroz e batata utilizando ácido cítrico e ácido clorídrico em diferentes condições de processo, além de avaliar as modificações nas propriedades físico-químicas, térmicas e morfológicas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

O amido de arroz e o amido de batata foram fornecidos pela empresa Horizonte (Paraná, Brasil). Os demais reagentes foram utilizados em grau analítico.

2.2 MODIFICAÇÃO DO AMIDO

Os amidos foram modificados utilizando dois ácidos diferentes, ácido clorídrico (HCl) e ácido cítrico (AC). As modificações utilizando HCl foram realizadas como descrito por Dey e Sit (2017) com modificações. Os amidos foram dispersos na concentração de 40%

(m/v) em base seca em HCl em diferentes concentrações (0,1, 0,5, 1 M). As dispersões ácidas foram mantidas em reator a 50 °C, o pH foi ajustado para 5,5 utilizando NaOH 1 M e a agitação permaneceu constante em 700 rpm durante os períodos determinados de 5 ou 8 h. Após, os amidos foram centrifugados $1400 \times g$ por 10 min, lavados com água destilada por 3 vezes e secos em estufa com circulação de ar forçada a 50 °C por 18 h.

A modificação química dos amidos utilizando AC foi realizada de acordo o método descrito por Surendra, Parimalavalli e Gaur (2015) com adaptações. Os amidos foram dispersos em AC nas concentrações de 2 e 10% (m/v). A reação ocorreu em reator a 45 °C com pH constante de 5,5 (utilizando NaOH 1 M para o ajuste) e com agitação de 700 rpm por um período de 5 ou 8 h. A seguir, os amidos modificados foram lavados e centrifugados a $1400 \times g$ por 10 min, este processo foi repetido 3 vezes, após os amidos úmidos foram secos em estufa a 45 °C por 18 h. As condições aplicadas para cada modificação e as codificações utilizadas em cada tratamento estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Amidos utilizados durante o processo de modificação e as codificações correspondentes

Tipo de amido	Tratamento	Tempo reação (h)	Codificação
Amido de arroz	Padrão	0	SRS
	HCl 0,1 M	5	RS1
	HCl 0,5 M	5	RS2
	AC 2%	5	RS3
	AC 10%	5	RS4
Amido de batata	Padrão	0	SPS
	HCl 0,1 M	5	PS1
	HCl 1,0 M	8	PS2
	AC 2%	5	PS3
	AC 10%	5	PS4

HCl, ácido clorídrico e AC, ácido cítrico

2.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS AMIDOS NATIVOS E MODIFICADOS

2.3.1 Umidade

O conteúdo de umidade dos amidos nativos e modificados foi determinado de acordo com a AOAC (2000). As amostras de amido com massa entre 3 e 5 g foram submetidas a 105 °C até obtenção de peso constante. O cálculo do percentual de umidade foi determinado através da perda de água durante a secagem em relação a massa inicial de amostra.

2.3.2 Poder de inchamento e solubilidade

Para a determinação do poder de inchamento e solubilidade foi utilizado o método sugerido por Leach, Mccowen e Schoch (1959). O amido na quantidade de 1 g (base seca) foi disperso em 50 mL de água destilada e homogeneizada manualmente por 3 min. Após, os tubos foram submetidos à gelatinização em banho-maria a 90 °C por 30 min, a seguir as amostras foram arrefecidas e centrifugadas a 1400 × g por 20 min. O sobrenadante foi seco a 110 °C até peso constante, enquanto que o gel formado ao fundo do tubo foi pesado. A solubilidade (%) foi calculada através da Equação 1:

$$\text{Solubilidade} = \frac{\text{Massa sobrenadante seco}}{\text{Massa amido seco}} \times 100 \quad (1)$$

O poder de inchamento (g/100 g de amido seco) foi calculado através da Equação 2:

$$\text{Poder de inchamento} = \frac{\text{Massa de gel formado}}{(\text{Massa amido seco} - \text{Massa sobrenadante seco})} \times 100 \quad (2)$$

2.3.3 Teor de amilose

O teor de amilose foi determinado conforme Martinez e Cuevas (1989). Uma amostra de 100 mg de amido foi transferida para balão volumétrico de 100 mL, e homogeneizada com 1 mL álcool etílico 95% (v/v), 9 mL NaOH 1 M e o restante do volume

completado com água destilada, sendo deixada em repouso por 20 h. Uma alíquota de 5 mL foi retirada do balão e transferida, em triplicata, para balões volumétricos de 100 mL contendo 1 mL de ácido acético 1 M, 2 mL de solução de iodo 2% (m/v) e o restante do volume completado com água destilada. A leitura de absorbância foi realizada 30 min após a adição do iodo a 620 nm. Para a quantificação, foi construída uma curva padrão utilizando amilose pura (Sigma-Aldrich) na faixa de 0,004 a 0,03 (mg/mL) submetida ao mesmo procedimento descrito anteriormente.

2.3.4 Força do gel

A força do gel dos amidos foi determinada utilizando Texturômetro similar ao descrito por Woggum, Sirivongpaisal e Wittaya (2015). Para a realização das análises, os amidos nas concentrações de 15% (m/v) foram gelatinizados em banho a 95 °C durante 30 min. Após, os amidos gelatinizados foram colocados em moldes cilíndricos de 20 × 20 mm e deixados por 24 h a 4 °C. Os géis formados nos moldes foram retirados da refrigeração e deixados em temperatura ambiente (25 °C) por 1 h, os géis foram submetidos a análise utilizando probe cilíndrico P/36, compressão de 20%, velocidade de pré-teste 2 m/s, velocidade de teste 2 m/s e velocidade de pós-teste 3 m/s. A força máxima do gel (N) foi medida em 7 réplicas de cada amostra.

2.4 PROPRIEDADES DA PASTA

As propriedades da pasta foram avaliadas em viscosímetro (RVA-3D, Newport Scientific, Austrália) equipado com software Termocline for Windows, versão 3.1. Amostras de 3,5 g de cada amido tiveram sua umidade corrigida para 14% adicionando $25 \pm 0,1$ mL de água destilada. O perfil de temperatura utilizado foi Standard 1, onde as amostras foram mantidas a 50 °C por 1 min, aquecidas até 95 °C em 3,5 min e mantidas nesta temperatura por 2,5 min, após as amostras foram resfriadas até 50 °C em 3,8 min e mantidas por 13 min até a conclusão da análise. Os parâmetros medidos durante a análise foram, temperatura da pasta (PT), pico de viscosidade (PV), viscosidade mínima (TV), quebra de viscosidade (BD), viscosidade final (FV) e tendência de retrogradação (SB).

2.5 PROPRIEDADES TÉRMICAS

As características de gelatinização dos amidos foram avaliadas utilizando calorímetro diferencial de varredura (Shimadzu TA-60WS, Japan). As amostras de amido foram pesadas em recipientes de alumínio na quantidade de aproximadamente 2,5 mg em base seca. Para a gelatinização foi adicionado água destilada na proporção de 1:3. Os recipientes foram selados hermeticamente e deixadas por 1 h para equilibrar. As amostras foram lidas na faixa de temperatura de 30 a 120 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/ min. A partir das respostas foram determinadas temperatura de início da gelatinização (T_o), temperatura de pico (T_p), temperatura final (T_c) e entalpia de gelatinização (ΔH).

2.6 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

2.6.1 Difração de raios-X (DRX)

Difratogramas de raio-X foram analisados utilizando difratômetro de raios-X (Bruker, D8 Advance, Estados Unidos) com voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. As amostras foram avaliadas ao alcance de 2θ a partir de 3 a 40 °.

2.6.2 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Os grânulos de amido foram avaliados através de microscópio eletrônico de varredura (JEOL, JSM- 6610LV, Estados Unidos). As amostras foram recobertas com uma camada de ouro para o aumento da condutividade. A voltagem empregada nas leituras foi de 7 kV e magnificação utilizada de 1000 × para os amidos de batata nativo e modificados e 2000 × para os amidos de arroz nativo e modificados.

2.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

As avaliações analíticas foram realizadas em triplicatas e os desvios padrão foram mencionados juntamente com as médias ao longo dos resultados. A Análise de variância (ANOVA) foi utilizada seguida de teste de *Tukey's* para a determinação das diferenças significativas com intervalo de confiança de 95%.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS AMIDOS NATIVOS E MODIFICADOS

Os amidos nativos foram submetidos a uma triagem em relação às respostas de poder de inchamento, solubilidade, teor de amilose e força do gel quando submetidos a diferentes modificações (material suplementar). Os amidos foram selecionados com base no menor poder de inchamento, solubilidade e teor de amilose intermediárias e maior resistência ao gel, visando uma futura aplicação desses amidos em embalagens de alimentos. As respostas de solubilidade, poder de inchamento, força do gel, umidade e teor de amilose, para os amidos nativos e modificados estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos amidos nativos e modificados

Amido	Umidade (%)	Poder de inchamento (g/100 g de amido)	Solubilidade (%)	Teor de amilose (%)	Força do gel (N)
SRS	11,2 ^b ± 0,2	11,2 ^e ± 0,1	24,4 ^a ± 0,4	41,5 ^c ± 0,1	0,94 ^d ± 0,03
RS1	6,2 ^g ± 0,2	8,9 ^h ± 0,0	12,8 ^c ± 0,5	37,8 ^f ± 0,3	0,84 ^e ± 0,01
RS2	6,3 ^g ± 0,1	8,8 ^h ± 0,5	15,6 ^b ± 0,2	37,7 ^f ± 0,2	0,96 ^d ± 0,01
RS3	7,1 ^e ± 0,1	9,6 ^g ± 0,1	2,6 ⁱ ± 0,2	40,1 ^e ± 0,0	0,88 ^e ± 0,05
RS4	7,4 ^e ± 0,2	10,9 ^e ± 0,2	9,7 ^e ± 0,1	40,3 ^{d,e} ± 0,5	0,79 ^f ± 0,02
SPS	16,2 ^a ± 0,1	19,5 ^b ± 0,1	11,5 ^d ± 0,2	43,4 ^a ± 0,01	0,69 ^g ± 0,04
PS1	8,6 ^d ± 0,3	12,0 ^d ± 0,3	5,6 ^f ± 0,3	35,8 ^g ± 0,4	2,15 ^b ± 0,04
PS2	9,8 ^c ± 0,0	15,8 ^c ± 0,4	5,6 ^f ± 0,2	40,8 ^d ± 0,6	3,56 ^a ± 0,02
PS3	6,7 ^f ± 0,1	19,9 ^b ± 0,3	3,3 ^h ± 0,2	42,5 ^b ± 0,3	1,94 ^c ± 0,02
PS4	6,4 ^{f,g} ± 0,2	20,7 ^a ± 0,3	4,0 ^g ± 0,3	41,1 ^{c,d} ± 0,5	0,87 ^e ± 0,04

Valores médios ± desvio padrão. Letras sobrescritas na mesma coluna indicam diferenças estatisticamente significativas (p<0,05). SRS, amido de arroz nativo; RS1, amido de arroz modificado com HCl 0,1 M; RS2, amido de arroz modificado com HCl 0,5 M; RS3, amido de arroz modificado com AC 2%; RS4, amido de arroz modificado com AC 10%; SPS, amido de batata nativo; PS1, amido de batata modificado com HCl 0,1 M; PS2, amido de batata modificado com HCl 0,5 M; PS3, amido de batata modificado com AC 2%; PS4, amido de batata modificado com AC 10%.

O poder de inchamento para os amidos modificados pelo processo de hidrólise ácida (RS1, RS2, PS1 e PS2) mostraram uma redução significativa para todos os tratamentos quando comparados com o amido padrão. Segundo Ahmed e Auras (2011) o processo de hidrólise ácida atua quebrando as ligações α (1-4) e β (1-6) presentes na amilose e/ou amilopectina. Dey e Sit (2017) mencionam que o processo de hidrólise pode desestabilizar a molécula de amido dificultando a capacidade do amido em reter água na sua estrutura consequentemente reduzindo o poder de inchamento. Para os amidos tratados com AC (RS3, RS4, PS3 e PS4), o poder de inchamento foi superior em comparação com os amidos tratados pelo processo de hidrólise com HCl, mas menor quando comparado com o amido de arroz nativo. De acordo com Reddy e Yang (2010) a utilização de AC provoca um processo de esterificação nas hidroxilas reativas da amilose a amilopectina conectando essas moléculas e consequentemente aumentando a retenção de líquidos no grânulo. Resultados similares em relação ao comportamento dos amidos modificados foram observados por Mehboob et al. (2015) que ao realizar o processo de hidrólise de amido com HCl verificaram a redução do poder inchamento. Os autores atribuíram esse comportamento a desestabilização dos grânulos de amidos e consequente dificuldade na retenção de água.

Ao observar o comportamento da solubilidade dos amidos modificados em comparação com os amidos nativos, esta foi reduzida significativamente para todos os tratamentos independentemente do tipo de ácido utilizado. No entanto, foi observado que o uso de HCl promoveu respostas de solubilidade superiores em comparação com os tratamentos que utilizaram AC como agente modificante. Segundo Denardin e Silva (2006) durante o processo de gelatinização, pontes de hidrogênio (OH) entre a amilose e amilopectina são formadas expondo grupos hidroxil que podem proporcionar o aumento da solubilidade. Aliado a isto, de acordo com Reddy e Yang (2010) o uso de agentes de esterificação promovem o aumento de ligações ésteres formando fortes ligações de hidrogênio. Baseado no exposto por ambos os autores o uso de AC pode ter aumentado as ligações entre as hidroxilas promovendo menor exposição dos grupos hidroxil durante o período de gelatinização, o que consequentemente pode ter reduzido a solubilidade dos amidos. De acordo com Singh, Sodhi e Singh (2009) o uso de ácidos fortes com o HCl, em geral, promovem o aumento da solubilidade dos amidos ao longo do tempo de hidrólise. Isso ocorre devido a quebras das moléculas que compõe o grânulo expondo mais grupamentos que poderão interagir com a água. Porém, isso não foi observado nos tratamentos (RS1, RS2, PS1 e PS2) portanto, acredita-se que o tempo utilizado de hidrólise e as concentrações de ácido

aplicadas não foram suficientes para despolimerizar o amido ao ponto de aumentar consideravelmente os valores de solubilidade.

O teor de amilose está mostrado na Tabela 2. Para todos os tratamentos os teores de amilose foram reduzidos, quando comparados com os amidos nativos. Os tratamentos envolvendo o processo de hidrólise com HCl (RS1, RS2, PS1 e PS2) apresentaram menores valores de amilose ao serem comparados com os tratamentos modificados utilizando ácido cítrico (RS3, RS4, PS3 e PS4). De acordo com Hoover (2007) o processo de despolimerização das estruturas gerado pelo uso de ácidos modificantes pode ser afetados pelo tempo de reação, concentração de ácido e origem botânica dos amidos. Aliado a isto, Singh, Sodhi e Singh (2009) mencionam que o processo de hidrólise ácida provoca a despolimerização da amilose o que compromete a formação do complexo amido-iodo que é medido durante a determinação dos teores de amilose. Então, acredita-se que os tratamentos que utilizaram HCl para hidrólise apresentaram maiores reduções dos teores de amilose devido a atuação do ácido nas cadeias de amilose promovendo a quebra das ligações e consequente redução da formação do complexo amilose-iodo. Resultados similares foram observados por Singh, Sodhi e Singh (2009), Wang, Truong e Wang (2003) e Biduski et al., (2017). Para os tratamentos modificados utilizando AC o processo de esterificação gerado pelo ácido causa aumento dos grupamentos ésteres que fortalecem as ligações da amilose e amilopectina podendo aumentar a estabilidade entre o complexo amilose-iodo. Surendra, Parimalavalli e Gaur (2015) observaram aumento no conteúdo de amilose aparente ao modificar amidos com AC. Os autores atribuíram esse comportamento a formação de ligações intra e intermoleculares de resíduos de amilose aumentando a sua capacidade de formar complexos com o iodo.

A resposta de força de gel (Tabela 2) mostrou diferente comportamento em relação aos tipos de amido. Para o amido de arroz a força de gel apresentou pequeno aumento para os tratamentos RS1, RS2 e RS4 e permaneceu igual para o tratamento RS3 quando comparados com o amido de arroz nativo. Os tratamentos aplicados no amido de batata apresentaram aumento da força do gel para todos os amidos modificados independente do ácido utilizado, quando comparado com o amido de batata nativo. O processo de formação da cadeia do gel se dá inicialmente devido ao conteúdo de amilose que realiza o processo de re-associação a curto prazo (WOGGUM; SIRIVONGPAISAL; WITTAYA, 2015). Ao longo das 24 h de armazenamento o processo de formação da matriz resistente do gel é representado pelas cadeias de amilopectina presente no amido. Segundo Wang e Wang (2004) o amido de batata tratado com ácido apresenta maior quantidade de cadeias longas o que promove maior

força do gel, enquanto o amido de arroz tratado com ácido apresenta cadeias mais curtas de amilopectina auxiliando no processo de inibição da retrogradação e consequentemente apresentando menor força do gel.

3.2 PROPRIEDADES DA PASTA

As propriedades da pasta dos amidos nativos e modificados estão apresentadas na Tabela 3. A temperatura da pasta (PT) apresentou pequenas variações com tendência à redução para os amidos modificados quando comparados aos amidos nativos. O processo de modificação ácida pode despolimerizar a estrutura dos amidos causando reduções da PT (BIDUSKI et al., 2017). A viscosidade da pasta (PV) foi reduzida com o processo de modificação para os tratamentos RS2, RS3, RS4 e PS4, enquanto os tratamentos RS1, PS1, PS2 e PS3 mostraram aumento do PV. A redução da viscosidade é atribuída à ação ácida que promove a quebra das moléculas de amilopectina e consequente redução da capacidade de retenção de água na estrutura durante a gelatinização. Além disto, tratamentos envolvendo o processo de adição de grupos funcionais e alterações estruturais contribuem para o aumento da PV (MEHBOOB et al., 2015). No entanto, existem outros fatores que contribuem para as alterações da PV, como a exsudação de amilose, formação de complexos entre amilose e lipídeos, inchaço dos grânulos e competição de amilose por água (SINGH; SODHI; SINGH, 2009).

A quebra de viscosidade (BV) foi reduzida para os amidos modificados RS2, RS3, RS4 e PS4, enquanto aumentou para os tratamentos RS1, PS1, PS2 e PS3. O tratamento ácido aplicado como modificação nos amidos promove a desestabilização dos grânulos reduzindo os valores da BV (MEHBOOB et al., 2015). Aliado a isto, os dados de BV sugerem a susceptibilidade dos grânulos de amido a desintegração durante o processo de aquecimento (SINGH; SODHI; SINGH, 2009). Através destes fatores observados, se pode verificar que a modificação dos amidos alterou a estrutura granular, principalmente do amido de arroz, que apresenta cadeias mais curtas de amilopectina, e mostrou menor atuação nas longas cadeias de amilopectina que compõe os amidos de batata.

Tabela 3 - Propriedades da pasta dos amidos nativos e modificados

Amidos	PT(°C)	PV (cP)	TV (cP)	BD (cP)	FV (cP)	SV (cP)
SRS	54,1 ^a ± 2,8	7502,67 ^b ± 26,4	5366,33 ^a ± 106,2	2136,33 ^b ± 118,6	5961,67 ^b ± 97,4	595,33 ^e ± 9,0
RS1	51,3 ^{a,b} ± 1,3	8868,33 ^a ± 108,5	3326,33 ^d ± 15,1	5542,00 ^a ± 97,1	3625,33 ^g ± 37,2	299,00 ^h ± 22,6
RS2	51,2 ^{a,b} ± 1,3	3585,33 ^g ± 36,1	3180,33 ^e ± 62,3	405,00 ^f ± 26,2	3745,67 ^f ± 32,1	565,33 ^{e,f} ± 35,4
RS3	50,7 ^b ± 0,4	4128,00 ^e ± 29,1	3377,33 ^{c,d} ± 33,2	750,67 ^e ± 45,8	4965,33 ^d ± 45,1	1588,00 ^c ± 73,3
RS4	51,0 ^{a,b} ± 0,9	3864,30 ^f ± 22,5	3467,00 ^c ± 100,7	397,30 ^f ± 80,4	4576,30 ^e ± 47,7	1109,3 ^d ± 135,2
SPS	50,2 ^b ± 0,1	3410,67 ^g ± 55,2	3047,67 ^e ± 63,5	363,00 ± 18,0	3581,33 ^g ± 41,8	533,67 ^f ± 26,7
PS1	52,4 ^a ± 0,8	5475,33 ^d ± 39,6	4618,33 ^b ± 85,3	857,00 ^e ± 82,13	6326,00 ^a ± 57,3	1707,67 ^b ± 48,6
PS2	50,5 ^b ± 0,2	6802,67 ^c ± 93,7	5403,67 ^a ± 47,4	1399,00 ^c ± 56,6	5903,00 ^b ± 57,9	499,33 ^{f,g} ± 10,8
PS3	50,9 ^{a,b} ± 0,4	6862,00 ^c ± 63,3	5460,33 ^a ± 95,3	1401,67 ^c ± 80,2	5917,67 ^b ± 69,9	457,33 ^g ± 66,2
PS4	50,3 ^b ± 0,1	3305,00 ^h ± 32,4	3147,00 ^e ± 59,4	158,00 ^g ± 33,1	5651,67 ^c ± 50,0	2504,67 ^a ± 12,3

Valores médios ± desvio padrão. Letras sobrescritas na mesma coluna indicam diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$). PT, temperatura de pico; PV, pico de viscosidade; TV, viscosidade mínima; BD, quebra de viscosidade; FV, viscosidade final; SV, tendência de retrogradação. SRS, amido de arroz nativo; RS1, amido de arroz modificado com HCl 0,1 M; RS2, amido de arroz modificado com HCl 0,5 M; RS3, amido de arroz modificado com AC 2%; RS4, amido de arroz modificado com AC 10%; SPS, amido de batata nativo; PS1, amido de batata modificado com HCl 0,1 M; PS2, amido de batata modificado com HCl 0,5 M; PS3, amido de batata modificado com AC 2%; PS4, amido de batata modificado com AC 10%.

A viscosidade final (FV) mostrou redução nos tratamentos de modificação do amido de arroz (RS1, RS2, RS3 e RS4) enquanto para o amido de batata as modificações promoveram aumento da FV. O processo de modificação ácida pode alterar a FV conforme os grânulos de amidos são atacados e sofrem despolimerização. As diferenças estruturais são evidentes entre o amido de batata e o amido de arroz, uma vez que o amido de arroz apresenta cadeias menores de amilopectina que podem ser mais facilmente atacadas pelos agentes modificantes, enquanto que o amido de batata é constituído por com polimerização superior sendo menos atacado. É possível comparar as respostas de BV e FV com as respostas de poder de inchamento dos amidos. No qual, os amidos de arroz modificados mostraram menor poder de inchamento do que os amidos de batata modificados.

A tendência de retrogradação (SV) indicou aumento dos valores de viscosidade para os tratamentos, RS2, RS3, RS4, PS1, e PS4 e redução para os tratamentos RS1, PS2 e PS3. Os dados de SV são representativos da capacidade de retrogradação dos amidos após o processo de gelatinização (SINGH; SODHI; SINGH, 2009). A redução da viscosidade SV indica que os amidos modificados tiveram sua estrutura alterada pela ação ácida reduzindo a afinidade de re-associação dos amidos (MEHBOOB et al., 2015). Além das quebras realizadas pela ação hidrolítica do HCl o processo de esterificação realizado pelo AC pode ter realizado o aumento de *crosslinking* consequentemente dificultado a re-associação das moléculas no processo de resfriamento.

A modificação ácida do amido pode ser dividida em duas fases, primeiramente a atuação na zona amorfa seguida da atuação na zona cristalina. O processo de hidrólise ácida favorece o enfraquecimento dos grânulos de amido desestabilizando as forças internas levando a segregação da estrutura em fragmentos menores. Esse processo pode levar a formação de novas estruturas de dupla hélice capazes de resistir ao processo de gelatinização do amido (WANG et al., 2017). Além deste processo, a utilizando de ácidos com capacidade esterificante podem reforçar a estrutura molecular promovendo a resistência ao processo de gelatinização (REDDY; YANG, 2010).

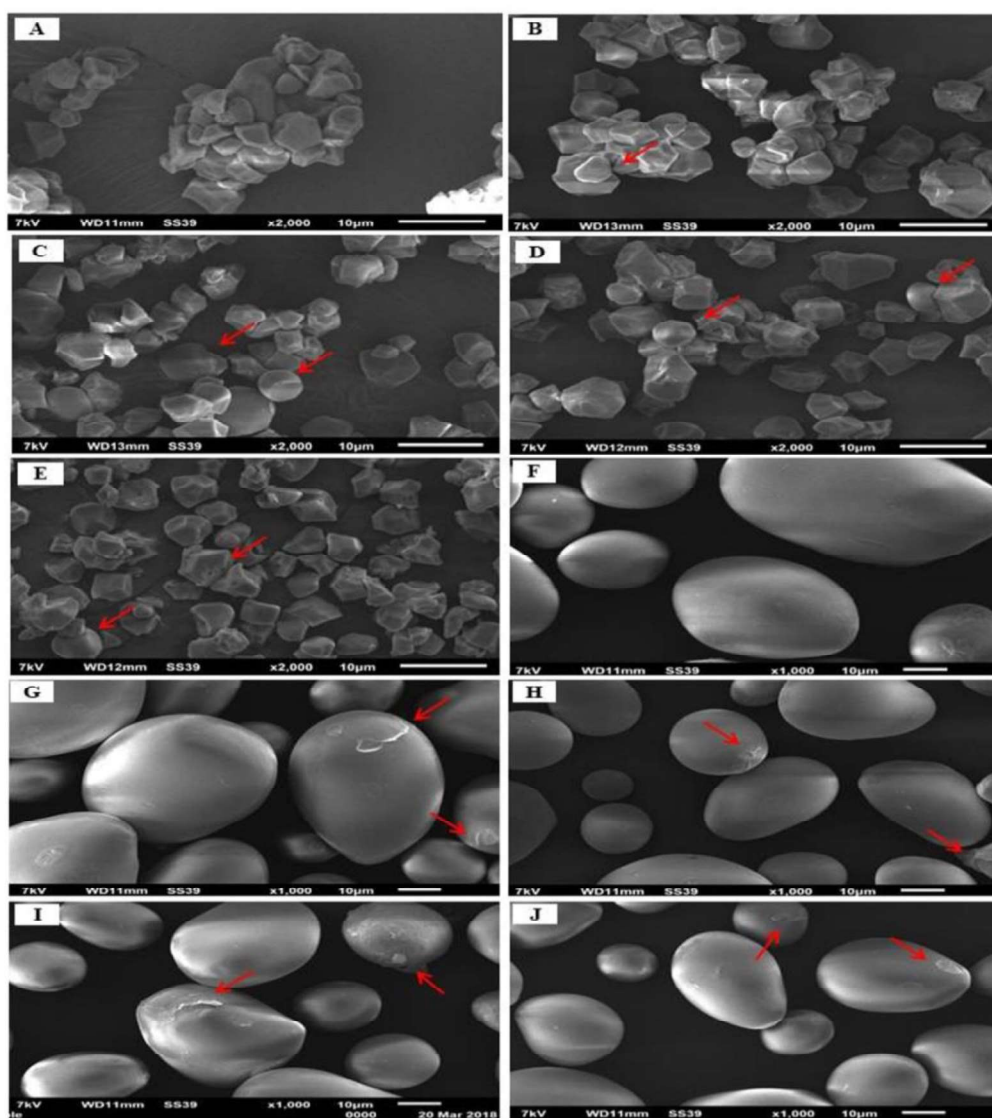
3.3 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

3.3.1 Propriedades morfológicas

A morfologia dos grânulos dos amidos nativos e modificados foi examinada através do microscópio eletrônico de varredura e está apresentada na Figura 1. A Figura 1a-e

refere-se aos amidos de arroz modificados e nativo, enquanto que a Figura 1f-j é referente aos amidos de batata modificados e nativo. Para que se pudesse observar de forma adequada as diferenças entre os amidos de arroz e batata foi necessário aplicar magnificações diferentes em virtude dos diferentes tamanhos entre os grânulos. Dependendo da fonte botânica que origina o amido os tamanhos dos grânulos são diferentes, amidos obtidos a partir de tubérculos, como por exemplo, o amido de batata apresentam grânulos maiores em comparação com amidos obtidos a partir de cereais, como o arroz. O amido de arroz apresentou estrutura irregular com tendência à formação de cantos retos na estrutura. Os amidos modificados (Figura 1b-d) apresentaram algumas alterações no formato dos grânulos tornando-os mais arredondados. Ma et al. (2009) observaram grânulos de amido de arroz com o mesmo formato irregular verificado neste estudo. Quanto a estrutura do amido de batata, os grânulos mostraram formato oval e arredondado (Figura 1f), observações similares da estrutura do grânulo de amido de batata foram mencionados por Li et al. (2017). O processo de modificação do amido alterou a estrutura dos grânulos tornando-os mais esféricos, além disto, foram observadas rachaduras presentes nas paredes dos grânulos. As fissuras na estrutura periférica do grânulo podem ser facilmente verificadas na Figura 1f-i. Resultados similares foram reportados por Surendra, Parimalavalli e Gaur (2015) que realizaram modificação ácida em amido de batata doce e observaram fissuras nas paredes dos grânulos. Segundo os autores as fissuras presentes na superfície do grânulo são resultado do processo de erosão desenvolvidos pelos ácidos durante a reação de modificação. Para que os ácidos possam atuar nas estruturas internas dos grânulos, deve existir uma forma de acesso e essas fissuras facilitam a penetração dos ácidos nas estruturas. De forma geral, o processo de modificação não causou grande desestabilização da estrutura granular sendo uma vantagem, pois diversas propriedades dos amidos foram modificadas, mas a estrutura dos amidos foi pouco afetada. Singh, Sodhi e Singh (2009) ao realizarem modificações ácidas em amidos de sorgo observaram sucintas modificações estruturais, mas significantes modificações físico-químicas.

Figura 1 - Micrografia de (A) amido de arroz nativo, (B) amido de arroz modificado com HCl 0,1 M, (C) amido de arroz modificado com HCl 0,5 M, (D) amido de arroz modificado com AC 2% , (E) amido de arroz modificado com AC 10%, (F) amido de batata nativo, (G) amido de batata modificado com HCl 0,1 M, (H) amido de batata modificado com HCl 0,5 M, (I) amido de batata modificado com AC 2% e (J) amido de batata modificado com AC 10%



3.3.2 Difração de raios-X

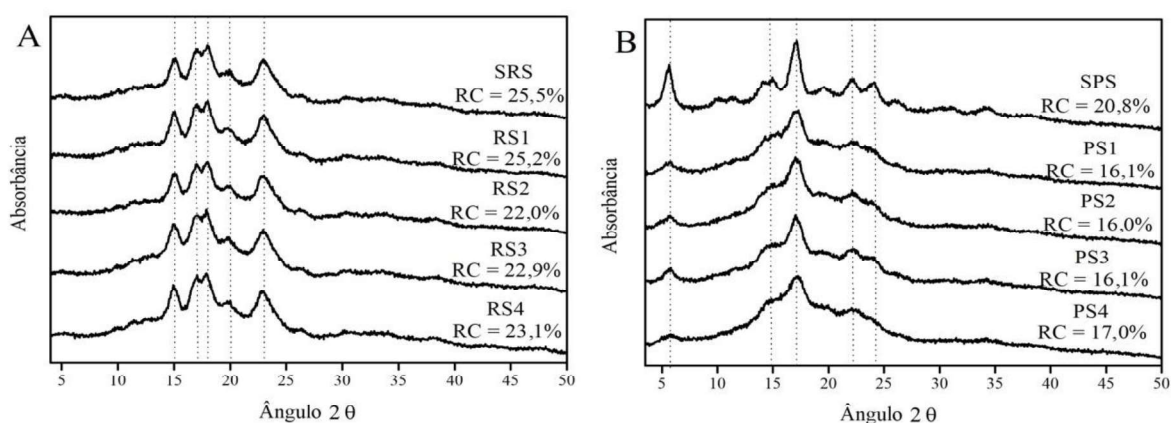
A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios-X e a cristalinidade relativa dos amidos de arroz e batata nativos e modificados. As linhas tracejadas presentes nos difratogramas indicam os picos identificados no ângulo de 2θ que auxiliaram a determinação dos tipos de amidos que compõe a estrutura. A presença de fortes picos no ângulo de difração 2θ nas regiões de 15 e 23 ° associadas a presença de um pico duplo na região de 17 e 18 °

sugerem a presença de amidos do tipo-A. Os amidos do tipo-B apresentam um forte pico no ângulo de 2θ na região de 17° seguido de pequenos picos nas regiões de 15° , 20° , 22° e 24° (CHEN et al., 2017; PINTO et al., 2015). Além dos amidos do tipo-A e tipo-B existem os amidos do tipo-C, que são caracterizados pela presença de picos no ângulo de 2θ na região em volta de 5° . Os amidos do tipo-C são formados pela mistura de zonas cristalinas dos amidos do tipo-A e tipo-B (PINTO et al., 2015). A Figura 2a, evidentemente apresenta a presença de amidos do tipo-A de acordo com a presença dos picos característicos no ângulo de 2θ nas regiões de 15° e 23° seguidos do pico duplo na região de 17° e 18° . A Figura 2-b apresenta amido do tipo-B seguido da presença de amido do tipo-C baseado na presença de picos no ângulo 2θ nas regiões de 5° , 17° , 20° e 24° . De acordo com Denardin, Silva (2006) amidos de cereais, como o arroz, apresentam amidos do tipo-A caracterizada como uma unidade celular monocíclica altamente cristalina. Os amidos do tipo-B são encontrados em tubérculos, como a batata, e estruturalmente apresentam maiores conteúdos de amilose do que os amidos do tipo-A. Resultados similares de difratograma foram obtidos por Wang e Wang (2004) ao estudaram os difratogramas de raios-X de amidos de arroz, batata e milho.

As modificações aplicadas aos amidos, tanto de arroz quanto de batata, mostraram redução do percentual de cristalinidade dos polímeros. Quanto as modificações realizadas no amido de arroz (Figura 2a) se verificou que os tratamentos envolvendo a hidrólise ácida (RS1 e RS2) e com o aumento da concentração de ácido de 0,1 M para 0,5 M reduziu o grau de cristalinidade em 2,8%. De acordo com Utrilla-Coello et al. (2014) a redução da cristalinidade durante o processo de hidrólise ocorre devido a degradação das cadeias de amilose e amilopectina aumentando a proporção de cadeias curtas e desordenadas. Biduski et al. (2017) avaliaram o impacto da dupla modificação (ácida e oxidação) em amido de sorgo. A modificação ácida acarretou em uma tendência a redução do grau da cristalinidade, similar o observado neste estudo. As modificações realizadas utilizando AC (RS3 e RS4) apresentaram comportamento contrário as modificações realizadas com HCl. Conforme se aumentou a concentração do agente esterificante o grau de cristalinidade aumentou em 0,2%. Segundo Reddy e Yang (2010) o processo de esterificação reforça as ligações de hidrogênio das estruturas de amido podendo reorientar as zonas amorfas presentes nos amidos. As modificações realizadas no amido de batata (Figura 2b) pelo uso de HCl (PS1, PS2) mostraram tendência de redução da cristalinidade conforme a concentração de ácido foi aumentada, enquanto que as modificações realizadas por AC mostram tendência a aumentar a cristalinidade conforme se aumentou a concentração do ácido. Comportamento similar foi verificado para os mesmos tratamentos aplicados no amido de arroz, no entanto, o amido de

batata se mostrou mais susceptível a despolimerização da zona cristalina do que o amido de arroz devido a maior redução dos graus de cristalinidade. Surendra, Parimalavalli e Gaur (2015) avaliaram o processo de modificação de amido de batata utilizando diferentes concentrações de AC em variados períodos. Os autores observaram que a cristalinidade do amido de batata aumentou conforme o tempo de modificação aumentou.

Figura 2 - Difratomogramas de raios-X dos (A) amido de arroz nativo e modificados e (B) amido de batata nativo e modificados



SRS, amido de arroz nativo; RS1, amido de arroz modificado com HCl 0,1 M; RS2, amido de arroz modificado com HCl 0,5 M; RS3, amido de arroz modificado com AC 2%; RS4, amido de arroz modificado com AC 10%; SPS, amido de batata nativo; PS1, amido de batata modificado com HCl 0,1 M; PS2, amido de batata modificado com HCl 0,5 M; PS3, amido de batata modificado com AC 2%; PS4, amido de batata modificado com AC 10%.

3.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS

As propriedades térmicas dos amidos nativos e modificados foram medidas utilizando calorímetro diferencial de varredura. A Tabela 4 mostra as temperaturas gelatinização, início (T_o), pico (T_p) e final (T_c) e as entalpias de gelatinização (ΔH). Para ambos os amidos nativos os processos de modificações promoveram um aumento nas temperaturas de gelatinização (T_o , T_c , T_f) e redução das entalpias de gelatinização. De acordo com Gunaratne e Hoover (2002) as alterações nas temperaturas de gelatinização podem ocorrer devido a três fatores principais: (a) estrutura molecular da amilopectina, (b) composição do amido (teores de lipídeos, tamanho das cadeias, presença de fósforo, taxas de amilose e amilopectina) e (c) estrutura granular (taxas de amilose e amilopectina). Zhang et al. (2017) mencionam que alguns tipos de modificações são capazes de alongar as ligações de amilopectina induzindo a formação de duplas-hélices que tornariam os amidos mais estáveis

termicamente. Resultados similares foram discutidos por Utrilla-Coello et al. (2014) que verificaram o comportamento similar das temperaturas de gelatinização conforme aumentava o tempo de hidrólise ácida do amido milho. Segundo os autores a redução das temperaturas de gelatinização ocorre devido à atuação do ácido na redução das cadeias amorfas dos grânulos de amido. Esse comportamento ocorre por causa da fusão das regiões cristalinas a altas temperaturas, mas sem danificar ou alterar a composição de duplas hélices da amilopectina. Surendra, Parimalavalli e Gaur (2015) comentam que o processo de modificação atua principalmente nas zonas amorfas dos grânulos do amido e que isso poderia acarretar no aumento da cristalinidade e consequente alteração das temperaturas de gelatinização.

Tabela 4 - Propriedades térmicas dos amidos nativos e modificados de arroz e batata

Amido	Temperaturas de Gelatinização			Entalpia ΔH (J/g)
	T_0 (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	
SRS	61,8	75,9	80,2	14,7
RS1	63,2	75,9	80,3	3,7
RS2	63,4	77,4	81,1	10,2
RS3	63,3	76,7	81,2	10,0
RS4	63,0	79,0	83,4	13,8
SPS	60,4	64,7	72,4	18,0
PS1	64,8	68,8	76,6	17,9
PS2	65,2	67,9	73,1	17,0
PS3	64,3	67,4	72,3	12,8
PS4	63,7	67,3	72,8	15,3

SRS, amido de arroz nativo; RS1, amido de arroz modificado com HCl 0,1 M; RS2, amido de arroz modificado com HCl 0,5 M; RS3, amido de arroz modificado com AC 2%; RS4, amido de arroz modificado com AC 10%; SPS, amido de batata nativo; PS1, amido de batata modificado com HCl 0,1 M; PS2, amido de batata modificado com HCl 0,5 M; PS3, amido de batata modificado com AC 2%; PS4, amido de batata modificado com AC 10%.

Quanto às respostas de entalpia de gelatinização apresentadas na Tabela 4, as modificações aplicadas em ambos os amidos promoveram redução das entalpias de gelatinização. De acordo com Halal et al. (2015) as entalpias de gelatinização estão ligadas a cristalinidade dos amidos. A redução das entalpias de gelatinização indica perda da estrutura ordenada o que consequentemente altera a cristalinidade dos amidos. Além disto, a entalpia de

gelatinização fornece um panorama sobre as alterações gerais da cristalinidade tanto relacionadas com a qualidade quanto com a quantidade (VANIÉR et al., 2012). As reduções nas entalpias de gelatinização verificadas neste estudo coincidem com as reduções dos graus de cristalinidade para os amidos modificados. Outra diferença observada em relação às propriedades térmicas foi o diferente comportamento térmico dos amidos de batata e arroz. Os amidos de batata nativo e modificados geralmente apresentaram entalpias de gelatinização mais altas que os amidos de arroz. Segundo Gunaratne e Hoover (2002), esse comportamento ocorre devido ao fato de os amidos de tubérculos, como os amidos obtidos a partir de batatas, apresentar maior estrutura na composição de amilopectina acarretando em maiores entalpias de gelatinização.

4 CONCLUSÃO

A aplicação de ambas as modificações no amido de arroz e batata mostraram alterações nas características avaliadas. As propriedades físico-químicas foram diretamente afetadas, o poder de inchamento foi reduzido para amidos modificados quando comparados aos amidos nativos, com exceção do tratamento PS4 (amido de batata esterificado com 10% de ácido cítrico) que apresentou maior poder de inchamento do que o amido de batata nativo. A solubilidade e o teor de amilose foram reduzidos com as modificações ácidas. A força do gel mostrou aumento para os amidos de batata modificados, enquanto os amidos de arroz modificados apresentaram redução na força do gel. Diversas modificações estruturais foram observadas, os amidos modificados tiveram a cristalinidade reduzida, amidos de arroz modificados apresentaram alterações na forma dos grânulos, enquanto os amidos de batata modificados apresentaram aumento de rachaduras nas superfícies. Em relação às temperaturas de gelatinização estudadas, as modificações promoveram aumentos destas temperaturas tornando os amidos mais estáveis termicamente. As propriedades da pasta foram modificadas de maneiras diferentes para os dois amidos estudados. Em geral, a temperatura da pasta não foi fortemente afetada. No entanto, a viscosidade da pasta e a quebra de viscosidade foram reduzidos para os tratamentos, com exceção do RS1 (amido de arroz hidrolisado com HCl 0,1 M) e PS4 (amido de batata esterificado com 10% de ácido cítrico). A viscosidade final apresentou redução nos amidos de arroz modificados e aumento de amidos de batata modificados. Finalmente, o SV (tendência de retrogradação) apresentou redução nos tratamentos RS1 (amido de arroz hidrolisado com HCl 0,1 M) e PS3 (amido de batata

esterificado com 2% de ácido cítrico), indicando redução da tendência de retrogradação dos tratamentos. Portanto, com base neste estudo, se pode concluir que os amidos nativos podem ter suas propriedades alteradas através da aplicação de modificações ácidas. Dependendo das características exigidas do polímero para uma aplicação específica, podem ser feitos ajustes para aumentar a especificidade dos amidos para um determinado uso. Os dados obtidos neste estudo podem auxiliar diversos setores industriais que buscam amidos com diferentes características para aplicações específicas.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a CAPES – Brasil pelo apoio financeiro, o centro de microscopia eletrônica da zona sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande pelo apoio tecnológico na realização de análises específicas e a parceira com a Universidade Passo Fundo no auxílio de análises.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, J.; AURAS, R. Effect of acid hydrolysis on rheological and thermal characteristics of lentil starch slurry. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 4, p. 976–983, 2011.

AOAC. **Official methods of analysis of AOAC international**. 17a. ed. [s.l.: s.n.]

BIDUSKI, B.; SILVA, F. T.; SILVA, W. M.; HALAL, S. L. de M.; PINTO, V. Z.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R. Impact of acid and oxidative modifications, single or dual, of sorghum starch on biodegradable films. **Food Chemistry**, v. 214, p. 53–60, 2017.

CHEN, P.; XIE, F.; ZHAO, L.; QIAO, Q.; LIU, X. Effect of acid hydrolysis on the multi-scale structure change of starch with different amylose content. **Food Hydrocolloids**, v. 69, p. 359–368, 2017.

COLUSSI, R.; HALAL, S. L. M.; PINTO, V. Z.; BARTZ, J.; GUTKOSKI, L. C.; ZAVAREZE, E. R.; DIAS, A. R. G. Acetylation of rice starch in an aqueous medium for use in food. **LWT - Food Science and Technology**, v. 62, n. 2, p. 1076–1082, 2015.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Starch granules structure and its regards with physicochemical properties. **Ciência Rural**, v. 39, p. 1–10, 2006.

DEY, A.; SIT, N. Modification of foxtail millet starch by combining physical, chemical and enzymatic methods. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 95, p. 314–320, 2017.

- GUNARATNE, A.; HOOVER, R. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, n. 4, p. 425–437, 2002.
- HALAL, S. L. M.; COLUSSI, R.; PINTO, V. Z.; BARTZ, J.; RADUNZ, M.; CARREÑO, N. L. V.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. D. R. Structure, morphology and functionality of acetylated and oxidised barley starches. **Food Chemistry**, v. 168, p. 247–256, 2015.
- HOOVER, R. Acid-treated starches. **Food Reviews International**, v. 16, p. 37–41, 2007.
- KAUR, B.; ARIF, F.; BHAT, R.; KARIM, A. A. Progress in starch modification in the last decade. **Food Hydrocolloids**, v. 26, p. 398–404, 2012.
- KAUR, L.; SINGH, J. Starch: Modified Starches. In: **Encyclopedia of Food and Health**. 1. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 2016. p. 152–159.
- LEACH, H. W.; MCCOWEN, L. D.; SCHOCH, T. J. Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**, v. 36, p. 534–544, 1959.
- LI, D.; YANG, N.; ZHOU, X.; JIN, Y.; GUO, L.; XIE, Z.; JIN, Z.; XU, X. Characterization of acid hydrolysis of granular potato starch under induced electric field. **Food Hydrocolloids**, v. 71, p. 198–206, 2017.
- LIU, G.; GU, Z.; HONG, Y.; CHENG, L.; LI, C. Structure, functionality and applications of debranched starch: A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 63, p. 70–79, 2017.
- LÓPEZ, O. V.; ZARITZKY, N. E.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A. Acetylated and native corn starch blend films produced by blown extrusion. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 2, p. 286–297, 2013.
- MA, X.; CHANG, P. R.; YU, J.; STUMBORG, M. Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 1, p. 1–8, 2009.
- MARTINEZ, C.; CUEVAS, F. **Evaluación de localidad culinaria y molineradel arroz. Guía de estudio**. Calli: CIAT, 1989.
- MASINA, N.; CHOONARA, Y. E.; KUMAR, P.; TOIT, L. C.; GOVENDER, M.; INDERMUN, S.; PILLAY, V. A review of the chemical modification techniques of starch. **Carbohydrate Polymers**, 2016.
- MEHBOOB, S.; ALI, T. M.; ALAM, F.; HASNAIN, A. Dual modification of native white sorghum (*Sorghum bicolor*) starch via acid hydrolysis and succinylation. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 1, p. 459–467, 2015.
- PINTO, V. Z.; VANIER, N. L.; DEON, V. G.; MOOMAND, K.; HALAL, S. L. M.; ZAVAREZE, E. R.; LIM, L. T.; DIAS, A. R. G. Effects of single and dual physical modifications on pinhão starch. **Food Chemistry**, v. 187, p. 98–105, 2015.

- REDDY, N.; YANG, Y. Citric acid cross-linking of starch films. **Food Chemistry**, v. 118, n. 3, p. 702–711, 2010.
- SHAH, U.; NAQASH, F.; GANI, A.; MASOODI, F. A. Art and Science behind Modified Starch Edible Films and Coatings: A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, n. 3, p. 568–580, 2016.
- SINGH, H.; SODHI, N. S.; SINGH, N. Structure and functional properties of acid thinned sorghum starch. **International Journal of Food Properties**, v. 12, n. 4, p. 713–725, 2009.
- SOYKEABKAEW, N.; THANOMSILP, C.; SUWANTONG, O. A review: Starch-based composite foams. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 78, p. 246–263, 2015.
- SUJKA, M. Ultrasonic modification of starch - Impact on granules porosity. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 37, p. 424–429, 2017.
- SURENDRA, A.; PARIMALAVALLI, R.; GAUR, S. Effect of citric acid concentration and hydrolysis time on physicochemical properties of sweet potato starches. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 80, p. 557–565, 2015.
- UTRILLA-COELLO, R. G.; HERNÁNDEZ-JAIMES, C.; CARRILLO-NAVAS, H.; GONZÁLEZ, F. Acid hydrolysis of native corn starch : Morphology, crystallinity, rheological and thermal properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, p. 596–602, 2014.
- VANIER, N. L.; ZAVAREZE, E. R.; PINTO, V. Z.; KLEIN, B.; BOTELHO, F. T.; DIAS, A. R. G.; ELIAS, M. C. Physicochemical, crystallinity, pasting and morphological properties of bean starch oxidised by different concentrations of sodium hypochlorite. **Food Chemistry**, v. 131, n. 4, p. 1255–1262, 2012.
- WANG, L.; WANG, Y. J. Rice starch isolation by neutral protease and high-intensity ultrasound. **Journal of Cereal Science**, v. 39, n. 2, p. 291–296, 2004.
- WANG, Y.; TRUONG, V.; WANG, L. Structures and rheological properties of corn starch as affected by acid hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, p. 327–333, 2003.
- WANG, Y.; XIONG, H.; WANG, Z.; ZIA-UD-DIN; CHEN, L. Effects of different durations of acid hydrolysis on the properties of starch-based wood adhesive. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 103, p. 819–828, 2017.
- WŁODARCZYK-STASIAK, M.; MAZUREK, A.; KOWALSKI, R.; PANKIEWICZ, U.; JAMROZ, J. Physicochemical properties of waxy corn starch after three-stage modification. **Food Hydrocolloids**, v. 62, p. 182–190, 2017.
- WOGGUM, T.; SIRIVONGPAISAL, P.; WITTAYA, T. Characteristics and properties of hydroxypropylated rice starch based biodegradable films. **Food Hydrocolloids**, v. 50, p. 54–64, 2015.
- ZHANG, H.; ZHOU, X.; WANG, T.; HE, J.; YUE, M.; LUO, X.; WANG, L.; WANG, R.; CHEN, Z. Enzymatically modified waxy corn starch with amylosucrase: The effect of branch chain elongation on structural and physicochemical properties. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 518–524, 2017.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Tabela 5 - Caracterização dos amidos de arroz nativos e modificados quimicamente utilizando ácido clorídrico (HCl) e ácido cítrico (AC)

Amido	Tratamento	Tempo de reação (h)	Poder de inchamento (g/100 g de amido)	Solubilidade (%)	Teor de amilose (%)	Força do Gel (N)
Amido de arroz comercial	Padrão	-	11,4 ^a ± 0,1	24,4 ^a ± 0,4	41,5 ^a ± 0,1	0,94 ^{b,c} ± 0,03
	HCl 0,1 M	5	8,9 ^f ± 0,1	12,8 ^d ± 0,5	37,9 ^f ± 0,3	0,84 ^d ± 0,01
		8	10,6 ^b ± 0,2	10,1 ^g ± 0,2	37,5 ^{f,g} ± 0,6	0,69 ^h ± 0,02
	HCl 0,5 M	5	8,8 ^{f,g} ± 0,5	15,6 ^c ± 0,2	37,7 ^f ± 0,2	0,96 ^b ± 0,01
		8	10,5 ^b ± 0,4	9,1 ^h ± 0,6	39,7 ^d ± 0,2	0,84 ^d ± 0,01
	HCl 1,0 M	5	8,2 ^g ± 0,1	11,0 ^e ± 0,3	28,4 ⁱ ± 0,3	0,79 ^e ± 0,04
		8	9,4 ^e ± 0,1	6,5 ⁱ ± 0,3	38,6 ^e ± 0,2	0,89 ^{c,d} ± 0,04
	HCl 1,5 M	5	8,7 ^{f,g} ± 0,3	1,9 ^m ± 0,2	39,3 ^d ± 0,6	0,75 ^{e,f} ± 0,02
		8	9,7 ^{c,d} ± 0,2	17,3 ^b ± 0,0	40,9 ^b ± 0,1	1,02 ^a ± 0,01
	HCl 2,0 M	5	7,5 ^h ± 0,1	11,2 ^e ± 0,3	40,3 ^c ± 0,2	0,76 ^{e,f} ± 0,03
		8	7,6 ^h ± 0,3	6,0 ⁱ ± 0,3	36,9 ^g ± 0,4	0,65 ^h ± 0,03
	AC 2%	5	9,6 ^d ± 0,1	2,6 ^l ± 0,2	40,1 ^c ± 0,1	0,88 ^{c,d} ± 0,05
		8	9,8 ^c ± 0,1	9,6 ^h ± 0,4	37,9 ^f ± 0,2	0,99 ^{a,b} ± 0,02
	AC 10%	5	10,9 ^{a,b} ± 0,2	9,7 ^h ± 0,1	37,1 ^f ± 0,5	0,79 ^e ± 0,02
		8	10,1 ^{b,c} ± 0,3	12,4 ^d ± 0,1	37,5 ^f ± 0,2	0,77 ^e ± 0,02
	AC 20%	5	9,7 ^{c,d} ± 0,1	3,7 ^k ± 0,2	40,5 ^c ± 0,4	0,88 ^c ± 0,01
		8	8,6 ^{f,g} ± 0,3	10,5 ^f ± 0,0	39,2 ^{d,e} ± 0,5	0,74 ^f ± 0,01
	AC 30%	5	11,2 ^a ± 0,3	15,9 ^c ± 0,3	39,5 ^d ± 0,1	0,70 ^g ± 0,05
		8	9,7 ^{c,d} ± 0,1	3,6 ^k ± 0,0	36,5 ^g ± 0,4	0,81 ^e ± 0,02
	AC 40%	5	10,1 ^b ± 0,4	3,5 ^k ± 0,1	36,7 ^g ± 0,1	0,77 ^{e,f} ± 0,03
		8	10,4 ^b ± 0,2	4,7 ^j ± 0,3	35,6 ^h ± 0,1	0,85 ^{c,d} ± 0,05

Média de três valores com desvio padrão. Letras iguais na coluna indicam que não há diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey (p<0,05).

Tabela 6 - Caracterização dos amidos de batata nativos e modificados quimicamente utilizando ácido clorídrico (HCl) e ácido cítrico (AC)

Amido	Tratamento	Tempo de reação (h)	Poder de inchamento (g/100 g de amido)	Solubilidade (%)	Teor de amilose (%)	Força do Gel (N)
Amido de batata comercial	Padrão	-	19,5 ± 0,1	11,5 ^a ± 0,2	43,4 ^a ± 0,01	0,69 ± 0,04
	HCl 0,1 M	5	22,0 ± 0,3	5,6 ^b ± 0,3	35,8 ± 0,4	2,15 ± 0,04
		8	22,2 ± 0,3	4,9 ^c ± 0,2	41,7 ± 0,2	1,52 ± 0,04
	HCl 0,5 M	5	22,0 ± 0,2	3,2 ^e ± 0,3	40,4 ± 0,1	1,04 ± 0,07
		8	19,4 ± 0,1	3,0 ^{ef} ± 0,2	40,9 ± 0,6	0,95 ± 0,03
	HCl 1,0 M	5	19,5 ± 0,2	5,5 ^b ± 0,2	41,9 ± 0,3	1,59 ± 0,04
		8	15,8 ± 0,4	5,6 ^b ± 0,2	40,8 ± 0,6	3,56 ± 0,02
	HCl 1,5 M	5	23,0 ± 0,1	5,1 ^c ± 0,2	39,7 ± 0,3	1,03 ± 0,03
		8	24,6 ± 0,2	4,3 ^d ± 0,1	41,7 ± 0,04	0,92 ± 0,04
	HCl 2,0 M	5	11,9 ± 0,4	3,3 ^e ± 0,1	40,87 ± 0,1	1,31 ± 0,01
		8	13,9 ± 0,4	2,8 ^f ± 0,3	42,5 ^b ± 0,1	1,12 ± 0,02
	AC 2%	5	19,9 ± 0,3	3,3 ^e ± 0,2	42,5 ^b ± 0,3	1,94 ± 0,02
		8	20,1 ± 0,3	5,7 ^b ± 0,3	33,1 ± 0,5	1,48 ± 0,05
	AC 10%	5	20,7 ± 0,3	4,0 ^d ± 0,3	41,1 ± 0,5	0,87 ± 0,04
		8	19,6 ± 0,4	4,8 ^c ± 0,4	40,8 ± 0,1	1,06 ± 0,04
	AC 20%	5	17,9 ± 0,3	4,2 ^d ± 0,3	41,9 ± 0,03	1,56 ± 0,03
		8	20,5 ± 0,3	3,2 ^e ± 0,2	40,7 ± 0,02	0,94 ± 0,04
	AC 30%	5	20,1 ± 0,5	2,8 ^f ± 0,6	38,6 ± 0,4	0,93 ± 0,04
		8	18,8 ± 0,3	2,9 ^f ± 0,3	38,7 ± 0,4	0,93 ± 0,05
	AC 40%	5	19,9 ± 0,1	2,7 ^f ± 0,2	38,1 ± 0,1	0,87 ± 0,05
		8	21,2 ± 0,0	2,5 ^f ± 0,1	40,2 ± 0,2	0,87 ± 0,03

Média de três valores com desvio padrão. Letras iguais na coluna indicam que não há diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey (p<0,05).

ARTIGO II

EFEITO DOS PROCESSOS DE HIDRÓLISE E ESTERIFICAÇÃO DE AMIDO DE ARROZ NAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

Submetido na revista *Starch*

**Effect of starch hydrolysis and esterification processes on the physicochemical
properties of biodegradable films**

RESUMO

Polímeros como o amido são promissores na substituição de polímeros sintéticos na elaboração de embalagens para alimentos, porém apresentam algumas propriedades físico-químicas limitantes. A aplicação da modificação química no amido pode reduzir as limitações desses polímeros e torná-los adequados para a utilização em embalagens. Portanto, o objetivo deste estudo foi elaborar, avaliar e caracterizar filmes biodegradáveis produzidos a partir de amido de arroz modificados pelos processos de hidrólise e esterificação. Para a produção das embalagens utilizou-se amido de arroz nativo, amido de arroz hidrolisado com ácido clorídrico 0,1 e 0,5 M e amido de arroz esterificado com ácido cítrico 2 e 10%. Os filmes foram caracterizados quanto às propriedades mecânicas, óticas, estruturais e térmicas, permeabilidade ao vapor de água, solubilidade e hidrofobicidade. Os filmes formulados a partir de amido hidrolisado mostraram aumento na resistência à tração (11,17 MPa) quando comparados ao controle (1,83 MPa). Além disso, os filmes elaborados a partir de amido hidrolisado apresentaram menor solubilidade (15,6%), maior cristalinidade relativa (71,6%) e superfície homogênea quando comparados ao controle. Os filmes produzidos por amido esterificado mostram maior hidrofobicidade da superfície com um ângulo de contato de 72,6 ° enquanto o controle mostrou ângulo de 45,8 °. Baseado no exposto, os processos de esterificação e hidrólise mostraram-se promissores para utilização em polímeros de amido e desenvolvimento de embalagens, uma vez que os filmes desenvolvidos apresentaram características superiores ao filme controle.

Palavras-chave: Arroz. Ácido cítrico. Ácido clorídrico. Cristalinidade. Hidrofobicidade.

1 INTRODUÇÃO

As embalagens desenvolvidas a partir de polímeros sintéticos causam sérios problemas ecológicos devido a sua não biodegradabilidade. Essa problemática tem aumentado à preocupação ambiental e incentivado às indústrias de embalagens a ampliarem sua pesquisa no campo de materiais biodegradáveis (LOPEZ et al., 2014). Dentre os polímeros naturais mais estudados para a elaboração de filmes para alimentos se destacam, os polissacarídeos, proteínas, entre outros (GARAVAND et al., 2017). Esses materiais se apresentam benéficos ao meio ambiente por serem extraídos a partir de fontes renováveis e por serem potencialmente biodegradáveis (AZEVEDO et al., 2017).

O amido é um polissacarídeo considerado um material extremamente promissor no desenvolvimento de plásticos biodegradáveis, pois este apresenta diversas vantagens, tais como, não toxicidade, biodegradabilidade, é encontrado facilmente na natureza (AZEREDO; WALDRON, 2016), apresenta baixo custo, é biocompatível e apresenta altos rendimentos de extração (SHAH et al., 2016). Em geral, filmes produzidos a partir deste material apresentam boas propriedades de barreira (oxigênio e dióxido de carbono) (ALVES; COSTA; COELHO, 2010), boas propriedades mecânicas (WOGGUM; SIRIVONGPAISAL; WITTAYA, 2015), são inodoros, incolores e transparentes (CANO et al., 2015). No entanto, estes materiais apresentam grande permeabilidade ao vapor de água e alta solubilidade, devido a sua natureza hidrofílica (CANO et al., 2014). Diversas estratégias podem ser aplicadas para melhorar essas propriedades limitantes dos filmes de amido, dentre estas, a modificação química de polímeros (BIDUSKI et al., 2017; MARTINS; ROMANI; MARTINS, 2018) e o uso de *crosslinking* (GARAVAND et al., 2017).

Em relação as diferentes formas de modificações que podem ser utilizadas, a modificação química pode ser realizada através de diversos tipos de agentes modificantes. A modificação ácida é um exemplo, esse processo de modificação pode ser realizado utilizando diversos tipos de ácidos, como por exemplo, ácidos orgânicos, ácido láctico e ácido clorídrico (KAUR; SINGH, 2016). O ácido clorídrico (HCl) atua como agente modificante do amido através da quebra das ligações presentes na sua estrutura do amido. O HCl age nas zonas mais amorfas do grânulo quebrando as ligações α (1 $\rightarrow$ 6) e reduzindo a quantidade de ramificações e zonas amorfas. Embora o HCl atue inicialmente na porção ramificada do amido, ele também é capaz de hidrolisar as ligações α (1 $\rightarrow$ 4) que compõem a estrutura linear. (AHMED; AURAS, 2011; HOOVER, 2007). O ácido cítrico atua no processo de modificação dos

amidos de forma diferente do HCl. O ácido cítrico é um ácido orgânico, também denominado como ácido poli carboxílico, apresentando em sua estrutura a presença de 3 ácidos carboxílicos. Esses grupamentos são responsáveis por esterificar as moléculas de amilopectina e amilose através de reações entre as hidroxilas susceptíveis das moléculas de glicose e os ácidos carboxílicos presentes no ácido cítrico. O ácido cítrico atua mais fortemente nas partes mais externas do amido reagindo, principalmente, com as cadeias da região amorfa (REDDY; REDDY; JIANG, 2015). As ligações ésteres formadas entre as moléculas de amido e o ácido cítrico, além de se caracterizarem pelo processo de esterificação, também podem atuar como agentes de *crosslinking* desenvolvendo o processo de reticulação. As ligações cruzadas promovem o reforço estrutural do polímero, tornando-os mais resistentes (AZEREDO; WALDRON, 2016).

Assim, este estudo teve por objetivo desenvolver filmes utilizando amidos hidrolisados e esterificados em diferentes concentrações. Além disso, avaliar as alterações causadas pelos diferentes ácidos nas propriedades físico-químicas, térmicas e morfológicas dos filmes.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

O amido de arroz padrão foi cedido pela empresa Horizontes (Paraná, Brasil). Os demais reagentes foram utilizados com padrão analítico.

2.2 MODIFICAÇÕES DOS AMIDOS

A modificação dos amidos foi realizada utilizando ácido clorídrico (HCl) e ácido cítrico (AC). O processo de modificação utilizado HCl foi realizado conforme Dey e Sit (2017) com modificações nas concentrações de ácido utilizadas. Os amidos foram dispersos (40% (m/v) base seca) em HCl nas concentrações de 0,1 e 0,5 M. As modificações foram conduzidas em reatores aquecidos a 50 °C com pH controlado em 5,5 e sob agitação de 1000 rpm durante 5 h. A seguir os amidos foram centrifugados a $1400 \times g$ por 10 min, lavados com água destilada diversas vezes e secos em estufa com circulação de ar forçada a 50 °C por 18 h.

A modificação química do amido utilizando AC como agente de modificação foi efetuada de acordo com metodologia descrita por Surendra, Parimalavalli e Gaur (2015) com adaptações. Os amidos foram dispersos em AC nas concentrações de 2 e 10% (m/v). A reação ocorreu em reator a 45 °C com pH constante de 5,5 e agitação de 2000 rpm por 5 h. Em seguida, os amidos modificados foram lavados e centrifugados a $1400 \times g$ por 10 min e secos em estufa a 45 °C por 18 h.

2.3 ELABORAÇÃO DOS FILMES

Os filmes controle, hidrolisados e esterificados foram preparados utilizando 3% (m/v) de amido, 30% (m/m de amido) de glicerol e 100 mL de água destilada. O amido foi disperso em água e mantido em reator encamisado a 90 °C, com agitação de 1000 rpm por 5 min. Após, o plastificante (glicerol) foi adicionado e a solução permaneceu na mesma temperatura e agitação por 30 min. Decorrido o tempo de elaboração, a solução filmogênica foi colocada em placas de petri na quantidade de 15 g e mantidos em estufa com circulação forçada de ar a 37 °C por aproximadamente 10 h. Os filmes foram mantidos em dessecadores com umidade controlada de 50% por 24 h e posteriormente analisados. As diferentes formulações desenvolvidas bem como suas respectivas codificações estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Tipos de modificações aplicadas nos amidos utilizados para a elaboração dos diferentes filmes

Tratamento	Agente modificante	Tipo de modificação	Código do filme
1	-	Controle (sem modificação)	CF
2	HCl 0,1 M	Hidrólise 1	HF1
3	HCl 0,5 M	Hidrólise 2	HF2
4	AC 2%	Esterificação 1	EF1
5	AC 10%	Esterificação 2	EF2

HCl, ácido clorídrico e AC, ácido cítrico

2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

2.4.1 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas foram determinadas utilizando texturômetro (TA.XTplus, Stable Micro Systems) de acordo com o método padrão D882-02 (ASTM, 2002). Alongamento na ruptura (E) e resistência à tração (RT) foram determinados utilizando uma fração de filme de 25 × 85 mm. A distância inicial utilizada para as garras do equipamento foi de 50 mm e a velocidade de operação de 1 mm/s. Para a medição da espessura um micrômetro digital (Insize, IP54) foi utilizado, a espessura foi verificada em 10 medidas diferentes em cada filme. Sendo assim, a E e a RT foram calculadas de acordo as Equações 1 e 2.

$$RT = \frac{F}{A} \quad (1)$$

$$E = \frac{I_d}{F_d} \times 100 \quad (2)$$

Onde; F, máxima força (N); A, área das tiras (m²); I_d, distância máxima de alongamento (mm) e I_d, distância inicial de separação das garras (mm).

2.4.2 Propriedades óticas

A opacidade dos filmes e a diferença total de cor foram determinadas utilizando colorímetro (Minolta Chroma Meter, CR-400). O equipamento utiliza o sistema CIELab, onde são determinados a luminosidade (L*, a partir de 0 até 100%), cromaticidade a* (que compreende do verde ao vermelho) e b* (que compreende do azul ao amarelo). A diferença total de cor foi calculada através da Equação 3, no qual L*, a* e b* correspondem a valores da base padrão do equipamento e L_s*, a_s* e b_s* correspondem aos valores dos filmes.

$$\Delta E^* = \sqrt{(L^* - L_s^*)^2 + (a^* - a_s^*)^2 + (b^* - b_s^*)^2} \quad (3)$$

A opacidade (O_p) foi calculada através da Equação 4.

$$O_p = \frac{Y_b}{Y_w} \times 100 \quad (4)$$

Onde, O_p (%), Y_b representa o padrão preto e Y_w o padrão branco de cada filme avaliado.

2.4.3 Solubilidade (S) e Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A solubilidade em água (S) foi determinada como descrito por Gontard et al. (1994). Os filmes foram cortados em discos de 2 cm e secos em estufa a 105 °C por 24 h para determinar a massa seca inicial. A seguir, os filmes secos foram colocados em recipientes contendo 50 mL de água destilada e agitados em *shaker* a 100 rpm por 24 h. Os filmes foram retirados da água e secos novamente em estufa a 105 °C por 24 h para determinar a massa seca final. A S (%) no período de 24 h foi calculada através da relação entre a massa seca inicial do filme e a massa seca final.

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi medida de acordo com o método padrão E96-00 (ASTM, 2000). Os filmes foram utilizados para vedar os recipientes contendo sílica de modo a selar a permeação do ambiente para dentro do recipiente e permitir somente a passagem de água através do filme. As células de permeação foram armazenadas em dessecadores contendo solução saturada de cloreto de cálcio com umidade relativa de 75%. As variações de massa da célula de permeação foram medidas a cada 24 h durante 7 dias. A PVA foi calculada utilizando a Equação 5.

$$PVA = \frac{W \cdot L}{A \cdot t \cdot \Delta P} \quad (5)$$

Onde, PVA (g.mm/m².dia.kPa); W, massa da célula de permeação (g); L espessura do filme (mm); A, área exposta do filme (m²); t, tempo de pesagem (d) e ΔP diferencial de pressão de vapor através do filme (kPa).

2.4.4 Ângulo de contato

O ângulo de contato foi determinado utilizando microscópio digital com capacidade de aproximação de 1000 ×. Os filmes foram fixados em superfície de vidro e gotas de 10 µL foram depositadas na superfície e registradas após 5 s do contato. O formato das gotas foi utilizado para a determinação do ângulo de contato com a superfície do filme através do uso do software *ImageJ*. Os ângulos foram determinados através da média de 5 medidas.

2.4.5 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas dos filmes foram determinadas utilizando calorimetria diferencial exploratória (DSC) (Shimadzu TA-60WS, Japan). Os filmes foram colocados em recipientes de alumínio na quantidade de 3 mg e avaliados utilizando vazão de nitrogênio de 50 mL/min. A faixa de temperatura avaliada foi de 25 até 250 °C com taxa de variação de 10 °C/min. As transformações térmicas determinadas foram temperatura de derretimento (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g) e entalpia (ΔH).

2.4.6 Análise estrutural

2.4.6.1 Difração de raios-X (DRX)

A cristalinidade dos filmes foi determinada através do difratômetro de raios-X (Bruker, D8 Advance, EUA). A voltagem utilizada foi de 40 kV e a corrente de 40 mA. A varredura foi realizada em 2θ na região de 3 até 40 °.

2.4.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os filmes foram avaliados usando microscópio eletrônico de varredura (MEV) (JEOL, JSM-6610LV, EUA). As amostras foram depositadas em *stubs* de alumínio e cobertas com uma camada de ouro para aumentar a condutividade. A voltagem utilizada foi de 10 kV e a ampliação utilizada foi de 5000 $\times$.

2.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

As análises foram realizadas em triplicata e as médias juntamente ao desvio padrão estão apresentados ao longo do estudo. Os filmes foram comparados através da diferença de médias utilizando análise de variância (ANOVA) seguido do teste de *Tukey* para a determinação de diferenças significativas com intervalo de confiança de 95%.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS FILMES DE AMIDO MODIFICADO

Os amidos de arroz hidrolisados e esterificados usados para elaborar os filmes neste estudo formam previamente caracterizados quanto suas propriedades físico-químicas e descritas no estudo anterior de Martins, Gutkoski e Martins (2018). Os filmes desenvolvidos e as propriedades óticas dos mesmos estão apresentados na Tabela 2. A opacidade, bem como a diferença total de cor não mostraram diferenças significativas ($p < 0,05$). Embora o polímero que originou os filmes tenha sido modificado quimicamente, o processo de modificação não alterou a coloração dos polímeros.

A solubilidade é um parâmetro importante relacionado à embalagem, pois pode direcionar o uso mais apropriado de cada embalagem para um produto específico. Alimentos com alta umidade, em geral, exigem embalagens com reduzida solubilidade. A solubilidade dos filmes foi alterada a partir das estratégias de modificação química aplicada nos filmes conforme mostra a Tabela 2. A maior solubilidade encontrada foi 25,3% obtida para o filme controle (sem nenhuma modificação). Os filmes HF1 e HF2 elaborados utilizando amido modificado por processo de hidrólise mostraram solubilidade inferior aos demais tratamentos. Segundo Denardin e Silva (2006) a hidrólise do amido provoca quebras nas moléculas de amilose e amilopectina aumentando a exposição de grupamentos hidroxila tornando o polímero mais solúvel e linear. De acordo com Luchese et al. (2015) o processo de hidrólise facilita a formação da matriz polimérica durante a gelatinização devido à maior exposição de grupamentos hidroxilas do polímero. Portanto, acredita-se que o processo de hidrólise dos polímeros facilitou a formação da matriz polimérica devido redução da quantidade de ligações ramificadas tornando o polímero mais linear, consequentemente, aumentando a coesão estrutural do filme. Os filmes EF1 e EF2 elaborados utilizando amido modificado por processo de esterificação apresentaram solubilidade inferior ao padrão, mas superior aos tratamentos HF1 e HF2. Segundo Azeredo e Waldron (2016) o AC promove a formação de ligações ésteres entre as hidroxilas reativas do amido e os ácidos carboxílicos do AC. Segundo Reddy e Yang (2010) o processo de esterificação do polímero é responsável por reforçar a estrutura dos polímeros, aumentando as ligações do tipo *crosslinking* entre as moléculas reduzindo a solubilidade dos filmes, o que foi verificado no presente estudo quando comparado com o filme controle, respectivamente.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos filmes controle, hidrolisado e esterificado

Tratamentos	Opacidade (%)	Diferença total de cor ΔE	Solubilidade (%)	PVA (g.mm/d.m ² .kPa)	Resistência a tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
CF	11,5 ^a ± 0,8	0,98 ^a ± 0,23	25,3 ^a ± 0,3	8,16 ^a ± 1,78	1,83 ^c ± 0,13	5,9 ^b ± 0,1
HF1	11,2 ^a ± 0,1	1,32 ^a ± 0,31	16,1 ^c ± 0,4	5,94 ^b ± 0,09	11,17 ^a ± 1,41	7,2 ^a ± 0,4
HF2	11,1 ^a ± 0,6	0,99 ^a ± 0,32	15,6 ^c ± 0,1	6,20 ^b ± 0,56	10,39 ^a ± 0,22	7,1 ^a ± 0,5
EF1	11,5 ^a ± 0,5	1,23 ^a ± 0,42	19,2 ^b ± 0,5	5,93 ^b ± 0,50	8,27 ^b ± 0,84	7,1 ^a ± 1,1
EF2	10,5 ^a ± 0,6	1,36 ^a ± 0,21	19,3 ^b ± 0,5	5,78 ^b ± 0,48	8,67 ^b ± 0,34	6,9 ^a ± 1,4

Média de três valores com desvio padrão. Letras iguais na coluna indicam que não há diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey (p<0,05). CF, filme controle; HF1, filme de amido hidrolisado (HCl 0,1 M); HF2, filme de amido hidrolisado (HCl 0,5 M); EF1, filme de amido esterificado (AC 2%); EF2, filme de amido esterificado (AC 10%)

As propriedades de barreira dos filmes combinadas com o comportamento dos mesmos na presença de umidade são características importantes para indicar a aplicação mais apropriada para eles (WOGGUM; SIRIVONGPAISAL; WITTAYA, 2015). A Tabela 2 mostra os resultados de permeabilidade ao vapor de água (PVA) para os filmes produzidos com amidos controle, hidrolisados e esterificados. A PVA foi significativamente reduzida ($p < 0,05$) em relação ao CF (8,16 g.mm/d.m².kPa) para todos os tratamentos. Entretanto, os diferentes processos de modificação (hidrólise e esterificação) não apresentaram diferenças significativas ($p > 0,05$) na PVA, respectivamente. O uso de AC como agente de modificação e consequente redução de PVA dos filmes foi relatado por vários outros autores (GHANBARZADEH; ALMASI; ENTEZAMI, 2011; REDDY; YANG, 2010; SELIGRA et al., 2016). Caz et al. (2017) mencionaram que a capacidade da AC de reduzir a PVA dos filmes está ligada à capacidade de promover ligações ésteres entre as hidroxilas do amido e os grupos carboxílicos da AC. Essas ligações promovem a redução da quantidade de hidroxilas disponíveis e aumentam a quantidade de ésteres, aumentando assim a hidrofobicidade do polímero. De acordo com Reddy e Yang (2010), a formação de uma estrutura rígida após o *crosslinking* aumenta a capacidade de retenção de água do amido e também restringe o movimento das moléculas, levando a uma diminuição da PVA. Segundo Ma et al. (2009), o uso de AC como agente formador de *crosslinking* em amido de ervilha reduziu a PVA dos filmes produzidos. Este efeito foi atribuído ao aumento das ligações ésteres formadas entre as estruturas de amido e o AC. Além disso, a formação de *crosslinking* dificulta a permeação de moléculas de água através da matriz polimérica. Os tratamentos HF1 e HF2 também foram eficazes na elaboração de filmes com baixa PVA, quando comparados ao controle. Conforme Luchese et al. (2015) o processo de hidrólise atua mais fortemente na região amorfa dos amidos, o que pode aumentar a cristalinidade da molécula, a coesão do filme e reduzir a permeação.

As propriedades mecânicas dos filmes são responsáveis por garantir a integridade e a proteção dos produtos desde a embalagem até o consumidor. A resistência a tração (RT) dos filmes controle, amido hidrolisado e esterificado estão apresentados na Tabela 2. As RT obtidas para os filmes formulados usando amido hidrolisado e amido esterificado, aumentaram quando comparados com o filme controle. Entre os filmes preparados com amido hidrolisado e amido esterificado, os filmes HF1 e HF2 apresentaram RT iguais estatisticamente ($p < 0,05$) entre si e superiores aos filmes EF1 e EF2. A RT obtida do filme controle (CF) foi de 1,83 MPa, enquanto o filme produzido com amido hidrolisado HF1 atingiu RT de 11,17 MPa cerca de 6 vezes maior. De acordo com Chen et al. (2017), o

processo de hidrólise é capaz de tornar o polímero mais cristalino, pois ataca a região amorfa do grânulo tornando-o mais resistente. Luchese et al. (2015) mencionam que o processo de hidrólise do amido favorece a homogeneização durante o processo de formulação pelo método de *casting*, produzindo filmes mais homogêneos e resistentes. Os filmes EF1 e EF2 produzidos a partir de amido de arroz esterificado apresentaram RT em torno de 8 MPa. Segundo Reddy e Yang (2010), o ácido cítrico é capaz de realizar as ligações intra e intermoleculares, tornando o filme mais coeso e resistente quando usado em menor concentração. Quanto ao E, os filmes produzidos a partir de amido esterificado e amido hidrolisado apresentaram alongamento significativamente maior ($p < 0,05$) que o filme controle (CF). Ao comparar os dados de RT e E do filme controle com os tratamentos HF1, HF2, EF1 e EF2, ambas as propriedades mecânicas apresentaram diferenças significativas entre o controle e os tratamentos. No entanto, o aumento no E dos tratamentos quando comparado ao controle foi de aproximadamente 1,5%, enquanto o aumento no RT foi superior a 4 vezes. Em geral, a RT é inversamente proporcional ao E, quando o RT aumenta, o E diminui. Isso ocorre porque quando aumenta a RT, geralmente há um aumento na rigidez polimérica e uma redução no espaço intermolecular dos polímeros, consequentemente, reduzindo a flexibilidade do material. Assim, a maleabilidade das cadeias poliméricas reduz e há diminuição na capacidade de alongamento dos filmes.

3.2 ÂNGULO DE CONTATO

A Tabela 3 mostra a área das gotas de água colocadas na superfície dos filmes e os ângulos de contato obtidos nas imagens. A determinação do ângulo de contato pode indicar as características hidrofóbicas e hidrofílicas da superfície dos filmes (SHAHBAZI; MAJZOobi; FARAHNAKY, 2018). Os ângulos de contato menores que 90° indicam o caráter hidrofílico das superfícies, enquanto que ângulos de contato superiores a 90° sugerem caráter hidrofóbico das superfícies (FERREIRA et al., 2018). As estratégias aplicadas nos polímeros alteraram o caráter hidrofílico dos filmes em todos os tratamentos. Entre todos os tratamentos, o maior ângulo de contato encontrado foi de $72,6^\circ$ para o filme EF1 obtido a partir de amido esterificado. Segundo Ma et al. (2009) o uso de AC promove a formação de *crosslinking* que aumentam o número de ligações ésteres na estrutura do amido, assim reduzindo o número de hidroxilas reativas para ligação com a água, consequentemente aumentando a hidrofobicidade dos filmes. Assim, se pode verificar que o uso de AC como

agente modificante de amido aplicado na elaboração de filmes favorece o aumento da hidrofobicidade dos filmes a valores próximos de polímeros sintéticos.

Tabela 3 - Ângulo de contato e formato da gota dos filmes controle, hidrolisado e esterificado

Filme	Ângulo de contato (°)	Formato da gota
CF	$45,8^d \pm 1,93$	
HF1	$51,9^c \pm 1,91$	
HF2	$56,0^b \pm 1,92$	
EF1	$72,6^a \pm 1,15$	
EF2	$58,0^b \pm 1,26$	

CF, filme controle; HF1, filme de amido hidrolisado (HCl 0,1 M); HF2, filme de amido hidrolisado (HCl 0,5 M); EF1, filme de amido esterificado (AC 2%); EF2, filme de amido esterificado (AC 10%).

3.3 PROPRIEDADES TÉRMICAS

As propriedades térmicas dos filmes apresentaram picos endotérmicos, conforme apresentado na Tabela 4. As temperaturas de transição vítrea (T_g) e temperatura de derretimento (T_m) dos filmes foram influenciadas pelas estratégias aplicadas nos filmes. Segundo Luchese et al. (2015) a T_g determina o momento em que a estrutura vítrea se torna um elastômero e T_m representa quando o movimento das cadeias moleculares é aumentado devido à ruptura da estrutura cristalina.

Em geral, o desempenho da AC como agente de *crosslinking* contribuiu para aumentar a temperatura de fusão dos filmes, o que indica maior resistência térmica dos filmes. Além disso, conforme Halal et al. (2015) a entalpia está relacionada à cristalinidade dos filmes, a redução de entalpia está ligada a alterações estruturais e consequente redução da cristalinidade. Os dados mostrados na Tabela 4 corroboram com a avaliação estrutural mostrada a seguir na Figura 1 (difratogramas de raios-X). Os tratamentos HF1 e HF2 apresentaram maiores valores de entalpia, quando comparados ao controle, indicando maior organização estrutural dos polímeros.

Tabela 4 - Propriedades térmicas dos filmes controle, hidrolisado e esterificado

Filme	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH (J/g)
CF	55,3	131,3	54,3
HF1	54,8	167,4	85,3
HF2	46,9	141,2	88,4
EF1	57,7	134,7	56,4
EF2	58,1	130,2	47,3

T_g , Temperatura de transição vítrea; T_m , temperatura de derretimento; ΔH , entalpia; CF, filme controle; HF1, filme de amido hidrolisado (HCl 0,1 M); HF2, filme de amido hidrolisado (HCl 0,5 M); EF1, filme de amido esterificado (AC 2%); EF2, filme de amido esterificado (AC 10%).

3.4 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

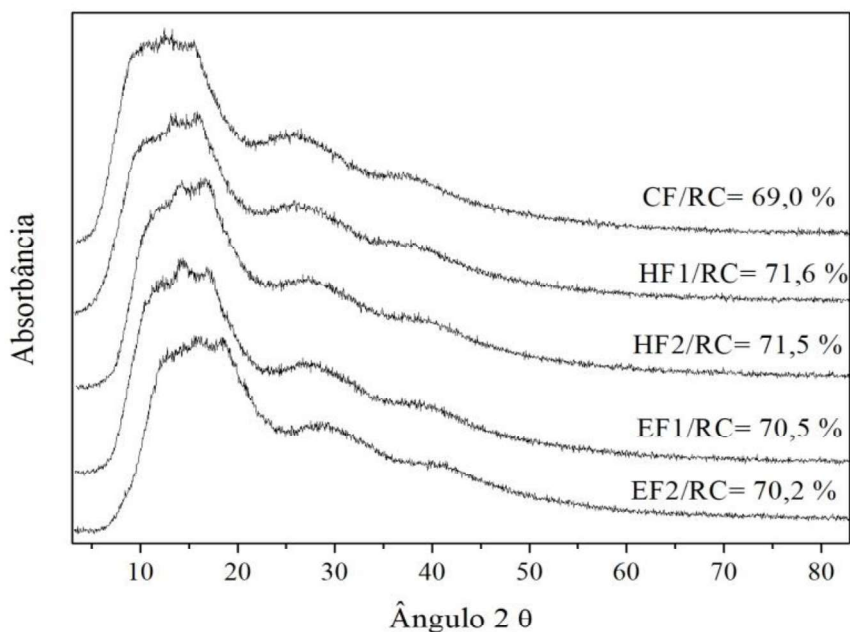
3.4.1 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios-X obtidos para os filmes de amido controle, hidrolisado e esterificado. As modificações de hidrólise e esterificação aplicadas aos polímeros foram capazes de aumentar o grau de cristalinidade dos filmes. De acordo com Chen et al. (2017) o processo de hidrólise do amido atua principalmente nas regiões amorfas do grânulo, quebrando diversas cadeias e podendo aumentar a quantidade de regiões cristalinas dos polímeros. Portanto, acredita-se que a hidrólise dos polímeros foi capaz de originar filmes com maior cristalinidade quando comparados ao filme controle. Esse efeito pode ter ocorrido devido à maior suscetibilidade e facilidade de homogeneização durante o processo de *casting*, tornando os filmes mais resistentes. Para os tratamentos EF1 e EF2

obtidos a partir de amido esterificado, a cristalinidade relativa obtida foi maior em comparação ao filme controle. De acordo com Ma et al. (2009) o AC auxilia o reforço estrutural das cadeias de amido, o que pode aumentar a cristalinidade dos polímeros e consequentemente a cristalinidade dos filmes.

As observações estruturais verificadas nos difratogramas podem estar relacionadas às respostas de PVA e RT. Os filmes controle (CF) apresentaram maior PVA e menor cristalinidade, indicando que a menor densidade do polímero está relacionada à maior facilidade para a permeação de água através da estrutura do filme. Os tratamentos com RT mais elevados (HF1, HF2, EF1 e EF2) apresentaram maior cristalinidade relativa, comprovando que a resistência dos filmes também está relacionada à cristalinidade dos polímeros.

Figura 1 - Difratogramas de raios-X dos filmes controle, hidrolisado (HF1 e HF2) e filmes de amido esterificado (EF1 e EF2)

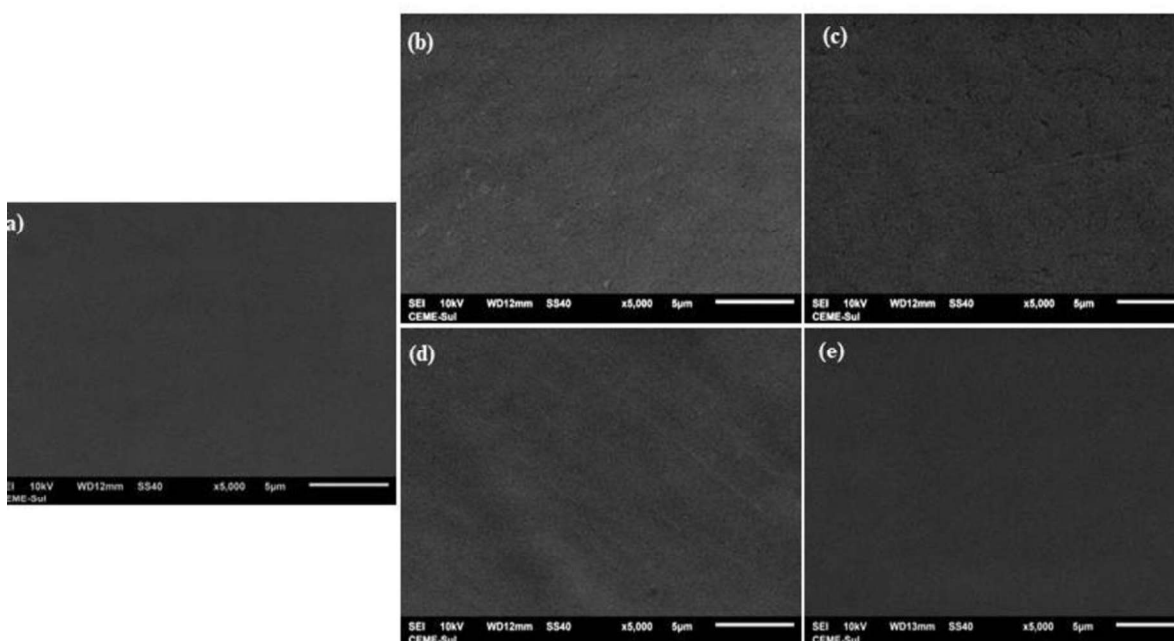


RC, cristalinidade relativa; CF, filme controle; HF1, filme de amido hidrolisado (HCl 0,1 M); HF2, filme de amido hidrolisado (HCl 0,5 M); EF1, filme de amido esterificado (AC 2%); EF2, filme de amido esterificado (AC 10%).

3.4.2 Propriedades morfológicas

A morfologia estrutural dos filmes é uma propriedade importante na caracterização das embalagens, uma vez que está diretamente ligada a outras propriedades, como permeabilidade ao vapor de água e propriedades térmicas (GARCIA et al., 2014). A Figura 2a-e mostra as micrografias de superfície de filmes produzidos a partir de amidos controle, hidrolisados e esterificados. O tratamento EF2 (Figura 2e) mostrou superfície homogênea e coesa, o que corrobora com os resultados da PVA, uma vez que este tratamento apresentou o menor valor da PVA (5,78 g.mm/d.m².kPa). De acordo com Ma et al. (2009), o processo de esterificação realizado pela AC promove a substituição dos grupos OH presentes nas estruturas do amido por ligações ésteres realizadas pelos grupos carboxila presentes na estrutura do AC. A formação desta rede favorece a ação plastificante do glicerol, pois auxilia a retenção do glicerol na estrutura aumentando a coesão e homogeneidade das superfícies. Portanto, acredita-se que a maior concentração de AC utilizada no processo de modificação (filmes EF2) favoreceu o aumento da homogeneidade do filme formado.

Figura 2 - Micrografia dos filmes (a) amido controle (CF), (b) amido hidrolisado com HCl 0,1 M (HF1), (c) amido hidrolisado com HCl 0,5 M (HF2), (e) amido esterificado com AC 2% (EF1) e (f) amido esterificado com AC 10% (EF2)



A Figura 2b apresenta a superfície para os filmes elaborados a partir de amido hidrolisado com HCl 0,5 M demonstrando alta homogeneidade e coesão. Segundo Hoover (2007), o processo de hidrólise dos amidos tem o objetivo de promover a quebra das cadeias ramificadas, aumentando consequentemente a quantidade de cadeias lineares que facilitam o agrupamento estrutural. Associado a isto, Halal et al. (2015) comentaram que os processos de despolimerização contribuem com a homogeneidade das superfícies dos filmes, pois facilitam a interação do plastificante com as cadeias de amido.

4 CONCLUSÃO

Os filmes de amido são polímeros extremamente promissores para a elaboração de filmes sustentáveis. As estratégias utilizadas para melhorar as características dos filmes são um procedimento muito interessante, pois são de fácil acesso e tornam os filmes mais próximos da aplicação industrial. Os tratamentos com amido hidrolisado apresentaram redução nos parâmetros solubilidade e permeabilidade ao vapor de água dos filmes elaborados, enquanto aumentaram os valores de resistência a tração e alongamento na ruptura. Os filmes produzidos com amido esterificado também apresentaram melhorias nas características dos filmes, principalmente o aumento da hidrofobicidade apresentando ângulo de 72,6 ° para o filme EF1 (elaborados com amido de arroz esterificado com 2% de ácido cítrico). Por fim, acredita-se que as estratégias aplicadas neste estudo possam servir de base para ampliar o conhecimento sobre modificações químicas de amidos em geral. Os filmes produzidos a partir de amido hidrolisado com HCl 0,1 M (HF1) e HCl 0,5 M (HF2) podem ser aplicados como embalagens de alimentos em diversos produtos alimentícios, como carnes, queijos e biscoitos, por apresentar baixa solubilidade e permeabilidade ao vapor de água e alta resistência.

AGRADECIMENTOS

Este estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código Financeiro 001. Os autores também agradecem ao Centro de Microscopia Eletrônica do Sul/Universidade Federal do Rio Grande / Brasil (CEME-SUL/FURG) pela análise de MEV e DRX.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, J.; AURAS, R. Effect of acid hydrolysis on rheological and thermal characteristics of lentil starch slurry. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 4, p. 976–983, 2011.

ALVES, V. D.; COSTA, N.; COELHO, I. M. Barrier properties of biodegradable composite films based on kappa-carrageenan/pectin blends and mica flakes. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 2, p. 269–276, 2010.

ASTM. **Standard test methods for water vapor transmission of material E96-00**. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Material, 2000.

ASTM. **Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting, D882-02**. Philadelphia: American Society for Testing and Material, 2002.

AZEREDO, H. M. C.; WALDRON, K. W. Crosslinking in polysaccharide and protein films and coatings for food contact - A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 52, p. 109–122, 2016.

AZEVEDO, V. M.; BORGES, S. V.; MARCONCINI, J. M.; YOSHIDA, M. I.; NETO, A. R. S.; PEREIRA, T. C.; PEREIRA, C. F. G. Effect of replacement of corn starch by whey protein isolate in biodegradable film blends obtained by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 971–980, 2017.

BASIAK, E.; DEBEAUFORT, F.; LENART, A. Effect of oil lamination between plasticized starch layers on film properties. **Food Chemistry**, v. 195, p. 56–63, 2016.

BIDUSKI, B.; SILVA, F. T.; SILVA, W. M.; HALAL, S. L. de M.; PINTO, V. Z.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R. Impact of acid and oxidative modifications, single or dual, of sorghum starch on biodegradable films. **Food Chemistry**, v. 214, p. 53–60, 2017.

CANO, A. I.; CHÁFER, M.; CHIRALT, A.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C. Physical and microstructural properties of biodegradable films based on pea starch and PVA. **Journal of Food Engineering**, v. 167, p. 59–64, 2015.

CANO, A.; JIMÉNEZ, A.; CHÁFER, M.; GÓNZALEZ, C.; CHIRALT, A. Effect of amylose:amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 543–555, 2014.

CAZ, P.; VELAZQUEZ, G.; RAMÍREZ, A. J.; VÁZQUEZ, M. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging : A review. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 136–148, 2017.

CHEN, P.; XIE, F.; ZHAO, L.; QIAO, Q.; LIU, X. Effect of acid hydrolysis on the multi-scale structure change of starch with different amylose content. **Food Hydrocolloids**, v. 69, p. 359–368, 2017.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Starch granules structure and its regards with physicochemical properties. **Ciência Rural**, v. 39, p. 1–10, 2006.

DEY, A.; SIT, N. Modification of foxtail millet starch by combining physical, chemical and enzymatic methods. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 95, p. 314–320, 2017.

FERREIRA, L. F.; DE ABREU, G. F.; LAGO, A. M. T.; FIGUEIREDO, L. P.; BORÉM, F. M.; MARTINS, M. A.; BORGES, S. V.; DIAS, M. V. Development and application of biopolymer coatings to specialty green coffee beans: Influence on water content, color and sensory quality. **LWT - Food Science and Technology**, v. 96, p. 274–280, 2018.

GARAVAND, F.; ROUHI, M.; RAZAVI, S. H.; CACCIOTTI, I.; MOHAMMADI, R. Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 687–707, 2017.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A. A. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 229–235, 2011.

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

HALAL, S. L. M.; COLUSSI, R.; PINTO, V. Z.; BARTZ, J.; RADUNZ, M.; CARREÑO, N. L. V.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R. Structure, morphology and functionality of acetylated and oxidised barley starches. **Food Chemistry**, v. 168, p. 247–256, 2015.

HOOVER, R. Acid-treated starches. **Food Reviews International**, v. 16, p. 37–41, 2007.

KAUR, L.; SINGH, J. Starch: Modified Starches. In: **Encyclopedia of Food and Health**. 1. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 2016. p. 152–159.

LOPEZ, O.; GARCIA, M. A.; VILLAR, M. A.; GENTILI, A.; RODRIGUEZ, M. S.; ALBERTENGO, L. 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.

LUCHESI, C. L.; FRICK, J. M.; PATZER, V. L.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C. Synthesis and characterization of biofilms using native and modified pinhão starch. **Food Hydrocolloids**, v. 45, p. 203–210, 2015.

MA, X.; CHANG, P. R.; YU, J.; STUMBORG, M. Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 1, p. 1–8, 2009.

MARTINS, P. C.; GUTKOSKI, L. C.; MARTINS, V. G. Impact of acid hydrolysis and esterification process in rice and potato starch properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 959–965, 2018.

MARTINS, V. G.; ROMANI, V. P.; MARTINS, P. C. Active compounds incorporated in agro-based films: The efficacy and effect in film properties for food packaging. In: GALAZ, A. D.; BAILEY, D. S. (Ed.). **Food Packaging and Preservation: Techniques, Applications and Technology**. First ed. New York: Nova science publisher, 2018. p. 55–86.

REDDY, N.; REDDY, R.; JIANG, Q. Crosslinking biopolymers for biomedical applications. **Trends in Biotechnology**, v. 33, n. 6, p. 362–369, 2015.

REDDY, N.; YANG, Y. Citric acid cross-linking of starch films. **Food Chemistry**, v. 118, n. 3, p. 702–711, 2010.

SELIGRA, P. G.; MEDINA JARAMILLO, C.; FAMÁ, L.; GOYANES, S. Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch-glycerol with citric acid as crosslinking agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 138, p. 66–74, 2016.

SHAH, U.; NAQASH, F.; GANI, A.; MASOODI, F. A. Art and Science behind Modified Starch Edible Films and Coatings: A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, n. 3, p. 568–580, 2016.

SHAHBAZI, M.; MAJZOobi, M.; FARAHNAKY, A. Physical modification of starch by high-pressure homogenization for improving functional properties of κ -carrageenan/starch blend film. **Food Hydrocolloids**, v. 85, p. 2004–2014, 2018.

SURENDRA, A.; PARIMALAVALLI, R.; GAUR, S. Effect of citric acid concentration and hydrolysis time on physicochemical properties of sweet potato starches. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 80, p. 557–565, 2015.

WOGGUM, T.; SIRIVONGPAISAL, P.; WITTAYA, T. Characteristics and properties of hydroxypropylated rice starch based biodegradable films. **Food Hydrocolloids**, v. 50, p. 54–64, 2015.

ARTIGO III

EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE AMIDO DE ARROZ E DE BATATA
NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS, TÉRMICAS E ESTRUTURAIS DE FILMES DE
AMIDO DE ARROZ

Submetido na revista *International Journal of Biological Macromolecules*

**Effect of the incorporation of starch nanocrystals on the physicochemical, thermal and
structural characteristics of starch-based films**

RESUMO

A incorporação de nanocristais de amido (SNCs) em filmes de amido pode ser uma alternativa para aumentar a qualidade de filmes biodegradáveis e aumentar a sua aplicabilidade. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi desenvolver SNCs a partir de amido de arroz e de batata e aplicar em filmes de amido de arroz nativo e amido de arroz hidrolisado, afim de se observar o efeito destes nanomateriais nas propriedades dos filmes. Os SNCs foram produzidos por hidrólise utilizando ácido sulfúrico 3,16 M nos tempos de 5 e 7 dias e caracterizados. Os filmes foram produzidos pela técnica de *casting* e os SNCs foram adicionados nas concentrações de 0,1 e 0,3% (m/v). Os filmes foram caracterizados quanto às propriedades estruturais, óticas, barreira, solubilidade e térmicas. A adição dos SNCs aumentou a cristalinidade em todos os filmes produzidos. A adição de 0,1% de SNCs de arroz nos filmes de amido nativo reduziu em 64% a permeabilidade ao vapor de água em comparação ao filme controle. A incorporação de 0,1% de SNCs de batata reduziu a solubilidade para 14%. A aplicação de 0,3% de SNCs de arroz e 0,1% de SNCs de batata nos filmes de amido nativo e amido hidrolisado reduziram as rugosidades superficiais e rachaduras tornaram os filmes mais coesos. Portanto, os SNCs atuaram como agente de reforço estrutural melhorando diversas propriedades dos filmes.

Palavras-chave: Cristalinidade. *Crosslinking*. Hidrólise. Reforço.

1 INTRODUÇÃO

A produção de embalagens para o envase de diversos tipos de produtos, entre eles alimentos, é uma prática extremamente importante para as indústrias. Grande parte da produção de plásticos é realizada utilizando polímeros sintéticos como base para a obtenção das embalagens (BENDORAITIENE; LEKNIUTE-KYZIKE; RUTKAITE, 2018). No entanto, estes polímeros geram grandes impactos ambientais devido a produção de resíduos poluentes e de baixa degradabilidade (LEITE et al., 2020). Alternativas têm sido pesquisadas para a redução do uso destes materiais na produção de embalagens, dentre elas, a substituição dos polímeros convencionais por polímeros com caráter biodegradável (CHEN et al., 2019). Alguns materiais têm se destacado como possíveis substitutos dos polímeros sintéticos, tais como, os polissacarídeos e as proteínas (CHIRALT et al., 2018).

O amido é um polissacarídeo estudado e aplicado na elaboração de embalagens, devido algumas vantagens como, baixo custo, biocompatibilidade, origem renovável e alto rendimento (XIAO et al., 2019). A aplicação de amido na elaboração de filmes produz filmes atóxicos, inodoros, incolores e semipermeáveis ao dióxido de carbono, umidade e oxigênio (SHAIKH et al., 2019). No entanto, estes filmes apresentam fragilidade, baixa resistência mecânica e alta sensibilidade à água (KIM; JANE; LAMSAL, 2017). Diversos são os estudos e técnicas que podem ser aplicadas para a melhoria das propriedades dos filmes de amido, dentre elas a incorporação de materiais nanométricos na estrutura dos filmes (DAI et al., 2015).

O amido é formado basicamente por macromoléculas de amilose e amilopectina. A amilose apresenta estrutura linear formada por ligações de glicose α (1-4) e a amilopectina é composta por estruturas lineares e ramificadas formadas através de ligações de glicose α (1-4) e α (1-6). A concentração dessas estruturas varia de acordo com o tipo de amido e a fonte botânica de origem (ZHANG et al., 2018). A estrutura do amido caracteriza esses polímeros como de caráter semicristalino devido a presença de zonas amorfas e cristalinas. As zonas amorfas que compõe a estrutura do amido são facilmente atacadas por ácidos fortes em processos de hidrólise controlados (DUFRESNE, 2014). A hidrólise das zonas amorfas libera partículas altamente cristalinas em tamanho nanométrico denominados de nanocristais de amido (SNCs) (SUN, 2017). Diversos são os estudos que utilizam SNCs como reforço estrutural incorporado em variadas bases poliméricas como proteína de amarantho (CONDÉS et al., 2015), mucilagem de chia (MUJTABA et al., 2019), amido de mandioca e batata

(MUKURUBIRA; MELLEM; AMONSOU, 2017), amido de caroço de manga (SILVA et al., 2019) e amido de arroz acetilado (XIAO et al., 2019). Dai et al. (2015) reportam que a adição de SNCs reduz a permeabilidade ao vapor de água, pois torna a matriz filmogênica mais coesa formando passagens tortuosas que dificultam a percolação de gases. Demais autores reportam o aumento da cristalinidade (GONZÁLEZ et al., 2015) e resistência térmica (LECORRE; BRAS; DUFRESNE, 2012) de filmes contendo SNCs.

Baseado no exposto acima, o presente estudo teve por objetivo desenvolver filmes a base de amido nativo e hidrolisado reforçados com nanocristais de amidos de arroz e de batata. As alterações físico-químicas e estruturais promovidas pela adição dos nanocristais de amido nos filmes de amido de arroz nativo e modificado foram também avaliados.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

Amidos de arroz e de batata foram obtidos da empresa Horizonte (Paraná, Brasil). Os demais reagentes foram utilizados em grau analítico.

2.2 ELABORAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE AMIDO (SNCs)

Os nanocristais de amido de arroz e batata foram preparados conforme o método sugerido por Zhou et al. (2016). Os amidos foram fracionados em 25 g e dispersos em 250 mL de H_2SO_4 3,16 M, separadamente. As suspensões foram colocadas em agitador orbital 100 rpm, a 40 °C por 5 e 7 d. Após, as suspensões foram centrifugadas a $1000 \times g$ por 10 min e posteriormente lavadas com água destilada sucessivas vezes até pH neutro. Os sólidos obtidos foram liofilizados para a obtenção dos nanocristais.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS (SNCs)

2.3.1 Poder de inchamento e solubilidade

Amostras de 1 g dos nanocristais de amido de arroz (RSNCs) e batata (PSNCs), em base seca, foram homogeneizados com 50 mL de água destilada e submetidos a gelatinização em banho de água a 90 °C por 30 min. Após, os nanocristais gelatinizados foram resfriados e centrifugados a $1400 \times g$ por 20 min. O sobrenadante foi seco a 110 °C até

se obter peso constante e o gel formado foi pesado (LEACH; MCCOWEN; SCHOCH, 1959). A solubilidade (%) foi calculada através da Equação 1 e o poder de inchamento (g/100 g amido seco) foi calculado conforme a Equação 2.

$$\text{Solubilidade} = \frac{\text{Massa sobrenadante seco}}{\text{Massa amido seco}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Poder de inchamento} = \frac{\text{Massa de gel formado}}{(\text{Massa amido seco} - \text{Massa sobrenadante seco})} \times 100 \quad (2)$$

2.3.2 Tamanho da partícula e potencial zeta

O tamanho da partícula, índice de polidispersão (PDI) e o potencial zeta dos nanocristais foram verificados utilizando o equipamento *Zetasizer* (Nano-ZS90 Malvern Instruments Ltd., Inglaterra). Os nanocristais foram diluídos na concentração e 0,01% (m/v) em NaCl 1 mM a 25 °C. O índice de refração da solução usado foi 1,33 e da partícula 1,53 conforme Zhou et al. (2016).

2.3.3 Propriedades térmicas

As características térmicas dos nanocristais e dos amidos nativos foram avaliadas utilizando um calorímetro diferencial de varredura (DSC) (Shimadzu TA-60WS, Japão). As amostras foram pesadas na quantidade de 2,5 mg (base seca) em recipientes de alumínio e adicionado água destilada na proporção de 1:3 para ocorrer a gelatinização dos materiais. Os recipientes foram fechados hermeticamente e deixados por 3 h para a estabilização dos sólidos com a água. O comportamento térmico foi verificado na faixa de temperatura de 30 a 150 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Temperatura de início (T_0), temperatura do pico (T_p), temperatura final (T_f) e entalpia de gelatinização (ΔH) foram determinadas.

2.3.4 Propriedades estruturais

2.3.4.1 Difração de raios-X (DRX)

A cristalinidade dos nanocristais e dos amidos nativos foi avaliada através de difratômetro de raios-X (Bruker, D8 Advance, Estados Unidos) com voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. As amostras foram avaliadas em 2θ na região de 3 até 40 °.

2.3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias dos amidos nativos e nanocristais foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura (JEOL, JSM-6610LV, Estados Unidos). As amostras foram recobertas com uma camada de ouro para aumentar a condutividade do material. A voltagem aplicada foi 10 kV e as magnificações utilizadas foram 3000 $\times$ para os nanocristais, 2000 $\times$ para os amidos nativos de arroz e 1000 $\times$ para os amidos nativos de batata.

2.4 ELABORAÇÃO DOS FILMES

Os filmes foram elaborados utilizando duas bases poliméricas diferentes, amido de arroz nativo (RS) e amido de arroz hidrolisado (RS1). O amido de arroz hidrolisado foi previamente elaborado e caracterizado de acordo com Martins, Gutkoski e Martins (2018). Os filmes foram elaborados utilizando 3% (m/v) do polímero (RS ou RS1), 30% (m/m de polímero) de glicerol e 0, 0,1 e 0,3% (m/m de polímero) dos nanocristais de amido de arroz (RSNCs) e dos nanocristais de amido de batata (PSNCs). O polímero, glicerol e a água foram homogeneizados em reator e aquecidos até 90 °C durante 10 min, após os nanocristais foram adicionados a solução e mantidos a 90 °C durante 30 min. A seguir, a solução filmogênica foi dispersa em placas de petri na quantidade de 15 g e seca em estufa com circulação forçada de ar a 37 °C por 10 h. Os filmes secos foram mantidos em dessecadores com umidade relativa de 50% por 24 h para posterior caracterização. As diferentes formulações elaboradas e suas respectivas codificações estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Formulações de filmes elaborados.

Polímero	Concentração e tipo de nanocristais	Tempo de produção dos nanocristais (d)	Codificação do filme
Amido de arroz	-	-	RSF
nativo (RS)	Nanocristais de amido de arroz 0,1%	7	RSF1
	Nanocristais de amido de arroz 0,3%	7	RSF2
	Nanocristais de amido de batata 0,1%	5	RSF3
	Nanocristais de amido de batata 0,3%	5	RSF4
Amido de arroz	-	-	HRSF
hidrolisado (HRS)	Nanocristais de amido de arroz 0,1%	7	HRSF5
	Nanocristais de amido de arroz 0,3%	7	HRSF6
	Nanocristais de amido de batata 0,1%	5	HRSF7
	Nanocristais de amido de batata 0,3%	5	HRSF8

2.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

2.5.1 Propriedades óticas

A opacidade (O_p) dos filmes foi avaliada através de colorímetro (Minolta, CR-400, Japan). A opacidade foi calculada de acordo com a Equação 3. Sendo, O_p (%); Y_b representa o padrão preto; Y_w representa o padrão branco para os filmes avaliados.

$$O_p = \frac{Y_b}{Y_w} \times 100 \quad (3)$$

2.5.2 Propriedades mecânicas

A resistência à tração (RT) e alongamento na ruptura (E) foram avaliadas em analisador de textura (TA.XTplus, Stable Micro Systems) conforme método padrão D882-02 (ASTM, 2002). Os filmes foram fracionados em tiras de 85 × 25 mm e acoplados ao equipamento com distância inicial de separação das garras de 50 mm e com velocidade de teste de 1 mm/s. A RT e a E foram calculadas de acordo com as Equações 5 e 6, respectivamente.

$$RT = \frac{F}{A} \quad (5)$$

$$E = \frac{Id}{Fd} \quad (6)$$

Sendo, RT (MPa); F (N) máxima força obtida e A (m²) área da seção transversal do filme. E (%); Id (mm) distância inicial de separação das garras e Fd (mm) distância final de alongamento.

2.5.3 Solubilidade em água

A solubilidade em água (S) foi determinada conforme Gontard et al. (1994). Os filmes foram cortados em discos de 20 mm de diâmetro e secos em estufa a 105 °C por 24 h para determinar a massa seca inicial. Os filmes secos foram colocados em agitação orbital de 100 rpm por 24 h a 25 °C. Após, os filmes foram retirados e secos novamente nas mesmas condições de secagem inicial para determinar a massa seca final. A S (%) em 24 h foi calculada pela relação entre a massa inicial e final do filme seco.

2.5.4 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água foi calculada conforme o método padrão E96-00 (ASTM, 2000). As células de permeação contendo sílica foram hermeticamente fechados utilizando os filmes. As células de permeação foram colocadas em ambiente com umidade relativa controlada em 75% durante 7 dias. A células de permeação foram pesadas a cada 24 h

para registrar a quantidade de umidade capaz de permear do meio úmido para o interior da célula com umidade relativa zero. A PVA foi determinada conforme a Equação 7.

$$PVA = \frac{W \cdot L}{A \cdot t \cdot \Delta P} \quad (7)$$

Sendo, PVA (g.mm/m².dia.kPa); W (g) ganho de massa pela célula de permeação; L (mm) espessura do filme; A (m²) área de filme exposta; t (d) tempo do ganho de massa; ΔP (kPa) diferencial de pressão de vapor através do filme.

2.5.5 Propriedades térmicas

Um calorímetro diferencial de varredura (Shimadzu TA-60WS, Japão) foi utilizado para determinar as propriedades térmicas dos filmes. Os filmes foram fracionados na quantidade de 3 mg ± 0,1 e colocados em recipientes de alumínio. A faixa de temperatura avaliada foi entre 30 e 200 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de nitrogênio de 50 mL/min. As transformações térmicas estudadas foram temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g) e entalpia (ΔH).

2.5.6 Propriedades estruturais

Microscópio eletrônico de varredura (JEOL, JSM-6610LV, Estados Unidos) foi utilizado para verificar a microestrutura dos filmes. Os filmes foram depositados em *stubs* recobertos com uma camada de ouro para o aumento da condutividade, a voltagem aplicada foi de 10 kV e magnificação de 5000 ×.

2.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

As amostras foram avaliadas em triplicata, sendo as médias e os desvios padrão apresentados ao longo dos resultados. As diferenças estatísticas entre as médias das amostras foram avaliadas através de análise de variância (ANOVA) seguida pelo teste de *Tukey* com intervalo de confiança de 95 %.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS NATIVOS E SNCs

Os diferentes SNCs produzidos foram caracterizados quanto poder de inchamento, solubilidade, tamanho da partícula, índice de polidispersão e potencial zeta e os resultados estão mostrados na Tabela 2. Os amidos de arroz nativo e os SNCs produzidos a partir do amido de arroz apresentaram menor poder de inchamento que os SNCs obtidos a partir de amido de batata. Segundo Mahmood et al. (2017) a capacidade de inchamento dos grânulos de amido está associado a característica botânica do material, em geral amidos com grânulos maiores possuem maior poder de inchamento como por exemplo os amidos de batata. Quanto aos SNCs, o poder de inchamento reduziu em comparação com o amido nativo para ambos os amidos estudados. Além disto, o tempo de processo influenciou o poder de inchamento dos grânulos. Os 7 dias de processo de modificação dos amidos gerou SNCs com menor poder de inchamento que os SNCs produzidos a partir da mesma fonte botânica no período de 5 dias. De acordo Concha et al. (2018) reações entre amido e ácidos fortes causam despolimerização e desestruturação das cadeias que compõe o amido o que dificulta a reorganização estrutural e retenção de água no interior dos grânulos consequentemente reduzindo o poder de inchamento.

Os SNCs mostraram redução da solubilidade quando comparados com os amidos nativo da mesma origem. Zhou et al. (2016) observaram efeito oposto na solubilidade dos SNCs produzidos, o processo de hidrólise ácida para a obtenção dos SNCs provocou aumento na solubilidade ao invés de redução. Masina et al. (2016) comentam que as reações provocadas por ácidos na presença de amido alteram diversas propriedades dos amidos, como poder de inchamento, solubilidade, viscosidade, força do gel, entre outros. Shah et al. (2016) mencionam que em processos de modificação conduzidos por ácidos a solubilidade dos amidos aumenta. Isso ocorre devido ao aumento de hidroxilas disponíveis após o rompimento de pontes de hidrogênio entre amilose e amilopectina provocadas pelos ácidos. De acordo com Dufresne (2014) o uso de ácidos fortes em situações controladas de processo ataca os grânulos do amido e reduz as regiões amorfas mais susceptíveis a ação hidrolítica mantendo as regiões cristalinas intactas. Devido a isso, acredita-se que os SNCs compostos por estruturas com grande cristalinidade possuem grupamentos reduzidos ou menos reativos para ligarem-se com a água, consequentemente reduzindo a solubilidade do material.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos amidos nativos e nanocristais

Fonte de amido	Codificação	Tempo de hidrólise (d)	Poder de inchamento (g/100 g de amido)	Solubilidade (%)	Distribuição de tamanho (nm)	Índice de polidispersão	Potencial zeta (mV)
Arroz	NRS	0 (Controle)	11,4 ^b ± 0,1	24,4 ^a ± 0,4	-	-	-
	RSNC5d	5	6,6 ^c ± 0,3	22,0 ^b ± 0,2	532,6 ^b ± 17	0,77 ^b ± 0,01	-21,9 ^a ± 0,75
	RSNC7d	7	5,1 ^c ± 0,2	22,9 ^c ± 0,3	300,1 ^c ± 3,2	0,54 ^c ± 0,01	-18,5 ^b ± 0,8
Batata	NPS	0 (Controle)	19,5 ^a ± 0,2	11,5 ^d ± 0,2	-	-	-
	PSNC5d	5	7,1 ^c ± 0,1	10,2 ^e ± 0,1	548,6 ^b ± 3,3	0,77 ^b ± 0,04	-19,6 ^b ± 0,9
	PSNC7d	7	6,5 ^d ± 0,3	10,6 ^e ± 0,3	987,9 ^a ± 17	0,93 ^a ± 0,04	-18,7 ^b ± 0,1

Valores médios ± desvio padrão. Letras sobrescritas na mesma coluna indicam diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$). NRS, nanocristais de amido de arroz; RSNC5d, nanocristais de amido de arroz hidrolisados por 5 dias; RSNC7d, , nanocristais de amido de arroz hidrolisados por 7 dias; NPS, nanocristais de amido de batata; PSNC5d, nanocristais de amido de batata hidrolisados por 5 dias e PSNC7d, nanocristais de amido de batata hidrolisados por 7 dias.

Os SNCs produzidos apresentaram tamanhos variados conforme mostra a Tabela 2. Quanto aos SNCs produzidos a partir de amido de arroz, o tempo de 7 dias de processo foi capaz de reduzir o tamanho dos nanocristais para 300 nm, enquanto que para os SNCs produzidos a partir de amido de batata, no tempo de 5 dias de processo o tamanho dos SNCs foi de 548 nm. De acordo com Singh et al. (2016) os grânulos de amido de arroz nativo apresentam tamanho de 3 a 5 μm e os de amidos de batata nativos apresentam tamanhos variados de 20 até 100 μm . Dessa forma, o processo aplicado para a obtenção dos SNCs foi capaz de quebrar as estruturas presentes nos grânulos de amido gerando SNCs com tamanho 100 vezes menores que os amidos nativos iniciais. Tamanhos de partícula similares foram reportados por Castillo et al. (2020) que elaboraram SNCs a partir de amido de quinoa e milho ceroso em condições similares as aplicadas neste estudo e obtiveram tamanhos entre 400 e 900 nm. Os autores verificaram 2 fases de tamanho de partícula, na primeira fase tamanhos de partícula em torno de 100 nm e na segunda fase tamanhos de partícula de 400 até 900 nm, similar ao obtidos pelos SNCs deste estudo. De acordo com Zhou et al. (2016) os índices de polidispersão (PDI) indicam a formação de agrupamentos de nanocristais e distribuição desuniforme de tamanho. PDI superiores a 0,5 indicam baixo índice de dispersão dos nanocristais e alta tendência a aglomeração. Os índices de polidispersão observados neste estudo são maiores que 0,5 evidenciando a tendência a formação de aglomerados e a variação nos tamanhos dos SNCs. Wei et al. (2014) comentam que o pH dos SNCs tem grande influência na dispersão dos mesmos, soluções com pH entre 3,9 e 10,2 podem apresentar duas fases de distribuição de tamanho compreendendo partículas de tamanho intermediário e variado. Isso ocorre devido as forças de atração exercidas por pontes de hidrogênio nesta faixa de pH, consequentemente tornando as moléculas atrativas entre si e formando aglomerações. Os SNCs produzidos neste estudo foram padronizados em pH 6,5, equivalente a mesma faixa de pH descrita pelo autor. Portanto, acredita-se que a tendência à aglomeração observada pelos SNCs seja proveniente do pH final e da tendência natural desse composto.

O potencial zeta representa o grau de repulsão entre as moléculas adjacentes com as cargas presentes na dispersão (BAKRUDEEN; SUDARVIZHI; REDDY, 2016). O potencial zeta obtido para os SNCs produzidos está apresentado na Tabela 2. Os valores de potencial zeta obtidos foram negativos e variaram de -17 até -5 mv. Resultados similares foram verificados por Eliacin e Scaraglino (2018) que obtiveram potencial zeta variado de -21 até -12 mv para obtenção de SNCs a partir de amido de milho ceroso. Ajelou et al. (2019) também verificaram resultados similares obtendo potencial zeta variado de -22 até -12 mv para SNCs produzidos a partir amido de batata. Valores inferiores a -30 mV para o potencial

zeta indicam que a suspensão apresenta estabilidade física em um sistema eletrostático (REN et al., 2016). A aplicação de ácido (H_2SO_4) para a produção provoca a formação de grupamentos carboxilas (ZHOU et al., 2016), ésteres e sulfatos de carácter negativo que podem estar presente na superfície dos SNCs não sendo suficientes para gerar repulsão entre eles, consequentemente aumentando a tendência de aglomeração (REN et al., 2016). Portanto, os valores de potencial zeta obtidos juntos com os altos índices de polidispersão, indicam que os SNCs apresentam baixa estabilidade e grande potencial de aglomeração.

A caracterização térmica dos amidos nativos e dos SNCs estão mostrados na Tabela 3 e apresentam as temperaturas de gelatinização inicial (T_0), pico (T_p) e final (T_f). Para os amidos nativos e para os SNCs foram verificados apenas um pico de transição endotérmico. Ao comparar as temperaturas de gelatinização dos SNCs com os amidos nativos se verificou que os SNCs apresentaram aumento em todas as temperaturas relacionadas a gelatinização. O aumento das temperaturas de gelatinização de nanocristais foi reportado por diversos outros autores (CASTILLO et al., 2020; LECORRE; BRAS; DUFRESNE, 2012; MUKURUMBIRA et al., 2017). O aumento das temperaturas de gelatinização ocorre devido ao aumento da cristalinidade nos SNCs produzidos. Os SNCs são muito mais resistentes a ação térmica pois apresentam maior empacotamento molecular e maior número de ligações intramoleculares, assim necessitam de maiores temperaturas para que ocorra a sua dissociação (DUFRESNE, 2014).

Tabela 3 - Propriedades térmicas dos nanocristais de amido e amidos nativos

Amidos	Temperaturas de gelatinização			Entalpias ΔH (J/g)
	T_0 (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	
NRS	61,8	75,9	80,2	15
RSNC5d	116,8	122,0	128,3	570
RSNC7d	120,2	126,4	131,6	710
NPS	60,4	64,7	72,4	18
PSNC5d	103,3	130,9	138,5	2440
PSNC7d	91,7	111,5	119,7	1930

T_0 , temperatura de início; T_p , temperatura de pico; T_f , temperatura final; ΔH , entalpia de gelatinização; NRS, amido de arroz nativo; RSNC5d, nanocristais de amido de arroz com 5 dias de hidrólise; RSNC7d, nanocristais de amido de arroz com 7 dias de hidrólise; NPS, amido de batata nativo; PSNC5d, nanocristais de amido de batata com 5 dias de hidrólise; PSNC7d, nanocristais de amido de batata com 7 dias de hidrólise.

A entalpia de gelatinização (ΔH) representa a energia necessária para que esse processo ocorra e está associada a cristalinidade e ao agrupamento estrutural dos materiais (MAHMOOD et al., 2017). As entalpias de gelatinização dos amidos nativos e dos SNCs estão mostradas na Tabela 3. Os ΔH obtidos para os SNCs foram superiores aos ΔH obtidos para os amidos nativos. Quanto mais cristalina e compacta a estrutura do amido maior será a energia necessária para que o processo de gelatinização ocorra (CASTILLO et al., 2020). Durante o processo de hidrólise para elaboração dos SNCs, as estruturas amorfas e demais estruturas são hidrolisadas afim de que apenas estruturas cristalinas sejam mantidas (DUFRESNE, 2014). Dessa forma, com a formação de estruturas com maiores resistência e grande empacotamento, o processo de liberação estrutural e penetração de água no grânulos é dificultado gerando maior estresse e sendo necessário mais energia para o processo (ZHOU et al., 2016).

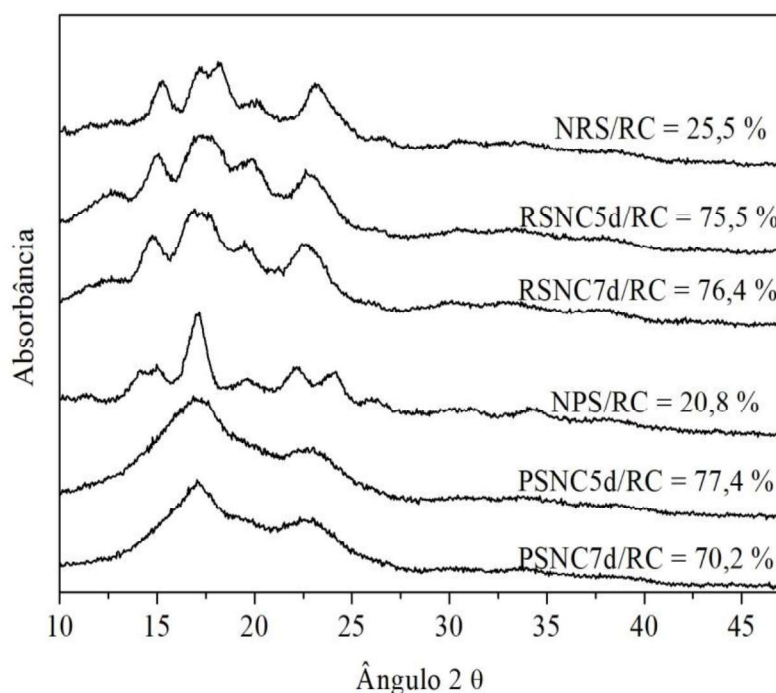
A Figura 1 mostra os difratogramas e as cristalinidades relativas obtidas para os amidos nativos e os SNCs produzidos nos tempos de 5 e 7 dias. A presença do pico na região de 15 e 22 ° e de intenso duplo pico na região de 17 e 18 ° caracteriza o amido do tipo-A (ELIACIN; SCARAGLINO, 2018). A presença de um intenso pico na região de 17 ° seguida de picos menos intensos na regiões de 15, 20 e 24 ° representam amidos do tipo-B (WANG; WANG, 2001). Portanto, o amido de arroz e os SNCs produzidos representam cristalinidade do tipo-A enquanto que o amido de batata e os SNCs produzidos são representativos de cristalinidade do tipo-B. Conforme Amagliani et al. (2016) cereais apresentam cristalinidade do tipo-A e tubérculos cristalinidade do tipo-B. A característica estrutural dos amidos com cristalinidade do tipo-A e do tipo-B são diferentes, pois amidos do tipo-A apresentam cadeias mais curtas e maior empacotamento, enquanto que amidos do tipo-B apresentam cadeia mais aberta e com maior ligação de moléculas de água. De acordo com Dufresne (2014) o tipo de cristalinidade e a origem botânica dos amidos alteram as propriedades dos nanocristais como, tamanho, distribuição do tamanho, formato do nanocristal e viscosidade. Isso ocorre principalmente pelo diferente empacotamento das cadeias de amilose e amilopectina que alteram a cristalinidade dos grânulos.

Os SNCs produzidos a partir de amido de arroz no tempo de 7 dias apresentaram cristalinidade de 76,4%. No entanto, ao comparar com o amido de arroz nativo o grau de cristalinidade aumentou em mais de 3 vezes. O mesmo comportamento foi observado para os SNCs obtidos a partir de amido de batata. Os SNCs de batata produzidos durante 5 dias de processo apresentaram cristalinidade de 77,4% enquanto que o amido de batata nativo mostrou cristalinidade de apenas 20,8%. O aumento da cristalinidade nos SNCs em

comparação com os amidos nativos também foi reportado por outros autores (CASTILLO et al., 2020; HAO et al., 2017). O aumento da cristalinidade ocorre devido a ação hidrolítica do ácido que quebra as porções amorfas dos amidos. Essa quebra ocorre devido a menor densidade dessas regiões favorecendo a ação dos ácidos. Com a redução das zonas amorfas, a parte cristalina torna-se predominante, conseqüentemente aumentando a cristalinidade relativa nos SNCs (MUKURUMBIRA et al., 2017).

Os percentuais de cristalinidade obtidos na Figura 1 podem ser comparados com os valores de entalpia apresentados na Tabela 3. Os nanocristais apresentaram entalpias superiores aos amidos nativos, da mesma forma que a cristalinidade dos nanocristais de amido também foram superiores ao amidos nativos. Os SNCs produzido a partir de amido de batata em 5 dias (PSNC5d) apresentou maior cristalinidade relativa (77,4%) e o maior valor de entalpia (2440 J/g).

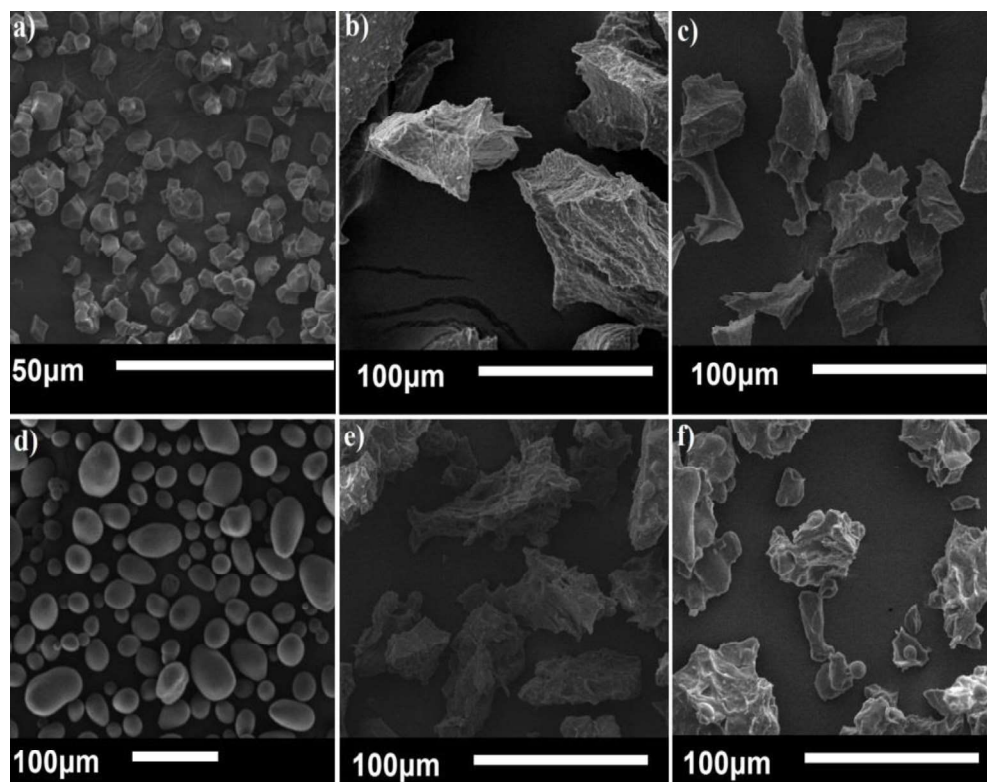
Figura 1 - Difratograma de raios-X dos amidos de arroz e batata nativos e dos nanocristais de amido de arroz e batata obtidos em 5 e 7 dias



NRS, amido de arroz nativo; RSNC5d, nanocristais de amido de arroz com 5 dias de hidrólise; RSNC7d, nanocristais de amido de arroz com 7 dias de hidrólise; NPS, amido de batata nativo; PSNC5d, nanocristais de amido de batata com 5 dias de hidrólise; PSNC7d, nanocristais de amido de batata com 7 dias de hidrólise.

A micrografia dos amidos de arroz e batata nativos e dos SNCs estão mostradas na Figura 2. Ao comparar as Figura 2a-c se verificou que o processo de obtenção dos nanocristais alterou a estrutura dos amidos. O ácido provocou quebras nos grânulos reduzindo o tamanho, a distribuição e provocando rachaduras nas estruturas. Quanto ao amido de batata nativo (Figura 2d) e os SNCs produzidos em 5 dias (Figura 2e) e 7 dias (Figura 2f) a ação do ácido foi mais agressiva. Os grânulos de amido de batata nativo inicialmente apresentaram estruturas arredondadas e foram fortemente modificados durante o processo. Além disto, outras características estruturais foram alteradas como, o tamanho dos grânulos, apresentaram tendência a aglomeração e diversas rachaduras nas superfícies. Segundo Mujtaba et al. (2019) a aplicação de ácido para obtenção dos SNCs provoca quebra no grânulo e alterações de diversas características. Azfaralariff et al. (2020) atribuíram a tendência a agregação nos SNCs a existência de inúmeras hidroxilas presentes nas unidades de nanocristais ligadas entre si por pontes de hidrogênio.

Figura 2 - Micrografias dos (a) amido de arroz nativo (NRS), (b) nanocristais de amido de arroz com 5 dias de hidrólise (RSNC5d), (c) nanocristais de amido de arroz com 7 dias de hidrólise (RSNC7d), (d) amido de batata nativo (NPS), (e) nanocristais de amido de batata com 5 dias de hidrólise (PSNC5d) and (f) nanocristais de amido de batata com 7 dias de hidrólise (PSNC7d).



3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Para a produção dos filmes foram utilizados os SNCs produzidos a partir de amido de arroz nativo durante 7 dias de processo e SNCs produzidos a partir de amido de batata nativo durante 5 dias. Apenas estes SNCs foram selecionados pois apresentaram maior cristalinidade relativa e menores tamanhos da partícula. A Tabela 4 mostra os filmes elaborados e a caracterização físico-química de opacidade, PVA, solubilidade e propriedades mecânicas.

A opacidade em embalagens destinadas a alimentos é um parâmetro importante, pois muitos alimentos podem ser alterados pela presença de luz (MUKURUBIRA; MELLEM; AMONSOU, 2017). Reações foto-catalíticas contribuem para oxidação de alimentos e a elaboração de uma embalagem com maior barreira para luz tem recebido especial atenção (LEITE et al., 2020). A opacidade dos filmes mostrou diferenças significativas ($p > 0,05$) entre os filmes elaborados. Os filmes contendo a maior concentração de SNCs 0,3% (RSF2, RSF4, HRSF6 e HRSF8) mostram opacidade em torno de 15% enquanto os demais filmes controle (HRSF, RSF) e com menor concentração de SNCs (RSF1, RSF3, HRSF5 e HRSF7) mostraram opacidade em torno de 11%. A adição de componentes em maiores concentrações pode alterar a opacidade dos filmes. O aumento na opacidade dos filmes elaborados a partir de diferentes matrizes com a adição de nanocompositos foi verificado por diversos autores (DAI et al., 2015; HARI et al., 2018; MUKURUBIRA; MELLEM; AMONSOU, 2017; MUJTABA et al., 2019). O aumento na opacidade dos filmes foi associado a adequada dispersão dos SNCs na matriz do polímero (CONDÉS et al., 2015). Acredita-se que os SNCs foram distribuídos nos inter-espacos dos filmes contribuindo para a redução da passagem de luz (MUKURUBIRA; MELLEM; AMONSOU, 2017).

A solubilidade dos filmes é uma propriedade que requer muita atenção quando se deseja aplicar e selecionar uma embalagem. Alguns produtos/alimentos exigem que as embalagens sejam totalmente insolúveis para que consigam manter a integridade dos alimentos. A Tabela 4 mostra os diferentes filmes elaborados e os dados de solubilidades em água obtidos. O filme controle de amido nativo (RSF) apresentou 25,3% de solubilidade enquanto que os filmes adicionados com os SNCs apresentaram menor solubilidade. A adição de 0,1% de SNCs nos filmes de amido de arroz (RSF1) e amido de batata (RSF3) apresentaram as menores solubilidades em torno de 14 e 16%, respectivamente. Outros autores reportam que a adição de nanomateriais às matrizes poliméricas são capazes de

reduzir a solubilidade em água dos filmes (MA et al., 2017; NOSHIRVANI et al., 2018; SLAVUTSKY; BERTUZZI, 2014). A capacidade dos SNCs em reduzir a solubilidade dos filmes está associada a pontes de hidrogênio entre as hidroxilas presentes nos SNCs e nos amidos. Essas ligações promovem a formação de uma rede tridimensional que limita a interação dos filmes com a água (NOSHIRVANI et al., 2018). Os filmes elaborados utilizando amido hidrolisado como matriz polimérica não apresentaram redução na solubilidade. Para os filmes com as menores concentrações de SNCs (HRSF5, HRSF7) a solubilidade manteve-se estatisticamente igual. Os filmes (RSF2, RSF4, HRSF6 e HRSF8) contendo as maiores adições de SNCs (0,3%) apresentaram solubilidades mais elevadas. A incorporação de nanomateriais e outros compostos quando realizada em maiores concentrações pode apresentar algumas alterações negativas nas propriedades dos filmes. Acredita-se que parte dos SNCs possam não ter ficado ligados na matriz 3 D dos filmes e tendo ficado mais disponíveis para a interação com a água.

A PVA de embalagens aplicadas na indústria de alimentos é um parâmetro de extrema importância, pois diversos produtos alimentícios necessitam de barreiras eficientes contra a permeação de umidade e gases. Para todos os filmes elaborados a PVA foi reduzida com a adição dos SNCs (Tabela 4). A maior PVA obtida foi para o filme controle de amido de arroz nativo (RSF) $8,16 \times \text{g.mm/d.m}^2.\text{kPa}$, enquanto que a menor PVA obtida foi para o filme contendo 0,1% de SNCs (RSF1) de $2,87 \times \text{g.mm/d.m}^2.\text{kPa}$. Esse resultado representa aproximadamente 64% de redução da PVA com a adição de 0,1% de SNCs indicando a adequada inserção dos nanomateriais na matriz do filme. A redução da PVA com a adição de nanocristais foi reportada por diversos outros autores (CHEN et al., 2019; DUFRESNE, 2014; MA et al., 2017; MUKURUBIRA; MELLEM; AMONSOU, 2017; OUN; RHIM, 2019). A adição de nanocristais à matriz polimérica formadora dos filmes provoca a formação de caminhos tortuosos para a passagem de vapor de água, e isso dificulta a permeação de gases através da matriz (CHAROENTHAI et al., 2018). Outros fatores importantes relacionados a PVA, estão ligados a hidrofobicidade, polaridade dos componentes, formação de aglomerações, polidispersão, cristalinidade do material e ligações intramoleculares (GONZÁLEZ et al., 2015). Em geral, a PVA é reduzida conforme a concentração de nanocristais aumenta (CHEN et al., 2019). Porém neste estudo isso não foi observado, o aumento da concentração de SNCs provocou pequeno aumento da PVA. De acordo com Dai et al. (2015) a adição de maiores concentrações de nanocristais na formação dos filmes pode provocar o aumento de aglomerações de nanocristais. Os agregados de nanocristais podem formar poros maiores na matriz do filme e facilitar a passagem de gases pelo mesmo.

Tabela 4 - Caracterização dos filmes de amido nativo, amido hidrolisado e dos filmes contendo nanocristais de amido de arroz e de batata

Tratamentos	Opacidade (%)	Solubilidade (%)	PVA (g.mm/d.m ² .kPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
RSF	11,5 ^a ± 0,8	25,3 ^c ± 0,3	8,16 ^a ± 1,78	1,83 ^f ± 0,13	5,9 ^f ± 0,1
RSF1	11,3 ^a ± 0,1	16,0 ^g ± 0,5	2,87 ^d ± 0,09	2,32 ^e ± 0,70	64,4 ^a ± 0,6
RSF2	15,9 ^b ± 0,7	19,3 ^e ± 0,3	3,35 ^c ± 0,16	2,29 ^e ± 0,30	37,4 ^e ± 2,4
RSF3	11,9 ^a ± 0,3	14,0 ^h ± 0,5	3,21 ^c ± 0,10	4,16 ^c ± 0,16	63,6 ^a ± 0,1
RSF4	15,3 ^b ± 0,2	22,8 ^d ± 0,1	3,12 ^{c,d} ± 0,22	4,28 ^{b,c} ± 0,49	50,5 ^b ± 2,9
HRSF	11,4 ^a ± 0,1	16,0 ^g ± 0,4	5,71 ^b ± 0,35	11,17 ^a ± 1,41	7,2 ± 0,4
HRSF5	11,6 ^a ± 0,2	17,1 ^f ± 0,6	3,27 ^{c,d} ± 0,16	4,16 ^c ± 0,11	65,4 ^a ± 2,0
HRSF6	15,3 ^b ± 0,2	25,9 ^b ± 0,2	2,97 ^d ± 0,12	4,73 ^b ± 0,21	65,2 ^a ± 2,1
HRSF7	11,8 ^a ± 0,6	17,0 ^f ± 0,8	3,63 ^c ± 0,50	3,09 ^d ± 0,50	41,4 ^c ± 0,4
HRSF8	15,1 ^b ± 0,4	26,7 ^a ± 0,3	3,14 ^{c,d} ± 0,38	3,16 ^d ± 0,57	44,2 ^d ± 0,9

Os valores médios ± desvio padrão. Letras sobrescritas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significativa (p < 0,05). RSF, filme controle de amido de arroz nativo; RSF1, filme de amido nativo adicionado de SNCs de arroz 0,1%; RSF2, filme de amido nativo adicionado de SNCs de arroz 0,3%; RSF3, filme de amido nativo adicionado de SNCs de batata 0,1%; RSF4, filme de amido nativo adicionado de SNCs de batata 0,3%; HRSF, filme controle de amido hidrolisado; HRSF5, filme de amido hidrolisado adicionado de SNCs de arroz 0,1%; HRSF6, filme de amido hidrolisado adicionado de SNCs de arroz 0,3%; HRSF7, filme de amido hidrolisado adicionado de SNCs de batata 0,1%; HRSF8, filme de amido hidrolisado adicionado de SNCs de batata 0,3%.

Resistência à tração e alongamento foram as propriedades mecânicas avaliadas nos filmes e os resultados estão apresentados na Tabela 4. Para os filmes elaborados utilizando amido de arroz nativo como base polimérica a adição dos SNCs aumentou significativamente ($p < 0,05$) a RT e a E. Dai et al. (2015) reportam o efeito de reforço estrutural e consequente aumento da RT com a adição de nanopartículas de amido em base polimérica de amido de milho. González et al. (2015) comentam o aumento da RT com a adição de nanocristais de celulose em amido termoplástico. De acordo com Kristo e Biliaderis (2007) o aumento da RT ocorre devido a interações intra e intermoleculares entre os nanomateriais e a matriz do filme tornando os filmes mais resistentes. A formação de uma rede contínua mais resistente é capaz de transpor uma carga com maior tensão aumentando a resistência ao cisalhamento. Em geral, quando um material é capaz de aumentar a RT dos filmes a E é reduzida, pois o filme fica mais resistente e mais quebradiço (CONDÉS et al., 2015). Alguns autores reportam a redução da E com o aumento da RT (CHEN et al., 2019; DAI et al., 2015; MUJTABA et al., 2019). No entanto, neste estudo se verificou comportamento distinto, pois a RT e a E aumentaram com a adição dos SNCs. Portanto, acredita-se que os nanocristais foram capazes de atuar como agentes de reforço estrutural através da formação de uma rede tridimensional com a formação de *crosslinking* na estrutura do filme. Isso contribuiu para o aumento da resistência na ruptura e auxiliou na capacidade de extensão dos materiais.

Para os filmes elaborados utilizando amido hidrolisado como base polimérica a adição dos SNCs provocou redução na RT e aumento na E conforme pode ser observado na Tabela 4. A RT do filme controle de amido hidrolisado foi a maior obtida no estudo 11 MPa. Acredita-se que a alta RT obtida pelo amido hidrolisado seja devido ao processo de hidrólise que facilita a homogeneização do amido com o plastificante durante o processo de elaboração dos filmes deixando a matriz mais homogênea e mais resistente (ZHANGA et al., 2019). Porém, acredita-se que a adição dos SNCs à matriz do filme apresenta alta coesão e causou efeito plastificante. Os SNCs formaram ligações de *crosslinking* aumentando a mobilidade da cadeia, consequentemente reduzindo a RT e aumentando a E. Mujtaba et al. (2019) observaram redução na RT dos filmes de mucilagem de chia com adição de nanocristais de amido e atribuíram a dificuldade de incorporação de materiais com alta cristalinidade na matriz polimérica.

As propriedades térmicas dos filmes estão apresentadas na Tabela 5. Sendo, T_g temperatura de transição vítrea, T_m temperatura de fusão e ΔH entalpia. Os filmes elaborados utilizando amido nativo como base polimérica (RSF, RSF1, RSF2, RSF3, RSF4)

apresentaram aumento da T_g e T_m e redução do ΔH . Mukurubira, Mellem e Amonsou (2017) reportam o mesmo efeito nas propriedades térmicas de nanocristais de amido de inhame em base polimérica de amido. O aumento nas temperaturas de fusão e transição vítrea foi associado a forte interação dos SNCs com a matriz do filme. A adição de componentes com maior cristalinidade tende a tornar os filmes mais resistentes consequentemente aumentando as temperaturas de fusão e transição vítrea. Kristo e Biliaderis (2007) comentam que o aumento da T_g ocorre devido a forte interação dos nanocristais com as cadeias do polímero formando uma rede tridimensional com maior resistência. Li et al. (2015) reportam que o ΔH está ligado a cristalinidade dos filmes, porém a redução do ΔH pode estar relacionada a dificuldade de arranjo tridimensional entre os nanocristais e o polímero tornando a cadeia menos compacta.

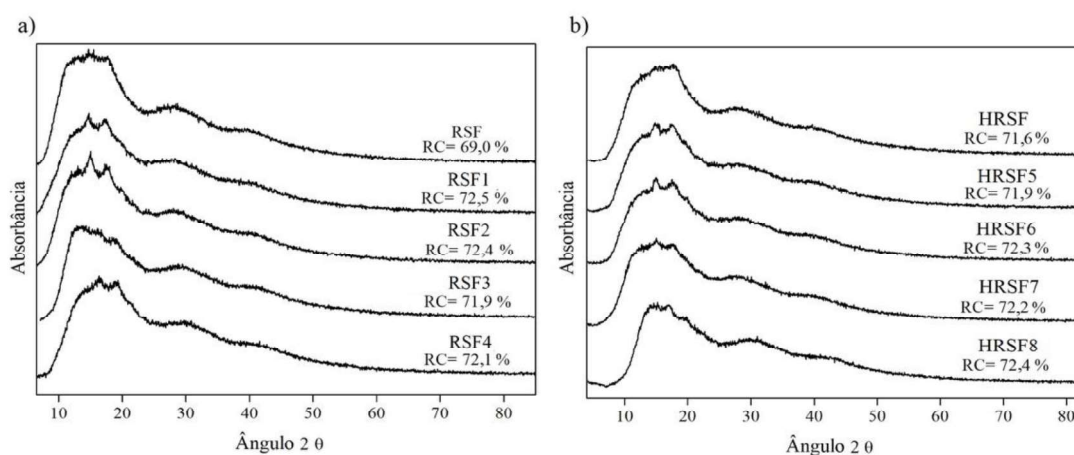
Tabela 5 - Propriedades térmicas dos filmes de amido nativo, amido hidrolisado e filmes contendo nanocristais.

Filme	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH (J/g)
RSF	55,3	131,3	54,3
RSF1	58,8	140,2	28,1
RSF2	70,9	132,1	42,3
RSF3	72,2	138,0	35,0
RSF4	71,8	139,4	37,8
HRSF	54,8	167,4	85,3
HRSF5	78,5	141,8	82,5
HRSF6	61,8	143,7	73,9
HRSF7	76,2	139,3	57,1
HRSF8	64,5	143,6	34,9

T_g , temperatura de transição vítrea; T_m , temperatura de fusão; ΔH , entalpia; RSF, filme controle de amido de arroz nativo; RSF1, filme de amido nativo adicionado de SNCs de arroz 0,1%; RSF2, filme de amido nativo adicionado de SNCs de arroz 0,3%; RSF3, filme de amido nativo adicionado de SNCs de batata 0,1%; RSF4, filme de amido nativo adicionado de SNCs de batata 0,3%; HRSF, filme controle de amido hidrolisado; HRSF5, filme de amido hidrolisado adicionado de SNCs de arroz 0,1%; HRSF6, filme de amido hidrolisado adicionado de SNCs de arroz 0,3%; HRSF7, filme de amido hidrolisado adicionado de SNCs de batata 0,1%; HRSF8, filme de amido hidrolisado adicionado de SNCs de batata 0,3%.

Os filmes elaborados a partir de amido hidrolisado apresentaram comportamento diferente com a adição dos SNCs. A T_g aumentou com a adição dos SNCs, porém a T_m reduziu. Noshirvani et al. (2018) observaram aumento da T_g na adição de nanocristais de celulose em base de álcool polivinílico e atribuíram esse efeito ao enrijecimento provocado pelos nanocristais na matriz dos filmes. Acredita-se que a redução da T_m e do ΔH esteja relacionado a interação dos SNCs com a matriz do filme provocando enfraquecimento da estrutura. Provavelmente estas diferenças estão associadas aos amidos distintos utilizados na elaboração dos filmes. Segundo Lecorre, Bras e Dufresne (2012) a quantidade de amilose e a cristalinidade interferem nas propriedades térmicas dos amidos.

Figura 3 - Difratomogramas de raios-X dos filmes (a) amido de arroz nativo controle e com nanocristais de amido de arroz e batata e (b) amido hidrolisado controle e adicionado de nanocristais de amido de arroz e batata.



RSF, filme controle de amido de arroz nativo; RSF1, filme de amido nativo adicionado de SNCs de arroz 0,1%; RSF2, filme de amido nativo adicionado de SNCs de arroz 0,3%; RSF3, filme de amido nativo adicionado de SNCs de batata 0,1%; RSF4, filme de amido nativo adicionado de SNCs de batata 0,3%; HRSF, filme controle de amido hidrolisado; HRSF5, filme de amido hidrolisado adicionado de SNCs de arroz 0,1%; HRSF6, filme de amido hidrolisado adicionado de SNCs de arroz 0,3%; HRSF7, filme de amido hidrolisado adicionado de SNCs de batata 0,1%; HRSF8, filme de amido hidrolisado adicionado de SNCs de batata 0,3%.

Os difratogramas e a cristalinidade relativa dos filmes estão apresentados na Figura 3. Os filmes elaborados apresentam intenso pico na região de 17 ° em 2 θ. A presença de pico duplo nesta região indica características de amidos do tipo-A que englobam amidos obtidos a partir de cereais (XIAO et al., 2019). A adição dos SNCs nos filmes aumentou a cristalinidade relativa para todos os filmes elaborados. Além disto, observou-se uma tendência no aumento do percentual de cristalinidade relativa com o aumento da concentração de SNCs adicionados aos filmes. Mukurubira, Mellem e Amonsou (2017) verificaram aumento da

cristalinidade nos filmes de amido de batata com adição de nanocristais de amido. O aumento da cristalinidade dos filmes foi atribuído a adição de nanomateriais com grande percentual de cristalinidade. Slavutsky e Bertuzzi (2014) observaram aumento da intensidade do pico de cristalinidade dos filmes de amido de milho incorporado com nanocristais de celulose em relação ao filme controle. Kristo e Biliaderis (2007) comentam que a incorporação adequada de nanocristais contribuiu para o aumento do empacotamento da estrutura tornando-a mais densa e cristalina. Dufresne (2014) destaca que a aplicação de nanocristais de amido com alta cristalinidade como reforço estrutural para polímeros gera materiais com maior cristalinidade e altamente resistentes.

A avaliação da superfície dos filmes foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura e as micrografias dos filmes elaborados estão demonstradas nas Figuras 4 e 5. O filme controle (Figura 4a) apresenta rachaduras na superfície e aparência rugosa. A adição de SNCs de arroz 0,3% (Figura 4c) e de SNCs de batata 0,1% (Figura 4d) tornou a superfície dos filmes extremamente coesa, sem rachaduras e rugosidades. A adição de SNCs de arroz 0,1% (Figura 4b) não provocou efeito na melhoria estrutural dos filmes e a adição de SNCs de batata 0,3% (Figura 4e) provocou aumento de rachaduras e descontinuidade da superfície. Os SNCs de arroz produzidos apresentaram menores tamanho (300 nm) que os SNCs de batata (534 nm). Acredita-se que o tamanho dos nanocristais influencia nas modificações estruturais dos filmes. A adição de menor quantidade dos SNCs de arroz (0,1%) não foi suficiente para tornar os filmes mais coesos e compactos. Porém, para os SNCs de batata, a utilização de maior concentração (0,3%) de SNCs pode ter provocado a formação de aglomerações devido a maior concentração e ao tamanho da partícula dificultando a incorporação na matriz polimérica e tornando-o os filmes menos coesos e mais porosos. Mujtaba et al. (2019) observaram a superfície de filmes de mucilagem de chia incorporados de nanocristais de amido. Os autores observaram superfície coesa e verificaram aumento da rugosidades com o aumento da concentração de nanocristais. Mukurubira, Mellem e Amonsou (2017) observaram aumento da rugosidade dos filmes de amido com o aumento da concentração dos SNCs de batata e atribuíram esse efeito a aglomeração de nanopartículas.

Figura 4 - Micrografia dos filmes produzidos a partir de amido de arroz nativo (a) controle, (b) adicionado de SNCs de arroz 0,1%, (c) adicionado de SNCs de arroz 0,3%, (d) contendo SNCs batata 0,1% e (e) contendo SNCs de batata 0,3%

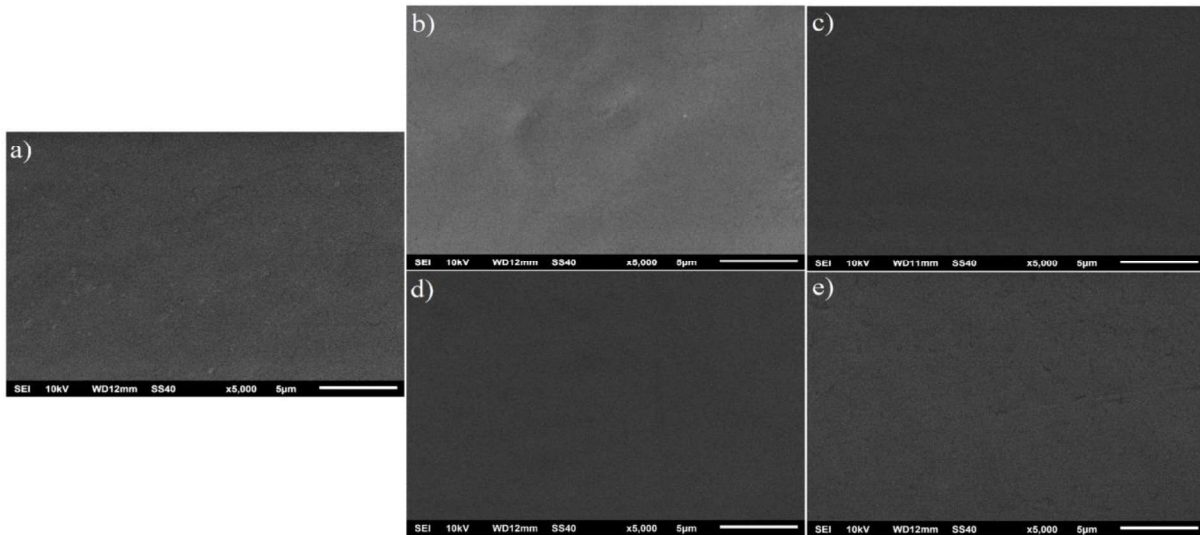
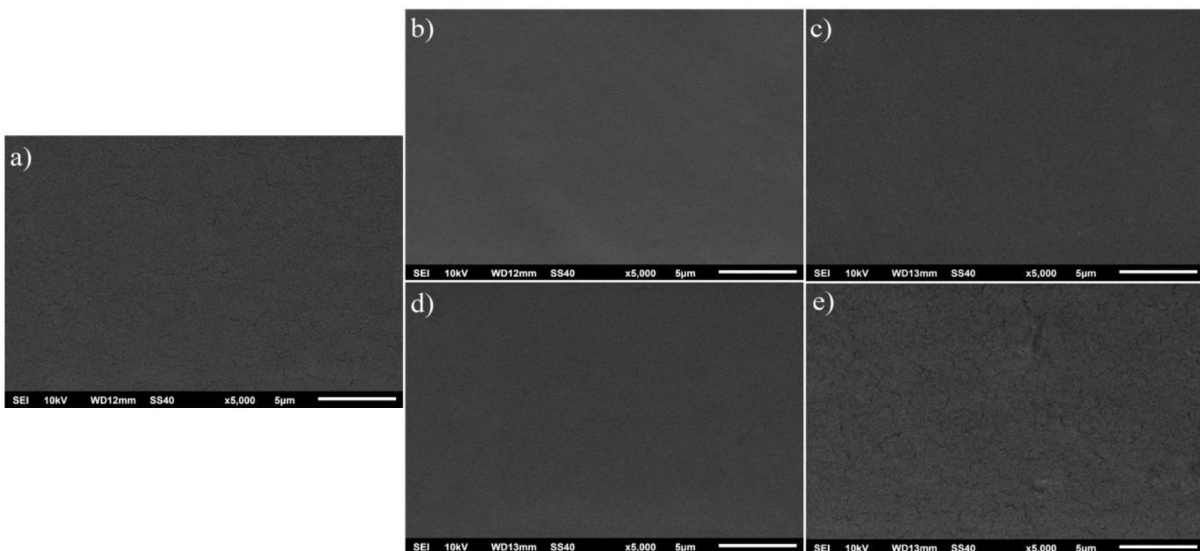


Figura 5 - Micrografia dos filmes produzidos a partir de amido hidrolisado (a) controle hidrolisado, (b) adicionado de SNCs de arroz 0,1%, (c) adicionado de SNCs de arroz 0,3%, (d) contendo SNCs de batata 0,1% e (e) contendo SNCs de batata 0,3%.



4 CONCLUSÃO

O processo de hidrólise aplicado nos amidos de arroz e amido de batata para a produção de nanocristais foi responsável por reduzir em mais de 10 vezes o tamanho inicial dos grânulos de amido e alterar as características físico-químicas dos amidos nativos. A

adição dos nanocristais na matriz dos filmes mostrou influência nas propriedades avaliadas dos filmes indicando que a fonte botânica, tamanho de partícula e concentração dos nanocristais interferem nas características dos filmes. A adição de nanocristais de amido de batata (0,1%) nos filmes elaborados a partir de amido de arroz reduziu a solubilidade dos filmes para 16%. Os SNCs aplicados aumentaram a resistência à tração dos filmes em no mínimo 2 vezes em relação ao controle. Além disto, eles reduziram a permeabilidade ao vapor de água e aumentaram a capacidade de alongamento de todos os filmes elaborados. Os SNCs estudados mostraram diversas alterações estruturais nos filmes produzidos. Todas as concentrações e tipos de SNCs estudados foram responsáveis por ampliar a cristalinidade dos filmes produzidos a partir de amido de arroz nativo e hidrolisado. A superfície dos filmes também foi melhorada com a adição dos SNCs, a adição de SNCs de arroz 0,3% e SNCs de batata 0,1% promoveram aumento da coesão dos filmes e redução de rachaduras superficiais. Portanto, a elaboração de materiais nanométricos a partir de amido de arroz e batata e a sua incorporação em filmes pode reforçar a estrutura destes materiais e promover melhorias nas propriedades dos filmes. A aplicação de nanomateriais é uma técnica emergente que tem apresentado resultados muito promissores na resolução das limitações de aplicação industrial de materiais biodegradáveis.

AGRADECIMENTOS

Este estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código Financeiro 001. Os autores também agradecem ao Centro de Microscopia Eletrônica do Sul/Universidade Federal do Rio Grande/Brasil (CEME-SUL/FURG) pela análise de MEV e DRX e ao Laboratório de Microbiologia e Bioquímica (MIBI) pelas análises no Zetasize.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AJELOU, Z.; NIKFARJAM, N.; DENG, Y.; TAHERI-QAZVINI, N. Expanded polystyrene via stabilized water droplet by in-situ modified starch nanocrystals. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 582, p. 123863, 2019.
- AMAGLIANI, L.; O'REGAN, J.; KELLY, A. L.; O'MAHONY, J. A. Chemistry, structure, functionality and applications of rice starch. **Journal of Cereal Science**, v. 70, p. 291–300, 2016.

ASTM. **Standard test methods for water vapor transmission of material E96-00.** Philadelphia, PA: American Society for Testing and Material, 2000.

ASTM. **Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting, D882-02.** Philadelphia: American Society for Testing and Material, 2002.

AZFARALARIFF, A.; FAZIAL, F. F.; SONTANOSAMY, R. S.; NAZAR, M. F.; LAZIM, A. M. Food-grade particle stabilized pickering emulsion using modified sago (*Metroxylon sagu*) starch nanocrystal. **Journal of Food Engineering**, v. 280, p. 109974, 2020.

BAKRUDEEN, H. B.; SUDARVIZHI, C.; REDDY, B. S. R. Starch nanocrystals based hydrogel: Construction, characterizations and transdermal application. **Materials Science and Engineering C**, v. 68, p. 880–889, 2016.

BENDORAITIENE, J.; LEKNIUTE-KYZIKE, E.; RUTKAITE, R. Biodegradation of cross-linked and cationic starches. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 119, p. 345–351, 2018.

CASTILLO, L. E. V.; LEITE, M. A.; DITCHFIELD, C.; AMARAL, J. P. S.; MORAES, I. C. F. Quinoa starch nanocrystals production by acid hydrolysis: Kinetics and properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 143, p. 93–101, 2020.

CHAROENTHAI, N.; WICKRAMANAYAKA, A.; SUNGTHONGJEEN, S.; PUTTIPIATKHACHORN, S. Use of cassava starch nanocrystals to make a robust rupturable pulsatile release pellet. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 47, p. 283–290, 2018.

CHEN, Q. J.; ZHOU, L. L.; ZOU, J. Q.; GAO, X. The preparation and characterization of nanocomposite film reinforced by modified cellulose nanocrystals. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 1155–1162, 2019.

CHIRALT, A.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.; VARGAS, M.; ATARÉS, L. Edible Films and Coatings from Proteins. In: **Protein-based films and coatings**. [s.l: s.n.]p. 477–500.

CONCHA, B. B. S.; AGAMA-ACEVEDO, E.; NUÑEZ-SANTIAGO, M. C.; BELLO-PEREZ, L. A.; GARCIA, H. S.; ALVAREZ-RAMIREZ, J. Acid hydrolysis of waxy starches with different granule size for nanocrystal production. **Journal of Cereal Science**, v. 79, p. 193–200, 2018.

CONDÉS, M. C.; AÑÓN, M. C.; MAURI, A. N.; DUFRESNE, A. Amaranth protein films reinforced with maize starch nanocrystals. **Food Hydrocolloids**, v. 47, p. 146–157, 2015.

DAI, L.; QIU, C.; XIONG, L.; SUN, Q. Characterisation of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles. **Food Chemistry**, v. 174, p. 82–88, 2015.

DUFRESNE, A. Crystalline starch based nanoparticles. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 19, p. 397–408, 2014.

ELIACIN, M.; SCARAGLINO, F. Preparation and characterization of starch nanocrystals combining ball milling with acid hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 180, p. 122–127, 2018.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J.; GUILBERT, S. Edible Composite Films of Wheat Gluten and Lipids: Water Vapor Permeability and Other Physical Properties. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 29, p. 39–50, 1994.

GONZÁLEZ, K.; RETEGI, A.; GONZÁLEZ, A.; ECEIZA, A.; GABILONDO, N. Starch and cellulose nanocrystals together into thermoplastic starch bionanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 83–90, 2015.

HAO, Y.; CHEN, Y.; LI, Q.; GAO, Q. Preparation of starch nanocrystals through enzymatic pretreatment from waxy potato starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 184, p. 171–177, 2017.

HARI, N.; FRANCIS, S.; NAIR, A. G. R.; NAIR, A. J. Synthesis, characterization and biological evaluation of chitosan film incorporated with β -Carotene loaded starch nanocrystals. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, p. 69–76, 2018.

KIM, H.; JANE, J.; LAMSAL, B. Hydroxypropylation improves film properties of high amylose corn starch. **Industrial Crops & Products**, v. 95, p. 175–183, 2017.

KRISTO, E.; BILIADERIS, C. G. Physical properties of starch nanocrystal-reinforced pullulan film. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 1, p. 146–158, 2007.

LEACH, H. W.; MCCOWEN, L. D.; SCHOCH, T. J. Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**, v. 36, p. 534–544, 1959.

LECORRE, D.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Influence of native starch's properties on starch nanocrystals thermal properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 658–666, 2012.

LEITE, L. S. F.; FERREIRA, C. M.; CORRÊA, A. C.; MOREIRA, F. K. V.; MATTOSO, L. H. C. Scaled-up production of gelatin-cellulose nanocrystal bionanocomposite films by continuous casting. **Carbohydrate Polymers**, v. 238, p. 116–198, 2020.

LI, X.; QIU, C.; JI, N.; SUN, C.; XIONG, L.; SUN, Q. Mechanical, barrier and morphological properties of starch nanocrystals-reinforced pea starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 121, p. 155–162, 2015.

MA, X.; CHENG, Y.; QIN, X.; GUO, T.; DENG, J.; LIU, X. Hydrophilic modification of cellulose nanocrystals improves the physicochemical properties of cassava starch-based nanocomposite films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 86, p. 318–326, 2017.

MAHMOOD, K.; KAMILAH, H.; SHANG, P. L.; SULAIMAN, S.; ARIFFIN, F.; ALIAS, A. K. A Review: Interaction of Starch/ Non-Starch Hydrocolloid Blending and the Recent Food Applications. **Food Bioscience**, v. 19, p. 110–120, 2017.

MARTINS, P. C.; GUTKOSKI, L. C.; MARTINS, V. G. Impact of acid hydrolysis and esterification process in rice and potato starch properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 959–965, 2018.

MASINA, N.; CHOONARA, Y. E.; KUMAR, P.; TOIT, L. C.; GOVENDER, M.; INDERMUN, S.; PILLAY, V. A review of the chemical modification techniques of starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1226–1236, 2017.

MUJTABA, M.; KOC, B.; SALABERRIA, A. M.; ILK, S.; CANSARAN-DUMAN, D.; AKYUZ, L.; CAKMAK, Y. S.; KAYA, M.; ... BOUFI, S. Production of novel chia-mucilage nanocomposite films with starch nanocrystals; An inclusive biological and physicochemical perspective. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 133, p. 663–673, 2019.

MUKURUBIRA, A. R.; MELLEM, J. M.; AMONSOU, E. O. Effects of amadumbe starch nanocrystals on the physicochemical properties of starch biocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 165, p. 142–148, 2017.

MUKURUMBIRA, A.; MARIANO, M.; DUFRESNE, A.; MELLEM, J. J.; AMONSOU, E. O. Microstructure, thermal properties and crystallinity of amadumbe starch nanocrystals. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 102, p. 241–247, 2017.

NOSHIRVANI, N.; HONG, W.; GHANBARZADEH, B.; FASIHI, H.; MONTAZAMI, R. Study of cellulose nanocrystal doped starch-polyvinyl alcohol bionanocomposite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 2065–2074, 2018.

OUN, A. A.; RHIM, J. W. Preparation of multifunctional carboxymethyl cellulose-based films incorporated with chitin nanocrystal and grapefruit seed extract. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 152, p. 1038–1046, 2019.

REN, L.; WANG, Q.; YAN, X.; TONG, J.; ZHOU, J.; SU, X. Dual modification of starch nanocrystals via crosslinking and esterification for enhancing their hydrophobicity. **Food Research International**, v. 87, p. 180–188, 2016.

SHAH, U.; NAQASH, F.; GANI, A.; MASOODI, F. A. Art and Science behind Modified Starch Edible Films and Coatings: A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, n. 3, p. 568–580, 2016.

SHAIKH, M.; HAIDER, S.; ALI, T. M.; HASNAIN, A. Physical, thermal, mechanical and barrier properties of pearl millet starch films as affected by levels of acetylation and hydroxypropylation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 209–219, 2019.

SILVA, A. P. M.; OLIVEIRA, A. V.; PONTES, S. M. A.; PEREIRA, A. L. S.; SOUZA FILHO, M. de sá M.; ROSA, M. F.; AZEREDO, H. M. C. Mango kernel starch films as affected by starch nanocrystals and cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 211, p. 209–216, 2019.

SINGH, J.; COLUSSI, R.; MCCARTHY, O. J.; KAUR, L. Potato Starch and Its Modification. In: **Advances in Potato Chemistry and Technology: Second Edition**. Second Edi ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2016. p. 195–247.

SLAVUTSKY, A. M.; BERTUZZI, M. A. Water barrier properties of starch films reinforced with cellulose nanocrystals obtained from sugarcane bagasse. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, p. 53–61, 2014.

SUN, Q. Starch Nanoparticles. In: **Starch in Food: Structure, Function and Applications: Second Edition**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2017. p. 691–745.

WANG, L.; WANG, Y. J. Structures and physicochemical properties of acid-thinned corn, potato and rice starches. **Starch/Staerke**, v. 53, n. 11, p. 570–576, 2001.

WEI, B.; HU, X.; LI, H.; WU, C.; XU, X.; JIN, Z.; TIAN, Y. Effect of pHs on dispersity of maize starch nanocrystals in aqueous medium. **Food Hydrocolloids**, v. 36, p. 369–373, 2014.

XIAO, H.; YANG, F.; LIN, Q.; ZHANG, Q.; TANG, W.; ZHANG, L.; XU, D.; LIU, G. Q. Preparation and properties of hydrophobic films based on acetylated broken-rice starch nanocrystals for slow protein delivery. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 138, p. 556–564, 2019.

ZHANG, Y.; CUNNINGHAM, M. F.; SMEETS, N. M. B.; DUBÉ, M. A. Starch nanoparticle incorporation in latex-based adhesives. **European Polymer Journal**, v. 106, p. 128–138, 2018.

ZHANGA, H.; HOUA, H.; LIUB, P.; WENTAO WANGA, H. D. Effects of acid hydrolysis on the physicochemical properties of pea starch and its film forming capacity. **Food Hydrocolloids**, v. 87, p. 173–179, 2019.

ZHOU, J.; TONG, J.; SU, X.; REN, L. Hydrophobic starch nanocrystals preparations through crosslinking modification using citric acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 91, p. 186–1193, 2016.

ARTIGO IV

INCORPORAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE AMIDO DE AMIDO DE ARROZ E DE BATATA
COMO REFORÇO ESTRUTURAL DE FILMES NANOCOMPÓSITOS DE ÁCIDOS
POLILÁTICOS (PLA)

RESUMO

Ácido polilático (PLA) é um polímero biodegradável utilizado na produção de filmes, sua aplicabilidade apresenta algumas limitações como baixa resistência térmica e fragilidade. Assim, estratégias podem ser utilizadas para melhorar as características destes materiais como a incorporação de nanocristais de amido (SNCs). Portanto, o objetivo deste estudo foi aplicar nanocristais de amido de batata e de arroz em filmes de PLA/amido como reforço estrutural para melhorar as propriedades dos filmes. Os nanocristais foram produzidos por hidrólise ácida e aplicados nos filmes nas concentrações de 0,5 e 1%. Os filmes foram produzidos através de extrusão tubular biorientada e caracterizados quanto às propriedades mecânicas, térmicas, óticas, estruturais e caráter hidrofóbico. Os filmes contendo nanocristais de amido de batata 1% aumentaram a resistência à tração, alongamento e temperatura de transição vítrea, além disto, reduziram a permeabilidade ao vapor de água. Portanto, a utilização de nanocristais de amido de batata como reforço estrutural para os filmes de PLA/amido resultou em um aumento das propriedades dos filmes tornando-os mais adequados para diversas outras aplicações.

Palavras-chave: Amido de batata. Extrusão. Hidrólise. Nanomateriais. Transição vítrea.

1 INTRODUÇÃO

Grande parte da produção de plásticos obtidos a partir de polímeros sintéticos é utilizada na produção de embalagens, entre elas a de alimentos. As embalagens são aplicadas em diversos setores industriais e apresentam algumas funções principais como, conter, proteger e comunicar. Os polímeros sintéticos conferem às embalagens excelentes propriedades, no entanto, provocam grande impacto ambiental, uma vez que grande parte não é reutilizada e acaba descartada inapropriadamente contribuindo com o aumento da poluição (ETXABIDE et al., 2016). Diversos materiais sustentáveis, como por exemplo, amido, proteínas, PLA entre outros, têm sido estudados para substituir os polímeros de origem petrolífera e de difícil degradabilidade (MURARIU; DUBOIS, 2016).

O ácido polilático (PLA) é um poliéster alifático e termoplástico produzido a partir de recursos renováveis através de processos fermentativos. É um polímero considerado “verde” pois é sustentável e biodegradável (HUSSAIN; TAUSIF; ASHRAF, 2015). O PLA tem sido muito aplicado na produção de filmes para embalagens de alimentos (PUTRI et al., 2020) e área farmacêutica (ELSAWY et al., 2017). As embalagens produzidas a partir do PLA apresentam vantagens como alta rigidez, no entanto, apresentam baixa resistência térmica e propriedades de barreira deficientes em comparação com polímeros sintéticos (SUNG; CHANG; HAN, 2017). Algumas estratégias têm sido estudadas e aplicadas com o objetivo de melhorar as propriedades dos filmes de PLA, como a utilização de reforços estruturais de materiais nanométricos (NIU et al., 2018).

O amido é um polissacarídeo facilmente encontrado em diferentes fontes botânicas como, milho, arroz, batata, mandioca, entre outras (CLIFTON; KEOGH, 2015). O amido tem sua estrutura composta por moléculas de amilose e amilopectina que são dispostas de forma radial no grânulo de amido de modo a formar regiões cristalinas e não cristalinas alternadas (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010). As regiões cristalinas que compõem a estrutura do amido podem ser isoladas e originar nanomateriais altamente reativos, como os nanocristais. Os nanocristais podem ser obtidos através de processos de hidrólise ácida (CONCHA et al., 2018) e enzimática (HAO et al., 2017) ou pela combinação de métodos químicos e físicos (ELIACIN; SCARAGLINO, 2018). Quando se utiliza o processo de hidrólise ácida nos grânulos de amido ocorre a quebra das ligações glicosídicas na parte amorfa das moléculas e posteriormente na parte cristalina, promovendo a liberação de resíduos altamente cristalinos em escala nanométrica originando os nanocristais de amido

(SNCs) (DUFRESNE, 2014). À medida que o tamanho de uma partícula diminui até a escala nanométrica, mudanças importantes ocorrem na área superficial tornando essas moléculas reativas devido à abundância de grupos hidroxila disponíveis para ligações (SUN, 2017). Quando os SNCs são incorporados na matriz polimérica originam filmes nanocompósitos que demonstram propriedades únicas, como forte efeito de reforço estrutural e impacto positivo nas propriedades de barreiras (LI et al., 2015).

Baseado no exposto, este estudo tem por objetivo aplicar nanocristais de amido de arroz e batata obtidos a partir de processo hidrolítico como componente de reforço estrutural da matriz polimérica de PLA e avaliar os efeitos da sua aplicação nas propriedades dos filmes nanocompósitos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

Ácido polilático (PLA F15C) foi obtido da Inzea Biopolymers sediada na Espanha. O PLA F15C é composto por 52% de PLA e 48% de amido e apresenta temperatura de fusão de 130 °C. O amido de arroz e batata foram obtidos da indústria Horizonte (Paraná, Brasil).

2.2 PRODUÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE AMIDO (SNCs)

Os nanocristais foram preparados de acordo com o descrito por Zhou et al. (2016), com modificações no tempo de processo. O amido de batata e o amido de arroz foram fracionados separadamente em porções de 25 g e homogeneizados com 250 mL de H₂SO₄ 3,16 M. As suspensões foram colocadas em agitador orbital com velocidade 100 rpm, a 40 °C durante 5 g para o amido de arroz e 7 dias para o amido de batata. Após, as suspensões foram lavadas com água destilada e centrifugadas a 1000 × g por 10 min sucessivas vezes até pH neutro. O precipitado foi liofilizado para se obter o pó de nanocristais.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SNCs

2.3.1 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram analisados utilizando um difratômetro de raios-X (Bruker, D8 Advance, Estados Unidos) com voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. As amostras foram avaliadas na faixa de 2θ na região de 3 a 40 °.

2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microestrutura dos grânulos de SNCs foram avaliadas através microscópio eletrônico de varredura (MEV) (JEOL, JSM-6610LV, Estados Unidos). Inicialmente as amostras foram cobertas com uma camada de ouro para aumentar a condutividade, o equipamento foi conduzido com voltagem de 10 kV e ampliação de 3000 ×.

2.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico dos SNCs foi determinado através de termogravimetria TGA (TA instruments TGAQ500, Estados Unidos). A quantidade de amostra utilizada foi entre 2 e 5 mg e a temperatura de varredura aplicada foi 30 a 600 °C. A taxa de nitrogênio aplicada foi de 40 mL/min e a variação de temperatura utilizada foi de 10 °C/min.

2.4 PRODUÇÃO DOS *PELLETS* NANOCOMPÓSITOS DE PLA/SNCs

Os *pellets* de PLA incorporados de SNCs foram elaborados em extrusora de dupla rosca (Leistritz LSM 96/25 D, Alemanha), com velocidade das roscas de 125 rpm, temperatura de extrusão de 120 °C e vazão de alimentação de 3 Kg/h. Os nanocristais de amido de arroz e amido de batata foram incorporados no PLA separadamente nas concentrações de 0,5 e 1,0%. O PLA foi alimentado na abertura inicial para alimentação da extrusora na quantidade de 1 Kg totalizando 20 min de processo. Durante esse período, os SNCs foram alimentados em abertura especial localizada logo após a abertura padrão de alimentação do polímero e incorporados ao material na taxa de 0,25 g/min (para as adições de 0,5%) e 0,5 g/min (para as adições de 1%).

2.5 PRODUÇÃO DOS FILMES DE PLA

Os filmes foram produzidos utilizando os *pellets* previamente elaborados com as variações de composição e codificações descritas conforme a Tabela 1. Para a elaboração dos filmes foi utilizada uma extrusora tubular biorientada de rosca simples (Extrusora O25X25D, Portugal) com taxa de produção de 2,7 kg/h. As temperaturas de extrusão ao longo do canhão foram de 120, 140 e 140 °C e a velocidade da rosca de 50 rpm. A temperatura da trefila foi de 150 °C e a abertura da saída era de 10 cm de diâmetro. A velocidade dos rolos usada foi 3,6 m/s, a largura padrão do filme foi 14 cm, a razão de puxo de 1,8 cm e a espessura média dos filmes de 50 mm.

Tabela 1 - Diferentes filmes elaborados

Polímero	Aditivo	Codificação
	-	PLA
Ácido polilático (PLA)	0,5% nanocristais de amido de arroz	PLA/RSNCs 0,5%
	1% nanocristais de amido de arroz	PLA/RSNCs 1%
	0,5% nanocristais de amido de batata	PLA/PSNCs 0,5%
	1% nanocristais de amido de batata	PLA/PSNCs 1%

2.6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PLA

2.6.1 Cor e opacidade

A cor e a opacidade foram avaliadas utilizando colorímetro (Minolta, CR-400, Japan) e o sistema CIELab. A coloração dos filmes foi expressa em diferença total de cor (ΔE^*) obtida utilizando *illuminant* D65. A diferença total de cor (ΔE^*) foi calculada através da Equação 1 e a opacidade (O_p) foi calculada através da Equação 2.

$$\Delta E^* = \sqrt{(L^* - L_s^*)^2 + (a^* - a_s^*)^2 + (b^* - b_s^*)^2} \quad (1)$$

$$O_p = \frac{Y_b}{Y_w} \times 100 \quad (2)$$

Sendo, O_p (%); Y_b medida padrão no preto; Y_w medida padrão no branco.

2.6.2 Ângulo de Contato

O ângulo de contato dos filmes foi avaliado através de microscópio em modo estático (Contact Angle System OCA 20, Alemanha). O ângulo de contato foi medido utilizando água como solvente na quantidade de 3 μL e com velocidade de geração da gota de 2 $\mu\text{L/s}$. O ângulo de contato foi medido em triplicata de cada tratamento e através da média de 5 gotas em cada réplica. Conforme a gota era depositada na superfície do filme a imagem era registrada pelo software SCA 20 pertencente ao equipamento para posterior cálculo do ângulo formado.

2.6.3 Propriedades Mecânicas

Os filmes foram caracterizados quanto à resistência tração (RT), alongamento na ruptura (E) e módulo de elasticidade (M) utilizando um Extenciómetro (ZwickRoell Z005, Alemanha) de acordo com o método padrão D882-02 (ASTM, 2002). Os filmes foram fracionados em 10 tiras de $10 \times 1,5$ cm na orientação transversal e longitudinal. A velocidade de tração aplicada foi de 200 mm/s, velocidade de pós-teste de 500 mm/s e distância de separação das garras de 50 mm. A RT foi obtida através da Equação 3, o E através da Equação 4 e o M através da Equação 5.

$$RT = \frac{F}{A} \quad (3)$$

$$E = \frac{I_d}{F_d} \times 100 \quad (4)$$

$$M = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (5)$$

Sendo, RT (MPa); F (N) máxima força obtida e A (m^2) área da secção transversal do filme. E (%); I_d (mm) distância inicial de separação das garras e F_d (mm) distância final de alongamento. M (GPa); σ (GPa) estresse axial e ε deformação do material.

Outra caracterização mecânica estudada foi a análise de variação mecânica dinâmica (DMA) utilizando um DMA (Tryton T101423D TTDMA, Reino Unido). Os filmes

foram fracionados em tiras de 30×5 mm. A temperatura aplicada para a varredura foi 30 até 100 °C, a força dinâmica aplicada foi de 1 N, frequência de 1 MHz e taxa de aquecimento de 5 °C/min.

2.6.4 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi avaliada de acordo com a metodologia padrão E96-00 (ASTM, 2000). As variações de massa da célula de permeação foram medidas a cada 24 horas por 7 dias. O PVA foi calculado utilizando a Equação 6.

$$PVA = \frac{W \cdot L}{A \cdot t \cdot \Delta P} \quad (6)$$

Sendo, PVA (g.mm/m².d.kPa); W (g) massa obtida da célula de permeação; L (mm) espessura do filme; A (m²) área de filme exposta; t (dia) tempo de ganho de massa; ΔP (kPa) diferença de pressão de vapor através do filme.

2.6.5 Permeabilidade ao oxigênio (PO)

A PO dos filmes foi avaliada em permeabilímetro de difusão de gases (Gas Permeameter DP-100A, Estados Unidos). As determinações foram realizadas em duplicata utilizando círculos de 5 cm de diâmetro de cada filme. O filme foi colocado na câmara de permeação do equipamento onde fica com área delimitada exposta para a permeação do gás. O equipamento mede quanto de oxigênio (cm³/m.s.kPa) que transpassou a extensão do filme no período de 3 h.

2.6.6 Propriedades térmicas

O comportamento térmico dos filmes de PLA e PLA/nanocompósitos foram determinados através de termogravimetria TGA (TA instruments TGAQ500, Estados Unidos), conforme descrito para a caracterização térmica dos SNCs.

2.6.7 Difração de raios-X

A cristalinidade dos filmes foi avaliada através dos difratogramas de raios-X obtidos a partir de difratômetro de raios-X (Bruker, D8 Advance, EUA). A varredura foi realizada em 2θ na região de 3 a 40 °. A voltagem utilizada foi de 40 kV e a corrente foi de 40 mA.

2.6.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microestrutura dos filmes foi avaliada em microscópio eletrônico de varredura (NOVA 200 NanoSEM, Estados Unidos) com voltagem de aceleração de elétrons entre 5 e 10 kV. Os filmes foram cortados no sentido transversal utilizando nitrogênio líquido para a ruptura da estrutura. Após foram recobertos com camada de ouro para amplificar a condutividade dos materiais. As aproximações aplicadas na análise foram de 3000 $\times$.

2.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

As médias e desvios padrão das análises realizadas no estudo estão apresentadas ao longo dos resultados. Para verificar as diferenças significativas entre as médias aplicou-se análise de variância (ANOVA) seguida de teste de *Tukey* com intervalo de confiança de 95%.

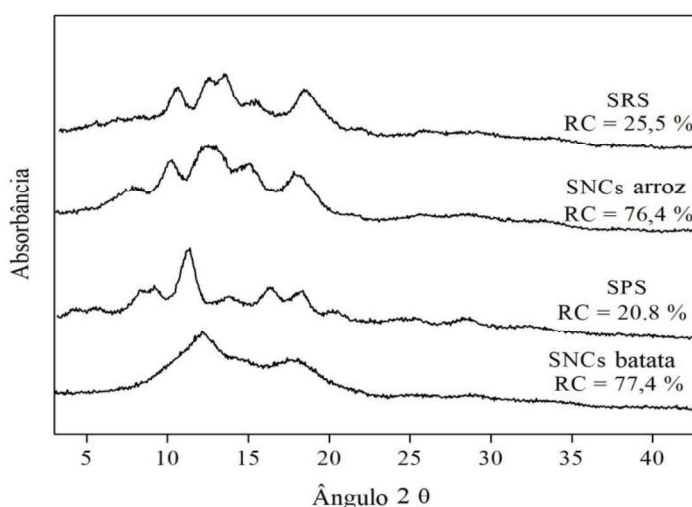
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SNCs

A Figura 1 mostra os difratogramas e a cristalinidade relativa para os amidos nativos e SNCs. O DRX tem sido muito utilizado para avaliar a cristalinidade dos materiais e observar mudanças nas estruturas cristalinas devido a aplicação de modificações químicas (ZHOU et al., 2016). A hidrólise aplicada para a produção dos SNCs para ambos os amidos aumentou a cristalinidade relativa em mais de 3 vezes quando comparado com a cristalinidade dos amidos nativos. É possível observar que os picos dos SNCs ficaram menos definidos e com maiores amplitudes contribuindo para esse acréscimo no percentual de cristalinidade. O processo de hidrólise aplicado para a obtenção dos nanocristais atua quebrando ligações na parte amorfa do amido mantendo a parte cristalina, consequentemente aumentando o grau de cristalinidade (MUKURUMBIRA et al., 2017). As frações de amido não cristalinas como, amilose e demais frações de açúcares, são removidas ao final do processo deixando apenas a

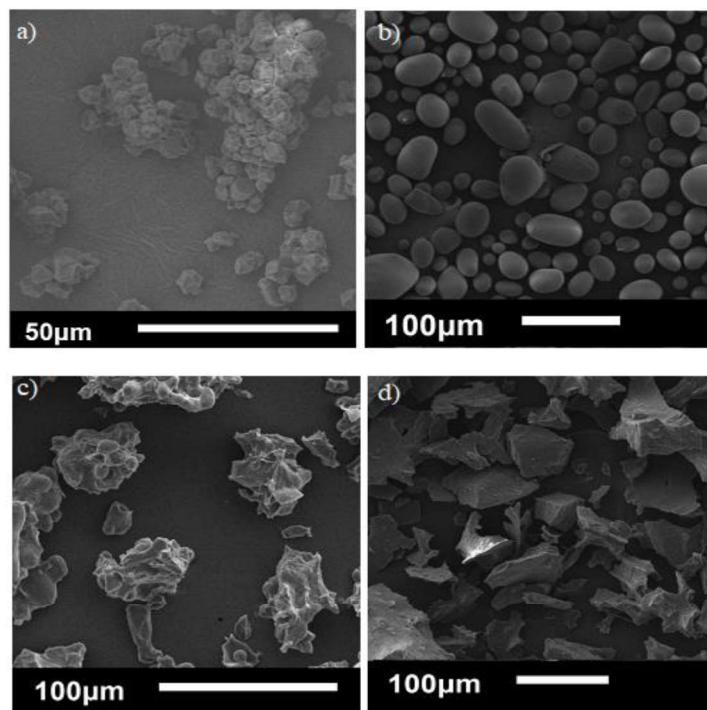
porção com alta cristalinidade (DUFRESNE, 2014). O mesmo comportamento referente ao aumento de cristalinidade com a aplicação de hidrólise foi reportada em outros estudos (HAO et al., 2017; REN et al., 2014). A aplicação de estruturas com altos teores de cristalinidade em embalagens pode aumentar a cristalinidade dos filmes melhorando as propriedades dos mesmos (HARI et al., 2018).

Figura 1 - Difratomogramas e cristalinidade relativa (RC) dos amidos de arroz (SRS) e batata (SPS) nativos e dos nanocristais de amido de arroz (SNCs arroz) e batata (SNCs batata)



As micrografias dos amidos nativos e do SNCs estão apresentadas na Figura 2. Os amidos de arroz e batata nativos apresentam diferenças quanto à sua morfologia devido às suas características botânicas serem diferentes. O arroz é um cereal que apresenta grânulos com tamanho menor, bordas irregulares e laterais mais retas. Os SNCs (Figura 2c) obtidos mostram que a estrutura do grânulo foi afetada pelo processo ácido, pois a morfologia dos grânulos foi alterada e é possível perceber a aglomeração dos grânulos após o processo. A batata é classificada como um tubérculo e apresenta grânulos de amido maiores e com bordas bem definidas e arredondadas. Os SNCs (Figura 2d) produzidos a partir do amido de batata foram fortemente afetados pelo processo de hidrólise. Os grânulos foram degradados e formaram cristais com delimitações retas e fraturadas. Comportamento similar das microestruturas observadas foi descrito por Zhou et al. (2016). Além disto, o autor sugeriu que a tendência de aglomeração dos SNCs ocorre devido a presença de grande número de grupamentos OH expostos durante o processo de hidrólise e que são capazes de se conectarem por ligações de hidrogênio.

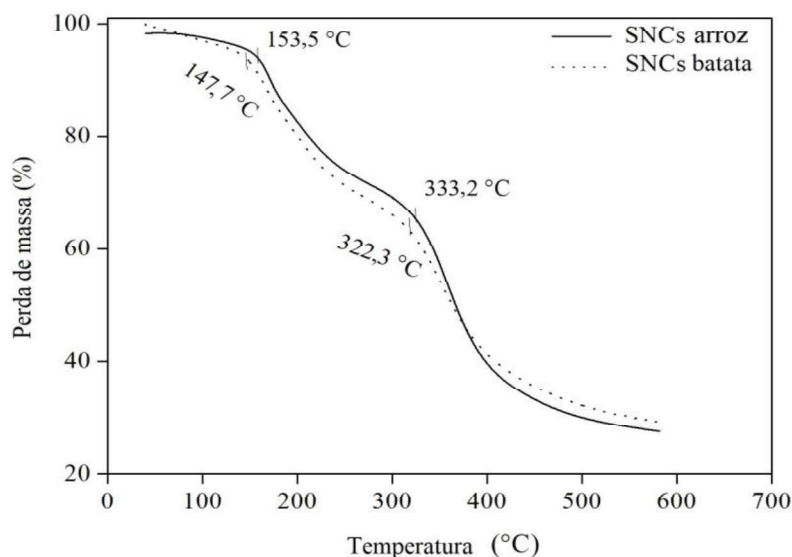
Figura 2 - Micrografias (a) amido de arroz nativo, (b) amido de batata nativo, (c) nanocristais de amido arroz 7 d e (d) nanocristais de amido de batata 5 d



A Figura 3 mostra a termogravimetria dos nanocristais de amido de arroz e batata. O termograma evidencia duas etapas da curva, a primeira com temperaturas por volta de 150 °C onde os nanocristais mostraram em torno de 10% (m/m) de perdas de peso e a segunda etapa em torno de 330 °C onde os amidos apresentam em torno de 60% de perda de peso. De acordo com Dufresne (2014) a presença de dois picos é comum em SNCs e esse comportamento é atribuído a heterogeneidade da cristalinidade do material, onde parte cristalina com maior empacotamento molecular só é degradada com temperaturas mais elevadas referente a segunda zona (por volta de 300 °C). O comportamento do termograma da Figura 3 foi o mesmo para ambos os tipos de SNCs, no entanto, as diferenças observadas nas temperaturas são referentes as características botânicas dos materiais que são obtidos a partir de diferentes fontes de amido. Segundo Lecorre, Bras e Dufresne (2012) as diferenças de teores de amilose/amilopectina, organização estrutural, cristalinidade e demais materiais de composição interferem diretamente nas propriedades térmicas dos materiais. Aliado a isto, em geral a temperatura de maior perda de massa dos amidos nativos é por volta de 300 °C, no entanto, quando se produz SNCs através do processo de hidrólise com ácido sulfúrico, os grupamentos sulfatos do ácido podem estar presentes na superfície dos SNCs e catalisar o

processo de despolimerização com o aumento de temperatura, assim acelerando a perda de massa do material.

Figura 3 - Termograma dos nanocristais de amido de arroz (SNCs arroz) e nanocristais de amido de batata (SNCs batata)

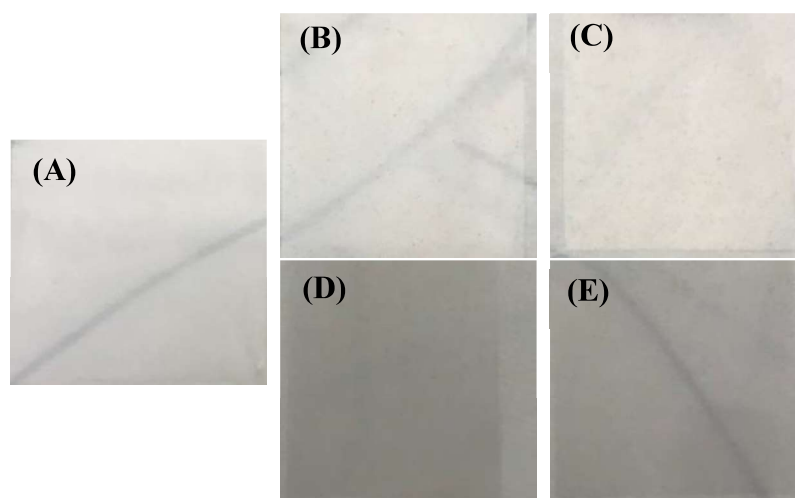


A caracterização térmica quanto à perda de massa dos SNCs foi necessária para estabelecer a temperatura ideal para a condução do processo de extrusão. O polímero a ser incorporado os SNCs, o PLA, é geralmente processado a temperaturas de 160 °C. Portanto, a partir do estudo de TGA foi estabelecido que os SNCs poderiam ser aplicados somente em temperaturas de no máximo 140 °C, para que o material não degradasse e fosse incorporado de forma adequada aos filmes

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PLA

A Figura 4 mostra o aspecto dos diferentes filmes de PLA produzidos. A adição dos SNCs na concentração de 0,5% (Figura 4b e Figura 4c) alterou o aspecto dos filmes deixando-os mais escuro em comparação com o controle (Figura 4a), porém quando comparados com os filmes contendo SNCs na concentração de 1% (Figura 4d e Figura 4e) se observou que o aumento da concentração intensificou a coloração escura de SNCs.

Figura 4 - Filmes de PLA (a) controle, (B) contendo SNCs de arroz 0,5%, (C) contendo SNCs de batata 0,5%, (D) contendo SNCs de arroz 1% e (E) contendo SNCs de batata 1%



3.2.1 Propriedades óticas e hidrofobicidade

A Tabela 2 mostra a diferença total de cor dos ΔE^* e a opacidade (OP) dos filmes. A ΔE^* dos filmes contendo os SNCs aumentou conforme a concentração dos SNCs foi acrescida. A diferença total de cor é um parâmetro que avalia mudanças globais de coloração quando comparados com o padrão do equipamento. As variações apresentadas pelo ΔE^* indicam que os SNCs foram afetados pela aplicação de calor durante o processo de extrusão. Portanto, acredita-se que durante o processo de incorporação dos SNCs a elevada temperatura associada à presença de carboidratos de tamanhos diversos (mono, di, oligossacarídeos) podem ter provocado reações de caramelização (GOUDARZI; SHAHABI-GHAHFARROKHI, 2018).

A hidrofobicidade dos filmes foi avaliada através da determinação do ângulo de contato para os diferentes filmes elaborados. A Tabela 2 mostra os ângulos de contato obtidos utilizando água como solvente. O ângulo de contato pode variar de 0 até 150 °, para valores abaixo de 90 °C considera-se os filmes com natureza hidrofílica e para ângulos acima de 90 °C o material apresenta natureza hidrofóbica (MICHAEL et al., 2018). Todos os filmes elaborados apresentaram natureza hidrofóbica, pois apresentaram ângulo superior a 90 °C. Os filmes (PLA/PSNCs 0,5% e PLA/PSNCs 1%) incorporados de SNCs obtido a partir de amido de batata apresentaram ângulos de contato estatisticamente ($p < 0,05$) igual entre si e estatisticamente diferente do filme controle. A adição dos SNCs obtidos a partir de amido de batata aumentou a natureza hidrofóbica do material, segundo Slavutsky e Bertuzzi (2014) esse

efeito pode se atribuído a forte interação entre SNCs de batata com a matriz do PLA através de ligações de ponte de hidrogênio, consequentemente reduzindo a disponibilidade de interações com a água.

Tabela 2 - Propriedades óticas e ângulo de contato dos filmes de PLA controle e contendo SNCs

Filmes	Propriedades óticas		Ângulo de contato (°)
	ΔE^*	Opacidade (%)	
PLA	$1,07^c \pm 0,05$	$29,1^d \pm 0,2$	$103,7^b \pm 0,3$
PLA/RSNCs 0,5%	$2,67^d \pm 0,07$	$29,8^c \pm 0,2$	$102,6^c \pm 0,3$
PLA/RSNCs 1%	$4,03^b \pm 0,07$	$31,8^b \pm 0,6$	$102,7^c \pm 0,2$
PLA/PSNCs 0,5%	$3,37^c \pm 0,03$	$30,2^c \pm 0,5$	$108,1^a \pm 0,2$
PLA/PSNCs 1%	$4,36^a \pm 0,07$	$35,4^a \pm 0,2$	$107,9^a \pm 0,1$

Médias $\pm$ desvio padrão. Letras sobrescritas diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0,05$); PLA, ácido polilático; PLA/RSNCs 0,5%, filmes de PLA contendo 0,5% de SNCs de arroz; PLA/RSNCs 1%, filmes de PLA contendo 1% de SNCs de arroz; PLA/PSNCs 0,5%, filmes de PLA contendo 0,5% de SNCs de batata; PLA/PSNCs 1%, filmes de PLA contendo 1% de SNCs de batata.

A opacidade dos filmes, como ocorreu para o ΔE^* , foi influenciada pela adição dos SNCs, Conforme a concentração dos SNCs aumentou, a opacidade dos filmes também aumentou. De acordo com Romani, Prentice-Hernández e Martins (2017) o aumento da opacidade atua como barreira para a passagem de luz através da embalagem. Para embalagens destinadas a aplicações na área alimentar, a redução da penetração de luz contribuir para a redução de reações que podem deteriorar os alimentos, consequentemente aumentando a vida útil dos produtos.

3.2.2 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes estão apresentadas na Tabela 3. Os filmes foram caracterizados no sentido longitudinal e no sentido transversal, uma vez que a extrusora tubular biorientada usada para a produção dos filmes orienta os filmes no sentido longitudinal o que implica em diferentes propriedades dependendo do corte do filme. Segundo Baek et al. (2018) as variações no tipo de processo e o equipamento usado para obtenção dos filmes altera as características dos filmes produzidos. A Tabela 2 mostra diferentes características

das embalagens no sentido longitudinal e transversal, além de diferentes variações sofridas pela adição dos SNCs. De forma geral, no sentido longitudinal (sentido do estiramento que o equipamento aplica nos filmes) as propriedades mecânicas são superiores que as obtidas no sentido transversal. De acordo com Rosato, Rosato e Rosato (2004) isso ocorre devido o sentido do estiramento aplicado no material termoplástico que consiste na relação entre o sentido axial da orientação molecular do material e o estresse mecânico sofrido pelo polímero, consequentemente alterando as propriedades mecânicas do material.

O M demonstra a relação entre a tensão de estresse e a tensão elástica. O M foi reduzido para todos os filmes contendo os SNCs quando comparados com o controle, tanto na orientação longitudinal quando na orientação transversal. O mesmo efeito foi observado no estudo de Baek et al. (2018) em algumas concentrações de nanocompósito de dióxido de titânio. A redução do módulo de elasticidade é atribuída ao aumento da rigidez e da tenacidade do PLA devido à adição das nanopartículas que aumenta a fragilidade dos filmes.

A RT dos filmes no sentido longitudinal se manteve estatisticamente igual, em torno de 18 MPa, para os tratamentos com adição de 0,5 e 1% de SNCs de batata. Para o sentido transversal o tratamento PLA/PSNCs 1% mostrou aumento da RT de 36,6 MPa (PLA controle) para 38,9 MPa. Os SNCs obtidos a partir de amido de batata apresentaram influência positiva, aumentando a RT. Acredita-se que os SNCs de batata tenham sido homogeneizados de forma mais uniforme na matriz de PLA, pois segundo Wang et al. (2020) a incorporação adequada dos SNCs no polímero pode favorecer a formação de pontes de hidrogênio entre o PLA e as hidroxilas presentes nos SNCs. Outro ponto importante, foi a redução da RT causada pelos SNCs obtidos a partir de arroz. Acredita-se que a aglomeração observada na micrografia dos SNCs de arroz pode ter provocado esse efeito. Chang e Han (2017) verificaram similar comportamento no seu estudo, o processo de aglomeração pode dificultar a incorporação adequada dos SNCs nos polímeros e reduzir a capacidade de formar ligações de hidrogênio, consequentemente reduzindo a RT.

O E dos filmes de PLA controle e contendo os SNCs apresentados na Tabela 3 mostraram diferenças no comportamento quanto à adição dos SNCs para o sentido longitudinal e transversal. No sentido longitudinal, a E foi reduzida significativamente ($p < 0,05$) com a adição dos SNCs, enquanto que para a avaliação transversal a E aumentou significativamente ($p < 0,05$) com a adição dos SNCs. Niu et al. (2018) observaram a redução da E com adição de 10% de nanofibras em matriz de PLA e atribuíram esse comportamento a capacidade do nanomaterial em fornecer rigidez aos filmes e consequentemente reduzir a capacidade de alongamento.

Tabela 3 - Propriedades mecânicas dos filmes de PLA controle e PLA contendo os nanocristais de amido de arroz e batata

Filme	Transversal			Longitudinal		
	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência a tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência a tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
PLA	506,79 ^a ± 1,3	18,02 ^a ± 0,5	42,11 ^d ± 3,3	1048 ^a ± 4,8	36,62 ^b ± 0,7	595,82 ^a ± 3,7
PLA/RSNCs 0,5%	386,08 ^b ± 3,1	12,85 ^b ± 0,4	88,63 ^c ± 2,1	793,41 ^b ± 3,9	24,08 ^d ± 0,6	4,91 ^b ± 0,3
PLA/RSNCs 1%	304,86 ^c ± 1,3	12,23 ^b ± 0,9	88,06 ^c ± 1,4	725,82 ^d ± 3,7	20,42 ^c ± 1,0	5,00 ^b ± 0,3
PLA/PSNCs 0,5%	334,63 ^c ± 2,9	18,05 ^a ± 0,4	136,64 ^a ± 2,7	584,76 ^c ± 2,0	27,62 ^c ± 1,3	5,54 ^b ± 0,3
PLA/PSNCs 1%	315,44 ^d ± 2,2	18,54 ^a ± 0,4	129,61 ^b ± 3,5	740,16 ^c ± 1,0	38,92 ^a ± 0,7	5,91 ^b ± 0,5

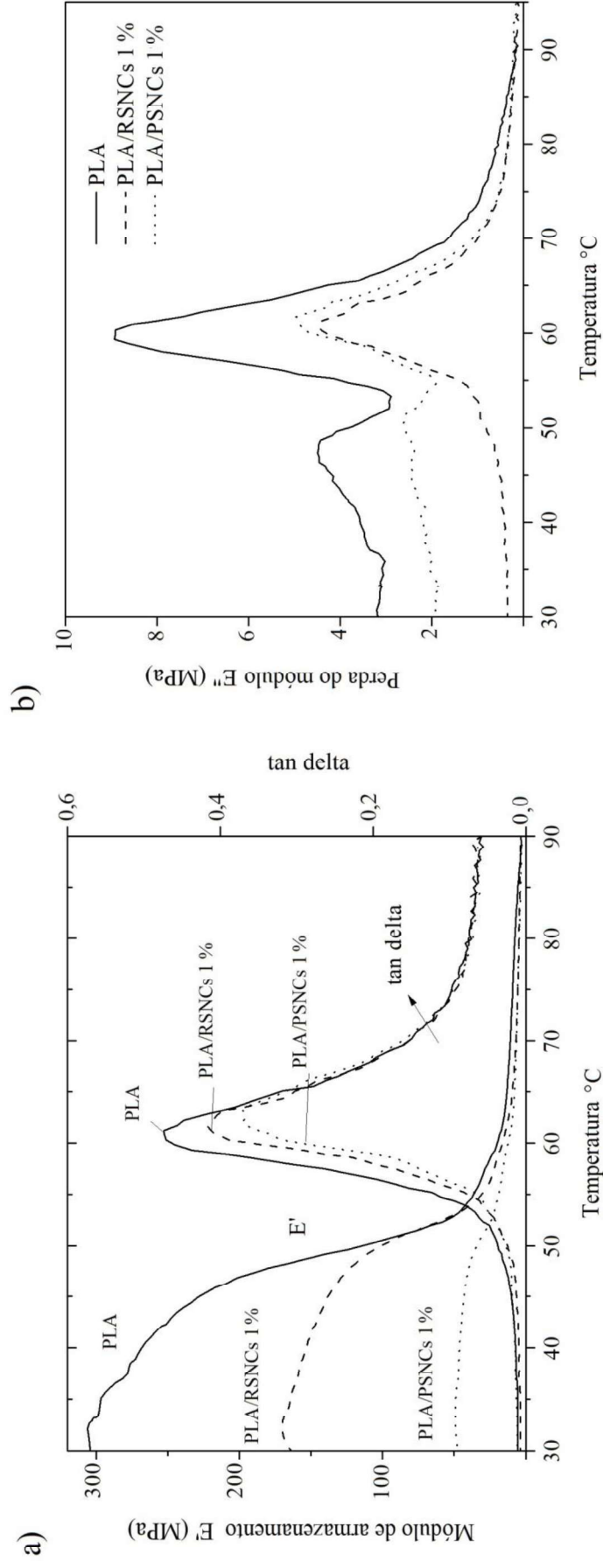
Médias ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0,05$); PLA, ácido polilático; PLA/RSNCs 0,5%, filmes de PLA contendo 0,5% de SNCs de arroz; PLA/RSNCs 1%, filmes de PLA contendo 1% de SNCs de arroz; PLA/PSNCs 0,5%, filmes de PLA contendo 0,5% de SNCs de batata; PLA/PSNCs 1%, filmes de PLA contendo 1% de SNCs de batata.

Sung, Chang e Han (2017) relataram que nanomateriais podem apresentar esse efeito endurecedor que levam a fratura do material com o estresse. Acredita-se que o processo de orientação longitudinal aliado a adição dos SNCs pode provocar o enrijecimento do material e consequente redução da capacidade de alongamento. Por outro lado, quando se trata do sentido transversal, os SNCs contribuíram para o aumento da extensibilidade do material. Os SNCs interagiram com o material de forma a reduzir a fraturabilidade e intensificar a capacidade de alongamento. De acordo com Baek et al. (2018) a tenacidade e alongamento do material dependem do processo e da interação com a matriz.

A Figura 5 mostra a avaliação de DMA para o filme controle de PLA e os filmes de PLA contendo SNCs na concentração de 1%. As propriedades dinâmicas dos materiais estão ligadas a características estruturais e a morfologia dos polímeros e materiais formados (LOPEZ et al., 2014). O módulo de armazenamento (E') foi reduzido para todos os tratamentos na faixa de temperatura estudada. A adição dos SNCs contribuiu para a redução ainda mais acentuada do E' . Efeito similar foi verificado por Sanyang et al. (2016) que atribuíram a redução do E' ao longo da temperatura estudada devido a característica amorfa do material.

A tan delta é outro parâmetro que pode ser medido em análises de DMA e está associado ao movimento molecular do material definido pela relação entre a perda do módulo e módulo de armazenamento ($\tan \delta = E''/E'$). Além disto, a tan delta é capaz de avaliar a energia dissipada dos materiais submetidos a variações de temperatura estabelecendo a temperatura de transição vítrea dos materiais (T_g) (LOPEZ et al., 2014). Os filmes de PLA controle, PLA/RSNCs 1% e PLA/PSNCs 1% apresentaram T_g de 58,7 °C, 60,5 °C e 63,1 °C, respectivamente. A temperatura de transição vítrea indica quando as cadeias poliméricas aumentam a sua mobilidade. Kristo e Biliaderis (2007) verificaram aumento da T_g com a adição de SNCs em filmes e atribuíram esse comportamento a capacidade dos SNCs em formar pontes de hidrogênio entre os SNCs e a cadeia amorfa do polímero, consequentemente reduzindo a mobilidade das cadeias e tornando-as mais resistentes a variações de temperatura.

Figura 5 - Espectro de DMA dos filmes controle (PLA), contendo 1% de SNCs de arroz (PLA/RSNCs 1%) e contendo 1% de SNCs de batata (PLA/PSNCs 1%). a) Módulo de armazenamento E' e $\tan \delta$ e b) perda do módulo E''



3.2.3 Permeabilidade ao oxigênio (PO) e permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Os resultados da PO obtida para os filmes de PLA e PLA contendo os SNCs está apresentada na Tabela 4. Os filmes de PLA elaborados com as menores concentrações de SNCs (0,5%) não foram avaliados quanto a PO, pois o efeito provocado pela adição da maior concentração de SNCs foi menor que o esperado. A adição dos nanocristais a matriz polimérica do PLA provocou aumento na permeabilidade ao oxigênio dos filmes. De acordo Sung, Chang e Han (2017) as variações de permeabilidade ao oxigênio em sistemas/matriz contendo aditivos estruturais pode ser alterada devido a formação de tortuosidades do sistema restringindo ou facilitando a percolação dos gases. A transmissão de gases também está relacionada com fatores como o fenômeno de dissolução, interação entre as moléculas e o gás, influência da cristalinidade, porosidade e capacidade de retenção. Palai et al. (2019) observaram efeito similar de redução da PO em filmes de PLA com a adição de amido. Esse comportamento foi atribuído a alterações do sistema de transmissão de gases provocados pela adição de outro constituinte (amido) que pode alterar a interação molecular e consequentemente desestabilizar o sistema contribuindo para a permeação de oxigênio. Palai, Mohanty e Nayak (2020) comentam que o PLA apresenta baixa permeabilidade ao oxigênio, mas observaram que a adição de Poli(butileno-succinato) promoveu alteração da estrutura do material e facilitou a permeação dos gases, comportamento similar ao observado neste estudo.

Os resultados para a PVA dos filmes de PLA e contendo SNCs estão descritos na Tabela 4. A adição de SNCs de arroz 1% na matriz de PLA provocou aumento da PVA para 0,71 g.mm/d.m².KPa, enquanto que a adição de 1% de SNCs obtidos a partir de amido de batata provocou redução do PVA para 0,58 g.mm/d.m².KPa. O aumento da PVA com adição de SNCs foi reportado por Charoenthai et al. (2018) que avaliaram a adição de SNCs obtidos a partir de mandioca e aplicados em metilcelulose. Os autores atribuíram esse comportamento ao aumento da porosidade causado pela adição de nanomateriais que podem tornar a matriz descontínua aumentando a permeação de vapor de água. Por outro lado a redução da PVA foi reportada por outros autores (KRISTO; BILIADERIS 2007; LI et al., 2015). Ambos atribuem essa redução à dispersão adequada dos SNCs quem mantém a matriz coesa e dificulta a passagem das moléculas de água. De acordo Sung, Chang e Han (2017) a PVA pode ser melhorada com a adição de nanomateriais dispersos de forma aquedada e compatíveis com a matriz do polímero, pois promovem reforço estrutural em escala nanométrica. Outra resposta observada foram as diferenças no comportamento da PVA obtidas pelos amidos extraídos a partir de fontes diferentes (arroz e batata), acredita-se que as diferenças observadas podem

estar ligadas as características dos materiais como, tamanho, cristalinidade e compatibilidade entre os materiais.

Tabela 4 - Permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio dos filmes de PLA controle e contendo os SNCs

Filmes	Permeabilidade ao oxigênio (ml.mm/MPa/min/cm ²)	Permeabilidade ao vapor de água (g.mm/d.m ² .kPa)
PLA	2,99E-05 ^a ± 4E-07	0,63 ^{b,c} ± ,.02
PLA/RSNCs 0,5%	-	0,66 ^b ± 0,01
PLA/RSNCs 1%	3,11E-05 ^b ± 4E-07	0,71 ^a ± 0,02
PLA/PSNCs 0,5%	-	0,61 ^c ± 0,01
PLA/PSNCs 1%	3,29E-05 ^b ± 2E-06	0,58 ^d ± 0,02

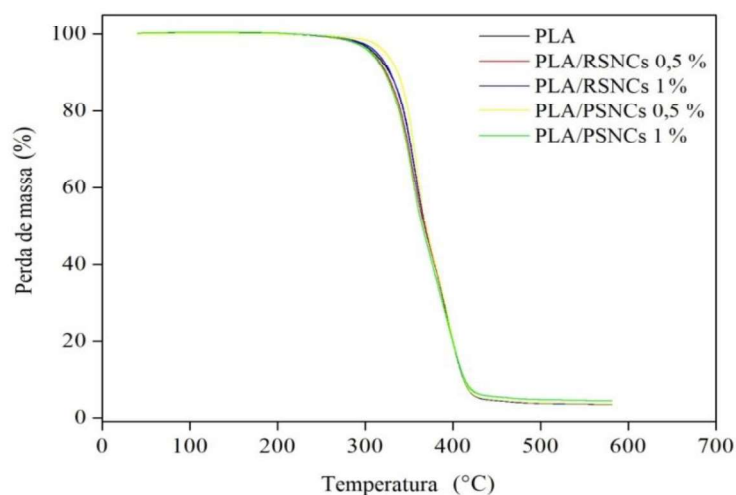
Médias ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0,05$); PLA, ácido polilático; PLA/RSNCs 0,5%, filmes de PLA contendo 0,5% de SNCs de arroz; PLA/RSNCs 1%, filmes de PLA contendo 1% de SNCs de arroz; PLA/PSNCs 0,5%, filmes de PLA contendo 0,5% de SNCs de batata; PLA/PSNCs 1%, filmes de PLA contendo 1% de SNCs de batata.

3.2.4 Análise térmica dos filmes de PLA

Os termogramas obtidos através da análise de TGA para os filmes de PLA controle e PLA contendo os SNCs estão exibidos na Figura 6. Através da Figura 6 se verificou que o estágio de maior perda de massa dos filmes foi na faixa entre 290 e 380 °C. Temperaturas de degradação similares para o PLA foram verificadas por Putri et al. (2020). Portanto, a faixa de temperatura de degradação observada no termograma TGA é predominante do polímero de PLA. A adição dos SNCs as matrizes de PLA mostraram pequena influência na alteração da temperatura de degradação dos filmes, mas não teve efeito suficiente para alterar em grande escala a resistência térmica. As temperaturas de degradação máxima observadas para os filmes PLA, PLA/RSNCs 0,5%, PLA/RSNCs 1%, PLA/PSNCs 0,5% e PLA/PSNCs 1% foram respectivamente, 357,7, 353,9, 356,6, 357,2, e 353,8 °C. Orsuwan et al. (2016) avaliaram a incorporação de nanopartículas de prata em matriz de polissacarídeo e não verificaram efeito no aumento na temperatura de degradação. De acordo com o termograma TGA dos SNCs (Figura 2) a temperatura de maior perda do material foi por volta de 330 °C, no entanto, embora a temperatura de degradação máxima dos SNCs seja

mais baixa que do PLA, a adição dos SNCs não influenciou a temperatura global de degradação indicando a homogeneidade dos filmes de PLA contendo os SNCs.

Figura 6 - Termograma dos filmes de PLA controle e contendo os nanocristais de amido de arroz e batata

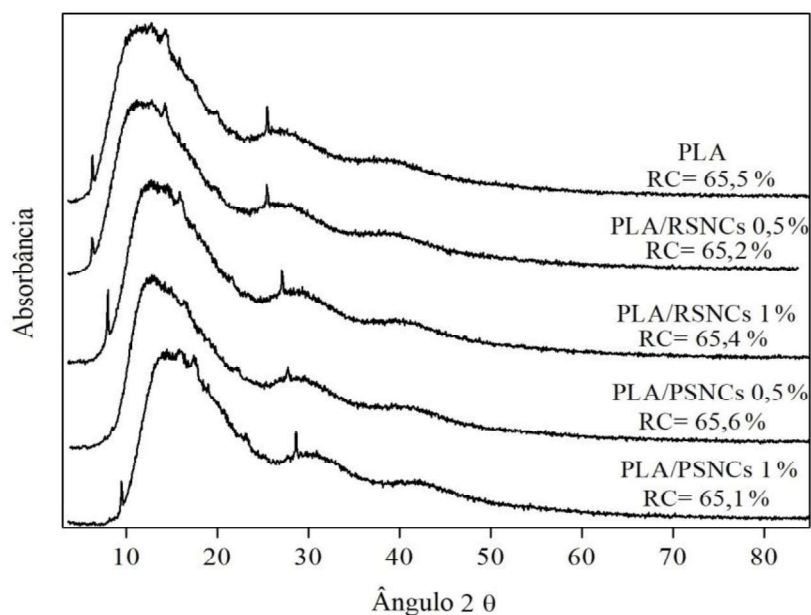


PLA, ácido polilático; PLA/RSNCs 0,5%, filmes de PLA contendo 0,5% de SNCs de arroz; PLA/RSNCs 1%, filmes de PLA contendo 1% de SNCs de arroz; PLA/PSNCs 0,5%, filmes de PLA contendo 0,5% de SNCs de batata; PLA/PSNCs 1%, filmes de PLA contendo 1% de SNCs de batata.

3.2.5 Propriedades estruturais

A cristalinidade dos filmes de PLA controle e PLA adicionado dos SNCs estão mostradas nos difratogramas da Figura 7. Para todos os filmes elaborados existe um pico acentuado na região entre 10 e 25 ° característico do PLA. Palai et al., 2019 e Palai, Mohanty e Nayak (2020) estudaram filmes de PLA e verificaram o mesmo pico na região 2θ , o que caracteriza o material. As adições dos SNCs nas matrizes de PLA não alteraram a intensidade e localização dos picos, consequentemente não alterando a cristalinidade relativa que é obtida através da relação entre a cristalinidade de zonas amorfas e cristalinas. O fato da cristalinidade não ter sido modificada corrobora com as respostas de PO e PVA que sofreram sucintas modificações com a adição dos SNCs. De acordo com Sung, Chang e Han (2017) a cristalinidade dos materiais está ligada as respostas de permeação, materiais mais cristalinos são mais compactos e dificultam a percolação de gases.

Figura 7 - Difratomogramas e cristalinidade relativa (RC) dos filmes de PLA controle e contendo os nanocristais de amido de arroz e batata

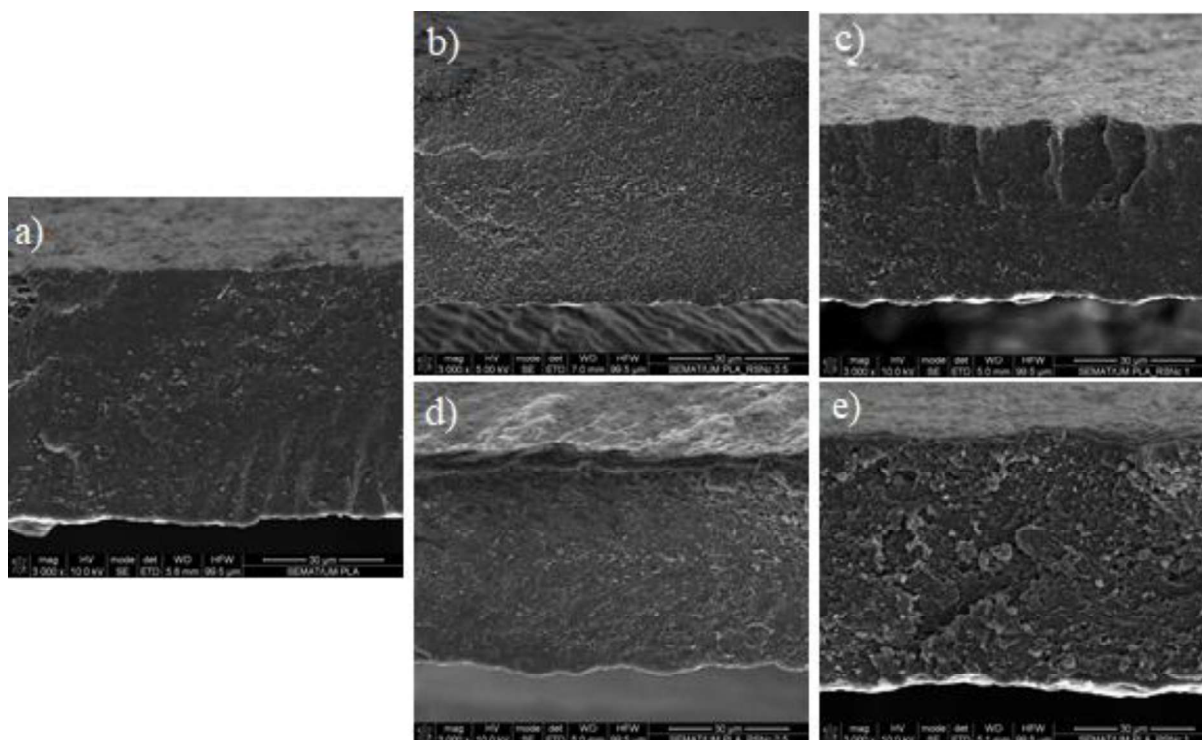


PLA, ácido polilático; PLA/RSNCs 0,5%, filmes de PLA contendo 0,5% de SNCs de arroz; PLA/RSNCs 1%, filmes de PLA contendo 1% de SNCs de arroz; PLA/PSNCs 0,5%, filmes de PLA contendo 0,5% de SNCs de batata; PLA/PSNCs 1%, filmes de PLA contendo 1% de SNCs de batata.

A micrografia dos filmes de PLA controle e adicionados de SNCs estão mostradas na Figura 8. De forma geral, os filmes se mostraram coesos, homogêneos e não foram verificados a presença de cristais expostos nos cortes. Os pequenos pontos brancos presentes em alguns cortes são devidos a fratura da matriz contínua provocada pelo nitrogênio líquido. A maior diferença estrutural observada entre os filmes de PLA e os filmes contendo os SNCs foi a presença de maior porosidade nos filmes que contém os SNCs. Acredita-se que essa porosidade esteja ligada a incorporação dos SNCs que podem ter tornando a matriz mais descontínua. Wang et al. (2020) observaram a presença de poros de tamanhos variados ao longo da matriz polimérica de PLA contendo nanocristais de celulose. Esse efeito foi atribuído a liberação do solvente devido a aplicação de temperaturas de evaporação. Portanto, acredita-se que a porosidade encontrada tenha relação com a umidade mínima de 3% presente nos SNCs. A porosidade observada pode estar relacionada com as repostas de permeabilidade, pois os filmes contendo os SNCs, de forma geral, demonstraram maior facilidade de percolação de gases de oxigênio e vapor de água. Sung, Chang e Han (2017) comentam que o processo de incorporação de nanocristais em filmes através do método de extrusão é

extremamente apropriado, pois favorece o processo de homogeneização e forma filmes com grande homogeneidade.

Figura 8 - Micrografia do corte transversal dos filmes (a) PLA (controle), (b) PLA contendo 0,5% de SNCs de arroz (PLA/RSNCs 0,5%), (c) PLA contendo 1% de SNCs de arroz (PLA/RSNCs 1%), (d) PLA contendo 0,5% de SNCs de batata (PLA/PSNCs 0,5%) e (e) PLA contendo 1% de SNCs de batata (PLA/PSNCs 1%)



4 CONCLUSÃO

A aplicação de ambos os nanocristais promoveram alterações nas propriedades dos filmes de PLA produzidos. Os nanocristais produzidos a partir de amido de batata provocaram maiores alterações nos filmes. A resistência à tração no corte longitudinal aumentou para 38,6 MPa com a adição de 1% SNCs obtido a partir de amido de batata enquanto que o filme padrão apresentou 36,4 MPa. Junto a isto, na avaliação das propriedades mecânicas, no sentido transversal dos filmes, os filmes produzidos com 0,5% SNCs de batata apresentaram alongamento de 163,4%, sendo 3 vezes maior que o alongamento do filme controle. Quanto às propriedades de barreira, a permeabilidade ao oxigênio aumentou com a adição dos nanocristais, porém a permeabilidade ao vapor de água foi reduzida com a adição 1% SNCs de batata em comparação com o filme controle. Ao verificar a estrutura dos filmes

formados, o grau de cristalinidade não foi alterado com a adição dos nanocristais, porém as micrografias do corte transversal mostraram alterações estruturais como o aumento da porosidade com a adição dos nanocristais. Outro ponto importante verificado foi o aumento da temperatura de transição vítrea com a adição de SNCs 1%, que aumentou de 60,5 °C (controle) para 63,3 °C. Portanto, a adição dos nanocristais obtidos a partir de amido batata na concentração de 1% promoveu as maiores modificações nos filmes de PLA tornando-os mais resistentes e ampliando a aplicabilidade comercial.

AGRADECIMENTOS

Este estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código Financeiro 001. Os autores gostariam de agradecer ao Centro de Microscopia Eletrônica do Sul/Universidade Federal do Rio Grande/Brasil (CEME-SUL/FURG) pela análise de MEV e DRX e ao Instituto de Polímeros e Compósito pertencente a Universidade do Minho pela infraestrutura para a elaboração e caracterização dos filmes.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM. **Standard test methods for water vapor transmission of material E96-00**. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Material, 2000.
- ASTM. **Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting, D882-02**. Philadelphia: American Society for Testing and Material, 2002.
- BAEK, N.; KIM, Y. T.; MARCY, J. E.; DUNCAN, S. E.; KEEFE, S. F. O. Physical properties of nanocomposite polylactic acid films prepared with oleic acid modified titanium dioxide. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 17, p. 30–38, 2018.
- CHAROENTHAI, N.; WICKRAMANAYAKA, A.; SUNGTHONGJEEN, S.; PUTTIPIATKHACHORN, S. Use of cassava starch nanocrystals to make a robust rupturable pulsatile release pellet. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 47, p. 283–290, 2018.
- CLIFTON, P.; KEOGH, J. Starch. In: **Encyclopedia of Food and Health**. [s.l.] Elsevier Inc, 2015. p. 146–151.
- CONCHA, B. B. S.; AGAMA-ACEVEDO, E.; NUÑEZ-SANTIAGO, M. C.; BELLO-PEREZ, L. A.; GARCIA, H. S.; ALVAREZ-RAMIREZ, J. Acid hydrolysis of waxy starches with different granule size for nanocrystal production. **Journal of Cereal Science**, v. 79, p. 193–200, 2018.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4^o ed. São Paulo: Artmed, 2010.

DUFRESNE, A. Crystalline starch based nanoparticles. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 19, n. 5, p. 397–408, 2014.

ELIACIN, M.; SCARAGLINO, F. Preparation and characterization of starch nanocrystals combining ball milling with acid hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 180, p. 122–127, 2018.

ELSAWY, M. A.; KIM, K.; PARK, J.; DEEP, A. Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 1346–1352, 2017.

ETXABIDE, A.; URANGA, J.; GUERRERO, P.; CABA, K. Development of active gelatin films by means of valorisation of food processing waste: A review. **Food Hydrocolloids**, p. 1–7, 2016.

GOUDARZI, V.; SHAHABI-GHAHFARROKHI, I. Development of photo-modified starch/kefir/TiO₂bio-nanocomposite as an environmentally-friendly food packaging material. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 116, p. 1082–1088, 2018.

HAO, Y.; CHEN, Y.; LI, Q.; GAO, Q. Preparation of starch nanocrystals through enzymatic pretreatment from waxy potato starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 184, p. 171–177, 2017.

HARI, N.; FRANCIS, S.; NAIR, A. G. R.; NAIR, A. J. Synthesis, characterization and biological evaluation of chitosan film incorporated with β -Carotene loaded starch nanocrystals. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, p. 69–76, 2018.

HUSSAIN, T.; TAUSIF, M.; ASHRAF, M. A review of progress in the dyeing of eco-friendly aliphatic polyester-based polylactic acid fabrics Tanveer. **Journal of Cleaner Production**, v. 108, p. 476–483, 2015.

KRISTO, E.; BILIADERIS, C. G. Physical properties of starch nanocrystal-reinforced pullulan film. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 1, p. 146–158, 2007.

LECORRE, D.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Influence of native starch's properties on starch nanocrystals thermal properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 658–666, 2012.

LI, X.; QIU, C.; JI, N.; SUN, C.; XIONG, L.; SUN, Q. Mechanical, barrier and morphological properties of starch nanocrystals-reinforced pea starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 121, p. 155–162, 2015.

LOPEZ, O.; GARCIA, M. A.; VILLAR, M. A.; GENTILI, A.; RODRIGUEZ, M. S.; ALBERTENGO, L. 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.

MICHAEL, F. M.; KHALID, M.; WALVEKAR, R.; SIDDIQUI, H.; BALAJI, A. B. Surface modification techniques of biodegradable and biocompatible polymers. In: **Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2018. p. 33–54.

MUKURUMBIRA, A.; MARIANO, M.; DUFRESNE, A.; MELLEM, J. J.; AMONSOU, E. O. Microstructure, thermal properties and crystallinity of amadumbe starch nanocrystals. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 102, p. 241–247, 2017.

MURARIU, M.; DUBOIS, P. PLA composites: From production to properties. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 17–46, 2016.

NIU, X.; LIU, Y.; SONG, Y.; HAN, J.; PAN, H. Rosin modified cellulose nano fiber as a reinforcing and co-antimicrobial agents in polylactic acidchitosan composite film for food packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 183, p. 102–109, 2018.

ORSUWAN, A.; SHANKAR, S.; WANG, L. F.; SOTHORNVIT, R.; RHIM, J. W. Preparation of antimicrobial agar/banana powder blend films reinforced with silver nanoparticles. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 476–485, 2016.

PALAI, B.; BISWAL, M.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. In situ reactive compatibilization of polylactic acid (PLA) and thermoplastic starch (TPS) blends; synthesis and evaluation of extrusion blown films thereof. **Industrial Crops & Products**, v. 141, p. 111748, 2019.

PALAI, B.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Synergistic effect of polylactic acid(PLA) and Poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA) based sustainable, reactive, super toughened eco-composite blown films for flexible packaging applications. **Polymer Testing**, v. 83, p. 106–130, 2020.

PUTRI, N.; HAJAR, S.; KADIR, R.; TALIB, R. A. Characterization of polylactic acid/halloysite nanotubes bionanocomposite films for food packaging. **Food Packaging and Shelf Life journal**, v. 23, p. 100450, 2020.

REN, L.; DONG, Z.; JIANG, M.; TONG, J.; ZHOU, J. Hydrophobization of starch nanocrystals through esterification in green media. **Industrial Crops and Products**, v. 59, p. 115–118, 2014.

ROMANI, V. P.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; MARTINS, V. G. Active and sustainable materials from rice starch, fish protein and oregano essential oil for food packaging. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 268–274, 2017.

ROSATO, D. V.; ROSATO, D. V.; ROSATO, M. V. EXTRUSION. In: ROSATO, D. V.; ROSATO, D. V.; ROSATO, M. V. (Ed.). **Plastic Product Material and Process Selection Handbook**. [s.l.] Elsevier, 2004. p. 227–281.

SANYANG, M. L.; SAPUAN, S. M.; JAWAID, M.; ISHAK, M. R.; SAHARI, J. Development and characterization of sugar palm starch and poly(lactic acid) bilayer films. **Carbohydrate Polymers**, v. 146, p. 36–45, 2016.

SLAVUTSKY, A. M.; BERTUZZI, M. A. Water barrier properties of starch films reinforced with cellulose nanocrystals obtained from sugarcane bagasse. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, p. 53–61, 2014.

SUN, Q. Starch Nanoparticles. In: **Starch in Food: Structure, Function and Applications: Second Edition**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2017. p. 691–745.

SUNG, S. H.; CHANG, Y.; HAN, J. Development of polylactic acid nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals derived from coffee silverskin. **Carbohydrate Polymers**, v. 169, p. 495–503, 2017.

WANG, X.; TANG, Y.; ZHU, X.; ZHOU, Y.; HONG, X.; TANG, Y.; ZHU, X.; ZHOU, Y.; HONG, X. Preparation and characterization of polylactic acid/polyaniline/nanocrystalline cellulose nanocomposite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 146, p. 1069–1075, 2020.

ZHOU, J.; TONG, J.; SU, X.; REN, L. Hydrophobic starch nanocrystals preparations through crosslinking modification using citric acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 91, p. 186–1193, 2016.

ARTIGO V

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NANOCRISTAIS DE AMIDO DE ARROZ E DE BATATA NAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, TÉRMICAS E ESTRUTURAIS DE FILMES DE
POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (LDPE)

RESUMO

O objetivo deste estudo foi adicionar nanocristais de amido (SNCs) de arroz e batata como reforço estrutural na matriz de polietileno de baixa densidade (LDPE) como forma de melhorar suas características e aplicabilidade. Os SNCs foram produzidos por hidrólise ácida e aplicados na concentração de 0,5 e 1% na matriz de LDPE através do processo de extrusão. Os filmes foram caracterizados quanto às propriedades físico-químicas, térmicas e estruturais. A adição de 1% de SNCs produzidos a partir de amido de arroz reduziu a permeabilidade ao oxigênio para $1,57 \times 10^{-4}$ (ml.mm/MPa/min/cm²) e aumentou a estabilidade térmica dos filmes. A adição de SNCs de amido de batata na proporção de 1% aumentou a cristalinidade dos filmes para 81,6%. Portanto, a incorporação de SNCs de amido na matriz de LDPE mostrou adequada compatibilidade e capacidade de melhorar as propriedades dos filmes. A mistura de LDPE com polímeros biodegradáveis é uma alternativa que pode contribuir para o aumento da taxa de degradabilidade.

Palavras-chave: Biodegradável. Cristalinidade. Extrusão. Nanomateriais. Resistência

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de manter o bem-estar dos consumidores em diversas partes do mundo evidenciou a necessidade da indústria de produzir embalagens para que os produtos possam ser distribuídos com qualidade aquedada. Os plásticos ocupam um setor importante na produção de diversos tipos de embalagens devido a suas vantagens de apresentar baixo custo, boa aplicabilidade, qualidade e versatilidade (DATTA; SAMANTA; HALDER, 2019). Um dos polímeros mais utilizados atualmente é o polietileno (ROJAS et al., 2019), mais precisamente o polietileno de baixa densidade (LDPE). A sua grande utilização industrial está ligada às suas propriedades de baixo custo, boas propriedades de barreira, fácil processamento e alta transparência (LOMATE; DANDI; MISHRA, 2018; ZHIYONG et al., 2007). Porém, embora o custo/benefício do uso de LDPE seja adequado industrialmente, o LDPE é obtido através de processos petroquímicos e sua degradação pode levar muitas décadas (SEN; RAUT, 2015) o que provoca acúmulo no ambiente, gerando grande poluição ambiental (MUJTABA et al., 2019). A busca por polímeros com maior degradabilidade e com propriedades similares tem sido um alvo de estudos para que se possa reduzir os problemas ambientais e ainda produzir embalagens de qualidade.

O amido é um polímero biodegradável e renovável que pode ser obtido a partir de inúmeras fontes botânicas (LI et al., 2019a). Além disto, o amido apresenta baixo custo, alta compatibilidade e grande aplicabilidade comercial (LIU et al., 2017); (SILVA et al., 2019). Estruturalmente, o amido é composto por cadeias de glicose que originam macromolécula ligadas em estrutura linear (amilopectina) e em estrutura ramificada (amilopectina) (SARKA; DVORACEK, 2017) que formam zonas amorfas e cristalinas. A aplicação de ácidos fortes em processos de hidrólise controlados podem hidrolisar as zonas amorfas mais suscetíveis a ação ácida resultando na formação de cristais de amido com alta cristalinidade e tamanho nanométricos, sendo denominados de nanocristais de amido (SNCs) (CASTILLO et al., 2020). Os SNCs apresentam superfície de contato mais susceptível a formação de *crosslinking*, principalmente por pontes de hidrogênio, entre os SNCs e a matriz polimérica de modo a reforçar a estrutura dos materiais. A adição dos nanocristais a outros polímeros provoca a formação de redes tridimensionais intermoleculares que podem aumentar a resistência térmica, propriedades de barreira e resistência mecânica em diversas bases poliméricas (DAI; ZHANG; CHENG, 2020).

A mistura de polímeros sintéticos convencionais com polímeros naturais biodegradáveis é uma abordagem econômica e versátil para aprimorar a biodegradabilidade dos polímeros à base de petróleo, fornecendo plásticos parcialmente biodegradáveis, sustentáveis e com propriedades modificadas (GRAY et al., 2018). A mistura de LDPE com amido ou celulose foi reportada como sendo capaz de auxiliar no processo de biodegradabilidade dos filmes reduzindo o acúmulo no meio ambiente (SEN; RAUT, 2015). Baseado no exposto, o objetivo deste estudo foi incorporar nanocristais de amido de arroz e batata produzidos a partir de hidrólise química em filmes de LDPE e avaliar o efeito dos nanomateriais nas propriedades físicas, químicas, térmicas e estruturais dos filmes nanocompósitos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

O polietileno de baixa densidade utilizado foi LD 650 *Low Density Polyethylene Resin* cedido pela ExxonMobil™ com densidade de 0,914 g/cm³ e temperatura de fusão de 103 °C. Os amidos de arroz e batata foram cedidos pela empresa Horizontes (Brasil) e os demais reagentes utilizados foram de grau analítico.

2.2 PRODUÇÃO DOS NANOCRISTAIS SNCs

Os nanocristais de amido foram produzidos a partir de hidrólise ácida conforme Zhou et al. (2016). Amostras de 25 g de amido de arroz e batata foram homogeneizadas com 250 mL de H₂SO₄ e mantidos sob agitação orbital de 100 rpm, a 40 °C por 5 dias para o amido de arroz e 7 dias para o amido de batata. Após, os amidos foram centrifugados a 1000 × g por 10 min e lavados inúmeras vezes com água destilada até obtenção de pH neutro. Por fim, o amido foi liofilizado e armazenado em recipientes de vidro refrigerados a 4 °C.

2.3 PRODUÇÃO DE *PELLETS* NANOCOMPÓSITOS DE LDPE/SNCs

Para a incorporação dos SNCs na matriz de LDPE foi utilizada extrusora de dupla rosca (Leistritz LSM 96/25 D, Alemanha). A temperatura de extrusão aplicada foi 120 °C, velocidade das roscas de 125 rpm e vazão de alimentação de 3 Kg/h. Os nanocristais de amido

de arroz e batata foram incorporados na concentração de 0,5 e 1%. Os SNCs foram alimentados separadamente em abertura especial localizada após a abertura de alimentação padrão. A taxa de alimentação dos SNCs foi de 0,25 g/min para as adições de 0,5% de nanocristais de amido de arroz e batata e taxa de alimentação de 0,5 g/min para as adições de 1% de nanocristais de amido de arroz e batata. O LDPE foi alimentando na abertura principal de alimentação na quantidade de 1 Kg contabilizando 20 min de processo.

2.4 PRODUÇÃO DOS FILMES DE LDPE

Os filmes foram produzidos utilizando os *pellets* de LDPE e os *pellets* contendo os SNCs em extrusora tubular de rosca simples (Extrusora O25X25D, Portugal). As temperaturas aplicadas no canhão de extrusão foram 120, 140 e 140 °C, velocidade da rosca 50 rpm e taxa de produção de 2,7 Kg/h. A trefila utilizada no processo manteve a temperatura em 150 °C e o anel de abertura utilizado foi de 10 cm de diâmetro. A velocidade aplicada nos rolos foi 3,6 m/s, razão de puxo de 1,8 cm e largura do filme de 14 cm. Os diferentes filmes produzidos e as respectivas concentrações de nanomateriais utilizadas estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Descrição dos diferentes filmes elaborados

Polímero	Aditivo	Codificação
	-	LDPE
Polietileno de baixa densidade (LDPE)	0,5% nanocristais de amido de arroz	LDPE/RSNCs 0,5%
	1% nanocristais de amido de arroz	LDPE/RSNCs 1%
	0,5% nanocristais de amido de batata	LDPE/PSNCs 0,5%
	1% nanocristais de amido de batata	LDPE/PSNCs 1%

2.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE LDPE E LDPE/SNCs NANOCOMPÓSITOS

2.5.1 Propriedades óticas

A opacidade e a cor foram analisadas em colorímetro (Minolta, CR-400, Japan). A cor foi expressa em diferença total de cor (ΔE^*) obtida utilizando *illuminant* D65. O ΔE^* foi calculado a partir da Equação 1 e a opacidade calculada através da Equação 2.

$$\Delta E^* = \sqrt{(L^* - L_s^*)^2 + (a^* - a_s^*)^2 + (b^* - b_s^*)^2} \quad (1)$$

$$O_P = \frac{Y_b}{Y_w} \times 100 \quad (2)$$

Sendo: O_P (%); Y_b representa o padrão preto e Y_w representa o padrão branco para cada filme avaliado.

2.5.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes foram avaliadas em Extensômetro (ZwickRoell Z005, Alemanha) de acordo com o método padrão D882-02 (ASTM, 2002). Os filmes foram fragmentados em 10 tiras de 10 x 1,5 cm na orientação transversal e longitudinal. A velocidade de tração aplicada foi de 200 mm/s, velocidade de pós-teste de 500 mm/s e distância de separação das garras de 50 mm. Os filmes foram caracterizados quanto à resistência à tração (RT), alongamento na ruptura (E) e módulo de elasticidade (M). As propriedades mecânicas foram calculadas através das Equações 3, 4 e 5 respectivamente.

$$RT = \frac{F}{A} \quad (3)$$

$$E = \frac{I_d}{F_d} \times 100 \quad (4)$$

$$M = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (5)$$

Sendo, RT (MPa); F (N) máxima força obtida e A (m²) área da seção transversal do filme. E (%); I_d (mm) distância inicial de separação das garras e F_d (mm) distância final de alongamento. E (GPa); σ (GPa) estresse axial e ϵ deformação do material.

2.5.3 Análise mecânica dinâmica (DMA)

A análise mecânica dinâmica foi aplicada aos filmes utilizando um DMA (Tryton T101423D TTDMA, Reino Unido). Os filmes foram fracionados em tiras de 30 x 5 mm. O teste foi realizado com temperatura de varredura de 30 até 100 °C, taxa de aquecimento de 5 °C/min, frequência de 1 MHz e força dinâmica de 1 N.

2.5.4 Avaliação do ângulo de contato

O ângulo de contato dos filmes foi avaliado utilizando microscópio em modo estático (Contact Angle System OCA 20, Alemanha). O ângulo de contato foi avaliado utilizando gota de 3 µL de água com velocidade de 2 µL/s. No mesmo instante que a gota foi depositada na superfície do filme a imagem foi registrada pelo software SCA 20 para o cálculo do ângulo de contato. As medidas foram realizadas em triplicada utilizando a média de 5 gotas para cada réplica.

2.5.5 Permeabilidade ao vapor de água (PVA) e permeabilidade ao oxigênio (PO)

A PVA foi obtida por meio gravimétrico conforme o método padrão E96-00 (ASTM, 2000). A PVA foi medida através de pesagens de células de permeação durante 7 dias a cada 24 h. As células de permeação continham sílica seca no interior (0% de umidade relativa) e foram fechadas hermeticamente de modo que a única forma de permeação de vapor de água fosse através do filme exposto na superfície (5 cm de diâmetro). A célula de permeação foi colocada em dessecador contendo solução saturada de cloreto de cálcio com umidade relativa de 75%. A PVA foi calculada através da Equação 6.

$$PVA = \frac{W \cdot L}{A \cdot t \cdot \Delta P} \quad (6)$$

Sendo, PVA (g.mm/m².dia.kPa); W (g) massa de água ganha; L (mm) espessura o filme; A (m²) área de filme exposta para permeação; t (dia) tempo do ganho de massa; ΔP (kPa) variação de pressão de vapor da água através do filme.

A PO dos filmes foi medida através de permeabilímetro de difusão de gases (Gas Permeameter DP-100A, Estados Unidos). Os filmes foram fracionados em círculos de 5 cm de diâmetro e avaliados em duplicata. O equipamento possui área de permeação onde os

filmes são expostos individualmente e verifica a quantidade de oxigênio capaz de permear os filmes durante 3 h.

2.5.6 Análise termogravimétrica (TGA)

Os filmes foram caracterizados quanto às propriedades térmicas por TGA (TA instruments TGAQ500, Estados Unidos). As amostras foram fracionadas em quantidade entre 2 e 5 mg. A temperatura de varredura aplicada foi de 30 até 600 °C com taxa de variação de 10 °C/min e vazão de nitrogênio de 40 mL/min.

2.5.7 Difração de raios-X (DRX)

Os filmes foram caracterizados quanto ao padrão de cristalinidade utilizando difratômetro de raios-X (Bruker, D8 Advance, Estados Unidos). A avaliação foi realizada em 2θ nas regiões de 3 a 40 ° com voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. A cristalinidade relativa (RC) foi calculada através da relação entre a área amorfa e área cristalina expressa em percentual de cristalinidade.

2.5.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os filmes foram avaliados quanto à microscopia do corte transversal utilizando Microscópio Eletrônico de Varredura (NOVA 200 NanoSEM, Estados Unidos). Os filmes foram fracionados com auxílio de nitrogênio líquido e recobertos com uma cama de ouro para ampliar a condutividade. Durante o ensaio foram utilizadas voltagens de aceleração de elétrons de 5 e 10 kV e aproximação de 3000 ×.

2.5.9 Análise estatística

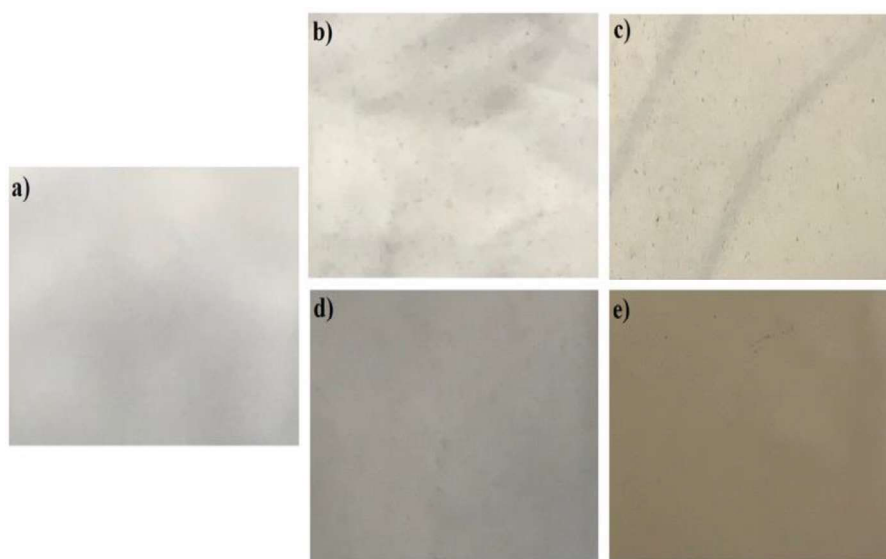
Os ensaios foram realizados em triplicata, as médias obtidas e os desvios padrão foram mencionados ao longo dos resultados. A análise de variância (ANOVA) seguida pelo teste de *Tukey* foram aplicados utilizando o *software statistic* 5.0 para a determinação de diferenças significativas entre as médias ao nível de significância de 95%.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARATERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS FILMES

Os SNCs produzidos e incorporados nos filmes foram previamente caracterizados (dados não mostrados). Os tamanhos obtidos para os nanomateriais foram de 300 nm para os SNCs produzidos a partir de amido de arroz e 548 nm para os SNCs produzidos a partir de amido de batata. A Figura 1 apresenta a imagem dos filmes elaborados utilizando LDPE com as diferentes variações de adição de nanocristais. Ao avaliar macroscopicamente os filmes foi possível verificar que a adição dos SNCs alterou principalmente a colocação dos filmes. Além disto, foi possível observar algumas partículas na matriz polimérica.

Figura 1 - Imagens dos filmes de LDPE e LDPE/SNCs nanocompósitos. (A) LDPE, (B) LDPE/RSNCs 0,5%, (C) LDPE/PSNCs 0,5%, (D) LDPE/RSNCs 1% e (E) LDPE/PSNCs 1%



Os filmes foram caracterizados quanto às propriedades óticas de diferença total de cor e opacidade conforme mostra a Tabela 2. Opacidade é uma propriedade importante em embalagens destinadas a alimentos, pois, quanto mais opaco o filme menor é a passagem de luz (DAI et al., 2015). A redução na transmissão de luz retarda processos oxidativos nos alimentos potencializados pela absorção de luz (KADAM et al., 2013). LDPE é um polímero muito utilizado industrialmente pois apresenta alta transparência (AZLIN-HASIM et al., 2016). Porém, a adição de SNCs na proporção de 1%, tanto para os SNCs de arroz quanto de batata, aumentaram significativamente ($p < 0,05$) a opacidade dos filmes. Orr e Shofner (2017)

observaram que a adição de maiores concentrações de nanocristais de celulose em matriz de LDPE e polipropileno aumentou a opacidade dos filmes. Segundo Mukurubira, Mellem e Amonsou (2017) a adição de nanocristais na matriz polimérica pode ocupar espaços anteriormente vazios e assim complementar a estrutura reduzindo a transmissão de luz, tornando os filmes mais opacos.

A diferença total de cor considera modificações causadas em todos os parâmetros de medição, L^* (luminosidade), a^* (variações de vermelho ao verde), b^* (variações do amarelo ao azul). Portanto, a adição dos SNCs modificou o espectro de cor, sendo estas modificações acentuadas conforme a concentração de SNCs aumentou. Dong et al. (2019) observaram aumento significativo na diferença total de cor com a adição de diferentes concentrações de óleo essencial de alho em matriz de LDPE. Conforme Goudarzi e Shahabi-Ghahfarrokhi (2018) as alterações de coloração podem ser provocadas por reações de caramelização entre mono, di e oligossacarídeos presentes nos nanocristais. Quando são submetidos a presença de calor durante o processo de extrusão podem provocar alteração de cor. Entre os SNCs avaliados aqueles produzidos a partir de amido de batata provocaram maior variação da diferença total de cor. As diferenças botânicas entre os amidos provocam comportamentos distintos entre os materiais (LECORRE; BRAS; DUFRESNE, 2012), além disto o maior tamanho dos nanocristais de batata de arroz pode ter influenciado a formação de aglomerações nos filmes (DAI et al., 2015), assim possibilitando o aumento de reações de caramelização.

O ângulo de contato é utilizado para medir a hidrofobicidade dos filmes, maiores ângulos de contato indicam que o polímero é mais hidrofóbico (SEN; RAUT, 2015). Filmes com ângulo de contato $< 90^\circ$ são considerados de caráter hidrofílico, enquanto que ângulos de contato com ângulo $> 90^\circ$ são considerados hidrofóbicos (AZLIN-HASIM et al., 2016). A adição dos nanocristais de amido de arroz e amido de batata aumentaram o ângulo de contato entre a gota e o filme indicando o aumento da hidrofobicidade dos filmes e caracterizando-os como hidrofóbicos (Tabela 2). Datta, Samanta e Halder (2019) observaram que a adição de nanosílica em blendas de LDPE e amido aumentaram o ângulo de contato de 38° para 97° utilizando o mesmo método descrito neste estudo. Segundo os autores, o aumento do ângulo de contato indica homogeneidade entre o nanomaterial e a matriz de LDPE. Leite et al. (2020) avaliaram o ângulo de contato em filmes de gelatina adicionados com nanocristais e verificaram aumento do ângulo de contato com a adição de 2,5% de nanocristais. Os autores atribuíram esse efeito à formação de pontes de hidrogênio entre os nanocristais e a matriz dos filmes, assim, reduzindo as hidroxilas disponíveis para ligação com as moléculas e água.

Tabela 2 - Propriedades óticas e ângulo de contato dos filmes de LDPE e LDPE/SNCs nanocompósitos

Filmes	Propriedades óticas		Ângulo de contato (°)
	ΔE^*	Opacidade (%)	
LDPE	$0,45^c \pm 0,01$	$10,9^b \pm 0,10$	$94,6^d \pm 0,60$
LDPE/RSNC 0,5%	$1,62^d \pm 0,06$	$10,6^b \pm 0,10$	$99,3^c \pm 0,10$
LDPE/RSNC 1%	$3,31^b \pm 0,21$	$11,7^a \pm 0,10$	$99,3^c \pm 0,90$
LDPE/PSNC 0,5%	$1,87^c \pm 0,03$	$10,8^b \pm 0,30$	$102,4^a \pm 0,40$
LDPE/PSNC 1%	$6,10^a \pm 0,14$	$11,7^a \pm 0,10$	$100,5^b \pm 0,40$

Média $\pm$ desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0.05$); ΔE^* , diferença total de cor; LDPE, filmes de polietileno de baixa densidade; LDPE/RSNC 0,5%, filmes de polietileno de baixa densidade contendo SNCs de arroz na concentração de 0,5%; LDPE/RSNC 1%, filmes de polietileno de baixa densidade contendo SNCs de arroz na concentração de 1%; LDPE/PSNC 0,5%, filmes de polietileno de baixa densidade contendo SNCs de batata na concentração de 0,5%; LDPE/PSNC 1%, filmes de polietileno de baixa densidade contendo SNCs de batata na concentração de 1%.

As propriedades mecânicas dos filmes de LDPE e LDPE/SNCs nanocompósitos estão apresentadas na Tabela 3. As propriedades mecânicas foram avaliadas nos sentidos transversal e longitudinal devido a produção em extrusora biorientada que promoveu maior estiramento dos filmes no sentido longitudinal. O processo de extrusão orientado pode gerar estiramentos em uma direção (orientação unidimensional) e em dois sentidos (biorentado). O processo de orientação melhora as propriedades dos filmes como, força, rigidez, propriedades óticas, entre outras (ROSATO; ROSATO; ROSATO, 2004). As características dos filmes podem variar de acordo com o método de produção, condições, equipamentos, polímeros, entre outros. Um grande desafio da extrusão de polímeros naturais é devido as grandes limitações de temperatura de processamento e alta degradabilidade dos materiais (ORR; SHOFNER, 2017).

Tabela 3 - Propriedades mecânicas dos filmes de LDPE e LDPE/SNCs nanocompósitos

Filmes	Transversal			Longitudinal		
	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
LDPE	184,84 ^c ± 4,7	14,31 ^a ± 0,7	606,7 ^a ± 3,7	202,62 ^b ± 4,6	18,24 ^a ± 0,9	162,3 ^d ± 3,7
LDPE/RSNC 0,5%	184,84 ^c ± 4,2	7,67 ^d ± 0,3	10,1 ^b ± 0,8	129,53 ^d ± 2,6	11,75 ^b ± 0,7	173,9 ^c ± 3,8
LDPE/RSNC 1%	195,77 ^b ± 2,5	8,58 ^c ± 0,4	12,0 ^b ± 0,6	122,08 ^c ± 4,0	11,52 ^b ± 1,1	241,0 ^b ± 2,0
LDPE/PSNC 0,5%	180,29 ^d ± 4,3	8,23 ^c ± 0,3	11,4 ^c ± 0,5	134,80 ^c ± 2,5	12,81 ^b ± 0,6	257,2 ^a ± 2,1
LDPE/PSNC 1%	277,29 ^a ± 5,2	13,04 ^b ± 0,5	12,0 ^c ± 0,9	244,15 ^a ± 1,1	18,30 ^a ± 0,9	257,6 ^a ± 2,1

Média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0.05$); LDPE, filmes de polietileno de baixa densidade; LDPE/RSNC 0,5%, filmes de polietileno de baixa densidade conteúdo SNCs de arroz na concentração de 0,5%; LDPE/RSNC 1%, filmes de polietileno de baixa densidade conteúdo SNCs de arroz na concentração de 1%; LDPE/PSNC 0,5%, filmes de polietileno de baixa densidade conteúdo SNCs de batata na concentração de 0,5%; LDPE/PSNC 1%, filmes de polietileno de baixa densidade conteúdo SNCs de batata na concentração de 1%.

O E dos filmes LDPE sem a adição dos SNCs foi maior do que o E dos filmes contendo os SNCs em ambos os sentidos. A redução do alongamento na ruptura dos filmes foi verificado também por Rojas et al. (2019) que avaliaram a adição de nanopartículas de óxido de zinco em matriz de LDPE. Os autores atribuíram a redução da E à redução da mobilidade da cadeia polimérica que se tornou mais rígida e compacta com a adição dos nanomateriais. A adição dos SNCs tornou a matriz dos filmes mais rígida, reduzindo a elasticidade dos filmes. Wang et al. (2020) avaliaram o efeito de nanocristais de celulose em matriz de poliácido láctico e poliamida. Os autores observaram redução da E devido a formação de *crosslinking* entre os nanocristais e a matriz do filme. As ligações reforçam a estrutura dos materiais e consequentemente reduzem a flexibilidade. Garg e Jana (2007) avaliaram a adição de amido na matriz de LDPE e verificaram redução da E dos filmes. Os autores acreditam que a redução da E ocorre devido a ligações intermoleculares entre o amido e o polímero tornando a matriz mais rígida.

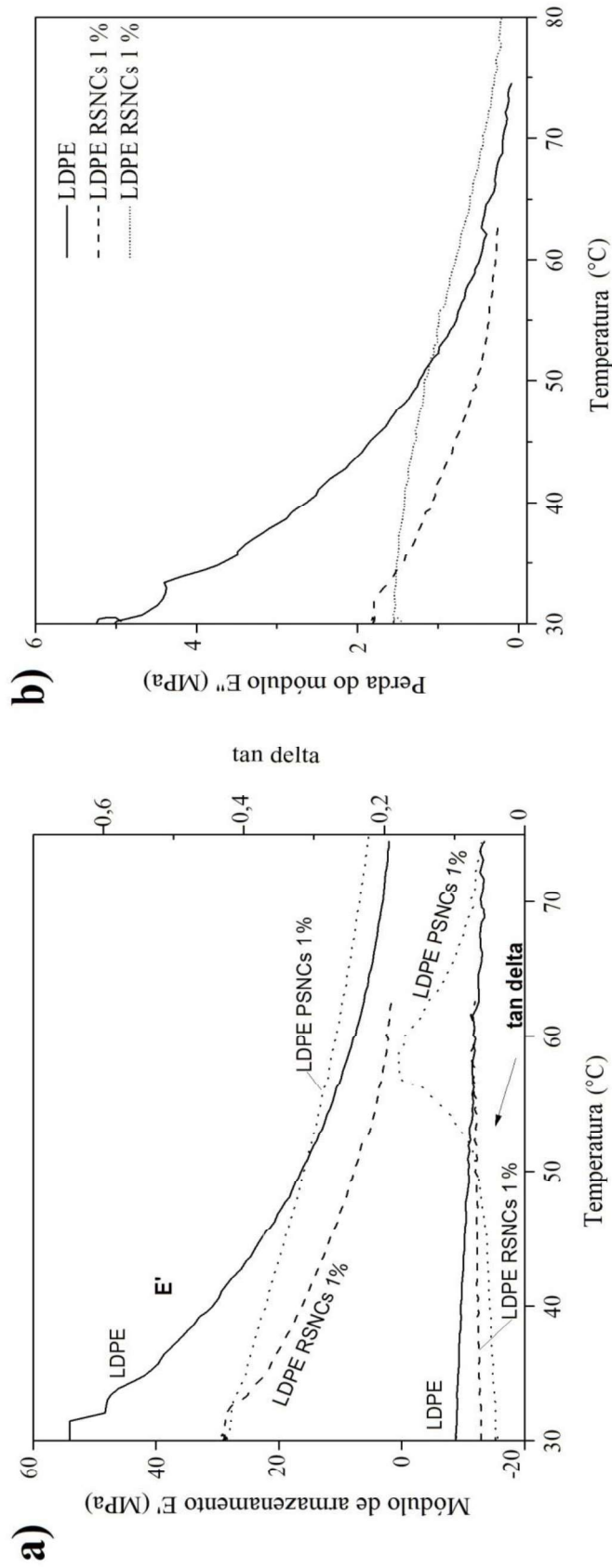
O módulo de elasticidade dos filmes de LDPE e LDPE/SNCs nanocompósitos nas orientações transversais e longitudinais estão apresentados na Tabela 3. Em ambas as orientações a adição de nanocristais de amido de batata na proporção de 1% (LDPE/PSNC 1%) mostrou módulo de elasticidade superior ao LDPE. No sentido transversal a adição de 1% dos nanocristais aumentou o M em torno de 50% em comparação com o padrão LDPE, enquanto que no sentido longitudinal o mesmo tratamento aumentou o M entorno de 16%. Gray et al. (2018) obtiveram aumento da M com a adição nanocristais de celulose em matriz de LDPE. O aumento de M indica compatibilidade entre os nanocristais e a matriz de LDPE devido a formação de pontes de hidrogênio entre as hidroxilas presentes nos nanocristais e o LDPE promovendo o reforço estrutural dos filmes. Além disto, conforme Butron et al. (2019) os nanocristais atuam como agente conectores que aumentam a transferência de tensões através do filme. Sabet e Soleimani (2019) observaram aumento da EM com a adição de grafeno na matriz LDPE e concluíram que a adição de nanomateriais na matriz de LDPE aumenta o reforço estruturais quando os materiais são compatíveis e capazes de formar *crosslinking*.

Os dados de resistência à tração para os filmes de LDPE e LDPE/SNCs nanocompósitos estão apresentados na Tabela 3. No sentido transversal a adição dos SNCs reduziu a RT para todos os filmes nanocompósitos. No entanto, no sentido longitudinal a adição de 1% de nanocristais de amido de batata manteve a RT estatisticamente equivalente

ao controle de LDPE em torno de 18 MPa. Diversos autores reportam o aumento da RT com a adição de nanocristais de amido, celulose e nanopartículas em matrizes de LDPE (AZLIN-HASIM et al., 2016; BUTRON et al., 2019; DEGHANI et al., 2019; GRAY et al., 2018; LOMATE; DANDI; MISHRA, 2018; SABET; SOLEIMANI, 2019). Além disto, alguns estudos reportam que o aumento da concentração dos SNCs aumenta ainda mais a RT (BUTRON et al., 2019; GRAY et al., 2018). Portanto, acredita-se que a redução da RT pode ter ocorrido devido a pequena quantidade de SNCs adicionada aos filmes, sendo assim não apresentou o efeito de reforço estrutural. A maior concentração de SNCs de batata (LDPE/PSNCs 1%) mostrou RT muito próximas a RT do filme controle indicando que maiores concentrações dos nanocristais aumentam o reforço estrutural e consequentemente a RT. Além disto, outro efeito pode ter provocado essa redução da RT que é o efeito plastificante gerado pelos nanocristais. Segundo Azeredo e Waldron (2016) existe o efeito plastificante que ocorre quando se adicionam componentes variados à matriz dos filmes. Esse efeito provoca a redução da RT e aumento da E, pois o aditivo forma um *crosslinking* com a matriz do filme aumentando a flexibilidade do material. Vieira et al. (2011) mencionam que o aumento da elasticidade do material devido a adição de um componente, em geral torna a matriz do filme menos rígida e menos resistente.

Na Figura 2 é possível observar as variações do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura na análise dinâmica linear. Os filmes de LDPE contendo nanocristais de amido de arroz 1% (LDPE/RSNCs 1%) mostraram a menor resistência ao teste, apresentando resistência inicial de 30 MPa e rompendo por volta de 65 °C com resistência próxima a 2 MPa. Porém, os filmes de LDPE contendo nanocristais de amido de batata 1% (LDPE/PSNCs 1%) iniciaram com uma menor resistência (30 MPa) em comparação ao LDPE, no entanto resistiram ao teste até temperaturas entorno de 80 °C mantendo a resistência em torno de 10 MPa, sendo superior ao LDPE. Sabet e Soleimani (2019) observaram aumento do E' com a adição de nanomateriais como o grafeno na matriz de LDPE. Os autores acreditam que esse aumento seja devido ao reforço estrutural causado pelos nanomateriais ligados ao LDPE. A adição de grafeno à estrutura a torna mais compacta consequentemente impulsionando o E' . Segundo Dufresne (2014) a adição de nanocristais em filmes pode aumentar o módulo de armazenamento e a resistência dos materiais. Os SNCs formam *crosslinking* com a estrutura do polímero e atuam como reforço estrutural. Em alguns casos a adição dos SNCs pode reduzir o módulo de armazenamento, muitas vezes devido a aglomeração desses materiais e incorporação deficiente dos mesmos.

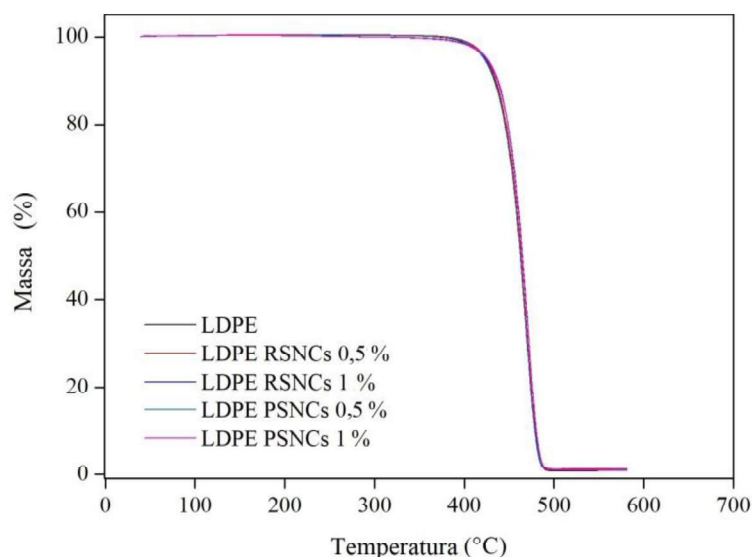
Figura 2 - Espectro da análise dinâmica de materiais (DMA) dos filmes de polietileno de baixa densidade (LDPE) controle e contendo os nanocompósitos (LDPE/SNCs) (a) módulo de armazenamento (E') e tan delta e (b) perda do módulo (E'')



LDPE, filmes de polietileno de baixa densidade; LDPE/RSNC 1%, filmes de polietileno de baixa densidade contendo SNCs de arroz na concentração de 1%; LDPE/PSNC 1%, filmes de polietileno de baixa densidade contendo SNCs de batata na concentração de 1%.

A Figura 2a mostra a tan delta obtida no espectro de DMA. A tan delta é uma medida ligada ao movimento molecular dos polímeros podendo ser definido como a relação entre a perda do módulo E'' e o módulo de armazenamento E' ($\tan \delta = E''/E'$). Através da tan delta se pode determinar temperaturas de transição vítrea (T_g) devido ao aumento de mobilidade do material com as variações de temperatura (LOPEZ et al., 2014). Ao observar a tan delta dos filmes elaborados se pode verificar a presença de um pico em torno de 58 °C. De acordo com Martins, Gutkoski e Martins (2018) a temperatura inicial onde começa o processo de gelatinizado do amido de batata seria em torno de 60 °C. Assim, acredita-se que a tan delta observada seja o aumento de mobilidade dos nanocristais de amidos de batata devido ao aumento da temperatura. De acordo com Common et al. (2016) a T_g do polietileno é em torno de -100 °C, portanto com a variação de temperatura aplicada não seria possível observar a tan delta, uma vez que a maior composição do filme é composta por LDPE.

As propriedades térmicas dos polímeros são características que direcionam as condições de processos que podem ser aplicadas na produção dos filmes e as diferentes aplicações finais (SABET; SOLEIMANI, 2019). Os filmes de LDPE e LDPE/SNCs nanocompósitos foram caracterizados quanto a termogravimetria em TGA e as curvas estão apresentadas na Figura 3. Os filmes apresentaram apenas um pico de decomposição que degradou 99% dos materiais demonstrando a grande homogeneidade dos filmes. O filme controle de LDPE apresentou temperatura média de degradação de 468 °C, enquanto que os filmes LDPE/SNCs contendo 1% de nanocristais de amido de batata e amido de arroz mostraram temperaturas de degradação média de 471,3 e 470 °C, respectivamente. Na adição dos nanocristais na proporção de 0,5% a temperatura se manteve igual ao filme controle. A adição dos SNCs provocou uma pequena alteração na temperatura de degradação dos filmes LDPE/SNCs nanocompósitos em comparação aos filmes controle de LDPE. Outros autores observaram aumento da TGA com a adição de nanomateriais como, montimorolonita (CHANG et al., 2019), óxido de zinco (ROJAS et al., 2019), grafeno (SABET; SOLEIMANI, 2019) e cobre (LOMATE; DANDI; MISHRA, 2018). Segundo Rojas et al. (2019) as ligações estabelecidas entre o polímero e os nanomateriais formam redes mais compactas que mantêm radicais conectados e aumentam a estabilidade. Além disto, a redução da difusividade de calor devido a inserção de nanomateriais pode provocar o aumento das temperaturas de degradação.

Figura 3 - TGA dos filmes de LDPE e LDPE/SNCs nanocompósitos

LDPE, filmes de polietileno de baixa densidade; LDPE/RSNC 0,5%, filmes de polietileno de baixa densidade contendo 0,5% de SNCs de arroz; LDPE/RSNC 1%, filmes de polietileno de baixa densidade contendo 1% SNCs de arroz; LDPE/PSNC 0,5%, filmes de polietileno de baixa densidade contendo 0,5% SNCs de batata; LDPE/PSNC 1%, filmes de polietileno de baixa densidade contendo 1% SNCs de batata.

A Tabela 4 mostra as propriedades de barreira para os filmes de LDPE e LDPE/SNCs nanocompósitos. O LDPE é reportado na literatura como sendo um polímero muito utilizado industrialmente devido sua baixa permeação a gases em matrizes com pequenas espessuras (AZLIN-HASIM et al., 2016). A aplicação de nanomateriais tem sido pontuada como promissora quanto à redução da permeação de gases e água (LUO et al., 2015). A adição dos nanocristais nos filmes de LDPE não apresentou mudanças significativas quanto à PVA. Porém, quanto a PO a adição de nanocristais de amido de arroz e batata 1% (LDPE/RSNC 1% e LDPE/PSNCs 1%) reduziram significativamente a permeação de oxigênio da matriz de LDPE. Luo et al. (2015) observaram redução da permeação do oxigênio em filme de LDPE contendo carbonato de cálcio nanométrico. Lomate et al. (2018) observaram redução da PVA de filmes de LDPE contendo nanopartículas de cobre. De acordo com os autores os materiais nanométricos inserem-se em poros presentes nos filmes e retardam a passagem do vapor de água. Além disto, Gray et al. (2018) reportaram que a redução da permeação do vapor de água pode ser atribuída a boa adesão dos nanocristais na matriz do filmes através da formação de pontes de hidrogênio de modo a formar uma rede 3D

mais densa que dificulta a passagem de gases pela matriz. Palai, Mohanty e Nayak (2020) comentaram que a adição de nanocristais formam trajetos tortuosos na matriz do filme que restringem a passagem e/ou propagação de moléculas de água/gás através da matriz polimérica. Além de trajetos dificultados, outros parâmetros como comprimento das moléculas, tamanho dos nanocristais, concentração do nanomaterial, estado de aglomeração e condutividade podem ser relacionados com a permeação de gases/água.

Tabela 4 - Permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio dos filmes de LDPE e LDPE/SNCs nanocompósitos

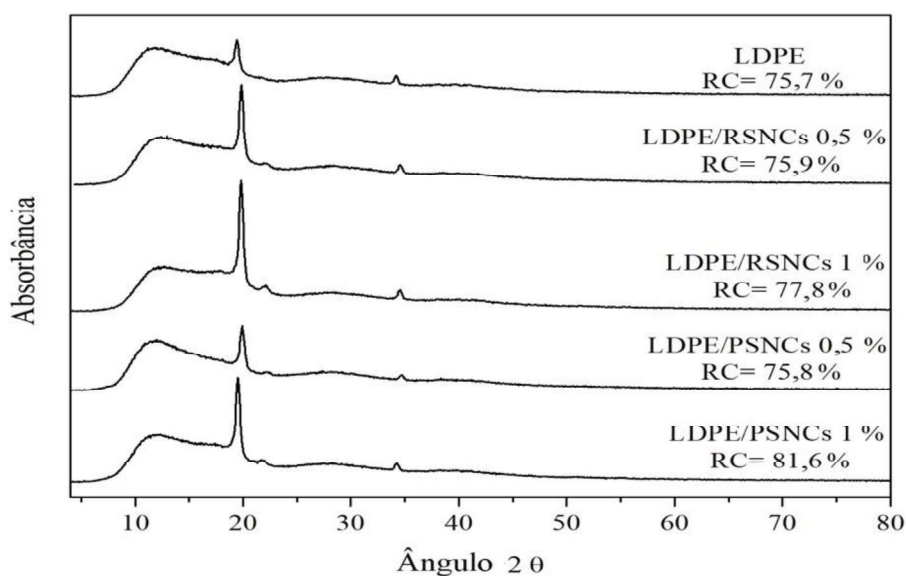
Filmes	Permeabilidade ao oxigênio (ml.mm/MPa/min/cm ²)	Permeabilidade ao vapor de água (g.mm/d.m ² .KPa)
LDPE	1,89E-04 ^b ± 4E-06	0,10 ^a ± 0,04
LDPE/RSNC 0,5%	-	0,12 ^a ± 0,02
LDPE/RSNC 1%	1,57E-04 ^c ± 2E-06	0,09 ^a ± 0,01
LDPE/PSNC 0,5%	-	0,09 ^a ± 0,01
LDPE/PSNC 1%	1,86E-04 ^a ± 9E-07	0,11 ^a ± 0,02

Média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (p < 0.05); LDPE, filmes de polietileno de baixa densidade; LDPE/RSNC 0,5%, filmes de polietileno de baixa densidade contendo 0,5% de SNCs de arroz; LDPE/RSNC 1%, filmes de polietileno de baixa densidade contendo 1% SNCs de arroz; LDPE/PSNC 0,5%, filmes de polietileno de baixa densidade contendo 0,5% SNCs de batata; LDPE/PSNC 1%, filmes de polietileno de baixa densidade contendo 1% SNCs de batata.

A cristalinidade dos filmes de LDPE e LDPE/SNCs nanocompósitos foi avaliada através de difração de raios-X e está apresentada na Figura 4. A presença de picos curtos e acentuado na região de 2 θ a 20 ° e a presença de um pico curto na região de 34 ° representam o espectro de cristalinidade de materiais como LDPE (LOMATE; DANDI; MISHRA, 2018). A adição de concentrações menores de SNCs (0,5%) não alterou a cristalinidade dos materiais. Porém, as adições de 1% de SNCs provocaram aumento da intensidade dos picos e consequente aumento da cristalinidade relativa. Dentre todos os filmes, o tratamento LDPE/PSNCs 1% que contém 1% de nanocristais de amido de batata apresentou cristalinidade relativa de 81,6% enquanto que o padrão LDPE obteve cristalinidade de 75,7%. Sabet e Soleimani (2019) observaram aumento da cristalinidade de filmes de LDPE adicionados de grafeno. Os autores comentam que a adição do nanomateriais contribuiu para a intensificação dos picos, além disto, mencionam que o aumento da concentração do

nanomaterial provocou aumento da cristalinidade. De acordo com Dufresne (2014) a adição de nanocristais em diferentes matrizes poliméricas promove o reforço estrutural do material devido a formação de pontes de hidrogênio entre os nanocristais e o polímero. O aumento da densidade estrutural proporciona o aumento da cristalinidade dos materiais.

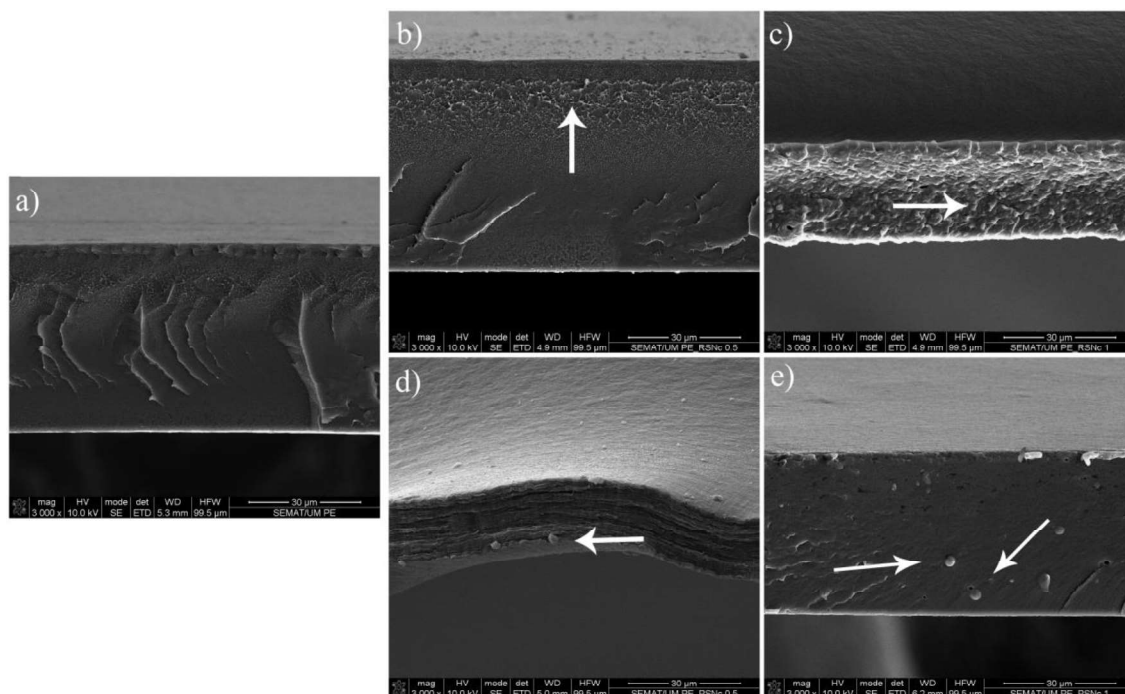
Figura 4 - Difratograma e cristalinidade relativa (RC) dos filmes de LDPE e LDPE/SNCs nanocompósitos



LDPE, filmes de polietileno de baixa densidade; LDPE/RSNC 0,5%, filmes de polietileno de baixa densidade contendo 0,5% de SNCs de arroz; LDPE/RSNC 1%, filmes de polietileno de baixa densidade contendo 1% SNCs de arroz; LDPE/PSNC 0,5%, filmes de polietileno de baixa densidade contendo 0,5% SNCs de batata; LDPE/PSNC 1%, filmes de polietileno de baixa densidade contendo 1% SNCs de batata.

A avaliação da estrutura morfológica do corte transversal dos filmes de LDPE e LDPE/SNCs nanocompósitos foi realizada utilizando microscópio eletrônico de varredura e está apresentada na Figura 5. Os filmes LDPE contendo nanocristais de amido de arroz nas concentrações de 0,5% e 1% (Figura 5b-c) não mostram cristais aparentes inseridos na matriz do polímero. No entanto, mostraram grande porosidade e fibras aparentes. Dufresne (2014) comenta que os SNCs se ligam as mais variadas matrizes poliméricas através de *crosslinking* formando uma rede 3 D capaz de tornar os filmes mais compactos e altamente resistentes. A aparente homogeneidade dos nanocristais de amido de arroz na matriz de LDPE podem ser correlacionadas a diminuição da permeabilidade ao oxigênio, onde a adição de 1% de SNCs de arroz reduziu significativamente a permeação de O₂.

Figura 5 - Micrografia dos filmes (a) LDPE, (b) LDPE contendo 0,5% de SNCs de arroz (c) LDPE contendo 1% de SNCs de arroz, (d) LDPE contendo 0,5% de SNCs de batata, (e) LDPE contendo 1% de SNCs de batata



LDPE, filmes de polietileno de baixa densidade; LDPE/RSNC 0,5 %, filmes de polietileno de baixa densidade contendo 0,5 % de SNCs de arroz ; LDPE/RSNC 1 %, filmes de polietileno de baixa densidade contendo 1 % SNCs de arroz; LDPE/PSNC 0,5 %, filmes de polietileno de baixa densidade contendo 0,5 % SNCs de batata; LDPE/PSNC 1 %, filmes de polietileno de baixa densidade contendo 1 % SNCs de batata.

Em relação aos filmes LDPE incorporados com nanocristais de amido de batata em ambas as concentrações (Fig. 5d-e), foi possível observar grandes cristais inseridos na estrutura do filme. A presença desses cristais pode estar associada ao processo de aglomeração dos nanocristais de batata. Pois, os SNCs de batata apresentam maiores tamanhos (548 nm) que os SNCs produzidos a partir de amido de arroz (300 nm), além disso apresentam maior potencial de aglomeração comprovado pelo índice de polidispersão de 0,77 (dados não mostrados). Gray et al. (2018) observaram efeito semelhante ao tentar adicionar amido na matriz de LDPE. Os autores observaram grânulos no interior das fraturas transversais dos filmes e atribuíram isso a reduzida homogeneização do amido com o LDPE formando aglomerados não ligados a matriz.

4 CONCLUSÃO

A adição de nanocristais na matriz de polietileno de baixa densidade (LDPE) modificou os filmes e promoveu melhorias em algumas das propriedades. Quanto às propriedades mecânicas, a adição de 1% SNCs de batata na matriz do filme provocou aumento do módulo de elasticidade transversal em aproximadamente 50% e aumento do alongamento na ruptura para 257%, quando comparados com o filme padrão de LDPE. Além disto, proporcionaram aumento da estabilidade térmica dos polímeros avaliados através de DMA, onde os filmes mantiveram-se resistentes até temperaturas superiores a 80 °C e com menor perda do módulo de armazenamento. As propriedades de barreira avaliadas também foram alteradas pela adição dos nanocristais. A permeabilidade ao oxigênio foi reduzida com a adição de 1% dos SNCs, sendo que os nanocristais provenientes do arroz reduziram a permeabilidade ao oxigênio em torno de 17% em comparação com o padrão. Quanto à avaliação estrutural, a cristalinidade dos filmes aumentou com a adição de nanocristais na concentração de 1% e apresentou menores efeitos com adições de menores concentrações. Para o tratamento LDPE/PSNCs se obteve a maior cristalinidade relativa de 81,6% comparada ao padrão LDPE que apresentou 75,6% de cristalinidade. Os filmes contendo nanocristais de amido de arroz obtiveram matriz com alguns poros e mais homogênea, enquanto que os filmes contendo nanocristais de amido de batata apresentaram lamelas contendo aglomerados de nanocristais não ligados a matriz do filme. Portanto, a adição de nanocristais na matriz de LDPE, em geral, se mostrou eficiente como reforço estrutural melhorando algumas das propriedades dos filmes de LDPE. Além disto, industrialmente um polímero altamente utilizado com melhores características e contendo um biomaterial na estrutura pode ser de grande interesse. A incorporação de materiais com caráter biodegradável comprovou a melhoria das propriedades e, conforme descrito na literatura, pode influenciar o processo de degradabilidade de polímeros sintéticos.

AGRADECIMENTOS

Este estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código Financeiro 001. Os autores gostariam de agradecer ao Centro de Microscopia Eletrônica do Sul/Universidade Federal do Rio Grande/Brasil (CEME-SUL/FURG) pela análise de MEV e DRX e ao Instituto de Polímeros e

Composito pertencente a Universidade do Minho pela infra-estrutura para a elaboração e caracterização dos filmes.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM. **Standard test methods for water vapor transmission of material E96-00.**

Philadelphia, PA: American Society for Testing and Material, 2000.

ASTM. **Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting, D882-02.**

Philadelphia: American Society for Testing and Material, 2002.

AZEREDO, H. M. C.; WALDRON, K. W. Crosslinking in polysaccharide and protein films and coatings for food contact - A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 52, p. 109–122, 2016.

AZLIN-HASIM, S.; CRUZ-ROMERO, M. C.; CUMMINS, E.; KERRY, J. P.; MORRIS, M. A. The potential use of a layer-by-layer strategy to develop LDPE antimicrobial films coated with silver nanoparticles for packaging applications. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 461, p. 239–248, 2016.

BUTRON, A.; LLORENTE, O.; FERNANDEZ, J.; MEAURIO, E.; SARASUA, J. R. Morphology and mechanical properties of poly(ethylene brassylate)/cellulose nanocrystal composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 221, p. 137–145, 2019.

CASTILLO, L. E. V.; LEITE, M. A.; DITCHFIELD, C.; AMARAL, J. P. S.; MORAES, I. C. F. Quinoa starch nanocrystals production by acid hydrolysis: Kinetics and properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 143, p. 93–101, 2020.

CHANG, Z. H.; GUO, F.; CHEN, J. F.; ZUO, L.; YU, J. H.; WANG, G. Q.; BUTRON, A.; LLORENTE, O.; ABDULKHANI, A. Polyethylene oxide films reinforced by cellulose nanocrystals: Microstructure-properties relationship. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 95, p. 22–129, 2019.

COMMON, P. G.; CAS, A.; REFERENCES, U. V.; PERSON, H.; DETAILS, D.; MONOMER, S. LDPE low density polyethylene. In: GEORGE WYPYCH (Ed.). **Handbook of Polymers**. Second Edi ed. [s.l.] ChemTec Publishing, 2016. p. 178–184.

DAI, L.; QIU, C.; XIONG, L.; SUN, Q. Characterisation of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles. **Food Chemistry**, v. 174, p. 82–88, 2015.

DAI, L.; ZHANG, J.; CHENG, F. Cross-linked starch-based edible coating reinforced by starch nanocrystals and its preservation effect on graded Huangguan pears. **Food Chemistry**, v. 311, p. 125891, 2020.

DATTA, D.; SAMANTA, S.; HALDER, G. Surface functionalization of extracted nanosilica from rice husk for augmenting mechanical and optical properties of synthesized LDPE-Starch biodegradable film. **Polymer Testing**, v. 77, p. 105878, 2019.

DEHGHANI, S.; PEIGHAMBARDOUST, S. H.; PEIGHAMBARDOUST, S. J.; HOSSEINI, S. V.; REGENSTEIN, J. M. Improved mechanical and antibacterial properties of active LDPE films prepared with combination of Ag, ZnO and CuO nanoparticles. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 22, p. 100391, 2019.

DONG, Z.; LUO, C.; GUO, Y.; AHMED, I.; PAVASE, T. R.; LV, L.; LI, Z.; LIN, H. Characterization of new active packaging based on PP/LDPE composite films containing attapulgite loaded with *Allium sativum* essence oil and its application for large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*) fillets. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 20, p. 100320, 2019.

DUFRESNE, A. Crystalline starch based nanoparticles. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 19, n. 5, p. 397–408, 2014.

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.

GOUDARZI, V.; SHAHABI-GHAHFARROKHI, I. Development of photo-modified starch/kefir/TiO₂bio-nanocomposite as an environmentally-friendly food packaging material. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 116, p. 1082–1088, 2018.

GRAY, N.; HAMZEH, Y.; KABOORANI, A.; ABDULKHANI, A. Influence of cellulose nanocrystal on strength and properties of low density polyethylene and thermoplastic starch composites. **Industrial Crops and Products**, v. 115, p. 298–305, 2018.

KADAM, D. M.; THUNGA, M.; WANG, S.; KESSLER, M. R.; GREWELL, D.; LAMSAL, B.; YU, C. Preparation and characterization of whey protein isolate films reinforced with porous silica coated titania nanoparticles. **Journal of Food Engineering**, v. 117, p. 133–140, 2013.

LECORRE, D.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Influence of native starch's properties on starch nanocrystals thermal properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 658–666, 2012.

LEITE, L. S. F.; FERREIRA, C. M.; CORRÊA, A. C.; MOREIRA, F. K. V.; MATTOSO, L. H. C. Scaled-up production of gelatin-cellulose nanocrystal bionanocomposite films by continuous casting. **Carbohydrate Polymers**, v. 238, p. 116–198, 2020.

LI, H.; QI, Y.; ZHAO, Y.; CHI, J.; CHENG, S. Starch and its derivatives for paper coatings: A review. **Progress in Organic Coatings**, v. 135, p. 213–227, 2019.

LIU, G.; GU, Z.; HONG, Y.; CHENG, L.; LI, C. Structure, functionality and applications of debranched starch: A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 63, p. 70–79, 2017.

LOMATE, G. B.; DANDI, B.; MISHRA, S. Development of antimicrobial LDPE/Cu nanocomposite food packaging film for extended shelf life of peda. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, p. 211–219, 2018.

- LOPEZ, O.; GARCIA, M. A.; VILLAR, M. A.; GENTILI, A.; RODRIGUEZ, M. S.; ALBERTENGO, L. 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.
- LUO, Z.; WANG, Y.; JIANG, L.; XU, X. Effect of nano-CaCO₃-LDPE packaging on quality and browning of fresh-cut yam. **LWT - Food Science and Technology**, v. 60, n. 2, p. 1155–1161, 2015.
- MARTINS, P. C.; GUTKOSKI, L. C.; MARTINS, V. G. Impact of acid hydrolysis and esterification process in rice and potato starch properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 959–965, 2018.
- MUJTABA, M.; KOC, B.; SALABERRIA, A. M.; ILK, S.; CANSARAN-DUMAN, D.; AKYUZ, L.; CAKMAK, Y. S.; KAYA, M.; ... BOUFI, S. Production of novel chia-mucilage nanocomposite films with starch nanocrystals; An inclusive biological and physicochemical perspective. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 133, p. 663–673, 2019.
- MUKURUBIRA, A. R.; MELLEM, J. M.; AMONSOU, E. O. Effects of amadumbe starch nanocrystals on the physicochemical properties of starch biocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 165, p. 142–148, 2017.
- ORR, M. P.; SHOFNER, M. L. Processing strategies for cellulose nanocrystal/polyethylene-co-vinyl alcohol composites. **Polymer**, v. 126, p. 211–223, 2017.
- PALAI, B.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Synergistic effect of polylactic acid(PLA) and Poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA) based sustainable, reactive, super toughened eco-composite blown films for flexible packaging applications. **Polymer Testing**, v. 83, p. 106–130, 2020.
- ROJAS, K.; CANALES, D.; AMIGO, N.; MONTOILLE, L.; CAMENT, A.; RIVAS, L. M.; GIL-CASTELL, O.; REYES, P.; ZAPATA, P. A. Effective antimicrobial materials based on low-density polyethylene (LDPE) with zinc oxide (ZnO) nanoparticles. **Composites Part B: Engineering**, v. 172, p. 173–178, 2019.
- ROSATO, D. V.; ROSATO, D. V.; ROSATO, M. V. EXTRUSION. In: ROSATO, D. V.; ROSATO, D. V.; ROSATO, M. V. (Ed.). **Plastic Product Material and Process Selection Handbook**. [s.l.] Elsevier, 2004. p. 227–281.
- SABET, M.; SOLEIMANI, H. Inclusion of graphene on LDPE properties. **Heliyon**, v. 5, n. 7, p. e02053, 2019.
- SARKA, E.; DVORACEK, V. New processing and applications of waxy starch (a review). **Journal of Food Engineering**, v. 206, p. 77–87, 2017.
- SEN, S. K.; RAUT, S. Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 462–473, 2015.
- SILVA, A. P. M.; OLIVEIRA, A. V.; PONTES, S. M. A.; PEREIRA, A. L. S.; SOUZA FILHO, M. de sá M.; ROSA, M. F.; AZEREDO, H. M. C. Mango kernel starch films as

affected by starch nanocrystals and cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 211, p. 209–216, 2019.

VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. A.; SANTOS, L. O.; BEPPU, M. M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, p. 254–263, 2011.

WANG, X.; TANG, Y.; ZHU, X.; ZHOU, Y.; HONG, X.; TANG, Y.; ZHU, X.; ZHOU, Y.; HONG, X. Preparation and characterization of polylactic acid/polyaniline/nanocrystalline cellulose nanocomposite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 146, p. 1069–1075, 2020.

ZHIYONG, Y.; MIELCZARSKI, E.; MIELCZARSKI, J.; LAUB, D.; BUFFAT, P.; KLEHM, U.; ALBERS, P.; LEE, K.; KIWI, J. Preparation, stabilization and characterization of TiO₂ on thin polyethylene films (LDPE). Photocatalytic applications. **Water Research**, v. 41, n. 4, p. 862–874, 2007.

ZHOU, J.; TONG, J.; SU, X.; REN, L. Hydrophobic starch nanocrystals preparations through crosslinking modification using citric acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 91, p. 186–1193, 2016.

CAPÍTULO IV

CONSIDERAÇÕES FINAIS

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao longo do estudo diversas modificações químicas foram aplicadas aos amidos como forma de influenciar positivamente as propriedades dos filmes desenvolvidos. As hidrólises e esterificações aplicadas aos amidos de batata e arroz alteraram as propriedades tecnológicas e físico-química dos amidos tornando-os mais atrativos para a diversas aplicações, como por exemplo em embalagens. Este estudo inicial possibilitou verificar o aumento da cristalinidade e a força do gel (amido de batata), redução do poder de inchamento e solubilidade. Essas modificações poliméricas influenciaram os filmes elaborados a partir destes amidos. Os filmes produzidos a partir de amido hidrolisado apresentaram alta resistência à tração aumentando em 5 vezes a resistência em relação ao filme padrão, além disto, mostraram redução da permeabilidade ao vapor de água e solubilidade dos filmes. O processo hidrolítico aplicado ao amido, facilitou a formação da rede polimérica durante a elaboração dos filmes tornando-os com propriedades superiores aos filmes elaborados com os amidos nativos.

Outra estratégia estudada foi a produção de nanocristais de amido de arroz e batata. Os nanocristais produzidos apresentaram tamanhos de 300 nm para os produzidos a partir de amido de arroz e 548 nm para os produzidos a partir de amido de batata. Os nanocristais foram incorporados em diferentes matrizes poliméricas como, amido de arroz, PLA e LDPE. A adição dos nanocristais em todas as três bases poliméricas promoveu aumento da cristalinidade relativa dos filmes formados. A incorporação dos nanocristais em matriz de amido aumentou a permeabilidade a vapor de água dos filmes e reduziu em 16% a solubilidade dos filmes. Quanto a adição de nanocristais em PLA, os nanocristais aumentaram a estabilidade térmica, resistência à tração e reduziram a permeabilidade ao vapor de água. Junto a isto, a incorporação de nanocristais na matriz sintética de LDPE reduziu a permeabilidade ao oxigênio em 3% em relação ao padrão de LDPE, aumentou o módulo de elasticidade e a resistência térmica dinâmica dos filmes.

Portanto, as modificações químicas aplicadas neste estudo promoveram diversas melhorias nas propriedades dos diferentes filmes elaborados. Acredita-se que a aplicação de modificações químicas em polímeros de baixo custo como o amido, pode favorecer a indústria de embalagens na busca por polímeros menos poluentes e agressivos ao meio

ambiente, mas capazes de suprir as necessidades tecnológicas inerentes às embalagens destinadas a aplicação em alimentos e demais áreas que demandarem esse tipo de embalagem.

CAPÍTULO V

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS GERAIS

- AHMED, J.; AURAS, R. Effect of acid hydrolysis on rheological and thermal characteristics of lentil starch slurry. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 4, p. 976–983, 2011.
- AIT-OUBAHOU, A.; HANANI, Z. A. N.; JAMILAH, B. Chapter 11 - Packaging. In: **Postharvest Technology of Perishable Horticultural Commodities**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019. p. 375–399.
- AJELOU, Z.; NIKFARJAM, N.; DENG, Y.; TAHERI-QAZVINI, N. Expanded polystyrene via stabilized water droplet by in-situ modified starch nanocrystals. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 582, p. 123863, 2019.
- AKCAN, T.; ESTÉVEZ, M.; SERDAROGLU, M. Antioxidant protection of cooked meatballs during frozen storage by whey protein edible films with phytochemicals from *Laurus nobilis* L. and *Salvia officinalis*. **LWT - Food Science and Technology**, v. 77, p. 323–331, 2017.
- ALVANI, K.; QI, X.; TESTER, R. F.; SNAPE, C. E. Physico-chemical properties of potato starches. **Food Chemistry**, v. 125, n. 3, p. 958–965, 2011.
- ALVES, V. D.; COSTA, N.; COELHO, I. M. Barrier properties of biodegradable composite films based on kappa-carrageenan/pectin blends and mica flakes. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 2, p. 269–276, 2010.
- AMAGLIANI, L.; O'REGAN, J.; KELLY, A. L.; O'MAHONY, J. A. Chemistry, structure, functionality and applications of rice starch. **Journal of Cereal Science**, v. 70, p. 291–300, 2016.
- AMARAL, J.; BERRIOS, J. D. J.; PINTO, V. Z.; ANTUNES, M. D.; VANIER, N. L.; ZAVAREZE, R. Antioxidant activity of black bean (*Phaseolus vulgaris* L.) protein hydrolysates. **Food Science and Technology**, v. 36, p. 23–27, 2016.
- AOAC. **Official methods of analysis of AOAC international**. 17a. ed. [s.l.: s.n.]
- ASHTER, S. A. Extrusion of Biopolymers. In: **Introduction to Bioplastics Engineering**. [s.l.] Elsevier Inc, 2016. p. 211–225.
- ASTM. **Standard test methods for water vapor transmission of material E96-00**. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Material, 2000.
- ASTM. **Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting, D882-02**. Philadelphia: American Society for Testing and Material, 2002.
- AVÉROUS, L. Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications. In: BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. (Ed.). **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. [s.l.] Elsevier, 2008. p. 433–450.

AZEREDO, H. M. C.; WALDRON, K. W. Crosslinking in polysaccharide and protein films and coatings for food contact - A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 52, p. 109–122, 2016a.

AZEVEDO, V. M.; BORGES, S. V.; MARCONCINI, J. M.; YOSHIDA, M. I.; NETO, A. R. S.; PEREIRA, T. C.; PEREIRA, C. F. G. Effect of replacement of corn starch by whey protein isolate in biodegradable film blends obtained by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 971–980, 2017.

AZFARALARIFF, A.; FAZIAL, F. F.; SONTANOSAMY, R. S.; NAZAR, M. F.; LAZIM, A. M. Food-grade particle stabilized pickering emulsion using modified sago (*Metroxylon sagu*) starch nanocrystal. **Journal of Food Engineering**, v. 280, p. 109974, 2020.

AZLIN-HASIM, S.; CRUZ-ROMERO, M. C.; CUMMINS, E.; KERRY, J. P.; MORRIS, M. A. The potential use of a layer-by-layer strategy to develop LDPE antimicrobial films coated with silver nanoparticles for packaging applications. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 461, p. 239–248, 2016.

BAEK, N.; KIM, Y. T.; MARCY, J. E.; DUNCAN, S. E.; KEEFE, S. F. O. Physical properties of nanocomposite polylactic acid films prepared with oleic acid modified titanium dioxide. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 17, p. 30–38, 2018.

BAJPAI, P. Biobased polymers in packaging. In: **Biobased Polymers**. [s.l: s.n.]p. 129–138.

BAKOURI, H.; GUÉMRA, K. Etherification and cross-linking effect on physicochemical properties of Zea mays starch executed at different sequences in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride [BMIM]Cl ionic liquid media. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 125, p. 1118–1127, 2019.

BAKRUDEEN, H. B.; SUDARVIZHI, C.; REDDY, B. S. R. Starch nanocrystals based hydrogel: Construction, characterizations and transdermal application. **Materials Science and Engineering C**, v. 68, p. 880–889, 2016.

BASIAK, E.; DEBEAUFORT, F.; LENART, A. Effect of oil lamination between plasticized starch layers on film properties. **Food Chemistry**, v. 195, p. 56–63, 2016.

BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 348–356, 2017.

BATISTA, J. T. S.; ARAÚJO, C. S.; PEIXOTO JOELE, M. R. S.; SILVA, J. O. C.; LOURENÇO, L. F. H. Study of the effect of the chitosan use on the properties of biodegradable films of myofibrillar proteins of fish residues using response surface methodology. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 20, n. 2018, p. 100306, 2019.

BATISTA, R. A.; ESPITIA, P. J. P.; QUINTANS, J. de S. S.; FREITAS, M. M.; CERQUEIRA, M. Â.; TEIXEIRA, J. A.; CARDOSO, J. C. Hydrogel as an alternative structure for food packaging systems. **Carbohydrate Polymers**, v. 205, p. 106–116, 2019b.

BENDORAITIENE, J.; LEKNIUTE-KYZIKE, E.; RUTKAITE, R. Biodegradation of cross-linked and cationic starches. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 119, p. 345–351, 2018.

- BERISTAIN-BAUZA, S. C.; MANI-LÓPEZ, E.; PALOU, E.; LÓPEZ-MALO, A. Antimicrobial activity of whey protein films supplemented with *Lactobacillus sakei* cell-free supernatant on fresh beef. **Food Microbiology**, v. 62, p. 207–211, 2017.
- BIDUSKI, B.; SILVA, F. T.; SILVA, W. M.; HALAL, S. L. de M.; PINTO, V. Z.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R. Impact of acid and oxidative modifications, single or dual, of sorghum starch on biodegradable films. **Food Chemistry**, v. 214, p. 53–60, 2017.
- BUTRON, A.; LLORENTE, O.; FERNANDEZ, J.; MEAURIO, E.; SARASUA, J. R. Morphology and mechanical properties of poly(ethylene brassylate)/cellulose nanocrystal composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 221, p. 137–145, 2019.
- CANO, A. I.; CHÁFER, M.; CHIRALT, A.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C. Physical and microstructural properties of biodegradable films based on pea starch and PVA. **Journal of Food Engineering**, v. 167, p. 59–64, 2015.
- CANO, A.; JIMÉNEZ, A.; CHÁFER, M.; GÓNZALEZ, C.; CHIRALT, A. Effect of amylose:amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 543–555, 2014.
- CARO, N.; MEDINA, E.; DÍAZ-DOSQUE, M.; LÓPEZ, L.; ABUGOCH, L.; TAPIA, C. Novel active packaging based on films of chitosan and chitosan/quinoa protein printed with chitosan-tripolyphosphate-thymol nanoparticles via thermal ink-jet printing. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 520–532, 2016.
- CASTILLO, L. E. V.; LEITE, M. A.; DITCHFIELD, C.; AMARAL, J. P. S.; MORAES, I. C. F. Quinoa starch nanocrystals production by acid hydrolysis: Kinetics and properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 143, p. 93–101, 2020.
- CAZ, P.; VELAZQUEZ, G.; RAMÍREZ, A. J.; VÁZQUEZ, M. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging : A review. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 136–148, 2017.
- CHANG, Z. H.; GUO, F.; CHEN, J. F.; ZUO, L.; YU, J. H.; WANG, G. Q.; BUTRON, A.; LLORENTE, O.; ... ABDULKHANI, A. Polyethylene oxide films reinforced by cellulose nanocrystals: Microstructure-properties relationship. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 95, p. 22–129, 2019.
- CHAROENTHAI, N.; WICKRAMANAYAKA, A.; SUNGTHONGJEEN, S.; PUTTIIPATKHACHORN, S. Use of cassava starch nanocrystals to make a robust rupturable pulsatile release pellet. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 47, p. 283–290, 2018.
- CHEN, P.; XIE, F.; ZHAO, L.; QIAO, Q.; LIU, X. Effect of acid hydrolysis on the multi-scale structure change of starch with different amylose content. **Food Hydrocolloids**, v. 69, p. 359–368, 2017.
- CHEN, Q. J.; ZHOU, L. L.; ZOU, J. Q.; GAO, X. The preparation and characterization of nanocomposite film reinforced by modified cellulose nanocrystals. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 1155–1162, 2019.

CHEN, Y. F.; KAUR, L.; SINGH, J. Chemical Modification of Starch. **Starch in Food: Structure, Function and Applications: Second Edition**, v. 2318, n. 4, p. 283–321, 2017.

CHIRALT, A.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.; VARGAS, M.; ATARÉS, L. Edible Films and Coatings from Proteins. In: **Protein-based films and coatings**. [s.l.: s.n.]p. 477–500.

CLIFTON, P.; KEOGH, J. Starch. In: **Encyclopedia of Food and Health**. [s.l.] Elsevier Inc, 2015. p. 146–151.

COLUSSI, R.; HALAL, S. L. M.; PINTO, V. Z.; BARTZ, J.; GUTKOSKI, L. C.; ZAVAREZE, E. R.; DIAS, A. R. G. Acetylation of rice starch in an aqueous medium for use in food. **LWT - Food Science and Technology**, v. 62, n. 2, p. 1076–1082, 2015.

COMMON, P. G.; CAS, A.; REFERENCES, U. V.; PERSON, H.; DETAILS, D.; MONOMER, S. LDPE low density polyethylene. In: GEORGE WYPYCH (Ed.). **Handbook of Polymers**. Second Edi ed. [s.l.] ChemTec Publishing, 2016. p. 178–184.

CONCHA, B. B. S.; AGAMA-ACEVEDO, E.; NUÑEZ-SANTIAGO, M. C.; BELLO-PEREZ, L. A.; GARCIA, H. S.; ALVAREZ-RAMIREZ, J. Acid hydrolysis of waxy starches with different granule size for nanocrystal production. **Journal of Cereal Science**, v. 79, p. 193–200, 2018.

CONDÉS, M. C.; AÑÓN, M. C.; MAURI, A. N.; DUFRESNE, A. Amaranth protein films reinforced with maize starch nanocrystals. **Food Hydrocolloids**, v. 47, p. 146–157, 2015.

DAI, L.; QIU, C.; XIONG, L.; SUN, Q. Characterisation of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles. **Food Chemistry**, v. 174, p. 82–88, 2015.

DAI, L.; ZHANG, J.; CHENG, F. Succeeded starch nanocrystals preparation combining heat-moisture treatment with acid hydrolysis. **Food Chemistry**, v. 278, p. 350–356, 2019.

DAI, L.; ZHANG, J.; CHENG, F. Cross-linked starch-based edible coating reinforced by starch nanocrystals and its preservation effect on graded Huangguan pears. **Food Chemistry**, v. 311, p. 125891, 2020.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4° ed. São Paulo: Artmed, 2010.

DATTA, D.; SAMANTA, S.; HALDER, G. Surface functionalization of extracted nanosilica from rice husk for augmenting mechanical and optical properties of synthesized LDPE-Starch biodegradable film. **Polymer Testing**, v. 77, p. 105878, 2019.

DEHGHANI, S.; PEIGHAMBARDOUST, S. H.; PEIGHAMBARDOUST, S. J.; HOSSEINI, S. V.; REGENSTEIN, J. M. Improved mechanical and antibacterial properties of active LDPE films prepared with combination of Ag, ZnO and CuO nanoparticles. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 22, p. 100391, 2019.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Starch granules structure and its regards with physicochemical properties. **Ciência Rural**, v. 39, p. 1–10, 2006.

DEY, A.; SIT, N. Modification of foxtail millet starch by combining physical, chemical and enzymatic methods. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 95, p. 314–320, 2017.

DONG, Z.; LUO, C.; GUO, Y.; AHMED, I.; PAVASE, T. R.; LV, L.; LI, Z.; LIN, H. Characterization of new active packaging based on PP/LDPE composite films containing attapulgitte loaded with *Allium sativum* essence oil and its application for large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*) fillets. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 20, p. 100320, 2019.

DUFRESNE, A. Crystalline starch based nanoparticles. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 19, p. 397–408, 2014.

ELIACIN, M.; SCARAGLINO, F. Preparation and characterization of starch nanocrystals combining ball milling with acid hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 180, p. 122–127, 2018.

ELSAWY, M. A.; KIM, K.; PARK, J.; DEEP, A. Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 1346–1352, 2017.

ESLAH, F.; JONOOBI, M.; FAEZIPOUR, M.; AFSHARPOUR, M. Preparation and development of a chemically modified bio-adhesive derived from soybean flour protein. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 71, p. 48–54, 2016.

ETXABIDE, A.; URANGA, J.; GUERRERO, P.; CABA, K. Development of active gelatin films by means of valorisation of food processing waste: A review. **Food Hydrocolloids**, p. 1–7, 2016.

FAN, C.; CUI, R.; LU, W.; CHEN, H.; YUAN, M.; QIN, Y. Effect of high pressure treatment on properties and nano – Ag migration of PLA-based food packaging film. **Polymer Testing journal**, v. 76, p. 73–81, 2019.

FARAH, S.; ANDERSON, D. G.; LANGER, R. Physical and mechanical properties of PLA , and their functions in widespread applications — A comprehensive review. **Advanced Drug Delivery Reviews journal**, v. 107, p. 367–392, 2016.

FERREIRA, L. F.; DE ABREU, G. F.; LAGO, A. M. T.; FIGUEIREDO, L. P.; BORÉM, F. M.; MARTINS, M. A.; BORGES, S. V.; DIAS, M. V. Development and application of biopolymer coatings to specialty green coffee beans: Influence on water content, color and sensory quality. **LWT - Food Science and Technology**, v. 96, p. 274–280, 2018.

FERREIRA, A. R. V.; ALVES, V. D.; COELHO, I. M. Polysaccharide-based membranes in food packaging applications. **Membranes**, v. 6, n. 2, p. 1–17, 2016.

FRANCISCO, C. B.; PELLÁ, M. G.; SILVA, O. A.; RAIMUNDO, K. F.; CAETANO, J.; LINDE, G. A.; COLAUTO, N. B.; DRAGUNSKI, D. C. Shelf-life of guavas coated with biodegradable starch and cellulose-based films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 152, p. 272–279, 2020.

- FUENTE, C. I. A.; SOUZA, A. T.; TADINI, C. C.; AUGUSTO, P. E. D. Ozonation of cassava starch to produce biodegradable films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 141, p. 713–720, 2019.
- GARAVAND, F.; ROUHI, M.; RAZAVI, S. H.; CACCIOTTI, I.; MOHAMMADI, R. Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 687–707, 2017.
- 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.
- GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A. A. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 229–235, 2011.
- GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J. -L; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 29, n. 1, p. 39–50, 1994.
- GONZÁLEZ, A.; IGARZABAL, C. I. A. Soy protein - Poly (lactic acid) bilayer films as biodegradable material for active food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 33, n. 2, p. 289–296, 2013.
- GONZÁLEZ, K.; RETEGI, A.; GONZÁLEZ, A.; ECEIZA, A.; GABILONDO, N. Starch and cellulose nanocrystals together into thermoplastic starch bionanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 83–90, 2015.
- GOUDARZI, V.; SHAHABI-GHAHFARROKHI, I. Development of photo-modified starch/kefir/TiO₂bio-nanocomposite as an environmentally-friendly food packaging material. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 116, p. 1082–1088, 2018.
- GRAY, N.; HAMZEH, Y.; KABOORANI, A.; ABDULKHANI, A. Influence of cellulose nanocrystal on strength and properties of low density polyethylene and thermoplastic starch composites. **Industrial Crops and Products**, v. 115, p. 298–305, 2018.
- GROH, K. J.; BACKHAUS, T.; CARNEY-ALMROTH, B.; GEUEKE, B.; INOSTROZA, P. A.; LENNQUIST, A.; LESLIE, H. A.; MAFFINI, M.; MUNCKE, J. Overview of known plastic packaging-associated chemicals and their hazards. **Science of the Total Environment**, v. 651, p. 3253–3268, 2019.
- GUNARATNE, A.; HOOVER, R. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, n. 4, p. 425–437, 2002.
- GUTIÉRREZ, T. J.; ALVAREZ, V. A. Properties of native and oxidized corn starch/polystyrene blends under conditions of reactive extrusion using zinc octanoate as a catalyst. **Reactive and Functional Polymers**, v. 112, p. 33–44, 2017.
- HALAL, S. L. M.; COLUSSI, R.; BIDUSKI, B.; EVANGELHO, J. A.; BRUNI, G. P.; ANTUNES, M. D.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R. Morphological , mechanical , barrier

and properties of films based on acetylated starch and cellulose from barley. **Journal of Science Food Agriculture**, v. 97, p. 411–419, 2016.

HALAL, S. L. M.; COLUSSI, R.; PINTO, V. Z.; BARTZ, J.; RADUNZ, M.; CARREÑO, N. L. V.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R. Structure, morphology and functionality of acetylated and oxidised barley starches. **Food Chemistry**, v. 168, p. 247–256, 2015.

HANANI, Z. A. N.; BEATTY, E.; ROOS, Y. H.; MORRIS, M. A.; KERRY, J. P. Manufacture and characterization of gelatin films derived from beef, pork and fish sources using twin screw extrusion. **Journal of Food Engineering**, v. 113, p. 606–614, 2012.

HAO, Y.; CHEN, Y.; LI, Q.; GAO, Q. Preparation of starch nanocrystals through enzymatic pretreatment from waxy potato starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 184, p. 171–177, 2017.

HARI, N.; FRANCIS, S.; NAIR, A. G. R.; NAIR, A. J. Synthesis, characterization and biological evaluation of chitosan film incorporated with β -Carotene loaded starch nanocrystals. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, p. 69–76, 2018.

HASAN, M.; GOPAKUMAR, D. A.; OLAIYA, N. G.; ZARLAIDA, F.; ALFIAN; APRINASARI, C.; ALFATAH, T.; RIZAL, S.; KHALIL, H. P. S. A. Evaluation of the thermomechanical properties and biodegradation of brown rice starch-based chitosan biodegradable composite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 156, p. 986–905, 2020.

HEMA, P. P.; RANGANATHAN, T. V. Process optimization for evaluation of barrier properties of tapioca starch based biodegradable polymer film. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 361–370, 2018.

HOOVER, R. Acid-treated starches. **Food Reviews International**, v. 16, p. 37–41, 2007.

HUSSAIN, T.; TAUSIF, M.; ASHRAF, M. A review of progress in the dyeing of eco-friendly aliphatic polyester-based polylactic acid fabrics Tanveer. **Journal of Cleaner Production**, v. 108, p. 476–483, 2015.

ITURRIAGA, L.; ECEIZA, A. Improving mechanical and barrier properties of thermoplastic starch and poly- saccharidenanocrystals nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 123, p. 109415, 2020.

JAYAKUMAR, A.; K.V., H.; T.S., S.; JOSEPH, M.; MATHEW, S.; G., P.; NAIR, I. C.; E.K., R. Starch-PVA composite films with zinc-oxide nanoparticles and phytochemicals as intelligent pH sensing wraps for food packaging application. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 136, p. 395–403, 2019.

JIANG, X.; LI, H.; LUO, Y.; ZHAO, Y.; HOU, L. Studies of the plasticizing effect of different hydrophilic inorganic salts on starch/poly (vinyl alcohol) films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 82, n. 3, p. 223–230, 2016.

JIMÉNEZ, A.; FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 6, p. 2058–2076, 2012.

KADAM, D. M.; THUNGA, M.; WANG, S.; KESSLER, M. R.; GREWELL, D.; LAMSAL, B.; YU, C. Preparation and characterization of whey protein isolate films reinforced with porous silica coated titania nanoparticles. **Journal of Food Engineering**, v. 117, p. 133–140, 2013.

KAUR, B.; ARIF, F.; BHAT, R.; KARIM, A. A. Progress in starch modification in the last decade. **Food Hydrocolloids**, v. 26, p. 398–404, 2012.

KAUR, L.; SINGH, J. Starch: Modified Starches. In: **Encyclopedia of Food and Health**. 1. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 2016. p. 152–159.

KIM, H.-Y.; PARK, S. S.; LIM, S.-T. Preparation, characterization and utilization of starch nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. In press, n. 1, p. 1–14, 2014.

KIM, H.; JANE, J.; LAMSAL, B. Hydroxypropylation improves film properties of high amylose corn starch. **Industrial Crops & Products**, v. 95, p. 175–183, 2017.

KOCH, K. Starch-Based Films. In: **Starch in Food**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2018. p. 747–767.

KRISTO, E.; BILIADERIS, C. G. Physical properties of starch nanocrystal-reinforced pullulan film. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 1, p. 146–158, 2007.

KUMARI, S.; YADAV, B. S.; YADAV, R. B. Synthesis and modification approaches for starch nanoparticles for their emerging food industrial applications: A review. **Food Research International**, v. 128, p. 108765, 2020.

LEACH, H. W.; MCCOWEN, L. D.; SCHOCH, T. J. Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**, v. 36, p. 534–544, 1959.

LECORRE, D.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Influence of native starch's properties on starch nanocrystals thermal properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 658–666, 2012.

LEE, K. Y.; LEE, J. H.; YANG, H. J.; SONG, K. Bin. Production and characterisation of skate skin gelatin films incorporated with thyme essential oil and their application in chicken tenderloin packaging. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 51, n. 6, p. 1465–1472, 2016.

LEE, S. Y.; LEE, S. J.; CHOI, D. S.; HUR, S. J. Current topics in active and intelligent food packaging for preservation of fresh foods. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 14, p. 2799–2810, 2015.

LEITE, L. S. F.; FERREIRA, C. M.; CORRÊA, A. C.; MOREIRA, F. K. V.; MATTOSO, L. H. C. Scaled-up production of gelatin-cellulose nanocrystal bionanocomposite films by continuous casting. **Carbohydrate Polymers**, v. 238, p. 116–198, 2020.

LI, D.; YANG, N.; ZHOU, X.; JIN, Y.; GUO, L.; XIE, Z.; JIN, Z.; XU, X. Characterization of acid hydrolysis of granular potato starch under induced electric field. **Food Hydrocolloids**, v. 71, p. 198–206, 2017.

LI, H.; QI, Y.; ZHAO, Y.; CHI, J.; CHENG, S. Starch and its derivatives for paper coatings: A review. **Progress in Organic Coatings**, v. 135, p. 213–227, 2019a.

LI, M. N.; XIE, Y.; CHEN, H. Q.; ZHANG, B. Effects of heat-moisture treatment after citric acid esterification on structural properties and digestibility of wheat starch, A- and B-type starch granules. **Food Chemistry**, v. 272, n. August 2018, p. 523–529, 2019b.

LI, X.; QIU, C.; JI, N.; SUN, C.; XIONG, L.; SUN, Q. Mechanical, barrier and morphological properties of starch nanocrystals-reinforced pea starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 121, p. 155–162, 2015.

LICCIARDELLO, F.; PIERGIOVANNI, L. Packaging and food sustainability. In: **The Interaction of Food Industry and Environment**. [s.l.] Elsevier Inc., 2021. p. 191–222.

LIN, Z.; XIA, Y.; YANG, G.; CHEN, J.; JI, D. Improved film formability of oxidized starch-based blends through controlled modification with cellulose nanocrystals. **Industrial Crops and Products**, v. 140, p. 111665, 2019.

LIU, G.; GU, Z.; HONG, Y.; CHENG, L.; LI, C. Structure, functionality and applications of debranched starch: A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 63, p. 70–79, 2017.

LIU, Z. Edible films and coatings from starches. In: **Innovations in Food Packaging**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2005. p. 318–337.

LOMATE, G. B.; DANDI, B.; MISHRA, S. Development of antimicrobial LDPE/Cu nanocomposite food packaging film for extended shelf life of peda. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, p. 211–219, 2018.

LOPEZ, O.; GARCIA, M. A.; VILLAR, M. A.; GENTILI, A.; RODRIGUEZ, M. S.; ALBERTENGO, L. 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.; ZARITZKY, N. E.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A. Acetylated and native corn starch blend films produced by blown extrusion. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 2, p. 286–297, 2013.

LUCHESI, C. L.; FRICK, J. M.; PATZER, V. L.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C. Synthesis and characterization of biofilms using native and modified pinhão starch. **Food Hydrocolloids**, v. 45, p. 203–210, 2015.

LUO, Z.; WANG, Y.; JIANG, L.; XU, X. Effect of nano-CaCO₃-LDPE packaging on quality and browning of fresh-cut yam. **LWT - Food Science and Technology**, v. 60, n. 2, p. 1155–1161, 2015.

MA, X.; CHANG, P. R.; YU, J.; STUMBORG, M. Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 1, p. 1–8, 2009.

MA, X.; CHENG, Y.; QIN, X.; GUO, T.; DENG, J.; LIU, X. Hydrophilic modification of cellulose nanocrystals improves the physicochemical properties of cassava starch-based nanocomposite films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 86, p. 318–326, 2017.

MA, X.; LIU, X.; ANDERSON, D. P.; CHANG, P. R. Modification of porous starch for the adsorption of heavy metal ions from aqueous solution. **Food Chemistry**, v. 181, p. 133–139, 2015.

MAHMOOD, K.; KAMILAH, H.; SHANG, P. L.; SULAIMAN, S.; ARIFFIN, F.; ALIAS, A. K. A Review: Interaction of Starch/ Non-Starch Hydrocolloid Blending and the Recent Food Applications. **Food Bioscience**, v. 19, p. 110–120, 2017.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: Produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137–156, 2010.

MARTINEZ, C.; CUEVAS, F. **Evaluación de localidad culinaria y molinería del arroz. Guía de estudio**. Calli: CIAT, 1989.

MARTINS, P. C.; GUTKOSKI, L. C.; MARTINS, V. G. Impact of acid hydrolysis and esterification process in rice and potato starch properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 959–965, 2018.

MARTINS, V. G.; ROMANI, V. P.; MARTINS, P. C. Active compounds incorporated in agro-based films: The efficacy and effect in film properties for food packaging. In: GALAZ, A. D.; BAILEY, D. S. (Ed.). **Food Packaging and Preservation: Techniques, Applications and Technology**. First ed. New York: Nova science publisher, 2018. p. 55–86.

MARTINS, V. G.; ROMANI, V. P.; MARTINS, P. C.; FILIPINI, G. Innovative packaging that saves food. In: GALANAKIS, C. (Ed.). **Saving food: production, supply chain, food waste and food consumption**. [s.l.] Academic Press, 2019. p. 171–202.

MASINA, N.; CHOONARA, Y. E.; KUMAR, P.; TOIT, L. C.; GOVENDER, M.; INDERMUN, S.; PILLAY, V. A review of the chemical modification techniques of starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1226–1236, 2017.

MEHBOOB, S.; ALI, T. M.; ALAM, F.; HASNAIN, A. Dual modification of native white sorghum (*Sorghum bicolor*) starch via acid hydrolysis and succinylation. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 1, p. 459–467, 2015.

MENDES, J. F.; PASCHOALIN, R. T.; CARMONA, V. B.; SENA NETO, A. R.; MARQUES, A. C. P.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 452–458, 2016.

MENZEL, C.; OLSSON, E.; PLIVELIC, T. S.; ANDERSSON, R.; JOHANSSON, C.; KUKTAITE, R.; JÄRNSTRÖM, L.; KOCH, K. Molecular structure of citric acid cross-linked starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 96, n. 1, p. 270–276, 2013.

MICHAEL, F. M.; KHALID, M.; WALVEKAR, R.; SIDDIQUI, H.; BALAJI, A. B. Surface modification techniques of biodegradable and biocompatible polymers. In: **Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2018. p. 33–54.

MOCHIZUKI, M. Synthesis, properties and structure of polylactic acid fibres. In: EICHHORN, S. J. et al. (Ed.). **Handbook of textile fibre structure**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2009. p. 257–275.

MORENO, A. O.; ATAR, L.; CHIRALT, A. Influence of starch oxidation on the functionality of starch-gelatin based active films. **Carbohydrate Polymers**, v. 178, p. 147–158, 2017.

MUJTABA, M.; KOC, B.; SALABERRIA, A. M.; ILK, S.; CANSARAN-DUMAN, D.; AKYUZ, L.; CAKMAK, Y. S.; KAYA, M.; BOUFI, S. Production of novel chia-mucilage nanocomposite films with starch nanocrystals; An inclusive biological and physicochemical perspective. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 133, p. 663–673, 2019.

MUKURUBIRA, A. R.; MELLEM, J. M.; AMONSOU, E. O. Effects of amadumbe starch nanocrystals on the physicochemical properties of starch biocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 165, p. 142–148, 2017.

MUKURUMBIRA, A.; MARIANO, M.; DUFRESNE, A.; MELLEM, J. J.; AMONSOU, E. O. Microstructure, thermal properties and crystallinity of amadumbe starch nanocrystals. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 102, p. 241–247, 2017.

MULLER, J.; QUESADA, A. C.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.; CHIRALT, A. Antimicrobial properties and release of cinnamaldehyde in bilayer films based on polylactic acid (PLA) and starch. **European Polymer Journal**, 2017.

MUMTAZ, T.; KHAN, M. R.; HASSAN, M. A. Study of environmental biodegradation of LDPE films in soil using optical and scanning electron microscopy. **Micron**, v. 41, n. 5, p. 430–438, 2010.

MURARIU, M.; DUBOIS, P. PLA composites: From production to properties. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 17–46, 2016.

NATARAJ, D.; SAKKARA, S.; HN, M.; REDDY, N. Properties and applications of citric acid crosslinked banana fibre-wheat gluten films. **Industrial Crops and Products**, v. 124, p. 265–272, 2018.

NAVANEETHA, K. P.; ARUN KUMAR, A.; RAMKUMAR, M. C.; DESHMUKH, R. R.; BENDAVID, A.; SU, P. G.; UDAY KUMAR, S.; GOPINATH, P. Effect of cold atmospheric pressure plasma gas composition on the surface and cyto-compatible properties of low density polyethylene (LDPE) films. **Current Applied Physics**, v. 16, n. 7, p. 784–792, 2016.

NESIC, A.; CASTILLO, C.; CASTAÑO, P.; CABRERA-BARJAS, G.; SERRANO, J. Bio-based packaging materials. In: CHARIS M. GALANAKIS (Ed.). **Biobased Products and Industries**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 279–309.

NIAOUNAKIS, M. Polymers Used in Flexible Packaging. In: NIAOUNAKIS, M. (Ed.). **Recycling of Flexible Plastic Packaging**. [s.l.] William Andrew Publishing, 2020. p. 57–96.

NIAOUNAKIS, M. Flexible Plastic Packaging and Recycling. In: NIAOUNAKIS, M. (Ed.). *Recycling of Flexible Plastic Packaging*. [s.l.] William Andrew Publishing, 2020b. p. 1–20.

NIU, X.; LIU, Y.; SONG, Y.; HAN, J.; PAN, H. Rosin modified cellulose nano fiber as a reinforcing and co-antimicrobial agents in polylactic acidchitosan composite film for food packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 183, p. 102–109, 2018.

NOSHIRVANI, N.; HONG, W.; GHANBARZADEH, B.; FASIHI, H.; MONTAZAMI, R. Study of cellulose nanocrystal doped starch-polyvinyl alcohol bionanocomposite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 2065–2074, 2018.

OJOGBO, E.; OGUNSONA, E. O.; MEKONNEN, T. H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. **Materials Today Sustainability**, v. 7–8, p. 100028, 2020.

ORR, M. P.; SHOFNER, M. L. Processing strategies for cellulose nanocrystal/polyethylene-co-vinyl alcohol composites. **Polymer**, v. 126, p. 211–223, 2017.

ORSUWAN, A.; SHANKAR, S.; WANG, L. F.; SOTHORNVIT, R.; RHIM, J. W. Preparation of antimicrobial agar/banana powder blend films reinforced with silver nanoparticles. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 476–485, 2016.

OTONI, C. G.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; OLSEN, C. W.; BILBAO-SÁINZ, C.; MCHUGH, T. H. Mechanical and water barrier properties of isolated soy protein composite edible films as affected by carvacrol and cinnamaldehyde micro and nanoemulsions. **Food Hydrocolloids**, v. 57, p. 72–79, 2016.

OUN, A. A.; RHIM, J. W. Preparation of multifunctional carboxymethyl cellulose-based films incorporated with chitin nanocrystal and grapefruit seed extract. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 152, p. 1038–1046, 2019.

PALAI, B.; BISWAL, M.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. In situ reactive compatibilization of polylactic acid (PLA) and thermoplastic starch (TPS) blends; synthesis and evaluation of extrusion blown films thereof. **Industrial Crops & Products**, v. 141, p. 111748, 2019.

PALAI, B.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Synergistic effect of polylactic acid(PLA) and Poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA) based sustainable, reactive, super toughened eco-composite blown films for flexible packaging applications. **Polymer Testing**, v. 83, p. 106–130, 2020.

PELISSARI, F. M.; FERREIRA, D. C.; LOUZADA, L. B.; SANTOS, F. dos; CORRÊA, A. C.; MOREIRA, F. K. V.; MATTOSO, L. H. Starch-Based Edible Films and Coatings : An Eco-friendly Alternative for Food Packaging. In: **Starches for Food Application**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019. p. 359–420.

PEREZ, L. A. B.; AGAMA-ACEVEDO, E. Starch. In: **Starch-Based Materials in Food Packaging: Processing, Characterization and Applications**. [s.l.] Elsevier Inc., 2017. p. 1–18.

PIÑEROS-HERNANDEZ, D.; MEDINA-JARAMILLO, C.; LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; GOYANES, S. Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 488–495, 2017.

PINTO, V. Z.; VANIER, N. L.; DEON, V. G.; MOOMAND, K.; HALAL, S. L. M.; ZAVAREZE, E. R.; LIM, L. T.; DIAS, A. R. G. Effects of single and dual physical modifications on pinhão starch. **Food Chemistry**, v. 187, p. 98–105, 2015.

PIRES, C.; RAMOS, C.; TEIXEIRA, G.; BATISTA, I.; MENDES, R.; NUNES, L.; MARQUES, A. Characterization of biodegradable films prepared with hake proteins and thyme oil. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 3, p. 422–428, 2011.

PRINGLE, F. E.; MONAHAN, E. J.; CALDWELL, E. F. Packaging technology and food quality. In: **Breakfast Cereals and How They Are Made**. [s.l.] AACC International, 2020. p. 361–387.

PRIYADARSHI, R.; SAURAJ, KUMAR, B.; NEGI, Y. S. Chitosan film incorporated with citric acid and glycerol as an active packaging material for extension of green chilli shelf life. **Carbohydrate Polymers**, v. 195, p. 329–338, 2018.

PUTRI, N.; HAJAR, S.; KADIR, R.; TALIB, R. A. Characterization of polylactic acid/halloysite nanotubes bionanocomposite films for food packaging. **Food Packaging and Shelf Life journal**, v. 23, p. 100450, 2020.

REDDY, N.; REDDY, R.; JIANG, Q. Crosslinking biopolymers for biomedical applications. **Trends in Biotechnology**, v. 33, n. 6, p. 362–369, 2015.

REDDY, N.; YANG, Y. Citric acid cross-linking of starch films. **Food Chemistry**, v. 118, n. 3, p. 702–711, 2010.

REN, L.; DONG, Z.; JIANG, M.; TONG, J.; ZHOU, J. Hydrophobization of starch nanocrystals through esterification in green media. **Industrial Crops and Products**, v. 59, p. 115–118, 2014.

REN, L.; WANG, Q.; YAN, X.; TONG, J.; ZHOU, J.; SU, X. Dual modification of starch nanocrystals via crosslinking and esterification for enhancing their hydrophobicity. **Food Research International**, v. 87, p. 180–188, 2016.

ROJAS, K.; CANALES, D.; AMIGO, N.; MONTOILLE, L.; CAMENT, A.; RIVAS, L. M.; GIL-CASTELL, O.; REYES, P.; ZAPATA, P. A. Effective antimicrobial materials based on low-density polyethylene (LDPE) with zinc oxide (ZnO) nanoparticles. **Composites Part B: Engineering**, v. 172, p. 173–178, 2019.

ROMANI, V. P.; HERNÁNDEZ, C. P.; MARTINS, V. G. Pink pepper phenolic compounds incorporation in starch/protein blends and its potential to inhibit apple browning. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 15, p. 151–158, 2018.

ROMANI, V. P.; MACHADO, A. V.; OLSEN, B. D.; MARTINS, V. G. Effects of pH modification in proteins from fish (*Whitemouth croaker*) and their application in food packaging films. **Food Hydrocolloids**, v. 74, p. 307–314, 2018.

ROMANI, V. P.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; MARTINS, V. G. Active and sustainable materials from rice starch, fish protein and oregano essential oil for food packaging. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 268–274, 2017.

ROSATO, D. V.; ROSATO, D. V.; ROSATO, M. V. EXTRUSION. In: ROSATO, D. V.; ROSATO, D. V.; ROSATO, M. V. (Ed.). **Plastic Product Material and Process Selection Handbook**. [s.l.] Elsevier, 2004. p. 227–281.

SABET, M.; SOLEIMANI, H. Inclusion of graphene on LDPE properties. **Heliyon**, v. 5, n. 7, p. e02053, 2019.

SALAZAR-SÁNCHEZ, M. R.; CAMPO-ERAZO, S. D.; VILLADA-CASTILLO, H. S.; SOLANILLA-DUQUE, J. F. Structural changes of cassava starch and polylactic acid films submitted to biodegradation process. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 129, p. 442–447, 2019.

SANYANG, M. L.; SAPUAN, S. M.; JAWAID, M.; ISHAK, M. R.; SAHARI, J. Development and characterization of sugar palm starch and poly(lactic acid) bilayer films. **Carbohydrate Polymers**, v. 146, p. 36–45, 2016.

SARKA, E.; DVORACEK, V. New processing and applications of waxy starch (a review). **Journal of Food Engineering**, v. 206, p. 77–87, 2017.

SEABRA, A. B.; BERNARDES, J. S.; FÁVARO, W. J.; PAULA, A. J.; DURÁN, N. Cellulose nanocrystals as carriers in medicine and their toxicities: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, p. 514–527, 2018.

SELIGRA, P. G.; MEDINA JARAMILLO, C.; FAMÁ, L.; GOYANES, S. Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch-glycerol with citric acid as crosslinking agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 138, p. 66–74, 2016.

SEN, S. K.; RAUT, S. Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 462–473, 2015.

SHAH, U.; NAQASH, F.; GANI, A.; MASOODI, F. A. Art and Science behind Modified Starch Edible Films and Coatings: A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, n. 3, p. 568–580, 2016.

SHAHBAZI, M.; MAJZOobi, M.; FARAHNAKY, A. Physical modification of starch by high-pressure homogenization for improving functional properties of κ -carrageenan/starch blend film. **Food Hydrocolloids**, v. 85, p. 2004–2014, 2018.

SHAIKH, M.; HAIDER, S.; ALI, T. M.; HASNAIN, A. Physical, thermal, mechanical and barrier properties of pearl millet starch films as affected by levels of acetylation and hydroxypropylation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 209–219, 2019.

SHOJAEE-ALIABADI, S.; HOSSEINI, H.; MOHAMMADIFAR, M. A.; MOHAMMADI, A.; GHASEMLOU, M.; OJAGH, S. M.; HOSSEINI, S. M.; KHAKSAR, R. Characterization of antioxidant-antimicrobial α -carrageenan films containing Satureja hortensis essential oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 52, n. 1, p. 116–124, 2013.

- SILVA, A. P. M.; OLIVEIRA, A. V.; PONTES, S. M. A.; PEREIRA, A. L. S.; SOUZA FILHO, M. de sá M.; ROSA, M. F.; AZEREDO, H. M. C. Mango kernel starch films as affected by starch nanocrystals and cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 211, p. 209–216, 2019.
- SINGH, H.; SODHI, N. S.; SINGH, N. Structure and functional properties of acid thinned sorghum starch. **International Journal of Food Properties**, v. 12, n. 4, p. 713–725, 2009.
- SINGH, J.; COLUSSI, R.; MCCARTHY, O. J.; KAUR, L. Potato Starch and Its Modification. In: **Advances in Potato Chemistry and Technology: Second Edition**. Second Edi ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2016. p. 195–247.
- SLAVUTSKY, A. M.; BERTUZZI, M. A. Water barrier properties of starch films reinforced with cellulose nanocrystals obtained from sugarcane bagasse. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, p. 53–61, 2014.
- SOYKEABKAEW, N.; THANOMSILP, C.; SUWANTONG, O. A review: Starch-based composite foams. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 78, p. 246–263, 2015.
- SUJKA, M. Ultrasonic modification of starch - Impact on granules porosity. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 37, p. 424–429, 2017.
- SUN, Q. Starch Nanoparticles. In: **Starch in Food: Structure, Function and Applications: Second Edition**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2017. p. 691–745.
- SUN, S.; LIU, P.; JI, N.; HOU, H.; DONG, H. Effects of various cross-linking agents on the physicochemical properties of starch/PHA composite films produced by extrusion blowing. **Food Hydrocolloids**, p. 1–12, 2017.
- SUNG, S. H.; CHANG, Y.; HAN, J. Development of polylactic acid nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals derived from coffee silverskin. **Carbohydrate Polymers**, v. 169, p. 495–503, 2017.
- SURENDRA, A.; PARIMALAVALLI, R.; GAUR, S. Effect of citric acid concentration and hydrolysis time on physicochemical properties of sweet potato starches. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 80, p. 557–565, 2015.
- SWAROOP, C.; SHUKLA, M. Mechanical, Optical and Antibacterial Properties of Polylactic Acid/Polyethylene Glycol Films Reinforced with MgO Nanoparticles. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, p. 20711–20718, 2018.
- TONYALI, B.; CIKRIKCI, S.; HALIL, M. Physicochemical and microstructural characterization of gum tragacanth added whey protein based films. **Food Research International journal**, v. 105, p. 1–9, 2018.
- URANGA, J.; PUERTAS, A. I.; ETXABIDE, A.; DUEÑAS, M. T.; GUERRERO, P.; CABA, K. Citric acid-incorporated fish gelatin/chitosan composite films. **Food Hydrocolloids**, v. 86, p. 95–103, 2019.

UTRILLA-COELLO, R. G.; HERNÁNDEZ-JAIMES, C.; CARRILLO-NAVAS, H.; GONZÁLEZ, F. Acid hydrolysis of native corn starch : Morphology, crystallinity, rheological and thermal properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, p. 596–602, 2014.

VANIER, N. L.; ZAVAREZE, E. R.; PINTO, V. Z.; KLEIN, B.; BOTELHO, F. T.; DIAS, A. R. G.; ELIAS, M. C. Physicochemical, crystallinity, pasting and morphological properties of bean starch oxidised by different concentrations of sodium hypochlorite. **Food Chemistry**, v. 131, n. 4, p. 1255–1262, 2012.

VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. A.; SANTOS, L. O.; BEPPU, M. M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, p. 254–263, 2011.

WANG, L.; WANG, Y. J. Structures and physicochemical properties of acid-thinned corn, potato and rice starches. **Starch/Staerke**, v. 53, n. 11, p. 570–576, 2001.

WANG, L.; WANG, Y. J. Rice starch isolation by neutral protease and high-intensity ultrasound. **Journal of Cereal Science**, v. 39, n. 2, p. 291–296, 2004.

WANG, X.; TANG, Y.; ZHU, X.; ZHOU, Y.; HONG, X.; TANG, Y.; ZHU, X.; ZHOU, Y.; HONG, X. Preparation and characterization of polylactic acid/polyaniline/nanocrystalline cellulose nanocomposite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 146, p. 1069–1075, 2020.

WANG, Y.; TRUONG, V.; WANG, L. Structures and rheological properties of corn starch as affected by acid hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, p. 327–333, 2003.

WANG, Y.; XIONG, H.; WANG, Z.; ZIA-UD-DIN; CHEN, L. Effects of different durations of acid hydrolysis on the properties of starch-based wood adhesive. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 103, p. 819–828, 2017.

WEI, B.; HU, X.; LI, H.; WU, C.; XU, X.; JIN, Z.; TIAN, Y. Effect of pHs on dispersity of maize starch nanocrystals in aqueous medium. **Food Hydrocolloids**, v. 36, p. 369–373, 2014.

WŁODARCZYK-STASIAK, M.; MAZUREK, A.; KOWALSKI, R.; PANKIEWICZ, U.; JAMROZ, J. Physicochemical properties of waxy corn starch after three-stage modification. **Food Hydrocolloids**, v. 62, p. 182–190, 2017.

WOGGUM, T.; SIRIVONGPAISAL, P.; WITTAYA, T. Characteristics and properties of hydroxypropylated rice starch based biodegradable films. **Food Hydrocolloids**, v. 50, p. 54–64, 2015.

XIAO, H.; YANG, F.; LIN, Q.; ZHANG, Q.; TANG, W.; ZHANG, L.; XU, D.; LIU, G. Q. Preparation and properties of hydrophobic films based on acetylated broken-rice starch nanocrystals for slow protein delivery. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 138, p. 556–564, 2019.

ZAVAREZE, E. D. R.; HALAL, S. L. de M. El; PEREIRA, J. M.; RADÜNZ, A. L.; ELIAS, M. C.; DIAS, A. R. G. Caracterização química e rendimento de extração de amido de arroz com diferentes teores de amilose. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 2, p. 26–30, 2009.

ZHANG, G.; XIE, W.; WU, D. Selective localization of starch nanocrystals in the biodegradable nanocomposites probed by crystallization temperatures. **Carbohydrate Polymers**, v. 227, 2020.

ZHANG, H.; CHE, F.; LIN, T.; ZHAO, W. Thermal and mechanical tests for packages and materials. In: ZHANG, H. et al. (Ed.). *Modeling, Analysis, Design, and Tests for Electronics Packaging beyond Moore*. [s.l.] Woodhead Publishing, 2020. p. 293–324.

ZHANG, H.; ZHOU, X.; WANG, T.; HE, J.; YUE, M.; LUO, X.; WANG, L.; WANG, R.; CHEN, Z. Enzymatically modified waxy corn starch with amylosucrase: The effect of branch chain elongation on structural and physicochemical properties. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 518–524, 2017.

ZHANG, Y.; CUNNINGHAM, M. F.; SMEETS, N. M. B.; DUBÉ, M. A. Starch nanoparticle incorporation in latex-based adhesives. **European Polymer Journal**, v. 106, p. 128–138, 2018.

ZHANG, H.; HOU, H.; LIU, P.; WENTAO WANG, H. D. Effects of acid hydrolysis on the physicochemical properties of pea starch and its film forming capacity. **Food Hydrocolloids**, v. 87, p. 173–179, 2019.

ZHIYONG, Y.; MIELCZARSKI, E.; MIELCZARSKI, J.; LAUB, D.; BUFFAT, P.; KLEHM, U.; ALBERS, P.; LEE, K.; KIWI, J. Preparation, stabilization and characterization of TiO₂ on thin polyethylene films (LDPE). Photocatalytic applications. **Water Research**, v. 41, n. 4, p. 862–874, 2007.

ZHOU, J.; TONG, J.; SU, X.; REN, L. Hydrophobic starch nanocrystals preparations through crosslinking modification using citric acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 91, p. 186–193, 2016.

ZHOU, X.; YANG, R.; WANG, B.; CHEN, K. Development and characterization of bilayer films based on pea starch/polylactic acid and use in the cherry tomatoes packaging. **Carbohydrate Polymers journal**, v. 222, p. 114912, 2019.