



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
FACULDADE DE FARMÁCIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE  
ALIMENTOS



ÉLIA KARINA DE CARVALHO COSTA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE  
AMIDO DE MANDIOCA E EFEITO DA SUA INCORPORAÇÃO  
EM FILMES A BASE DA MESMA MATRIZ POLIMÉRICA**

Salvador BA  
2016

ÉLIA KARINA DE CARVALHO COSTA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE  
AMIDO DE MANDIOCA E EFEITO DA SUA INCORPORAÇÃO  
EM FILMES A BASE DA MESMA MATRIZ POLIMÉRICA**

Orientador: Dr. Janice Isabel Druzian  
Co-orientador: Dr<sup>a</sup> Jania Betania Alves da Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-  
graduação em Ciência de Alimentos da Faculdade  
de Farmácia - Universidade Federal da Bahia,  
como requisito para obtenção do grau de Mestre.

**Salvador BA  
2016**

Sistema de Bibliotecas - UFBA

Costa, Élia Karina de Carvalho.

Produção e caracterização de nanocristais de amido de mandioca e efeito da sua incorporação em filmes a base da mesma matriz polimérica / Élia Karina de Carvalho Costa. - 2016.

83 f.: il.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Janice Isabel Druzian.

Co-orientadora: Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Jania Betania Alves da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Faculdade de Farmácia, Salvador, 2016.

1. Embalagens flexíveis. 2. Filmes biodegradáveis. 3. Nanocristais. 4. Amido. 5. Mandioca. I. Druzian, Janice Isabel. II. Silva, Jania Betania Alves da. III. Universidade Federal da Bahia. Faculdade de Farmácia. IV. Título.

CDD - 688.8  
CDU - 621.798.12



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
FACULDADE DE FARMÁCIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS

## TERMO DE APROVAÇÃO

ÉLIA KARINA DE CARVALHO COSTA

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE AMIDO DE  
MANDIOCA E EFEITO DA SUA INCORPORAÇÃO EM FILMES A BASE  
DA MESMA MATRIZ POLIMÉRICA

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos (nível Mestrado Acadêmico) da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Ciência de Alimentos.

Aprovada em 29 de fevereiro de 2016.

BANCA EXAMINADORA

---

Drª Janice Izabel Druzian  
Universidade Federal da Bahia  
Orientadora

---

Drª Elaine Christine de Magalhães Cabral Albuquerque  
Universidade Federal da Bahia

---

Dr Renato Souza Cruz  
Universidade Estadual de Feira de Santana

Aos meus pais que nunca economizaram ser quem são a mim  
EU DEDICO.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser o autor da minha vida, de modo que no centro de Sua vontade Ele sempre potencializou as minhas capacidades.

Aos meus pais: Osvaldo e Magnolia, por ser a melhor parte de mim, o melhor livro que eu já li, a melhor faculdade que eu estudei, o melhor assunto de dissertação pela qual eu poderia escrever, a morfologia, o formato de tudo que é vivo pra mim.

As minhas irmãs: Rita e Erikinha, por acreditarem em mim e por verdadeiramente torcerem pelo meu sucesso. Aos amigos e familiares que sempre estiveram ao meu lado. A todos os colegas do *LAPESCA*, pela colaboração, apoio e pelos momentos de descontração, os quais tornaram meus dias mais leves e divertidos.

Em especial, agradeço a Lídia, Carol, Normane, Paulo Leo, Paulo Lemos, Vanessa, Graciete, Jamile e Johnson, pela contribuição neste trabalho e pelo conhecimento compartilhado. Tantas coisas vivenciamos e aprendemos juntos!

A Tia Dó, por ter me recebido tão bem em Salvador, pelos cuidados e atenção sempre.

Ao meu bem, meu exemplo, Rogério Silva, ouvinte atento de algumas dúvidas, inquietações, desânimos e conquistas, pelo apoio, confiança e pela valorização sempre tão otimista ao meu trabalho, dando-me desta forma, coragem para ultrapassar a culpa do tempo, que a cada dia lhe subtraía. Costumo dizer: Meu braço direito, meu amparo, minha metade, meu amor.

A Olívia, colega em especial, pela disponibilidade, por me ajudar sempre que fosse preciso. E a Carina do IFBA e a professora Thereza Calmon, pelas mãos sempre estendidas, auxílio, apoio e créditos a mim confiados.

À Orientadora Janice Druzian, por me dar a certeza de que estiveram de pé sobre ombros largos e raiz profunda. Pela competência, exigências, oportunidades, ensinamentos, orientação e por me ensinar que a pesquisa precisa de malícia, garra, disposição, sabedoria e comprometimento. Alguém que a vida me ensinou admirar. E hoje, sou eternamente grata!

À Professora Jania Betania, ao qual externo minha admiração pela competência como profissional e a minha gratidão pela paciência e co-orientação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES MINCYT 993/2014 processo 23038001220/2014-32 e FAPESB RED 0017/2013) pelo subsídio financeiro.

**O meu muito obrigada!!!**

**Elevo os meus olhos para os montes  
De onde virá o meu socorro?  
O meu socorro vem do Senhor  
Que fez o céu e a terra.  
Ele não permitirá que os meus pés vacilem  
Não dormitará aquele que me guarda  
O Senhor é quem me guarda  
O Senhor é sombra a minha direita  
De dia não me molestará o Sol  
Nem de noite a lua  
O Senhor me guardará de todo o mal  
Guardará a minha alma  
O Senhor Guardará a minha saída  
E a minha entrada  
Desde agora e para sempre.**

*Salmo 121*

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

### CAPITULO I

Figura 1 – Extrutura química da amilose presente nos grânulos de amido. ....	22
Figura 2 – Extrutura química da amilopectina presente nos grânulos de amido.....	22
Figura 3 – Representação esquemática dos diferentes níveis da extrutura dos grânulos de amido. ....	23
Figura 4 – Extrutura química do glicerol. ....	25

### CAPITULO II

Figura 1 – Micrografias obtidas das suspensões de amido nativo (A) e SNC (B). ....	54
Figura 2 – Difratoogramas do amido nativo e SNC. ....	56
Figura 3 – FTIR do amido nativo e SNC. ....	58
Figura 4 – DSC (a) TGA e dTG (b) do amido nativo e SNC. ....	59
Figura 5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos filmes nanocompósitos. Controle (a); 0,5 (b); 1,0 (c); 1,5 (d); 3,0 (e); 4,0 (f); 5,0 (g); 8,5 (i); 10,0 (j). ....	61
Figura 6 – Transparência dos nanocompósitos.....	62
Figura 7 – Bandas de absorção dos espectros FTIR dos nanocompósitos. ....	63
Figura 8 – Curvas de DSC (a), TGA (b), dTG (c) dos nanocompósitos. ....	65
Figura 9 – Inchamento em água do filme controle e dos filmes adicionados de SNC ao longo do tempo (120 min). ....	68
Figura 10 – Valores de Atividade de Água, Umidade, Sólidos Totais, PVA e TPVA dos filmes nanocompósitos em função da concentração de SNC adicionada.....	69
Figura 11 – Efeito da concentração de SNC na solubilidade (%) dos nanocompósitos em água 37°C/24horas.....	72
Figura 12 – Valores de Espessura, Tensão máxima e Deformação na ruptura em função da concentração de SNC adicionados.....	73
Figura 11 – Perda de massa do teste de biodegradabilidade dos filmes nanocompósitos contendo diferentes concentrações de SNC no período de 17 semanas. ....	75

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO I

Tabela 1 - Classificação dos principais poliésteres biodegradáveis disponíveis comercialmente.....	18
Tabela 2 – Tempo de degradação de alguns materiais quando descartados em lixões. ....	20
Tabela 3 – Conteúdo de amilose e amilopectina em amidos naturais. ....	24
Tabela 4 – Efeito de nanopartículas de amido nas propriedades mecânicas de nanocompósitos. ....	28
Tabela 5 – Exemplos de métodos de preparação de SNC e suas características. ....	31

### CAPÍTULO II

Tabela 1 – Bandas atribuídas aos espectros FTIR dos nanocompósitos .....	64
Tabela 2 – Temperaturas das taxas de degradação dos eventos de perda de massa dos nanocompósitos. ....	66
Tabela 3 – Regressões lineares e quadráticas das propriedades dos nanocompósitos em função da concentração de 0 a 10% m/m de SNC.....	69

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	<b>11</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>12</b>
<b>1 INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	<b>13</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>15</b>
2.1 Objetivo Geral .....	15
2.2 Objetivo Específico .....	15
<b>CAPÍTULO I: Revisão da Literatura</b>	
1 Materiais de embalagens. ....	17
2 Embalagens biodegradáveis de alimentos .....	19
3 Amido .....	21
4 Plastificantes de filmes biodegradáveis.....	24
5 Nanocristais de amido como reforço em filmes .....	24
6 Hidrólise ácida.....	26
7 Nanocompósitos .....	32
8 Casting.....	33
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>35</b>
 <b>CAPÍTULO II: Efeito da incorporação de nanopartículas de amido de mandioca em nanocompósitos da mesma matriz</b>	
<b>RESUMO</b> .....	<b>45</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>46</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>47</b>
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>48</b>
2.1 Preparo dos nanocristais de amido de mandioca (SNC) .....	48
2.2 Preparo dos nanocompósitos .....	49
<b>2.3 Caracterização dos SNC e dos nanocompósitos</b> .....	<b>49</b>
2.3.1 Morfologia e análise superficial .....	49
2.3.2 Índice de cristalinidade .....	49
2.3.3 Carga superficial.....	50
2.3.4 FTIR .....	50
2.3.5 Comportamento térmico .....	50

2.3.6 Inchamento/ Intumescimento dos filmes em água .....	50
2.3.7 Atividade de água (Aw), Umidade (U) e Sólidos Totais.....	51
2.3.8 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) e Taxa de Permeabilidade ao Vapor de Água (TPVA) .....	51
2.3.9 Solubilidade dos filmes em água .....	52
2.3.10 Medida de espessura e Comportamento Mecânico .....	52
2.3.11 Avaliação da biodegradabilidade .....	52
2.3.12 Análise Estatística .....	53
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>53</b>
<b>3.1 Caracterização dos nanocristais de amido de mandioca (SNC).....</b>	<b>53</b>
3.1.1 Rendimento e morfologia .....	53
3.1.2 Índice de Cristalinidade .....	55
3.1.3 Carga Superficial .....	55
3.1.4 FTIR .....	57
3.1.5 Comportamento térmico do SNC .....	58
<b>3.2 Caracterização dos nanocompósitos .....</b>	<b>60</b>
3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	60
3.2.2 Transparência dos filmes .....	62
3.2.3 FTIR .....	62
3.2.4 Comportamento térmico TGA e DSC .....	64
3.2.5 Inchamento dos filmes em água .....	67
3.2.6 Atividade de água (Aw), Umidade (U) e Sólidos Totais (ST) .....	68
3.2.7 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) e Taxa de Permeabilidade ao Vapor de Água (TPVA) .....	70
3.2.8 Medida de Solubilidade – Perda de Massa (%).....	71
3.2.9 Medida de Espessura e comportamento mecânico .....	72
2.2.10 Teste de biodegradabilidade .....	75
<b>4 CONCLUSÃO.....</b>	<b>76</b>
<b>5 AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>77</b>
<b>6 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>78</b>

## RESUMO

As aplicações de filmes à base de amido podem incluir embalagens biodegradáveis na indústria alimentar. No entanto, baixas propriedades mecânicas e de barreiras limitam sua utilização. Uma alternativa para melhorar essas propriedades e aumentar a vida de prateleira de produtos é a adição de nanocristais. O objetivo deste estudo foi produzir nanocristais de amido de mandioca (SNC), incorporá-los em filmes nanocompósitos a base da mesma matriz e avaliar a influência da sua adição sobre a estrutura e propriedades dos filmes. Os nanocristais de amido de mandioca (SNC) foram obtidas por hidrólise de ácido e caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Índice de Cristalinidade, Carga Superficial, Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) e Comportamento Térmico (TGA e DSC). Filmes nanocompósitos contendo amido de mandioca (4% em peso), SNC (0,1 a 10,0% em peso) e glicerol (2,1% em peso), foram desenvolvidos por casting e caracterizados quanto às análises mecânicas, de barreiras, térmicas, morfologia e biodegradabilidade. O rendimento obtido do processo de obtenção de SNC foi de 30%. Os SNC apresentaram formas globulares e poucas aglomerações, com diâmetro de 46 a 178nm. A hidrólise contribuiu para diminuir a estabilidade térmica e aumentar a cristalinidade (46%) do SNC em relação ao amido nativo, favorecendo a formação de uma rede rígida nos filmes e atuando como uma barreira física à permeação a água, sendo responsável por reduzir a permeabilidade ao vapor de água (40%) e a atividade de água ( $A_w$ ) dos filmes atingindo valores inferiores a 0,6. As propriedades de resistência à água (solubilidade e inchamento) dos nanocompósitos foram reforçadas com a incorporação de SNC. As análises mecânicas demonstraram que houve um aumento na resistência à tração (200%) e do módulo de elasticidade (616%), porém, ocorreu uma redução na deformação até a ruptura. A morfologia de superfície dos filmes indicou compatibilidade entre os SNC e a matriz de amido, contribuindo para melhorar a estabilidade térmica dos nanocompósitos. Com relação à biodegradabilidade, os filmes apresentaram perda de massa final de 79 a 84% em 17 semanas. Os resultados indicam que a presença dos SNC propiciou uma melhora nas características dos filmes.

**Palavras-chave:** Embalagens flexíveis, filmes biodegradáveis, nanocristais, amido, mandioca.

## ABSTRACT

The application of starch-based biodegradable films can include packaging in the food industry. However, low mechanical properties and barriers limit their use. An alternative to improve these properties and increase product shelf life is the addition of nanocrystals. The aim of this study was produced cassava starch nanocrystals (SNC), incorporating them into the nanocomposite films based on the same matrix and evaluate the influence of its addition on the structure and film properties. Cassava starch nanocrystals (SNC) were obtained by hydrolysis of acid and characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM), critalinidade Index, surface load, infrared spectroscopy (FTIR) and thermal behavior (TGA and DSC). Films nanocomposite containing cassava starch (4 wt%), SNC (0.1 to 10.0% by weight) and glycerol (2.1 wt%), were developed by casting and characterized for mechanical analysis, barriers, thermal, morphology and biodegradability. The yield obtained from the process of obtaining the SNC was 30%. The SNC presented globular forms and few agglomerations with a diameter of 46 to 178nm. Hydrolysis contributed to reduce the thermal stability and to increase the crystallinity (46%) of SNC compared to native starch, favoring the formation of a rigid network in the film and acting as a physical barrier to permeation water, accounting for reducing the permeability to water vapor (40%) and water activity ( $A_w$ ) of the films reach values below 0.6. The water resistance properties (solubility and swelling) of nanocompósitos been strengthened with the incorporation of SNC. The mechanical analysis demonstrated that there was an increase in tensile strength (200%) and tensile modulus (616%), however, there was a decrease in strain at break. The surface morphology of the films indicated compatibility between the SNC and the starch matrix, contributing to improve the thermal stability of nanocompósitos. With regard to biodegradability, the films presented final mass loss of 79-84% in 17 weeks. The results indicate that the presence of SNC led to an improvement in the characteristics of the films.

**Keywords:** Flexible packaging, biodegradable films, nanocrystals, starch, cassava.

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a poluição ambiental resultante do descarte de materiais de embalagem de origem petroquímica tornou-se um problema sério (PIYADA et al., 2013). Com isso, o desenvolvimento de embalagens que se degradam mais rapidamente no ambiente tem atraído uma atenção significativa (DAI et al., 2015), devido às suas potenciais aplicações e a possibilidade em contribuir na solução dos problemas ambientais.

Uma grande quantidade de pesquisas contemporâneas aponta como alternativa, materiais ecológicos para evitar a poluição que os resíduos plásticos convencionais produzem (MALI et al., 2002; MALI et al., 2006; FAMÁ et al., 2007; JIMÉNEZ et al., 2012; CONDÉS et al., 2015; FAN et al., 2016). Diante disso, o desenvolvimento de polímeros inteiramente biodegradáveis a partir de materiais de fontes renováveis tem sido estudado como matrizes de embalagens biodegradáveis (GARCÍA et al., 2011, LU et al., 2006, MATHEW E DUFRESNE, 2002 E MATHEW et al., 2008; SILVA et al., 2012), tais como proteínas, polissacarídeos, lipídeos ou seus compostos.

Dentre os polissacarídeos abundantes, o amido aponta como um dos candidatos mais promissores, por ter baixo custo e alta disponibilidade, ser natural, renovável e totalmente biodegradável (SUN et al., 2014). Segundo dados do IBGE, a produção de mandioca no Brasil cresceu 7,5% no ano de 2014, o que aumentou em 36% o processamento na indústria de amido. O Paraná concentra 64,9% dessa capacidade produtiva, seguido por Mato Grosso do Sul (21,6%), São Paulo (8,8%), Santa Catarina (2,5%), Bahia (1,1%) e Pará (1,1%).

Dados do Cepea indicam que, só no primeiro trimestre de 2015, foram processadas 516,3 mil toneladas de mandioca, aumento de 1,6% frente ao ano de 2014. No mesmo período, o total de fécula produzido foi de 136,06 mil toneladas, 4% a mais que em igual comparação. Segundo pesquisadores do Centro, as pesquisas de campo apontam que, em 2015, houve crescimento expressivo na produção de amido de mandioca.

Filmes elaborados a base de amido são descritos como isotrópicos, inodoros, insípidos, incolores, não tóxicos e biologicamente degradáveis (FLORES et al., 2007). Infelizmente, embalagens biodegradáveis a base de amido têm sido limitadas pelo mau desempenho de suas propriedades, tais como: fragilidade, hidrofilicidade, fracas

propriedades mecânicas e de barreira e alterações indesejadas das propriedades termomecânicas (ANGELLIER et al., 2006; SHI et al., 2013).

Sendo assim, plastificantes, tais como glicerol (ALVES et al., 2007), têm sido utilizados, oferecendo aos filmes maior flexibilidade. Alguns autores consideram o glicerol como o melhor agente plastificante para polímeros solúveis em água (BERTUZZI et al., 2007; MULLER et al., 2008). Os grupos hidroxilas presentes no glicerol são responsáveis pelas interações inter e intramolecular (pontes de hidrogênio) com cadeias poliméricas, fornecendo filmes com uma estrutura mais flexível (SOUZA et al., 2011).

Outro componente que pode ser utilizado para melhorar as propriedades destes filmes como agente de reforço, são os nanocristais de amido. Estes são definidos como pequenas partículas resultantes da ruptura da estrutura semi-cristalina por hidrólise ácida das partes amorfas do grânulo de amido (KIM et al., 2015), que apresentam vantagens únicas quando incorporadas aos filmes, dentre elas a compatibilidade (ZOU et al., 2011).

Alguns pesquisadores (KRISTO E BILIADERIS, 2007; ANGELLIER et al., 2005) avaliaram a utilização de nanocristais de amido como um material de incorporação em compósitos, e descobriram que a incorporação destes, não só melhorou as propriedades mecânicas e de barreiras, como também a biodegradabilidade dos compósitos. Assim, a incorporação de nanocristais no desenvolvimento de filmes nanocompósitos tem sido alvo de um número crescente de pesquisas (KAUSHIK et al., 2010 e NAFCHI e ALIAS, 2013).

Existem poucos estudos que avaliam a influência da adição de nanocristais de amido de mandioca em matriz polimérica da mesma fonte. Condés et al. (2015); Sun et al. (2014); Kim et al. (2013), emitiram relatos de nanocristais e nanopartículas de amido de milho em filmes de amido de milho. No entanto, a fonte de amido pode resultar em muitas diferenças tanto na produção dos nanocristais, quanto nas propriedades dos filmes resultantes em nanocompósitos.

O objetivo deste trabalho foi de produzir e caracterizar nanocristais de amido de mandioca para utilizá-las no desenvolvimento de filmes a base da mesma matriz polimérica e avaliar o efeito da adição desses nanocristais sobre a estrutura e propriedades de nanocompósitos.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Produzir e caracterizar nanocristais de amido de mandioca, utilizá-los no desenvolvimento de filmes biodegradáveis a base da mesma matriz polimérica plastificada com glicerol e avaliar o efeito da adição das nanocristais sobre a estrutura e propriedades de nanocompósitos.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Desenvolver e caracterizar nanocristais de amido de mandioca para adicionar em filmes biodegradáveis de mesma matriz polimérica;
- Preparar e caracterizar nanocompósitos de amido de mandioca incorporados de nanocristais de amido de mandioca por casting, utilizando como plastificante o glicerol por casting.
- Avaliar o efeito da concentração de nanocristais de amido de mandioca como reforço mecânico quando incorporadas a matriz de amido de mandioca, por meio de testes mecânicos, como tração, elasticidade e deformação na ruptura;
- Avaliar o uso de nanocristais de amido de mandioca como barreira física a permeação de gases quando incorporadas a matriz de amido de mandioca, por meio das propriedades de barreira, como permeabilidade ao vapor de água, taxa de permeabilidade, solubilidade e medida de inchamento.
- Avaliar a capacidade do nanocompósito resultante nesta pesquisa ser utilizado como embalagem para alimentos.
- Avaliar a biodegradabilidade dos nanocompósitos, através de análise em solo preparado;

**CAPÍTULO I**

---

**Revisão da Literatura**

## 1 Materiais de embalagens

As primeiras formas de embalagens surgiram há um pouco mais que dez mil anos e eram utilizadas apenas como recipientes para beber ou guardar alimentos, como exemplo, pode-se citar as cascas de coco ou conchas do mar, que eram usados sem nenhuma forma de beneficiamento. Com o passar dos anos, novos tipos de embalagens surgiram, como as tigelas de madeira, cestas de fibras naturais, bolsas de peles de animais e potes de barro, entre outros (ABRE, 2009).

O setor de embalagem tem sido fundamental e cada vez mais prático e inovador, adquirindo importância significativa tanto na produção quanto na distribuição e comercialização de produtos industrializados e *in natura*. Por esta razão, a embalagem se tornou um excelente mecanismo para mudar de hábitos e costumes da sociedade e facilitar a vida do consumidor (ITAL, 2002).

De acordo com a ANVISA RDC 259 de 2002, embalagem é o recipiente, o pacote ou a embalagem destinada a garantir a conservação e facilitar o transporte e manuseio dos alimentos. Definida também como a arte, ciência e tecnologia do acondicionamento de produtos para o mercado e venda. É um meio de garantir a entrega de um determinado produto até o consumidor final, em boas condições e a um baixo custo.

A preocupação e conveniência dos consumidores por alimentos seguros, a relação custo-eficiência e os impactos ambientais, tem incentivado a elaboração de novos tipos de embalagem e novos materiais para sua elaboração (AHVENAINEN, 2003; COLES, 2003).

Os materiais ou matrizes poliméricas mais utilizadas na fabricação de embalagens são os poliésteres (**Tabela 1**), por apresentar boas propriedades mecânicas e de barreira aos gases, além da biodegradabilidade (THARANATHAN, 2003), além deles, proteínas, polissacarídeos, lipídeos e seus compostos também são utilizados como matrizes em embalagens biodegradáveis. Dentre os polissacarídeos, o amido se destaca como material polimérico biodegradável. É talvez, o único biopolímero que em comparação com os polímeros sintéticos tem um custo relativamente baixo e está disponível durante todo o ano (THARANATHAN, 2003).

Segundo dados do IBGE, a produção de mandioca no Brasil cresceu 7,5% no ano de 2014, o que aumentou em 36% o processamento na indústria de fécula. Com maior oferta de mandioca, os preços da matéria-prima e da fécula caíram. Essa pesquisa

foi realizada por meio de questionários enviados a 68 feccularias ativas em todo Brasil (100% do total), todas nos estados do Paraná (PR), Santa Catarina (SC), São Paulo (SP), Mato Grosso do Sul (MS), Bahia (BA) e Pará (PA). O Paraná concentra 64,9% dessa capacidade produtiva, seguido por Mato Grosso do Sul (21,6% do total), São Paulo (8,8%), Santa Catarina (2,5%), Bahia (1,1%) e Pará (1,1%).

**Tabela 1** - Classificação dos principais poliésteres biodegradáveis disponíveis comercialmente

<b>Matéria-prima</b>	<b>Poliéster</b>	<b>Nome comercial – Fabricante</b>
Agrícola	Ácido Polilático	Natureworks – <i>Cargil Dow LLC (USA)</i>
		Lacty – <i>Shimadzu (Japão)</i>
		Lacea – <i>Mitsui Chemicals (Japão)</i>
		Heplon – <i>Chronopol (EUA)</i>
		CPLA – <i>Dainippon Ink Chem. (Japão)</i>
		PLA – <i>Galactic (Bélgica)</i>
Petróleo	Poli-hidroxi-butiliratos (PHB, PHBV)	Bioicly – <i>PHB industrial (Brasil)</i>
	Poliésteres Aromáticos (PBAT – polibutileno tereftalato co-adipato)	Eclofex – <i>BASF (Alemanha)</i>
		Biomax – <i>Dupont (EUA)</i>
		Eastar Bio – <i>Eastman Chemical (EUA)</i>
	Poliésteres Alifáticos (PBSA – Polibutileno Succinato Co-adipato)	Enpol – <i>Ire Chemical Ltd (Korea)</i>
Skygreen – <i>SkChemicals (Korea)</i>		
Poliprolactona (PCL)		Lunare SE – <i>NipponShokubai (Japão)</i>
		CAPA – <i>Salvay (Bélgica)</i>
		Tone – <i>Union Carbide (EUA)</i>
		Celgreen – <i>Daicel (Japão)</i>

MALI et al., 2010 adaptado de VILPOUX; AVEROUS, 2003.

De acordo com os dados, 450,14 mil toneladas de fécula (69,8% do total) foram produzidas no Paraná, mas com ligeira queda na participação frente ao ano anterior. Em Mato Grosso do Sul, o volume foi de 133,62 mil toneladas (20,7%), com aumento na participação pelo terceiro ano consecutivo. A produção também cresceu no estado de São Paulo, para 52,8 mil toneladas (8,2% do total), assim como em Santa Catarina (5,47 mil toneladas e 08% do total). Pará e Bahia se mantiveram praticamente estáveis em 2014, somando 0,4% do volume nacional produzido.

A perspectiva é que a produção brasileira de mandioca deve ter aumentado em 2015, para 24,2 milhões de toneladas, com crescimento de 5,1% frente ao obtido em 2014, segundo dados do IBGE, com maior disponibilidade de matéria-prima e consequente elevação na produção de fécula.

Dados do Cepea indicam que, só no primeiro trimestre de 2015, foram processadas 516,3 mil toneladas de mandioca, aumento de 1,6% frente ao ano de 2014. No mesmo período, o total de fécula produzido foi de 136,06 mil toneladas, 4% a mais que em igual comparação. Segundo pesquisadores do Centro, as pesquisas de campo apontam que, em 2015, houve crescimento expressivo na produção de fécula.

## **2 Embalagens biodegradáveis de alimentos**

Os plásticos são amplamente utilizados como embalagem e outras aplicações devido as suas vantagens em comparação com outros materiais. Eles são baratos, leves e quimicamente inertes (MOSE e MARANGA, 2011). Além disso, são termosseláveis e oferecem flexibilidade de fabricação em várias formas. Infelizmente, os plásticos convencionais têm sua origem na indústria petroquímica tornando-os não biodegradável e não renovável, quando descartados no ambiente (ZHANG et al., 2007). Estes fatos são apontados como desvantagens graves para a sua aplicação formando enormes resíduos urbanos.

Portanto, a maioria das indústrias estão sendo pressionadas a minimizar a utilização desses materiais não degradáveis. Apesar de toda essa cobrança, os esforços para produzir materiais biodegradáveis, têm encontrado vários desafios, devido às dificuldades em obter o equilíbrio ideal entre propriedades mecânicas, custo e nível aceitável de biodegradabilidade (MOSE e MARANGA, 2011).

A biodegradação de um polímero é definido como um processo intrínseco pelo qual microrganismos e enzimas consomem o polímero como forma nutritiva, em condições propícias de umidade, temperatura e pressão. Os polímeros mais sujeitos à biodegradação completa são os naturais, sendo eles, os hidrolisáveis a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , ou a  $\text{CH}_4$  e os polímeros sintéticos que possuem estruturas próximas aos naturais (LIMA, 2004; BARDI; ROSA, 2007).

As primeiras embalagens biodegradáveis que surgiram, apresentava em sua composição básica uma combinação de amido (5-20%) e polímeros sintéticos, de modo que estes materiais somente se fragmentavam em moléculas menores estando em

contato com meio ambiente. Na **Tabela 2** estão descritos os principais materiais utilizados em embalagens e o tempo de degradação destes, quando descartados ao meio ambiente.

**Tabela 2-** Tempo de degradação de alguns materiais quando descartados em lixões.

<b>Material</b>	<b>Tempo de degradação</b>
Aço (latas)	10 anos
Isopor	200 a 500 anos
Madeira	Indeterminado
Madeira pintada	6 meses
Papel	13 anos
Plásticos	1 a 6 meses
Plástico (PET)	200 – 450 anos
Caixas de leite longa vida	100 anos
Vidro	Indeterminado

Fonte: adaptado de Magalhães (2012).

Alguns tipos de materiais biodegradáveis podem ser citados, como por exemplo, os policaprolactonas (PCL), os poliesteamidas (PEA), os copoliéster alifáticos ou polibutilenosuccinatoadipato (PBSA) e os copoliéster alifáticos co-trefilatos, como o co-polibutilenoadipato tereftalato (PBAT). Os pioneiros no mercado são o PLC e PEA, com exceção dos derivados do amido. É importante destacar que uma proporção de 85% a 90% do mercado de embalagens biodegradáveis é comandada por blendas e compósitos que em alguma proporção tiveram um material plástico substituído pelo amido (GUILBERT, 2000, AVEROUS, 2002).

A conveniência por reduzir os impactos ambientais e consequentemente a produção de lixo tem incentivado inúmeras pesquisas em todo o mundo com o objetivo de criar novos materiais de embalagens biodegradáveis e de fonte renovável. As proteínas e os polissacarídeos (amido) são as moléculas mais propícias para formar matrizes contínuas e serem transformados em filmes e revestimentos, por isso, são os materiais mais estudados (MALI; GROSSMANN, 2003).

O amido é um polímero natural e biodegradável produzido em abundância que possui custo relativamente baixo, sendo apontado como um dos candidatos mais promissores para a fabricação de bioplásticos (HUANG et al., 2004). Numerosos estudos foram realizados para aperfeiçoar as propriedades de bioplásticos base de amido. As propriedades mais importantes de materiais de embalagens incluem mecânicas, térmicas, permeabilidade a gases e a vapor de água, transparência e disponibilidade (JANSSEN e MOSCICKI, 2009).

Apesar de estudos encorajadores terem sido relatados, o desenvolvimento de uma embalagem biodegradável a base de amido que possua todas das propriedades específicas tem enfrentado enormes desafios. Especialmente, quando diz respeito à fragilidade associada com altas cargas e fracas propriedades mecânicas e de barreira. O que acaba limitando a ampla aplicação deste material no desenvolvimento de embalagens. No entanto, atenção especial para melhorar essas propriedades já estão sendo estudadas, estas tem-se focado na incorporação de aditivos, tais como plastificantes e nanopartículas para aliviar o problema da fragilidade dos materiais.

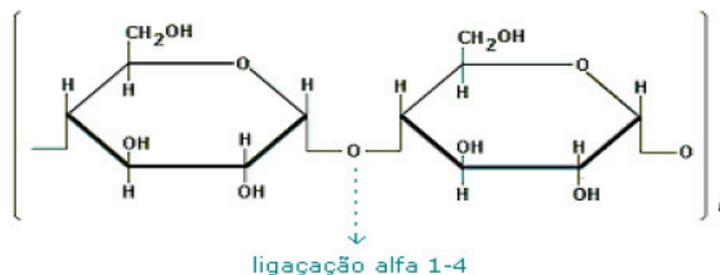
### 3 Amido

O amido é o carboidrato de reserva de diversas plantas e a principal fonte, representando um percentual de 80 a 90% dos polissacarídeos da dieta (DENARDIN e SILVA, 2009). Encontrado abundantemente em grãos de cereais (40% - 90%), leguminosas (30% - 50%), tubérculos (65% a 85%) e frutas imaturas ou verdes (40% a 70%) (MACHADO, 2011). Tem sido uma das matrizes de polímeros mais utilizadas no desenvolvimento de materiais para embalagens, tanto por sua ampla disponibilidade, quanto por sua biodegradabilidade e inúmeras possibilidades de aplicação (BEMILLER & WHISTHER, 2009). A estrutura básica encontra-se na forma semicristalina com variação de 15 a 45% na cristalinidade e com dimensões entre 0,1 e 200  $\mu\text{m}$  (TEXEIRA, 2007).

Em relação à nomenclatura, são utilizados os termos “amido” e “fécula”. Para a legislação Brasileira amido e fécula são sinônimos, em alguns países apenas é utilizado o termo amido e logo após a sua fonte botânica. O amido é constituído de dois polímeros de glicose principais: a amilose, uma macromolécula de caráter linear, e a amilopectina, uma macromolécula com característica ramificada e de elevada massa molar (CEREDA e VILPOUX, 2003).

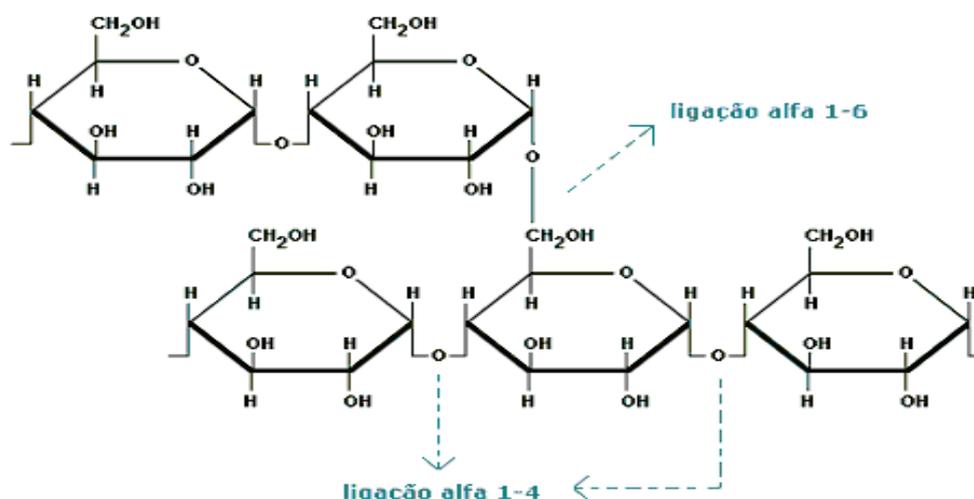
A amilose é formada especificamente por unidades de D-glucopirranose que são unidas por meios de ligações do tipo alfa (1-4) (**Figura 1**), com estrutura na forma de uma hélice (VICENZI, 2009). Algumas moléculas de amilose, principalmente, as que possuem elevado peso molecular, apresentam até dez ou mais ramificações, com ligações  $\alpha$ ,(1-6). A cadeia de amilose possui um tamanho médio de aproximadamente  $10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e sua forma, especialmente linear, forma hélices de interior com

características hidrofóbicas, que podem acomodar moléculas pequenas como ácidos graxos, álcoois e iodo (PÉREZ; BERTOFT, 2010)



**Figura 1.** Estrutura química da amilose presente nos grânulos de amido.

A amilopectina desempenha um papel muito importante, uma vez que sozinha pode formar o grânulo de amido (GÉRARD et al., 2001; PÉREZ; BERTOFT, 2010). É uma molécula formada geralmente por 20 a 25 unidades de  $\alpha$ -D-glucopirranose, na qual são unidas por ligações alfa (1-4), onde suas cadeias se unem entre si por ligações alfa (1-6) (VICENZI, 2009). É importante destacar que a região amorfa é formada através das cadeias de amilose e pelas ramificações de amilopectina (SOUZA; ANDRADE, 2000).

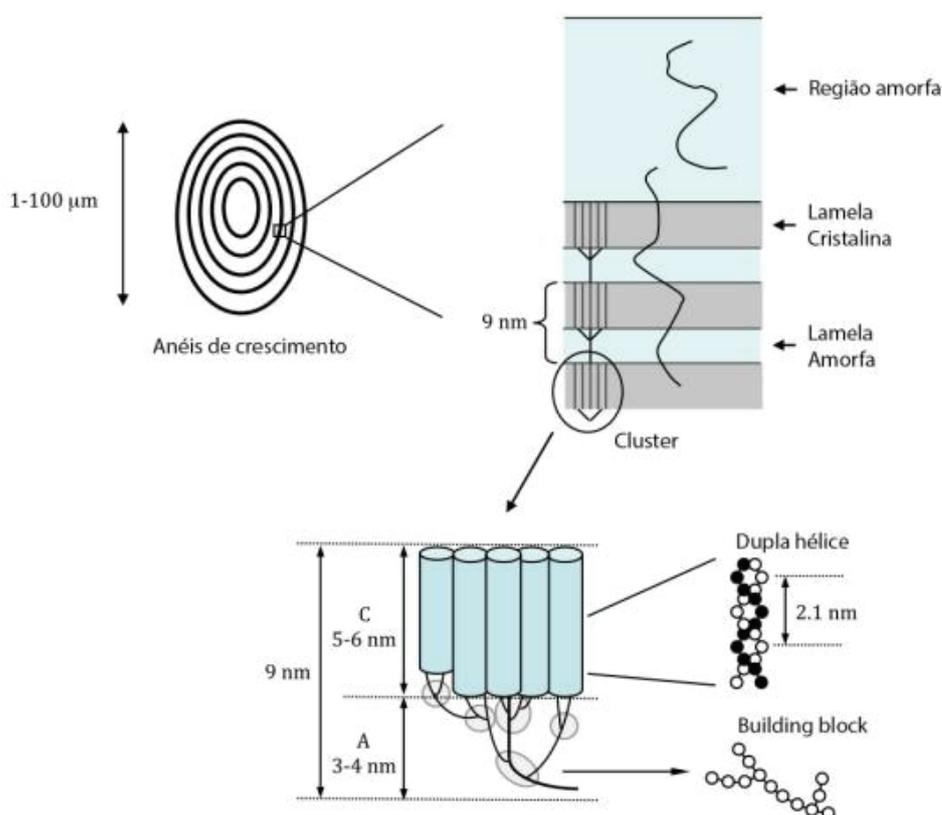


**Figura 2.** Estrutura química da amilopectina presente nos grânulos de amido.

A amilose encontra-se localizada entre as cadeias de amilopectina e inserida entre as regiões amorfas e semi-cristalinas (DENARDIN, 2009). Os grânulos de amido apresentam uma estrutura muito complexa, compostas de regiões cristalinas e amorfas,

que se encontram dispostas de forma alternada e apresentam uma espessura entre 120–400 nm. Estas estruturas são denominadas anéis de crescimento (**Figura 3**) (PÉREZ; BERTOFT, 2010; VAMADEVAN, 2013).

As ramificações (pontos de intercepção  $\alpha$  (1–6) encontram-se agregadas na parte amorfa, dentro dos anéis semicristalinos, de modo que as cadeias externas curtas (cadeias A com comprimento médio de 12 glicoses) se prolongam dispostas radialmente. Estas cadeias formam duplas hélices na região da lamela cristalina, com uma espessura de 4-6 nm (**Figura 3**) (BERTOFT et al., 2010). Estudos dos grânulos de amido a nível molecular feitos por meios de análises de raio-X indicam a presença de partes cristalina e amorfa, periódicas (9-10 nm) resultando em arranjos cristalinos dos amidos do tipo A, B e C (PÉREZ; BERTOFT, 2010).



**Figura 3** – Representação esquemática dos diferentes níveis da estrutura de um grânulo de amido. Fonte: Pinto, (2014) adaptado de Vamadevan, (2013).

Existe uma grande variedade de fontes de amido que tem sido largamente comercializado, dentre eles, pode-se citar: milho, batata, arroz, trigo e mandioca. O conteúdo de amilose e amilopectina de amidos varia de acordo com as diferentes fontes de amido, Como estão demonstrados na **Tabela 3**.

**Tabela 3** – Conteúdo de amilose e amilopectina em amidos naturais.

<b>Fonte vegetal</b>	<b>Amilose %</b>
Milho	25
Batata	23
Arroz	15 – 25
Trigo	20
Mandioca	16 – 20
Inhame	30
Aveia	16-33

GARCIA, 1999; WANG WHITE, 1994.

O Brasil é um dos maiores produtores de fécula de mandioca. Neste cenário, o amido de mandioca tem recebido atenção especial de muitos pesquisadores brasileiros (VEIGA; DRUZIAN, 2007; GRISI, 2008; GRISI et al., 2008; SILVA, 2009; SOUZA, 2010; REIS, 2011; MACHADO et al., 2011; MACHADO et al., 2012) para elaboração de filmes biodegradáveis. A elaboração dos filmes envolve o aquecimento da solução filmogênica entre 60° - 70°C, seguido do resfriamento, passando também por um processo denominado retrogradação, por meio do qual, resulta em um filme transparente, com alto brilho, atóxico e de baixo custo (LAROTONDA, 2002).

A partir da década de 1990, houve um aumento do interesse no desenvolvimento de materiais termoplásticos compostos essencialmente de amido (SOUZA; ANDRADE, 2000; MALI; GROSMANN, 2003; MALI et al., 2002, 2004a, 2005, 2006; GODBILLOT et al., 2006; ALVES et al., 2007; SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007; SOUZA et al., 2010; MACHADO et al., 2011; SILVA et al., 2012) envolvendo a adição de plastificantes para melhorar as propriedades mecânicas.

#### **4. Plastificante de filmes biodegradáveis**

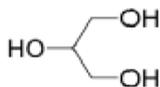
Os plastificantes de filmes biodegradáveis são responsáveis por reduzir as forças intermoleculares e aumentam a mobilidade das cadeias poliméricas, com diminuição de possíveis descontinuidades e zonas quebradiças, resultando assim em materiais com temperaturas de transição vítrea (Tg) menores. Além disso, propiciam a transição do material de um estado vítreo, caracterizado por uma menor mobilidade molecular entre as cadeias do polímero e por uma maior rigidez, para um estado borrachento ou gomoso, de maior mobilidade molecular e, conseqüentemente, maior flexibilidade (MALI et al., 2010).

A adição de plastificantes no desenvolvimento de filmes a base de amido tem sido bastante estudada, pois, como se sabe, o amido nativo possui ponto de fusão acima da temperatura de degradação, sendo assim, para realizar o processamento, utiliza os plastificantes, para reduzir a temperatura de fusão (DA RÓZ et al., 2006).

É de suma importância que o plastificante adicionado e o polímero seja compatíveis, como por exemplo, os polímeros sintéticos são mais compatíveis com plastificantes apolares, em contra partida, em polímeros naturais como o amido, existe uma maior compatibilidade com plastificantes polares, devido ao caráter hidrofílico do amido (MALI et al., 2005).

Os plastificantes devem ser adicionados basicamente de 10 a 60 g.100 g<sup>-1</sup> com base na rigidez do material, já que os efeitos das concentrações de plastificantes incorporados na matriz polimérica podem ter controvérsias, pois, podem atuar como um antiplastificante e reduzir a flexibilidade e a hidrofobicidade (GAUDIN et al., 2000) do filme. Para que isso ocorra, alguns aspectos devem ser considerados, como por exemplo, quando adiciona-se concentrações pequenas (abaixo 20 g.100 g<sup>-1</sup> amido), mesmo que ele interaja com a matriz polimérica, não será suficiente para assegurar suas propriedades.

Para os filmes a base de amido, os plastificantes mais empregados são os polióis, como glicerol e sorbitol, porém os efeitos provocados pelo glicerol são mais acentuados que os provocados pelo sorbitol (MALI et al., 2005; SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007). O glicerol tem sido bastante aplicado e estudado para elaboração de filmes biodegradáveis à base de amido. O glicerol ou 1, 2, 3-propanotriol (IUPAC) (**Figura 4**) é um tri-álcool com três carbonos, com perfil bastante semelhante à glicerina, que é a purificação de compostos comerciais que possui grandes quantidades (maior ou igual a 95%) de glicerol. É incolor com gosto levemente adocicado, não possui cheiro e possui uma alta viscosidade (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011).



**Figura 4** – Estrutura química do glicerol.

A produção de glicerol tornou-se crescente a partir do ano 2000 e sua principal fonte hoje é o biodiesel (BIODISEL, 2007). Uma recente lei federal implantada no Brasil

obrigou em 2008, o aumento de 2% de biodiesel no diesel comum (B2), e posteriormente, esta proporção teve um acréscimo para 5% (LDB, 2004). Conseqüentemente a oferta de glicerol tem se tornado maior, resultando numa disponibilidade de 80.000 t. de glicerol bruto por ano. No Brasil, a produção de glicerol no ano de 2008 foi maior que 80 mil toneladas, sendo que para absorver o mercado tradicional do glicerol, são necessários no mínimo 30 mil toneladas/ano (ABIQUIM, 2007).

A cada litro de biodiesel produzido é gerado uma quantidade de 100 a 200 mL de glicerol, na qual, 20% dele é utilizado na síntese de resinas e ésteres, tabaco, papéis, aplicações farmacêuticas, cosméticos, alimentos e o restante é descartado (PURIFICAÇÃO et al., 2008).

As previsões para 2013 eram de um excedente de 150 mil toneladas ao ano de glicerol e valores superiores para 2014. Desse modo, é necessária a busca de novas formas de utilização para o glicerol (ROCHA et al., 2008). A utilização do glicerol como plastificantes em filme é uma alternativa para produção de materiais biodegradáveis e favoráveis ao meio ambiente.

Resultados de pesquisas têm sido patenteados tendo como enfoque a produção de glicerol por via fermentativa a partir de fontes renováveis de energia, como por exemplo, açúcares, amidos e celulose (WANG et al., 2001).

Por ser reconhecido como substância atóxica desde muitos anos atrás, o glicerol é permitido como aditivo em alimentos. No Brasil, seu uso em produtos alimentícios é assegurado pela Resolução de nº 386, de 5 de Agosto de 1999 (BRASIL, 1999).

A grande tendência na pesquisa e desenvolvimento das embalagens de amido está voltada para o desenvolvimento de compósitos, que consiste na combinação de amido e poliésteres biodegradáveis com outros aditivos para melhorar suas propriedades, como plastificantes, agentes antioxidantes, nanopartículas, nanocristais, nanofibras, entre outros.

## **5 Nanocristais de amido como reforço em filmes**

As nanopartículas de amido são muitas vezes denominadas nanocristais de amido (Lecorre et al., 2010). No entanto, torna-se quase impossível distinguir os termos "nanocristais de amido" e "nanopartículas de amido", já que ambos os termos têm sido

utilizados para se referir a partes cristalinas de amido restante após a hidrólise ou outros tratamentos físicos em que os grânulos de amido são submetidos.

Segundo Lecorre et al. (2010), nanocristais de amido refere-se a parte cristalina do amido que foi obtido por meio da hidrólise das partes amorfas dos grânulos de amido. Enquanto que nanopartículas de amido, geralmente são definidas como pequenas partículas de amido obtidas por meio de processos físicos, que podem incluir matrizes amorfas, como por exemplo, microfluidiação, processos combinados, precipitação, entre outros. De modo que, os nanocristais e as nanopartículas, possuem propriedades, cristalinidade e formas diferentes.

Os nanocristais de amido tem sido apontados como agente de reforço quando incorporada nos compósitos poliméricos em muitas pesquisas (LABET, THIELEMANS & DUFRESNE, 2007; GARCÍA ET AL., 2011; DUQUESNE et al., 2012; KIM et al., 2015; PIYADA et al., 2013; SUN et al., 2014; CONDÉS et al., 2015), Uma vasta gama de matrizes poliméricas, sejam elas a base de polímeros naturais ou sintéticos, podem ser reforçadas com nanocristais de amido visando melhorar suas propriedades (ANGELLIER et al., 2005). Ao incorporar os nanocristais na matriz polimérica, não apenas as propriedades físicas, mas também a biodegradabilidade dos compósitos é melhorada (KRISTO E BILIADERIS, 2007; ANGELIERET al., 2005).

Vários estudos (MATHEW E DUFRESNE, 2002; ZHENGE et al., 2009; SCHAEFER E JUSTICE, 2007), ressaltam a importância de ter uma compatibilidade e mistura uniforme da carga de reforço dentro da matriz polimérica, uma vez que, os estudos apontam que em grandes concentrações de agentes de reforço (mais de 40%), os nanocristais tendem a auto-agregação, o que diminuiu a área de superfície para interações mútuas, com diminuições na resistência e módulo de elasticidade dos polímeros resultantes.

Nanocompósitos podem ser preparados a partir de misturas de polímeros e nanopartículas em diferentes métodos usando várias técnicas, tais como o método de casting e extrusão termoplástica (LUO et al., 2011). Diferente do método de casting, na extrusão, os filmes compósitos são submetidos a uma temperatura relativamente elevada (ANGELLIER et al., 2005). Assim, uma fusão substancial do nanocristal pode ocorrer durante a preparação de mistura, especialmente quando a água está presente nas misturas. Por esta razão, o método de casting foi sugerido como uma alternativa aos outros métodos térmicos para a preparação dos filmes (LECORRE et al., 2012).

As propriedades mecânicas, como a resistência à tração ( $\sigma b$ , MPa), o módulo de elasticidade ou módulo de Young ( $E$ , MPa), e alongamento na ruptura ( $\epsilon b$ , %) dos nanocompósitos contendo nanocristais de amido são resumidos na **Tabela 4**.

**Tabela 4** - Efeito de nanocristais de amido nas propriedades mecânicas de nanocompósitos.

SNC	Matrizes	$E$ (MPa)	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon b$ (%)	Referências
Milho ceroso	Borracha natural	↑	↑(~20%)	↓	Angellier et al., (2005)
		ND	↓	ND	
	Amido termoplástico	↑	↑	↓	Angellier et al., (2006)
	Pululanosorbitol plastificado	↑	↑	↓	Kristo e Biliaderis (2007)
	Poliuretano à base de água	↑ (1%)	↑ (1%)	- (1%)	Wang e Zhang (2008)
	Amido termoplástico	↑ (-25%)	↑(-25%)	↓ (~ 25%)	Viguié et al., (2007)
Batata	Poliuretano à base de água	↑ (~ 5%)	↑ (~ 5%)	↑ (~ 2%)	Chen et al., (2008)
	Ácido polilático	↓ ND	↑ (~ 5%) ↓	↑ (~ 5%) ↓	Yu et al., (2008)
	Alcool polivinílico	↓(~10%)	↑(-10%)	↑ (-10%)	Chen et al., (2008)
Ervilha		↑	↓	↓	
	Proteína isolada de soja	↑ (2%) ↓ (40%)	↑ (2%) ↓ (40%)	↓ ND	Zheng et al., (2009)

$E$ : Módulo de Young (módulo elástico),  $\sigma b$ : resistência à tração,  $\epsilon b$ : Alongamento à ruptura, (%): teor de carga%, ND Não houve diferença. Fonte: Adaptado de Kim et al., (2015).

O efeito de reforço de SNC é evidente a partir dos ensaios de tração dos nanocompósitos. Para a maioria dos casos, a incorporação de SNC resultou em aumentos em resistência à tração e módulo de elasticidade, mas uma diminuição no alongamento de ruptura (KRISTO E BILIADERIS, 2007; ANGELLIER et al., 2005; CHEN et al., 2008; ANGELLIER et al., 2006; YU et al., 2008; CHEN et al., 2009). Como pode observar, baixas concentrações de nanocristais de amido são significativas e podem influenciar de forma eficaz na elaboração de filmes biodegradáveis.

Não há SNC comercial atualmente disponível no mercado. Na verdade, a maioria das patentes que lidam com nanocristais de amido, quer a modificação do SNC (HUANG et al., 2007; HUANG et al., 2008) ou o seu uso em nanocompósitos, e

outras aplicações (GOYANES et al., 2009). A grande maioria destas patentes são escritos e patenteado em chinês. Muito pouco descrevem um método de preparação.

Os principais métodos de obtenção das nanocristais e/ou nanopartículas de amido são: Hidrólise ácida, hidrólise enzimática e os tratamentos físicos, como: Ultrassonicação, homogeneização a alta pressão, extrusão reativa e irradiação gama, dentre estes, a hidrólise ácida tem sido amplamente utilizada para a preparação de nanocristais de amido, por causa do simples método de produção e facilidade em controlar o processo.

## **6 Hidrólise ácida**

No processo de hidrólise ácida as regiões cristalinas dos grânulos de amido são mais resistentes que as regiões amorfas, e, assim, pequenos cristais podem ser isolados a partir da hidrólise. Normalmente são utilizados como agentes de hidrólise o ácido clorídrico ou o ácido sulfúrico. (KIM et al., 2015)

Uma vez que a hidrólise ácida atinja as regiões amorfas, os nanocristais de amido podem apresentar alta cristalinidade. No entanto, a hidrólise ácida necessita de um período de tempo específico e, assim, o rendimento na produção de nanocristais é relativamente baixo. Além disso, devido ao grande número de grupos hidroxilas presentes, há uma tendência em formar fortes interações entre as moléculas do amido, formando os agregados (MA et al., 2008) . Por esse motivo, a aplicação industrial de nanocristais de amido tem sido dificultada. Sendo assim, muitos pesquisadores têm investigado procedimentos alternativos como tratamentos físicos ou uma combinação de diferentes métodos para produção.

O modo de preparo de nanocristais de amido são classificados em "top-down" e "bottom-up". No processo de "top-down", os nanocristais são obtidos a partir da redução de tamanho através da quebra de partículas maiores. No processo "bottom-up", os nanocristais são obtidas a partir de um acúmulo de átomos ou moléculas de uma forma controlada, que é regulada por meio termo-dinâmico, tais como auto-montagem (TAN et al., 2009), embora vários estudos têm relatado este tipo de obtenção (MA et al., 2008; TAN et al., 2009), a maioria dos estudos relatam a preparação de nanocristais empregando o processo de "top-down", devido a suas vantagens, como por exemplo, simples método de obtenção, facilidade em controlar o processo, tempo, custo-benefício, entre outras.

A maior parte dos grânulos de amidos exibe um padrão de hidrólise em duas fases: uma hidrólise inicial rápida, seguida por hidrólise subsequente lenta. No entanto, alguns autores distinguem três etapas da hidrólise ácida: rápida, lenta, e muito lenta. Na fase inicial de hidrólise ácida ocorre a hidrólise das partes amorfas, enquanto que a fase lenta e muito lenta é atribuída à ruptura das regiões cristalinas (ANGELLIER et al., 2005).

Estudos relataram que os resíduos cristalinos restantes após uma hidrólise ácida a longo tempo resultam em partículas aglomeradas de algumas dezenas de nanômetros de diâmetro, que quando observado na escala microscópica com um microscópio eletrônico de transmissão (MET), pode ser obtida informação interna em relação a estes pequenos cristais (KIM et al., 20015).

ANGELLIER et al. (2004), otimizou o processo de obtenção de nanocristais por hidrólise ácida usando  $H_2SO_4$ . A quantidade de amido (14,69% em peso/ácido) é misturada em 3,16 M de  $H_2SO_4$  em um erlenmeyer, levando-os a agitação constante em 100 rpm a 40 ° C durante 5 dias. Após esse período a suspensão é centrifugada sucessivamente com água destilada até atingir a neutralidade durante 10 min a 10000 rpm. A suspensão é então submetida a um tratamento mecânico com um homogeneizador Ultra Turrax durante 2 min a 13000 rpm para dispersar os agregados e se obter uma suspensão "estável". Para evitar o desenvolvimento bacteriano durante o armazenamento algumas gotas de clorofórmio são adicionados à suspensão, que é mantida sob refrigeração a 4 °C.

Em comparação com a hidrólise por HCl, a hidrólise por  $H_2SO_4$  em curto tempo de preparação, aumentou o rendimento dos nanocristais de amido. Os autores relataram que a formação de ligações de éster sulfato na superfície dos nanocristais durante a hidrólise limitam a floculação dos nanocristais e, assim, produzem nanos-suspensões (ANGELLIER et al., 2005). Este efeito foi confirmado através da comparação da velocidade de sedimentação das suspensões obtidas por utilização de cada ácido. A estabilidade de nanossuspensões também depende da dimensão das partículas dispersas e polidispersidade (LIU et al., 2009). À medida que as partículas são obtidas em tamanho menor e maior uniformidade, a suspensão das partículas permanece como uma maior estabilidade. As ligações de éster de sulfato na superfície do amido podem diminuir a estabilidade térmica dos nanocristais, que podem afetar negativamente a sua utilização em compósitos. Ao adicionar uma pequena quantidade de amoníaco aquoso, a

estabilidade térmica das suspensões de nanocristais, pode ser realçada (CHANG et al., 2009).

É importante destacar que a hidrólise ácida é o processo mais utilizado na preparação de nanocristais de amido. A maioria dos trabalhos de hidrólise ácida foram realizados com o amido de milho ceroso. No entanto, outras fontes de amido com diferentes teores de amilose e cristalinidade também foram testados num estudo recente (GARCIA et al., 2009; KIM et al., 2015). O processo otimizado por Angellier et al. (2004) tem sido mais frequentemente utilizado para a produção de nanocristais (DUFRESNE, 2007; GARCIA et al., 2011). No entanto, a hidrólise ácida é um processo que consome muita energia e o rendimento de nanocristais é baixo. Sendo assim, a obtenção de nanocristais de amido uniformes com um rendimento elevado ainda é um desafio a ser enfrentado no processo utilizando hidrólise ácida. Algumas características (tamanho, cristalinidade e de rendimento) dos nanocristais obtidos por hidrólise ácida são listadas na **Tabela 5**.

**Tabela 5** - Exemplos de métodos de preparação de SNC e suas características.

Fonte	Obtenção	Dimensão (nm)	Rendimento (%)	Cristalinidade (%)	Referência
MC	HCl 2,2 N a 36 ° C/ 4 dias	L:20-40 W:15-30	0,5	Nenhuma mudança	Putaux et al., (2003)
MN	2.87M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 45° C/ 7 dias	L: 50	-	Diminuiu	Song et al., (2008)
MA	3.16M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 40° C/ 5 dias	W: 69,7	38,6	Nenhuma mudança	Kim et al., (2012)
E	3.16M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 40° C/ 5 dias	L:60-150 W:15-30	-	Nenhuma mudança	Zheng et al., (2009)
B	3.16M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 40° C/ 5 dias	30-80	-	Nenhuma mudança	Cheg et al., (2008)
M	3.16M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 40° C/ 5 dias	-	-	Aumentou	Garcia et al., (2009)

MC: milho ceroso; MN: Milho normal; MA: Milho rico em amilose; E: Ervilha; B: Batata; M: Mandioca. Fonte: Adaptado de Kim et al., (2015).

## 7 Nanocompósitos

Nas últimas décadas, uma nova classe de materiais tem recebido atenção especial, estes são representados pelos nanocompósitos, que atuam como uma alternativa promissora aos plásticos convencionais, devido às suas propriedades superiores.

"Compósitos" são materiais compostos de dois tipos de componentes: a matriz cujo papel é o de apoiar e proteger os materiais de incorporação, transmitir e distribuir a carga aplicada a eles e os aditivos, que são os componentes mais fortes e rígidos que reforçam a matriz. Os "nanocompósitos" são definidos como materiais poliméricos que são incorporados com partículas rígidas de tamanho nanométricos (NAIR e DUFRESNE, 2003). As vantagens destes materiais nanocompósitos, quando comparados com os compósitos convencionais, são melhores propriedades mecânicas, de barreira e propriedades térmicas em níveis baixos (por exemplo,  $\leq 5\%$  em peso), bem como a sua reciclabilidade, transparência e baixo peso (OKSMAN et al., 2006; SORRENTINO et al., 2007).

O trabalho pioneiro sobre nanocompósitos foi realizado por pesquisadores da empresa Toyota em 1980, na qual foi relatado que a presença de nanopartículas na matriz polimérica contribuiu para uma melhoria significativa nas propriedades físicas e mecânicas dos filmes (ZHANG et al., 2007).

A aplicação de nanocompósitos em embalagens é uma tecnologia que vem sendo aperfeiçoada para melhorar não só as propriedades, mas também a eficiência dos compósitos, contribuindo para a preservação e conservação dos alimentos ao prolongar o seu tempo de vida útil, além de reduzir os impactos causados ao meio ambiente (SORRENTINO et al., 2007).

Vários estudos tem relatado a utilização de nanopartículas como aditivos para melhorar o desempenho e as propriedades de embalagens. Exemplos: nanofibras de celulose (MOHANTY et al., 2003), nanowhiskers (Silva et al., 2012), nanoargilas (silicatos em camadas) (BAE et al., 2009), nanocristais de amido (CONDÉS et al., 2015) e nanopartículas de amido (FAN et al., 2016). A celulose é um polímero natural muito resistente, formado por células fibrosas. As nanofibras de celulose são materiais de preço baixo e alta disponibilidade, são biodegradáveis e fácil de serem reciclados, exigem baixo consumo de energia na fabricação, tornando-se uma classe de nanomateriais atraente para elaboração de nanocompósitos (PODSIADLO et al., 2005).

A aplicação de nanoargilas em embalagens para alimentos também tem sido estudada (BAE et al., 2009), com o desenvolvimento de nanocompósitos com polímeros e silicatos em camadas. Nanocompósitos bem desenvolvidos têm excelentes propriedades térmicas e mecânicas, estabilidade à umidade e resistência à água e ao calor, por causa da presença de camadas de nanoargila não permeáveis, que estão dispersas na matriz polimérica (WEISS et al., 2006; SORRENTINO et al., 2007). Ray et al. (2003) relataram que nanocompósitos a base de nanoargilas são mais biodegradáveis.

Em conta partida, os nanocristais de amido, apresentam vantagens adicionais, como por exemplo, potencialidade, compatibilidade, reforço, não só melhora as propriedades mecânicas e de barreira como também a biodegradabilidade, possui simples método de obtenção, facilidade de controlar, além da alta disponibilidade e custo relativamente baixo do amido.

Nanocompósitos podem ser preparados a partir de misturas de polímeros e nanopartículas em diferentes métodos usando várias técnicas, tais como o método de casting e extrusão termoplástica (LUO et al., 2011).

## 8 Casting

Uma das técnicas mais utilizadas na elaboração de filmes biodegradáveis é a técnica de “casting”, onde, depois do processo de gelatinização dos grânulos de amido, a amilose e amilopectina se dispersam na solução aquosa e se reorganizam logo após a secagem, formando a matriz que dá origem ao filme (BUKZEM et al., 2012).

A estrutura cristalina dos filmes a base de amido e suas propriedades mecânicas e de barreira, são fortemente influenciadas pelas condições de secagem da qual são submetidos no método de casting. Os filmes são secos sob temperaturas de aproximadamente 30 a 40°C, sendo que o processo de secagem é mais rápido que a retrogradação ou recristalização, gerando materiais mais estáveis ao armazenamento que filmes secos sob menores temperaturas. A umidade relativa durante a secagem dos filmes também é um fator importante. Filmes secos sob maiores umidades relativas apresentam estruturas com maior grau de cristalinidade e maior teor de umidade residual, parâmetro este que tornam os filmes mais susceptíveis a alterações durante o seu o armazenamento e utilização (RINDLAV-WESTLING, 1998).

O controle da espessura dos filmes produzidos por *casting* é uma etapa que exige atenção e é, ainda, um parâmetro pouco estudado. De acordo com Sobral (2000a, 2000b),

Mali et al. (2004a) e Galdeano (2007), este parâmetro influencia largamente as propriedades mecânicas, principalmente a força na perfuração e a permeabilidade ao vapor de água de filmes hidrofílicos. Quanto maiores as espessuras, mais resistentes à perfuração são os filmes e menor a sua permeabilidade ao vapor de água. Teoricamente, segundo a lei de difusão de Fick e a lei de sorção de Henry, a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) de um filme plástico sintético varia com o inverso da sua espessura, enquanto que a permeabilidade ao vapor de água (PVA) deve ser constante (CUQ et al., 1996). Porém, segundo Schwartzberg (1986), a transmissão de água através de materiais hidrofílicos é muito mais complexa devido à não linearidade das suas isotermas de sorção. O efeito da espessura sobre a PVA de filmes hidrofílicos foi observado por muitos autores (SOBRAL, 2000a, 2000b; MALI et al., 2004a; GALDEANO, 2007), que relatam a ocorrência de filmes com diferentes capacidades de se ligar à água e, conseqüentemente, com diferentes permeabilidades, com diferentes espessuras.

De acordo com Sobral (2000b), quando se produzem filmes por casting, o controle da espessura depende largamente da viscosidade da solução filmogênica. No caso de soluções muito viscosas, que se comportam como fluídos não-newtonianos (não fluem sob a ação do seu próprio peso), a solução deve ser espalhada com um equipamento conveniente, mantendo-se uma espessura da solução no suporte que permitirá o conhecimento da espessura do filme depois de seco. Quando se trabalha com soluções diluídas, o controle da espessura ocorre através do conhecimento da gramatura do material obtido. Esta técnica exige um controle rigoroso da forma do suporte e do nível da estufa, para evitar diferenças na espessura provocadas por desníveis durante a secagem.

Durante os últimos anos, a técnica de *casting* foi a mais empregada e discutida na pesquisa de filmes biodegradáveis a base de amido, mostrando bons resultados dentro do âmbito laboratorial. Porém, para a produção em escala industrial, apresenta algumas desvantagens, como tempo de processo e custo elevados, esta última em função do grande gasto energético para a secagem dos filmes (MALI et al., 2010).

## REFERÊNCIAS

- ABIQUIM - Anuário da Indústria Química Brasileira. (2007). São Paulo, **ABIQUIM**.
- ABRE - **Associação brasileira de embalagem**. Apresentação do setor. Disponível em: <<http://www.abre.org.br/index.php>>. Acesso em: 11/03/2015.
- AHVENAINEN, R. **Novel Food Packaging Techniques**, Published by Woodhead Publishing Limited. Abington Hall, Abington. Cambridge. England. 20-36, 2003.
- ALVES, V. D. et al. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. **Journal of Food Engineering**, 78, 941-946, 2007.
- ANGELLIER, et al. Optimization of the Preparation of Aqueous Suspensions of Waxy Maize Starch Nanocrystals Using a Response Surface Methodology. **Biomacromolecules**. V. 5. p. 1545-1551. 2004.
- ANGELLIER, H., et al. Thermoplastic starch waxy maize starch nanocrystals nanocomposites. **Biomacromolecules**, 7, 531-539, 2006.
- ANGELLIER, H., MOLINA-BOISSEAU, S., & DUFRESNE, A. Mechanical properties of waxy maize starch nanocrystal reinforced natural rubber. **Macromolecules**, 38, 9161-9170, 2005a.
- AVÉROUS, L. Etude de system polymer multiphases: approche des relations materiaux procedez proprietes. **Habilitation a deriger de recherches**. Université de Reims, 46, 2002.
- BAE, H. J. et al. Effect of clay content, homogenization RPM, pH, and ultrasonication on mechanical and barrier properties of fish gelatin/montmorillonite nanocomposite films. **LWT - Food Science and Technology**, London, 42 (6): 1179-1186, 2009.
- BARDI, M.A.G.; ROSA, D.S. Avaliação da biodegradação em solo simulado de poli (-caprolactona), acetato de celulose e suas blendas. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, São Paulo, v.26, 1:43-47, 2007.
- BEATRIZ, A. et al. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, São Paulo, 34 (2): 306-319, 2011.
- BEMILLER, J. N. ; WHISTLER, R. L. Starch: Chemistry and Technology. 3rd. ed. **Academic Press**, 894, 2009.
- BERTOFT, E. et al. The fine structure of cassava starch amylopectin. Part 2: building block structure of clusters. **International journal of biological macromolecules**, 47(3): 325-35, 2010.

BERTUZZI, M. A. et al. Water vapor permeability of edible starch based films. **Journal of Food Engineering**, 80, 972-978, 2007.

**BIODIESEL**. (2007). Disponível em: <[www.biodieselbr.com/biodiesel/glicerina/biodiesel-glicerina.htm](http://www.biodieselbr.com/biodiesel/glicerina/biodiesel-glicerina.htm)>. Acesso: 08/02/2015.

BRASIL. Resolução nº 259 de 22 de setembro de 2002. Aprova o Regulamento Técnico sobre Rotulagem de Alimentos Embalados. Disponível em:

[http://www.ibravim.org.br/downloads/RDC\\_259%20de%2020%20de%20setembro%20de%202002.pdf](http://www.ibravim.org.br/downloads/RDC_259%20de%2020%20de%20setembro%20de%202002.pdf). Acesso em: 20/02/2016.

**BRASIL**. Resolução nº 386 de 5 de Agosto de 1999. Disponível em:

[www.anvisa.gov.br/alimentos/aditivos\\_alimentares.htm](http://www.anvisa.gov.br/alimentos/aditivos_alimentares.htm). Acesso junho de 2015.

BUKZEM, A. L. et al. Filmes biodegradáveis a base de fécula de mandioca e bagaço de cevada obtidos por extrusão termoplástica. **Revista Agrotecnologia**, Anápolis, 3(2): 89 – 107, 2012.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. *Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas*. São Paulo: Cargill. 3: 500-530, 2003.

CHANG, P.R. et al. Effects of starch nanocrystal-graft-polycaprolactone on mechanical properties of waterborne polyurethane-based nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, 111: 619–627, 2009.

CHEN, Y., et al. Comparative study on the films of poly(vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly(vinyl alcohol)/ native pea starch. **Carbohydrate Polymers**, 73, 8-17, 2008.

CHEN, Y. et al. Bionanocomposite based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: effect of hydrolysis time. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, 607-615, 2009.

COLES, R. **Food packaging technology**. Blackwell publishing LTD. Oxford, p.1-29, 2003.

CORRADINI et al., Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros**, 15 (4): 268 – 273, 2005.

CUQ, B. et al. Functional properties of myofibrillar protein – based biopackaging as affected by film thickness. **Journal of Food Science**, Chicago. 61 (3): 580- 584, 1996.

DA RÓZ, A. L. et al. (2006). Comportamento térmico e de absorção de umidade de amidos plastificados com glicóis. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 6. 2001. Gramado. Gramado, 1544-1547.

- DAI, L., et al. Characterisation of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles. **Food Chemistry**, 174, 82–88, 2015.
- DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, 39 (3): 945-954, 2009.
- DUFRESNE, A. Polymer nanocomposites from biological sources, in: A.C. Bertolini (Ed.), **Biopolymers Technology**, Sao Paulo, Brazil, 59–83, 2007.
- DUQUESNE, E., HABIBI, Y., & DUFRESNE, A. Novel nanocomposites reinforced with polysaccharide (starch) nanocrystals: From interfacial ring-opening polymerization to melt-processing implementation. **Biobased monomers, polymers, and materials**, 257–268, 2012.
- FAMÁ, L., GOYANES, S., & GERSCHENSON, L. Influence of storage time at room temperature on the physicochemical properties of cassava starch films. **Carbo-hydrate Polymers**, 70, 265-273, 2007.
- FAN, H. et al. Characterization of starch films impregnated with starch nanoparticles prepared by 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO)-mediated oxidation. **Food Chemistry**, 192: 865–872, 2016.
- FLORES, S., et al. Physical properties of tapioca-starch edible films: influence of filmmaking and potassium sorbate. **Food Research International**, 40, 257-265, 2007.
- GALDEANO, M. C. Filmes e laminados biodegradáveis de amido de aveia com diferentes plastificantes, produzidos por casting e extrusão. (2007). Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina
- GARCIA, N. L., et al. Effect of glycerol on the morphology of nanocomposites made from thermoplastic starch and starch nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, 84, 203–210, 2011.
- GARCÍA-ALONSO, A. et al. Assessment of some parameters involved in the gelatinization and retrogradation of starch. **Food Chemistry**, 66: 181-187, 1999.
- GAUDIN, S. et al. Antiplasticisation and oxygen permeability of starch sorbitol films. **Carbohydrate Polymers**, 43: 33-37, 2000.
- GENNADIOS, A. Protein – Based films and coatings. London: CRC Press, 2002. MALI, S. et al. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, Barking: 56: 129-135, 2004.
- GÉRARD, C. et al. Amylose determination in genetically modified starches, 2001.
- GOYANES, S.N. et al. Google Patents, 2011.

- GRISI, C. (2008). **Utilização de derivados do dendê (*elais guineensis jaquim*) em embalagens ativas à base de fécula de mandioca com função antioxidante**. 156 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA.
- GRISI, C. V. B., et al. Evaluation of the viability of incorporating natural antioxidants in bio-based packagings. **Nova Science Publishers - Food Chemistry Research Developments**. 1:1-11, 2008.
- GUILBERT, S. Potential of the protein based biomaterials for the food industry. In: the food biopack conference. **Copenhagen**, 13-18, 2000.
- HUANG, M. F., YU, J. G., & MA, X. F. Studies on the properties of montmorillonite reinforced thermoplastic starch composites. **Polymer**, 45, 7017–7023, 2004.
- ITAL. **Instituto De Tecnologia De Alimentos**, Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades, Apostila, 2002, 267p.
- J. HUANG, F. YI, R. ZHANG, W. XIA, M. WEI, **20080730**, 2008.
- J. HUANG, G. CHEN, A. DUFRESNE, M. WEI, G. CUI, **20070822**, 2007.
- JANSSEN, L. MOSCICKI, L. (2009) *Thermoplastic Starch*, Willey-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,.
- JIMÉNEZ, A., et al. Effect of recrystallization on tensile, optical and water vapour barrier properties of corn starch films containing fatty acids. **Food Hydrocolloids**, 26(1), 302–310, 2012.
- KAUSHIK, A., SINGH, M., & VERMA, G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, 82(2), 337–345, 2010.
- KIM, H.Y., et al. Preparation of crystalline starch nanoparticles using cold acid hydrolysis and ultrasonication. **Carbohydrate Polymers**, 98(1): 295–301, 2013.
- KIM, H.-Y. et al. Preparation of crystalline starch nanoparticles using cold acid hydrolysis and ultrasonication. **Carbohydrate Polymers**, 98(1), 295–301, 2015.
- KRISTO, E., & BILIADERIS, C. G. Physical properties of starch nanocrystal reinforced pullulan films. **Carbohydrate Polymers**, 68, 146–158, 2007.
- KRISTO, E., & BILIADERIS, C. G. Physical properties of starch nanocrystal reinforced pullulan films. **Carbohydrate Polymers**, 68, 146–158, 2007.

- LABET, M., THIELEMANS, W., & DUFRESNE, A. Polymer grafting onto starch nanocrystals. **Biomacromolecules**, 8, 2916–2927, 2007.
- LAROTONDA, F. D. S. (2002). Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 63.
- LDB. Legislação e Decretos sobre o Biodiesel. **Resolução ANP nº 42, de 24 de novembro de 2004**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com>. Acesso: 20/02/2015
- LE CORRE, D., BRAS, J., & DUFRESNE, A. Starch nanoparticles: A review. **Biomacromolecules**, 11, 1139–1153, 2010.
- LIMA, S.L.T. Reciclagem e biodegradação de plásticos. **Revista Científica do IMAPES**, Sorocaba, v.1, p.28-34, 2004.
- LIU, D.; WU, Q; CHEN, H.; CHANG, P. R. Transitional properties of starch colloid with particle size reduction from micro to nanometer. **Journal of Colloid and Interface Science**, 339, 117–124, 2009.
- LU, Y., WENG, L., & CAO, X. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites-reinforced plasticized starch biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, 63, 198–204, 2006.
- LUO, Z.-G. et al. Effect of acid hydrolysis in the presence of anhydrous alcohols on the structure, thermal and pasting properties of normal, waxy and high-amylose maize starches. **Int. Journal of Food Science Technology**, 46: 429, 2011.
- MA, X. et al. Fabrication and Characterization of Citric Acid-Modified Starch Nanoparticles/Plasticized-Starch Composites. **Biomacromolecules**, 9: 3314–3320, 2008.
- MACHADO, B. A. S. et al. **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis a base de amido de mandioca e reforçados pela incorporação de nanowhiskers de celulose de coco**. Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, SP, Brasil, 2011.
- MACHADO, B.A.S. et al. Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante. **Ciência Rural**, Santa Maria, 42 (11): 2085 – 2091, 2012.
- MAGALHÃES, M. A. de. Tempo de degradação de materiais descartados no meio ambiente. **Jornal do Centro Mineiro para Conservação da Natureza (CMCN)**. Viçosa–MG, 37, 2012.

- MAIA, L. H. et al. Filmes comestíveis: aspectos gerais, propriedades de barreira a umidade e o oxigênio. **Boletim do CEPPA**, Curitiba, 18(1), 2000.
- MALI, S., et al. Mechanical and thermal properties of yam starch films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, 19: 157-164, 2005.
- MALI, S. et al. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films. **Carbohydrate Polymers**, 44(1): 19–27, 2006.
- MALI, S. et al. Microstructural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, 50 (2):379-386, 2002.
- MALI, S. et al. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, 56(2): 129-135, 2004a.
- MALI, S. et al. Mechanical and thermal properties of yam starch films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, 19 (1): 157- 164, 2005.
- MALI, S. et al.. Relationships among the composition and physicochemical properties of starches with the characteristics of their films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, 52(25): 7720-7725, 2004b.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Effects of yam starch films on storability and quality of fresh strawberries. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 51(24): 7055-7011, 2003.
- MATHEW, A. P., & DUFRESNE, A. Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. **Biomacromolecules**, 3,609–617, 2002.
- MOHANTY, A. K.; DRZAL, L. T.; MISRA, M. Nano-reinforcement of bio-based polymers—the hope and reality. **Polymeric Materials: Science and Engineering**, New Jersey, 88: 60-61.
- MOSE, B. R.; MARANGA, S. M. A Review on Starch Based Nanocomposites for Bioplastic Materials. **Journal of Materials Science and Engineering**. 1: 239-245, 2011.
- MÜLLER, C. M. O., YAMASHITA, F., & LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, 72, 82-87, 2008.
- NAFCHI, A. M., & ALIAS, A. K. Mechanical, barrier, physicochemical, and heat seal properties of starch films filled with nanoparticles. **Journal of Nano Research**, 25, 90–100, 2013.
- NAIR, K.G.; DUFRESNE, A. Crab shell chitin whisker reinforced natural rubber nanocomposites. **Biomacromolecules**, 4: 657- 665, 2003.

- OKSMAN, K. et al. The influence of fibre microstructure on fibre breakage and mechanical properties of natural fibre reinforced polypropylene. **Composites Science Technology**, 66, p. 277, 2006.
- PÉREZ, S.; BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. **Starch - Stärke**, 62(8): 389–420, 2010.
- PIYADA, K., WARANYOU, S., & THAWIEN, W. Mechanical, thermal and structural properties of rice starch films reinforced with rice starch nanocrystals. **International Food Research Journal**, 20, 439–449, 2013.
- PODSIADLO, P. et al. Molecularly engineered nanocomposites: layer-by-layer assembly of cellulose nanocrystals. **Biomacromolecules**, Washington, 6 (6): 2914-2918, 2005.
- PURIFICAÇÃO, S. L. C., et al. Utilização de Agente Complexante na Purificação da Glicerina Bruta Oriunda da Produção de Biodiesel. **III Congresso Brasileiro de Mamona**, Salvador, Bahia, 2008.
- PUTAUX, J.L.; MOLINA-BOISSEAU, S. T.; MOMAUR, A. Dufresne. Platelet nanocrystals resulting from the disruption of waxy maize starch granules by acid hydrolysis. **Biomacromolecules**, 4: 1198–1202, 2003.
- RAY, S. S.; OKAMOTO, K.; OKAMOTO, M. Structure property relationship in biodegradable poly(butylene succinate)/layered silicate nanocomposites. **Macromolecules**, Washington, 36(7):2355-2367, 2003.
- REIS, R. C. et al. Cinética de secagem de folhas de manjeriço (*Ocimum basilicum* L.) via infravermelho. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 16 (12): 1346–1352, 2012.
- ROCHA, J. E. R., et al. “Perspectivas, Versatilidade e Tecnologia Aplicada ao Aproveitamento do Glicerol, Co-produto da Produção de Biodiesel”. 5º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2008, Lavras, MG, 2008.
- S. SONG, C. WANG, Z. PAN, X. WANG. Preparation and characterization of amphiphilic starch nanocrystals. **Journal of Applied Polymer Science**, 107: 418–422, 2008.
- SCHAEFER, D.W.; JUSTICE, R. How Nano Are Nanocomposites? **Macromolecules**, 40: 8501, 2007.
- SHI, A. M., et al. The effect of annealing and cryoprotectants on the properties of vacuum-freeze dried starch nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, 88, 1334–1341, 2012.

- SHIMAZU, A.A.; MALI, S.; GROSSMAN, M.V.I. Efeito plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Ciências agrárias**, 28(1): 79-88, 2007.
- SILVA, J.B.A; PEREIRA, F.V.; DRUZIAN, J.I. Cassava Starch-Based Films Plasticized with Sucrose and Inverted Sugar and Reinforced with Cellulose Nanocrystals. **Journal of Food Science** ,77(6), 14-19, 2012.
- SILVA, L. T. **Desenvolvimento e avaliação de embalagens biodegradáveis com ação antioxidante contendo café e cacau.** (2009). 148p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimento) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA.
- SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, 35(6) :1-14, 2000a.
- SOBRAL, P. J. A. Proteínas de origem animal na tecnologia de biofilmes. 156p. Tese (Tese de Livre Docência) – Universidade de São Paulo. Pirassununga, 2000b.
- SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; VITTORIA, V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. **Trends in Food Science & Technology**, Amsterdam, v. 18, n. 2, p. 84-95, 2007, 2003.
- SOUZA, C. O. **Preparação, caracterização e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis a base de fécula de mandioca e incorporados com polpa de manga e de acerola como aditivos antioxidantes.** (2010), 159 p. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA.
- SOUZA, C. O. et al. Mango and Acerola Pulps as Antioxidant Additives in Cassava Starch Bio based Film. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1, 2011.
- SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Gelatinização e extrusão de amido. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 10 (1): 24-30, 2000.
- SUN, Q. et al. Effect of retrogradation time on preparation and characterization of proso millet starch nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, 111, 133–138, 2014.
- TAN, Y. et al. Fabrication of Size-Controlled Starch-Based Nanospheres by Nanoprecipitation. **Wang ACS Appl. Mater. Interfaces**, 1: 956–959, 2009.
- TEIXEIRA, E. M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**, in Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo: São Carlos, 201, 2007.

- THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science and Technology**, 14: 71-78, 2003.
- VAMADEVAN, V. et al. Impact on molecular organization of amylopectin in starch granules upon annealing. **Carbohydrate Polymers**, 98 (1): 1045–1055, 2013.
- VEIGA, P. S.; DRUZIAN, J. I. **Absorvedores de umidade/antiembacantes biodegradáveis a base de amido/fecula para serem aplicados em produtos de higiene pessoal, alimentícios ou farmacêuticos**. Patente protocolizada no INPI, 2007.
- VICENZI, R.. **Apostila de Bromatologia**. Universidade Regional do Noroeste do Rio Grande do Sul, 2009.
- VIGUIÉ E. J.; MOLINA-BOISSEAU, S., & DUFRESNE, A. Processing and characterization of waxy maize starch films plasticized by sorbitol and reinforced with starch nanocrystals. **Macromolecular Bioscience**. 7, 1206-1216, 2007.
- VILPOUX, O.; AVEROUS, L. Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas. CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Cargill, 3: 500-530, 2003.
- WANG, L. Z.; WHITE, P. J. Structure and properties of amylose, amylopectin and Intermediate materials of oat starches. **Cereal Chemistry**, 71(5): 263-268, 1994.
- WANG, Z., et al. *Glycerol production by microbial fermentation: A review*. In: **Biotechnology Advances**, 19: 201-223, 2001.
- WEISS, J.; TAKHISTOV, P.; MCCLEMENTS, J. Functional Materials in Food Nanotechnology. **Journal of Food Science**, Chicago, 71(9) :107-116, 2006.
- YU, J.; AI, F. et al. Structure and Mechanical Properties of Poly(lactic acid) Filled with (Starch nanocrystal)-*graft*-poly( $\epsilon$ -caprolactone). **Macomolecular Materials Engenehgt**. 293: 763, 2008.
- ZHANG, Q.X.; YU, Z.Z.; XIE, X.L. Kimiyoshi naito and yutaka kagawa, preparation and crystalline morphology of biodegradable starch/clay nanocomposites, **Polymer**, 48:7193-7200, 2007.
- ZHENG, H.; et al. Structure and properties of starch nanocrystal-reinforced soy protein plastics. **Polymer Composting**. 30: 474, 2009.
- ZOU, J. W. et al. Effects of starch, nanocrystals on structure and properties of waterborne polyurethane-based composites. **Carbohydrate Polymers**, 85, 824–831, 2011.

## **CAPÍTULO II**

---

Efeito da incorporação de nanocristais de amido de mandioca em nanocompósitos da mesma matriz

## **Efeito da incorporação de nanocristais de amido de mandioca em nanocompósitos da mesma matriz**

### **RESUMO**

A utilização de matrizes biodegradáveis na elaboração de embalagens tem atraído uma atenção significativa, com intuito de solucionar os problemas ambientais provocados pelo descarte das embalagens convencionais. Filmes a base de amido tem sido estudados, no entanto suas limitações quanto às fracas propriedades mecânicas e de barreiras tem limitado seu uso. Plastificantes e agentes de reforço como os nanocristais têm sido adicionados. O objetivo deste trabalho foi produzir nanocristais de amido de mandioca (SNC), incorporá-los em filmes a base da mesma matriz e avaliar a influência da sua adição sobre a estrutura e propriedades dos filmes. Os nanocristais de amido de mandioca (SNC) foram obtidos por hidrólise ácida e caracterizados quanto a Morfologia, Índice de Cristalinidade, Carga superficial, Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) e Análises térmicas (TGA e DSC). Filmes contendo amido de mandioca (4% g/100g<sup>-1</sup> de solução filmogênica), SNC (0,1 a 10,0% g/100g<sup>-1</sup> de solução filmogênica) e glicerol (2,1% g/100g<sup>-1</sup> de solução filmogênica), foram desenvolvidos por casting e caracterizados quanto às análises mecânicas, de barreiras, térmicas, além da avaliação morfológica e biodegradabilidade. O rendimento de SNC produzidos foi de 30%. Os SNC apresentaram diâmetro de 46 a 178 nm, formas globulares e poucas aglomerações. Com a hidrólise, diminuiu-se a estabilidade térmica e aumentou a cristalinidade (46%) dos SNC, formando uma rede rígida nos filmes, atuando como uma barreira física à permeação a água. A adição de SNC reduziu à permeabilidade ao vapor de água (40%) e a atividade de água (Aw) atingindo valores inferiores a 0,6. A solubilidade e inchamento dos nanocompósitos foram reforçados com a incorporação de SNC. Houve um aumento na resistência à tração (200%) e no módulo de elasticidade (616%), porém, ocorreu uma redução na deformação até a ruptura. A morfologia de superfície dos filmes indicou boa compatibilidade entre a SNC e a matriz de amido, contribuindo para melhorar a estabilidade térmica dos nanocompósitos. Com relação à biodegradabilidade, os filmes apresentaram perda de massa final de 79 a 84% em 17 semanas. Os resultados indicam que a presença dos SNC propiciou uma melhora nas características dos filmes.

**Palavras-chave:** propriedades mecânicas, nanocristais, embalagem biodegradável, amido de mandioca.

## ABSTRACT

The use of biodegradable matrices in the development of packaging has attracted significant attention, in order to solve the environmental problems caused by conventional packaging. Starch-based films has been studied However their limitations as to the properties and poor mechanical barriers has limited its use. Plasticizers and fillers such as nanoparticles have been incorporated. The aim of this study was to produce cassava starch nanoparticles (SNC) incorporate them into films based on the same matrix and evaluate the influence of its addition on the structure and film properties. Cassava starch nanoparticles (SNC) were obtained by acid hydrolysis and characterized as the morphology, crystallinity index, surface charge, infrared spectroscopy (FTIR) and thermal analysis (TGA and DSC). Films containing cassava starch (4% g / 100g<sup>-1</sup> filmogenic solution), SNC (0.1 to 10.0% g / 100g<sup>-1</sup> filmogenic solution) and glycerol (2.1% g / 100g<sup>-1</sup> filmogenic solution), were developed for casting and characterized as the mechanical analysis, barriers, thermal, as well as morphological and biodegradability evaluation. The yield of SNC produced was 30%. The SNC have a diameter of 46 to 178nm, globular forms and few agglomerations. With hydrolysis, thermal stability and increased crystallinity was decreased (46%) of SNC forming a rigid network in films, acting as a physical barrier to water permeation. The addition of SNC reduced permeability to water vapor (40%) and water activity ( $A_w$ ) below 0.6 reaching values. The solubility and swelling of the nanocomposites have been reinforced with the incorporation of SNC. There was an increase in tensile strength (200%) and tensile modulus (616%), however, there was a decrease in the deformation to rupture. The films of the surface morphology indicated good compatibility between the SNC and the starch matrix, contributing to improve the thermal stability of the nanocomposites. With regard to biodegradability, the films presented final mass loss of 79-84% in 17 weeks. The results indicate that the presence of SNC led to an improvement in the characteristics of the films.

**Keywords:** mechanical properties, nanocrystals, biodegradable packaging, cassava starch.

## 1. INTRODUÇÃO

O interesse na utilização de materiais biodegradáveis aumentou durante os últimos anos devido às suas potenciais aplicações e a possibilidade em contribuir na solução de problemas ambientais. Neste contexto, o desenvolvimento de matrizes biodegradáveis para materiais de embalagem como um substituto aos polímeros de origem petroquímica é uma perspectiva interessante. (Souza, Ditchfield, & Tadini, 2010).

O uso de biopolímeros, tais como proteínas, polissacarídeos e lipídeos ou seus compostos para preparar filmes biodegradáveis e revestimentos comestíveis é considerado uma promessa inovadora. Neste aspecto, o amido aponta como um dos candidatos mais promissores para o futuro, cujas principais vantagens são: a sua natureza renovável, alta disponibilidade, baixo custo, força específica elevada, natureza não-abrasiva, mesmo em altos níveis de concentrações, biodegradabilidade e uma superfície relativamente reativa que pode ser modificada pela adição de grupos reativos compatíveis a matriz polimérica (Le Corre, Bras, & Dufresne, 2010; García et al., 2012).

Filmes elaborados a base de amido são descritos como isotrópicos, inodoros, insípidos, incolores, não tóxicos e biologicamente degradáveis (Flores et al., 2007). Infelizmente, existem fortes limitações para o desenvolvimento de filmes à base de amido, uma vez que eles apresentam propriedades de tração pobres e elevada permeabilidade ao vapor de água quando comparado às embalagens convencionais derivadas de petróleo (Souza et al., 2010) devido a sua natureza hidrofílica e a sensibilidade a umidade, fator que é difícil de controlar (Wilhelm, Sierakowski, Souza & Wypych, 2003).

Geralmente, são adicionados outros componentes para melhorar as propriedades de filmes a base de amido, dentre estes, pode ser citado o plastificante, na qual é utilizado para compensar a fragilidade causada pelas forças intermoleculares elevadas dos filmes. Uns dos agentes plastificantes mais utilizados para produção de filmes de amido incluem a água e glicerol (Parra et al., 2004; Famá et al., 2006; Famá et al., 2007; Mali et al., 2006; Alves et al., 2007). Alguns autores considera-o o melhor agente plastificante para polímeros solúveis em água (Bertuzzi, Castro Vidaurre, Armanda, & Gottifredi, 2007; Muller et al., 2008). Os grupos hidroxilas presentes no glicerol são responsáveis pelas interações inter e intramolecular (pontes de hidrogênio) com cadeias poliméricas, fornecendo filmes com uma estrutura mais flexível (Souza et al., 2011).

Outro componente que pode ser utilizados para melhorar as propriedades destes filmes como agente de reforço, são os nanocristais. É possível obter nanocristais por hidrólise ácida do amido (García et al, 2009), que podem ser utilizados para reforçar diferentes tipos de matizes (García, et al., 2011) além de possuir baixo custo e método simples de produção.

Nanocristais de amido (SNC) são pequenos cristais resultantes da ruptura da estrutura semi-cristalina por hidrólise das partes amorfas do grânulo de amido. Como consequência do tamanho nanométrico dos cristais, sua adição em pequenas quantidades, produz melhorias significativas nas propriedades mecânicas e de barreiras em filmes biodegradáveis (Labet, Thielemans & Dufresne, 2007; García et al., 2011; Duquesne, Habibi & Dufresne, 2012; Piyada, Waranyou & Thawien, 2013).

Existem poucos estudos que avaliam a influência da adição de nanocristais de amido de mandioca em matriz polimérica da mesma fonte. Condés et al. (2015); Sun et al. (2014); Kim et al. (2013), emitiram relatos de nanocristais de amido de milho em filmes de amido de milho. No entanto, a fonte de amido pode resultar em muitas diferenças tanto na produção dos nanocristais, quanto nas propriedades dos filmes resultantes em nanocompósitos.

O objetivo deste trabalho foi de produzir e caracterizar nanocristais de amido de mandioca para utilizá-las no desenvolvimento de filmes a base da mesma matriz polimérica e avaliar o efeito da adição de nanocristais sobre a estrutura e propriedades de nanocompósitos.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Preparo dos nanocristais de amido de mandioca (SNC)**

Os SNC foram preparadas por adição de uma solução de ácido sulfúrico (3,16M) ao amido numa concentração de 0,15g/mL. Dessa forma, aproximadamente 36g de amido foram diluído em 250mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3,16 M. A mistura permaneceu em agitação orbital (100 rpm/40°C/5dias). Decorrido esse período, o material que estava em agitação foi diluído em água destilada, mantendo o pH inicial igual a 1. Foram realizadas centrifugações sucessivas a 15.700(g)/10°C/15min, até então obter pH ente 6 e 7. Assim, o precipitado e a suspensão de 11 centrifugações foram acondicionados em um recipiente e colocado em banho de ultrassom por 5 minutos. Posteriormente, os nanocristais de amido de mandioca (SNC) foram mantidos sob refrigeração (Angellier et al., 2008). O rendimento do SNC foi calculado conforme a metodologia proposta por Kim et al., (2013).

## 2.2 Preparo dos nanocompósitos

Os nanocompósitos, na forma de filmes, foram preparados por casting, que consistiu do preparo de uma solução filmogênica com o amido de mandioca ( $4,0 \text{ g}/100\text{g}^{-1}$  de solução filmogênica), glicerol como plastificante ( $2,1 \text{ g}/100\text{g}^{-1}$  de solução filmogênica), e a suspensão de SNC ( $0,5$  a  $10,0 \text{ g}/100\text{g}^{-1}$  de solução filmogênica). Uma formulação controle foi feita sem a adição dos nanocristais. Posteriormente as soluções foram aquecidas até a temperatura de geleificação do amido,  $70^\circ\text{C}$ , sob agitação constante.  $40\text{g}$  da solução filmogênica foi pesada em placas de poliestireno e desidratadas em estufa com circulação de ar ( $35^\circ \pm 2^\circ\text{C}$ ) (TECNAL, TE-394/I) por 16 a 20 horas. Os filmes obtidos foram acondicionados ( $60\%$  UR,  $23^\circ\text{C}$ ) em dessecadores contendo solução saturada de cloreto de sódio, por 10 dias, antes de serem caracterizados, conforme adaptação da metodologia proposta por Silva et al., (2012).

## 2.3 Caracterização dos SNC e dos nanocompósitos

### 2.3.1 Morfologia e análise superficial

As suspensões dos SNC foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) CM12-transmissão (STEM), operando no modo de campo claro em  $80 \text{ kV}$ , a fim de determinar a morfologia dos nanocristais de amido. Às amostras de SNC foram adicionados volumes iguais de solução aquosa de acetato de uranila ( $2\%$  v/v) e  $10 \mu\text{L}$  da mistura foi dispensado em uma grade de cobre  $400 \text{ mesh}$ , deixada em repouso durante  $30\text{-}60$  segundos. A superfície dos filmes nanocompósitos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com um potencial de aceleração de  $10\text{kV}$ . As amostras foram preparadas por deposição dos filmes em stub de alumínio e metalização com ouro, conforme a metodologia proposta por Silva et al. (2012).

### 2.3.2 Índice de Cristalinidade

As análises de DRX dos SNC e nanocompósitos foram realizadas em um Difratorômetro de raios-X SHIMADZU (Modelo XRD- 6000), com passo de  $2^\circ/\text{min}$  e radiação de cobre  $\lambda = 1,5433 \text{ \AA}$ , operando com  $40 \text{ kV}$  e corrente de  $30 \text{ mA}$ , com varredura entre  $5^\circ$  e  $50^\circ$ . Com os resultados obtidos no difratômetro foi possível calcular os índices de cristalinidade conforme a metodologia proposta por Nara e Komiya (1983), como mostra a **Equação 1**:

$$I_c = \frac{I(002) - I(\text{am})}{I(002)} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

$I_c$  = Índice de cristalinidade em percentagem;

$I(002)$  = máxima intensidade do pico de difração que representa o material cristalino na vizinhança de  $2\theta = 22$ ;

$I(am)$  = mínima intensidade do pico de difração que representa o material amorfo na região de  $2\theta = 18$ .

### 2.3.3 Carga Superficial

A carga superficial dos SNC foi determinada através de medidas de mobilidade eletroforética em equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern) (NBTC, 2013).

### 2.3.4 FTIR

As medidas de FTIR dos SNC e dos nanocompósitos foram realizadas em espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier PERKIN ELMER (Spectrum 100), por método de refletância total atenuada (ATR) com varredura entre 4000 e 600  $\text{cm}^{-1}$ , para avaliar as mudanças estruturais entre SNCs e o filme a base de amido.

### 2.3.5 Comportamento Térmico

As análises termogravimétricas dos SNC e dos nanocompósitos foram realizadas em um analisador térmico da SHIMADZU (DTG-60). Nos ensaios foram usadas massas de aproximadamente 8 mg em cadinho de alumínio, atmosfera inerte de nitrogênio de 30  $\text{mL min}^{-1}$ , com taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , no intervalo de temperatura de 25 a 600  $^{\circ}\text{C}$ . A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos SNC e dos nanocompósitos foi analisada através de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), instrumento universal Perkin Elmer, modelo DSC 7. Cerca de 8-10 mg de amostras pré-condicionadas (60%UR, 25 $^{\circ}\text{C}$ ) foram hermeticamente seladas em cadinhos de alumínio, para prevenir a evaporação da água durante a varredura. Um cadinho de alumínio vazio serviu como referência. A varredura foi realizada, nas temperaturas de -100 $^{\circ}\text{C}$  à 250 $^{\circ}\text{C}$ , com uma taxa de 10  $^{\circ}\text{C/min}$  e um fluxo de 10  $\text{mL de N}_2/\text{min}$ . Foram calculados a *Tonset* (Temperatura de transição vítrea -  $T_g$ ),  $T_f$  (Temperatura de fusão ou *melting*) a partir das curvas geradas.

### 2.3.6 Intumescimento/Inchamento dos filmes em água

Para a determinação do inchamento em água destilada, os filmes foram cortados em forma de disco com as dimensões semelhantes às amostras utilizados para a determinação da perda de massa em água. Após a imersão, por um período especificado (entre 0 e 120 min), o

percentual de inchamento das amostras foi determinado por gravimetria de acordo com a metodologia usada por Sriupayo et al. (2005) e Silva et al., (2012) e conforme a **Equação 2**.

$$\text{Inchamento}(\%) = \frac{W_2 - W_0}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

Onde,  $W_0$  e  $W_2$ , representam a massa seca inicial e a massa das amostras após a submersão em água destilada durante um período determinado, respectivamente.

### 2.3.7 Atividade de água ( $A_w$ ), Umidade (U) e Sólidos totais (ST)

As medições de atividade de água ( $A_w$ ) dos filmes foram realizadas em equipamento AQUALAB LITE. Como padrões para calibração do equipamento foram utilizados a água pura ( $A_w$  1,000%±0,001) e LiCl ( $A_w$  0,500% ± 0,015). As amostras acondicionadas (60% UR a 25°C) foram avaliadas em triplicata.

A determinação da umidade relativa e os teores de sólidos totais das amostras foi feita em triplicata através do método gravimétrico, utilizando um analisador de umidade por infravermelho (MX-50, A&D Company) ajustando-se a intensidade da radiação emitida de modo que a amostra atingisse 110°C.

### 2.3.8 Taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes

A taxa de permeabilidade ao vapor d'água e a permeabilidade dos nanocompósitos foram determinadas de acordo com a norma ASTM E 96/E 96 M-05 - *Standard test methods for water vapor transmission of materials* (ASTM, 2005). A realização das medidas foi utilizada em recipientes de vidro, água destilada e um adesivo impermeável (resina epóxi de secagem rápida). A TPVA e PVA foram calculadas por meio das **Equações 3 e 4**.

$$\text{TPVA} = \frac{G}{t \times A_p} \quad (3)$$

$$\text{PVA} = \frac{\text{TPVA} \times e}{S \times (R_1 - R_2)} \quad (4)$$

Onde, TPVA é a taxa de permeação de vapor de água, G é a variação da massa, t é o tempo, Ap a área de permeação, PVA é a Permeabilidade ao vapor de água, “e” a espessura do filme, “S” a pressão de saturação do vapor de água na temperatura do ensaio e R1 e R2 são as umidades relativas do ar em cada uma das faces da amostra.

### 2.3.9 Solubilidade dos filmes em água

A perda de massa em água foi testada em amostras cortadas em forma de disco com um diâmetro de aproximadamente de 17 mm. As amostras foram imersas em água destilada a 37 ° C durante 24 h. A percentagem de perda de massa foi determinada por gravimetria de acordo com a metodologia usada por Sriupayo et al., (2005) e Silva et al., (2012) e conforme a **Equação 5**.

$$\text{Perda de Massa (\%)} = \frac{W_0 - W_1}{W_1} \quad (5)$$

Onde, W0 e W1 representam respectivamente a massa seca das amostras antes e após submersão em água destilada.

### 2.3.10 Medida de espessura e comportamento mecânico

Inicialmente, para a realização das análises mecânicas dos nanocompósitos, foi determinada a espessura média dos filmes pré-acondicionados (60%UR, 23°C). As determinações foram feitas através de seis medições aleatórias, por meio de um micrômetro digital Mitutoyo de ponta plana (com resolução de 1µm), em triplicata.

Os testes de tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios da marca EMIC (DL2000/700), com carga máxima de 20KN, seguindo a norma ASTM 638-09 (2009). Os nanocompósitos foram cortados em tiras de 12,5 cm × 2,5 cm (comprimento x largura) e montados entre as garras da máquina. A distância entre as garras e a velocidade de teste foram definidas como 50 mm e 5,0 mm.min<sup>-1</sup>, respectivamente. Os parâmetros avaliados foram resistência a tração (MPa), deformação na ruptura (%) e Módulo de Young e Elasticidade (MPa).

### 2.3.11 Avaliação da biodegradabilidade

A avaliação da biodegradabilidade dos nanocompósitos á base de amido de mandioca, com glicerol como plastificante e com a incorporação de SNC foi realizada de acordo com a

metodologia proposta por LEITE et al. (2010). Inicialmente, realizou-se o preparo de solo e posteriormente, procedeu-se os ensaios propriamente ditos.

O solo simulado utilizado no ensaio de biodegradabilidade foi preparado misturando-se partes iguais de solo fértil com baixo teor de argila, areia de praia seca e peneirada (40 mesh), e esterco de cavalo seco ao sol por dois dias, seguindo a norma ASTM G-160-03.

Os filmes nanoreforçados e o controle foram acondicionados em sistemas diferentes para serem retirados após 2, 4, 12, 15 e 17 semanas, sendo que cada sistema continha uma amostra de cada filme. O sistema foi constituído pelo solo preparado e os filmes acondicionados em placas de poliestireno. As placas contendo os filmes foram colocadas em uma estufa (para cultura bacteriológica com circulação de ar e refrigeração) mantida a 30°C ( $\pm 2$  °C) e os sistemas foram retirados após o período estipulado, quando foram limpos e pesados. Um filme contendo apenas amido de mandioca e o plastificante (glicerol), sem a incorporação de SNC foi utilizado como controle. A avaliação da biodegradabilidade dos filmes, foi realizada de acordo com a metodologia proposta por LEITE et al., (2010).

### 2.3.12 Análise estatística

Foi realizada análise de variância e quando verificada diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) pelo teste F, as médias de cada resposta foram comparadas pelo teste de Tukey, em nível de significância de 5%, por meio do programa computacional Assistat versão 7.7.

Os efeitos das concentrações de nanocristais sobre as parâmetros quantitativos foram calculados pelo modelo de regressão, levando-se em consideração o nível de significância e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ). Os graus de liberdade dos fatores foram desdobrados em seus componentes lineares e quadráticos para escolha do modelo de regressão que melhor descreveu as observações.

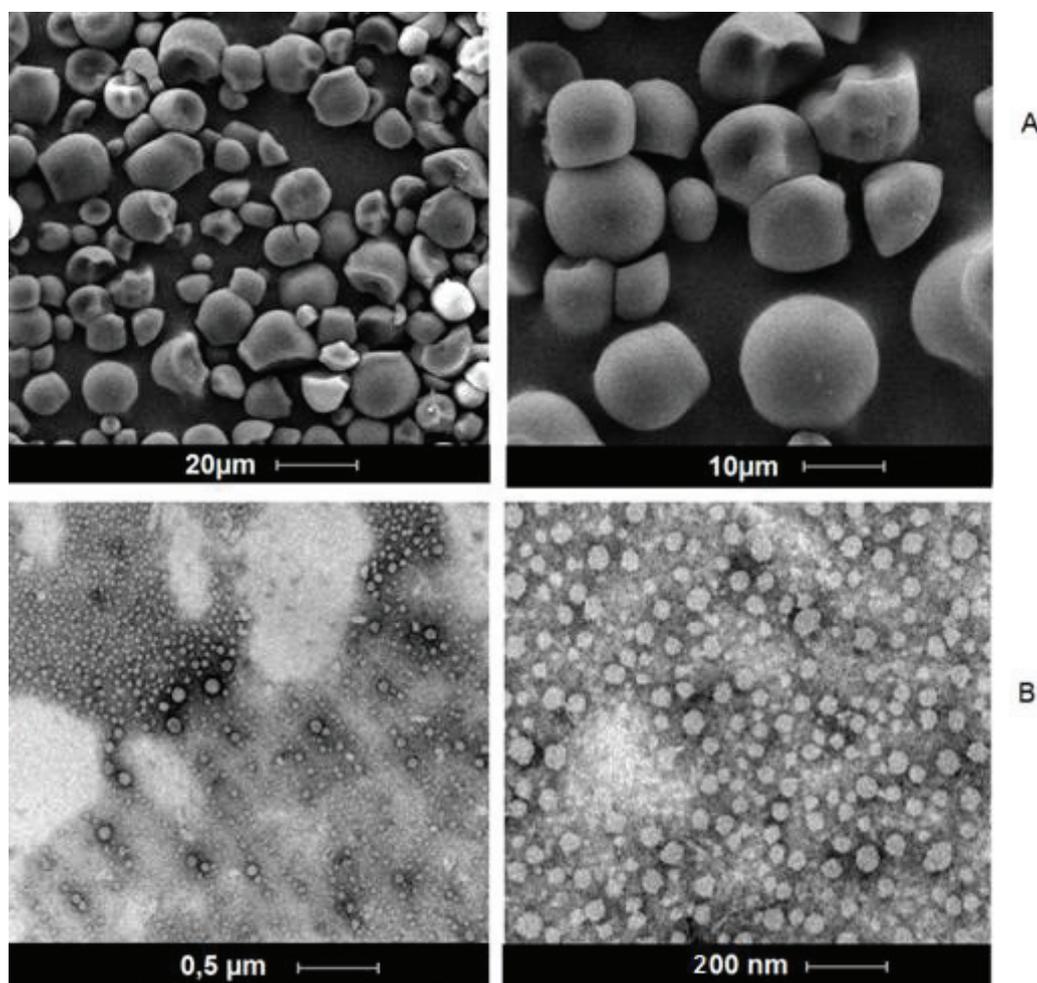
## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização dos nanocristais de amido de mandioca (SNC)

#### 3.1.1 Rendimento e Morfologia

A análise morfológica e distribuição de tamanhos dos grânulos de amido de mandioca e SNC são mostrados na **Figura 1**. Os grânulos de amido originais (**Figura 1 A**) apresentaram ampla distribuição tamanhos (6-17 $\mu$ m) e geometria aproximadamente esférica. Na **Figura 1B** são mostradas as foto micrografias dos SNC. Observa-se uma distribuição de tamanhos qualitativa mais estreita e população de partículas mais homogênea (47-178 nm) para os SNC.

É possível observar também que os SNC apresentaram geometria esférica. O processamento do amido por hidrólise ácida produziu rendimento dos SNC de aproximadamente 30% em massa.



**Figura 1** – Micrografias obtidas das suspensões de amido nativo (A) e SNC (B).

Condés et al. (2015) obtiveram nanocristais de amido de milho normal e ceroso com diâmetros médios menores de 200 nm, e rendimentos de 24,4% e 17,0% (em massa), respectivamente. Kim et al. (2013), afirmam que o rendimento de nanocristais de amido por hidrólise depende de alguns fatores, como, concentração do ácido, tempo e temperatura do processo, que normalmente variam de 6,8% a 23,3% por até seis dias de hidrólise a 40°C (temperatura utilizada neste estudo). Os autores relatam que os nanocristais de amido apresentaram forma arredondada com diâmetros variando de 50 a 90 nm.

De acordo com Angellier et al.(2005a) e Angellier et al.(2005b), nanocristais de amido podem apresentar-se agregadas, e segundo Garcia et al. (2009) este fato pode ser

explicado devido ao aumento da área superficial que possibilita a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas.

Sun et al. (2014), ao trabalhar com nanopartículas de amido de milho obtidos por hidrólise enzimática e recristalização em função do tempo de hidrólise, encontraram rendimentos de 15,29 a 54,66% e diâmetros de 30 a 100nm. Dai et al. (2015), relataram que o tamanho médio das nanopartículas de inhame obtidas por homogeneização foi de aproximadamente 25-100 nm.

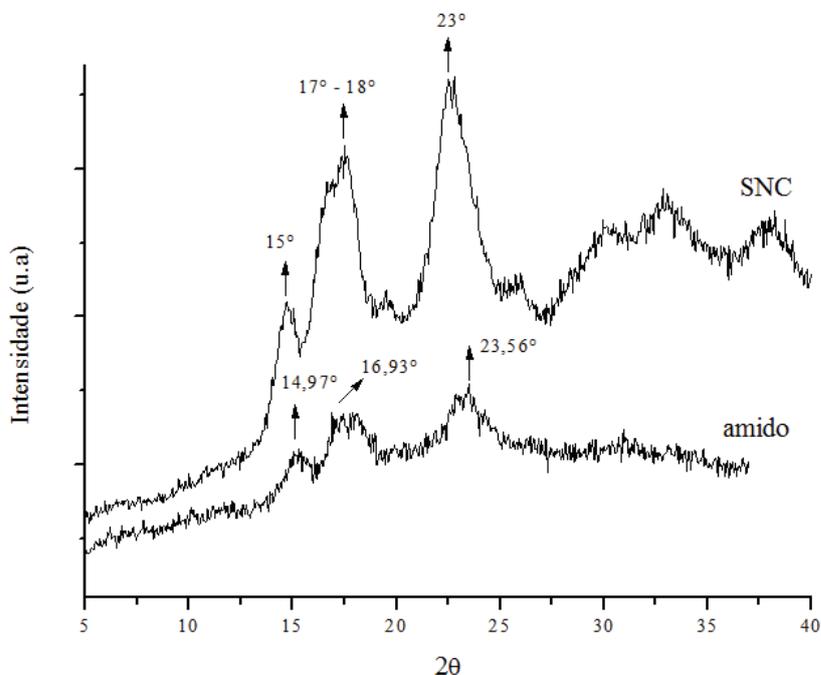
### 3.1.2 Índice de Cristalinidade

Os padrões de difração de raios-X para o amido de mandioca nativo e SNC resultante estão representados na **Figura 2**. O perfil de ambos é bastante similar, entretanto o de SNC apresenta picos de maior intensidade. O amido apresenta picos de baixa intensidade em  $2\theta = 14,97^\circ$ ,  $16,93^\circ$  e  $23,56^\circ$ . Os SNC apresentaram picos largos individuais em  $2\theta = 15^\circ$ ,  $17-18,1^\circ$  e  $23^\circ$ , indicando arranjo cristalino do tipo B, vale ressaltar que esse arranjo é mais resistente à hidrólise ácida (Kim et al., 2013). Com base em alguns relatos descritos na literatura as nanopartículas de amido podem ser chamadas de nanocristais, quando obtidas por hidrólise ácida, pois possuem características parcialmente cristalinas, mesmo que regiões amorfas ainda permaneçam após hidrólise (Le Corre et al., 2010; Condés et al., 2015).

Condés et al. (2015) também encontraram picos em  $2\theta = 15^\circ$ ,  $17-18,1^\circ$  e  $23^\circ$ , para nanocristais de amido de milho obtidas por hidrólise ácida, e a cristalinidade aumentou após a hidrólise. Em estudo realizado por Kim et al. (2013) os hidrolisados obtidos por hidrólise ácida de amido de milho exibiram difratogramas com picos em  $2\theta = 15^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $18^\circ$  e  $23^\circ$ , indicando arranjos cristalinos do tipo A. Entretanto Sun et al. (2014) relata que todas as amostras de nanopartícula de amido de milho obtidos por hidrólise enzimática apresentaram uma estrutura cristalina típica do tipo B, com os principais picos de difração em  $2\theta = 5,6^\circ$ ;  $17,1^\circ$ ;  $22,5^\circ$ ; e  $24,3^\circ$ .

O índice de cristalinidade do amido de mandioca nativo foi de 22%, enquanto o dos SNC foi de 46%. Teoricamente, o índice de cristalinidade de nanocristais de amido deveria ser aproximadamente 100%, entretanto, normalmente ocorre uma remoção incompleta das regiões amorfas e das cadeias da superfície menos ordenadas, resultando em um índice de cristalinidade inferior. LeCorre et al. (2012), relata que apesar de ocorrer um aumento na cristalinidade após a hidrólise ácida, este parâmetro normalmente apresenta valores baixos

para todos os nanocristais, devido à presença significativa de material desorganizado presentes nas suspensões.



**Figura 2** – Difratogramas do amido nativo e SNC.

De acordo com Kim et al. (2013), o índice de cristalinidade dos nanocristais de amido variam de 34,6% a 45,9%, dependendo das condições de hidrólise (tipo, tempo, temperatura e matéria prima). Para Sun et al. (2014), nanopartículas de amido de milho recristalizada a 4 ° C durante 12 h apresentou a maior cristalinidade relativa (47,04%), enquanto 0,5; 4,0 e 24 h resultaram em 42,27, 43,02 e 46,75% de cristalinidade, respectivamente. Estes relatos indicam que o índice de cristalinidade encontrado neste estudo utilizando cinco dias de hidrólise ácida situa-se no intervalo de 45-50% da maioria dos estudos reportados na literatura (Kim et al. 2013; Sun et al. 2014; Kim et al., 2013; Lecorre et al. 2010), provando que as partículas obtidas neste estudos são dispostas na forma de nanocristais. Entretanto, vale destacar que valores maiores foram encontrados na literatura, como de 79%, obtido com 10 dias de hidrólise ácida (Duan et al., 2011).

### 3.1.3 Carga Superficial

A magnitude do potencial zeta dos nanocristais é uma propriedade importante bastante utilizada para caracterizar a propriedade de carga da superfície, que é influenciado pela

composição dos nanocristais e o meio no qual eles se encontram dispersas. Os resultados apresentaram um potencial eletrostático de  $-4,30 \pm 0,11$  mV indicando que os SNC obtidos por hidrólise ácida são eletricamente instáveis devido à baixa repulsão eletrostática entre as cargas.

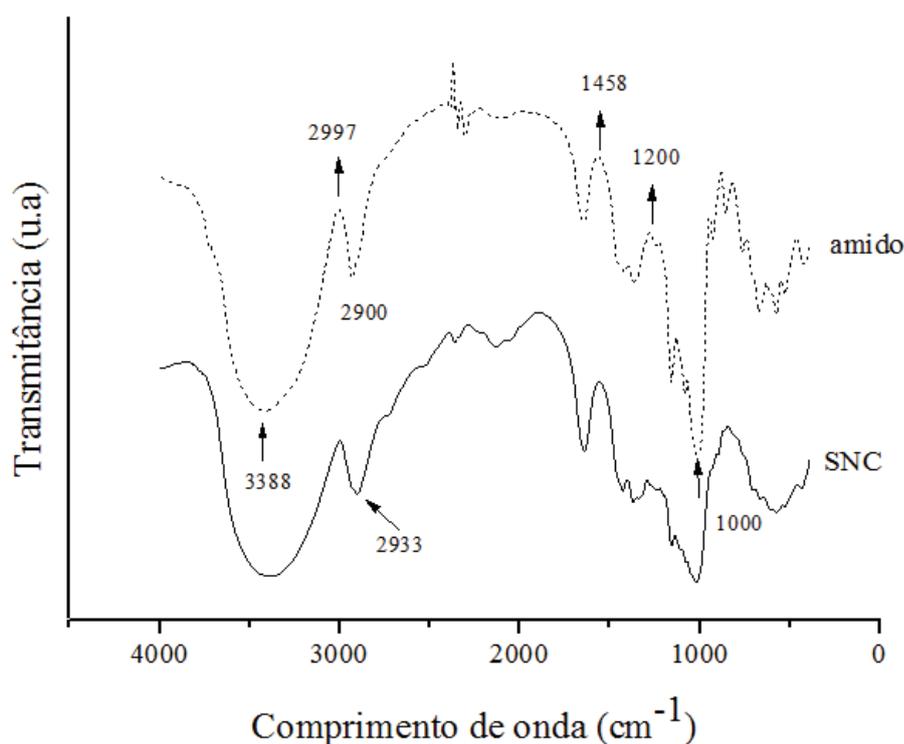
No amido, as forças de ligações de hidrogênio e de Van der Waals tendem a promover à agregação das partículas causando floculação e conseqüentemente a sedimentação rápida, enquanto que a carga de superfície, medida pelo potencial zeta, tende a causar a repulsão das partículas entre si. As suspensões com elevado potencial zeta (menor que +30 ou maior que -30 mV) são eletricamente estabilizada devido à repulsão eletrostática mútua (SCHAFFARZICK et al., 2003).

Os potenciais zeta absolutos das nanopartículas de amido (10-20 nm) obtidos com diferentes números de ciclos através do homogeneizador a alta pressão, que variam de -65 -35 mV, e as suas dispersões foram muito estáveis, especialmente os que estão abaixo de 60 mV (Liu et al., 2009). Os autores relatam que o gel ou suspensão do composto de nanopartículas parecem ser mais estável e dispersa melhor do que as suspensões relatadas de tratamento ácido ou alcalino. Isto é porque a homogeneização à alta pressão é um tratamento físico que libera mais grupos hidroxilas livres na superfície das partículas de amido, em comparação com ésteres de sulfato sob condição ácida.

### 3.1.4 FTIR

Os espectros FTIR do amido de mandioca nativo e dos respectivos SNC estão representados na **Figura 3**, e constata-se perfis muito similares. A principal banda de absorção de ambos no intervalo de  $3388\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao grupamento O-H, e a largura do espectro revela a extensa formação de ligações de hidrogênio devido forças inter e intra-moleculares.

O grupamento C-H foi observado no comprimento de  $2997\text{ cm}^{-1}$ , resultados semelhantes foram encontrados por Shi et al. (2012). O espectro de FTIR revelou um pico mais evidente a cerca de  $2900\text{ cm}^{-1}$  a  $2933\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-H) ao amido nativo e aos SNC, respectivamente, após a hidrólise.



**Figura 3** – FTIR do amido nativo e SNC.

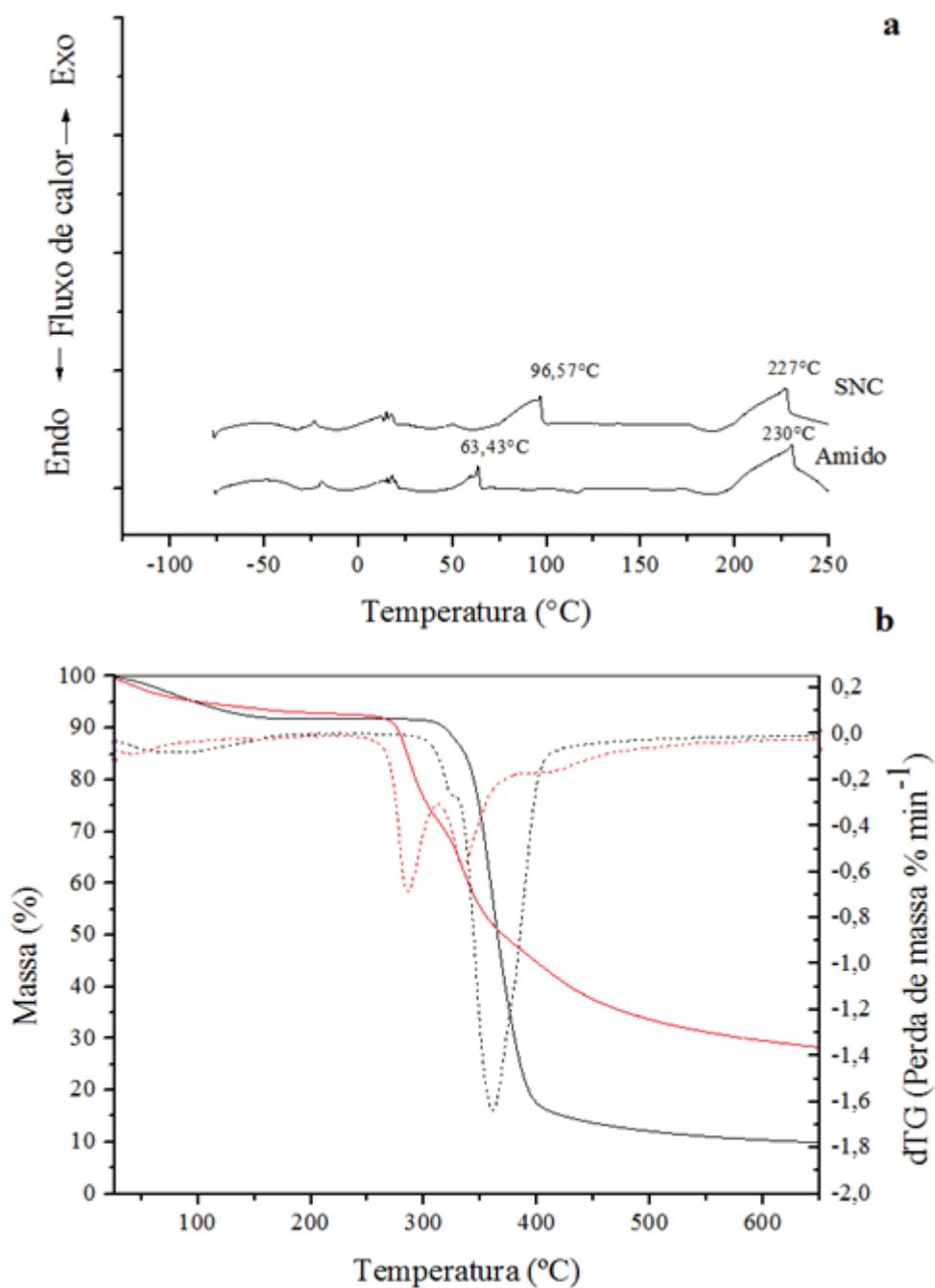
A banda de absorção a  $1458\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a quantidade de água ligada do amido (Shi et al., 2012), e por conseguinte presente também nos SNC. As bandas de absorção entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  são representativas do grupamento C-O presente no amido (Sun et al., 2014).

### 3.1.5 Comportamento Térmico dos SNC

Na **Figura 4-a** está representado as curvas de DSC do amido nativo e dos SNC, dos quais foram identificados os valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de gelatinização ( $T_p$ ) e temperatura de fusão ( $T_f$ ). A temperatura de transição vítrea para o amido e para os SNC foram  $-19,82^\circ\text{C}$  e  $-23,63^\circ\text{C}$ , respectivamente. A temperatura de gelatinização ( $T_p$ ) do amido foi de  $63,43^\circ\text{C}$ , enquanto que para os SNC foi de  $96,57^\circ\text{C}$ . A temperatura de fusão foi de  $230^\circ\text{C}$  para o amido e  $227^\circ\text{C}$  para os SNC, indicando que tanto o amido quanto os SNC possuem resistência a altas temperaturas.

A presença dos nanocristais pode influenciar os valores de  $T_g$  dos nanocompósitos de duas maneiras opostas. Em primeiro lugar, os nanocristais podem induzir a uma restrita mobilidade das cadeias poliméricas nas imediações da área interfacial (confinamento do polímero), resultando assim em uma mudança global da  $T_g$  para temperaturas mais elevadas.

De maneira oposta, pode ocorrer uma diminuição da densidade de ligações cruzadas da matriz polimérica com a presença de nanocristais (Samir et al., 2014). Este efeito pode resultar indiretamente em uma diminuição da Tg.



**Figura 4** – DSC (a) e TGA e dTG (b) do amido nativo e SNC.

Freitas et al. (2004), ao realizarem estudos com amido de mandioca, encontrou temperatura de gelatinização de 63,5°C. Estudos feitos por Sun et al. (2014), relataram

valores  $T_p$  entre 76°C a 92°C para nanopartículas de amido de milho preparadas com diferentes tempos de retrogradação: 0,5, 4, 12 e 24 h. Estes valores indicam que a nanopartículas exigem uma temperatura bem superior à do amido para gelatinizar. Isto pode ser atribuído ao fato da hidrólise resultar num aumento da cristalinidade, conferindo maior estabilidade estrutural para a SNC, e conseqüentemente maior resistência à gelatinização (Barichello et al., 1990; Singh et al., 2003).

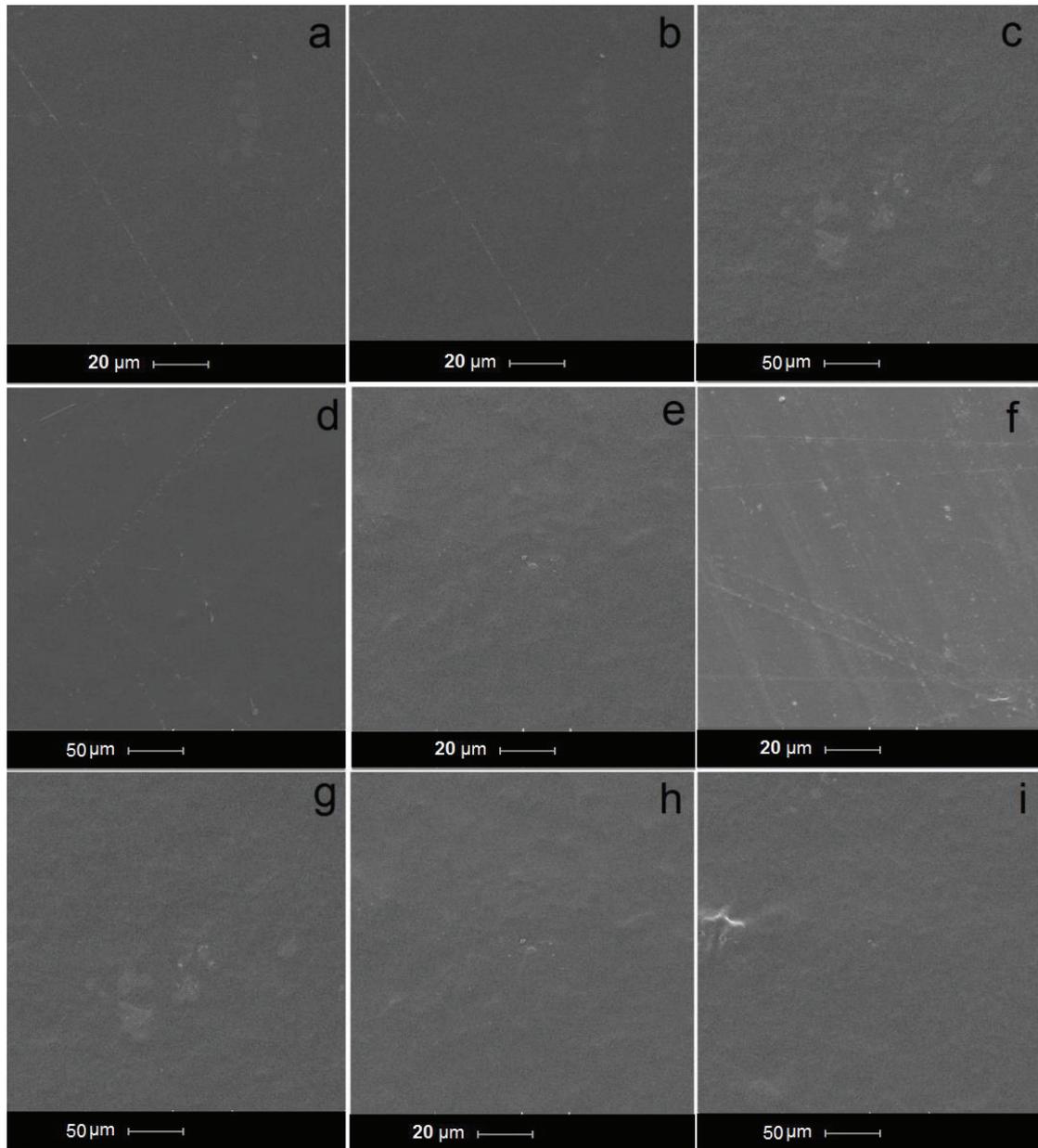
Analisando as curvas de TG/dTG (**Figura 4-b**) é possível constatar que ambos apresentam dois eventos de perda de massa. Para o amido, o primeiro evento ocorreu a uma temperatura de 118,07°C com uma perda de massa de aproximadamente 12%, e para os SNC à 59,35°C, com uma perda de massa de aproximadamente 9,60%. Esse evento está associado à perda da umidade. Observa-se que a temperatura da taxa máxima de decomposição térmica do amido foi em torno de 387,8 °C com uma perda de massa de 77%, e dos SNC foram em 267,67°C, com uma perda de massa de 60,79%, o que indica menor estabilidade térmica dos SNC. Segundo Huang, Yu, e Ma (2004), o aumento no grau de hidrólise diminui a estabilidade térmica de nanocristais de amido. Este comportamento também foi reportado por Le Corre, Bras, e Dufresne (2010), alegando à presença do grupo sulfato na superfície dos nanocristais.

De acordo com Sun et al. (2014), a maior taxa de decomposição do amido nativo ocorreu em 318°C, enquanto as temperaturas de decomposição das nanopartículas foram menores, entre 269-295°C. As curvas de degradação realizadas por Guinesi et al. (2006), demonstraram a segunda perda de massa para o amido de mandioca entre 308 – 374°C, com 66,8% de perda de massa.

## **3.2 Caracterização dos nanocompósitos**

### **3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A partir das imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (**Figura 5**), pode-se observar que não é possível visualizar um material com mais de uma fase, independente das concentrações de SNC de amido incorporadas aos filmes, indicando boa compatibilidade entre os SNC e a matriz de amido. Entretanto a partir de 3,0 a 4,0 % de SNC observa-se que a superfície dos filmes nanocompósitos torna-se menos regular e com leves rugosidades.

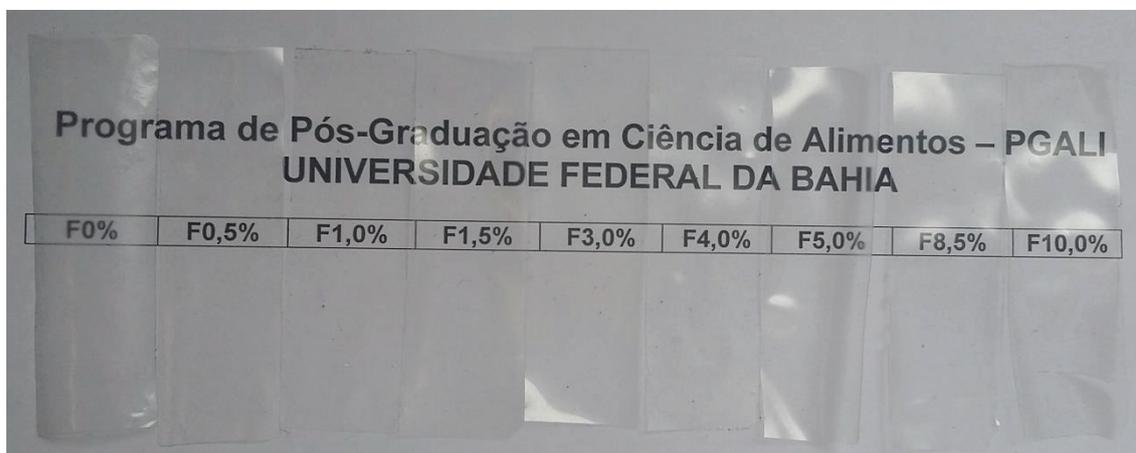


**Figura 5** – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos filmes nanocompósitos. Controle (a); 0,5 (b); 1,0 (c); 1,5 (d); 3,0 (e); 4,0 (f); 5,0 (g); 8,5 (h); 10,0 (i).

Em análises da morfologia da superfície de nanocompósitos a base de amido de ervilha e nanocristais de amido de milho, Li et al. (2015), relata que a superfície do filme controle era lisa e compacta, com nanocristais dispersos nas concentrações de 1,0 a 5,0%, no entanto, tornou-se mais áspera com o aumento do conteúdo de nanocristais adicionados. Por exemplo, com 7,0% ou mais de SNC verificaram-se agregados e nanofios nos filmes. Dai et al., (2015) obteve nanocompósitos sem agregações e separação de microfases em películas de amido de milho contendo 0,5%, 2%, 5% e 10% de nanopartícula de inhame.

### 3.2.2 Transparência dos filmes

A transparência dos filmes nanocompósitos foi avaliada através de análise visual e está ilustrada na **Figura 6**.



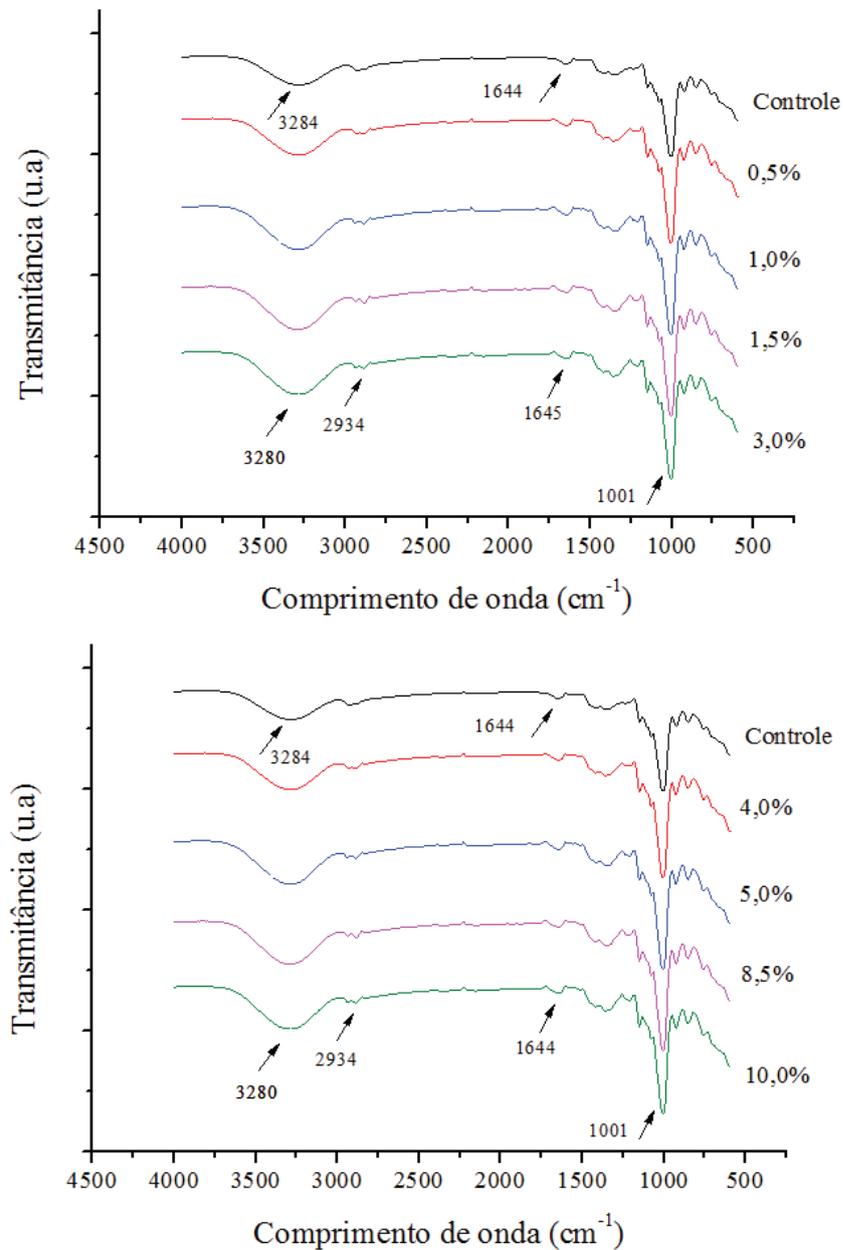
**Figura 6** – Transparência dos filmes nanocompósitos.

Mesmo com o aumento da concentração de SNC incorporados, pode-se visualizar que todos os filmes apresentaram transparência semelhante. No entanto, para avaliar ao certo as pequenas diferenças nas transparências dos filmes por influência da adição de SNC, estudos por colorimetria deveriam ser realizados.

### 3.2.3 FTIR

A **Figura 7** mostra os espectros de FTIR do filme de amido de mandioca com glicerol e SNC, além da amostra controle. As principais bandas são semelhantes às bandas obtidas para os SNC (**Figura 3**). Portanto, do mesmo modo, destacam-se as bandas de absorção presentes tanto no espectro do filme controle e nos demais nanocompósitos, como a banda larga em  $3284\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento do grupo-OH e a banda em  $1644\text{ cm}^{-1}$  devido a vibrações de flexões do grupo - OH (ZHANG e HAN, 2006; CHEN et al., 2008; CHEN et al. 2009).

Outras bandas importantes identificadas no espectro do filme controle e dos nanocompósitos estão listadas na **Tabela 1**. Devido às semelhanças químicas entre os principais grupamentos funcionais do amido de mandioca e da SNC, já que são resultantes do mesmo tipo de material, os espectros de FTIR apresentam-se também semelhantes.



**Figura 7** - Bandas de absorção dos espectros de FTIR dos nanocompósitos.

No entanto a banda larga em aproximadamente 3284 cm<sup>-1</sup> do filme controle, foi deslocada para 3280 cm<sup>-1</sup> nos filmes que contem mais de 0,5% de SNC, sugerindo interações e/ou novas ligações entre o hidrogênio dos SNC e as moléculas de amido e glicerol. Essa formação de ligações de hidrogênio era esperada considerando a estrutura química destes polissacarídeos. No entanto, essas interações foram difíceis de serem detectadas (visualizadas) nos espectros dos filmes com concentrações entre 0,1% a 1,5%, devido provavelmente à pequena quantidade de SNC presentes nestes filmes.

**Tabela 1** – Bandas atribuídas aos espectros de FTIR dos nanocompósitos.

Bandas do filme controle	Bandas dos Filmes 0,5 a 10% de SNC	Bandas atribuídas
3284	3284;3280;3280;3280,3280;3280;3280;3280	-OH (st)
2934	2926;2935;2935;2935,2935;2935;2935;2935	C-H (st)
1644	1644;1645;1645;1645,1645;1645;1645;1645	CH <sub>2</sub>
1420	1420;1423;1420;1423;1423;1423;1423;1423	-OH (v)
1346	1346;1346;1346;1346;1346;1346;1346;1346	C-O
1150	1154;1154;1154;1154;1154;1154;1154;1154	C-O (st)
1004	1004;1001;1001;1001, 1001;1001;1001;1001	C-OH (st)
921	929;924;924;924, 924;924;924;924	C-O (st), C-O-C e C-C
846	863;863;863;863, 863;863;863;863	CH <sub>2</sub>

(st) estiramentos; (v) vibrações.

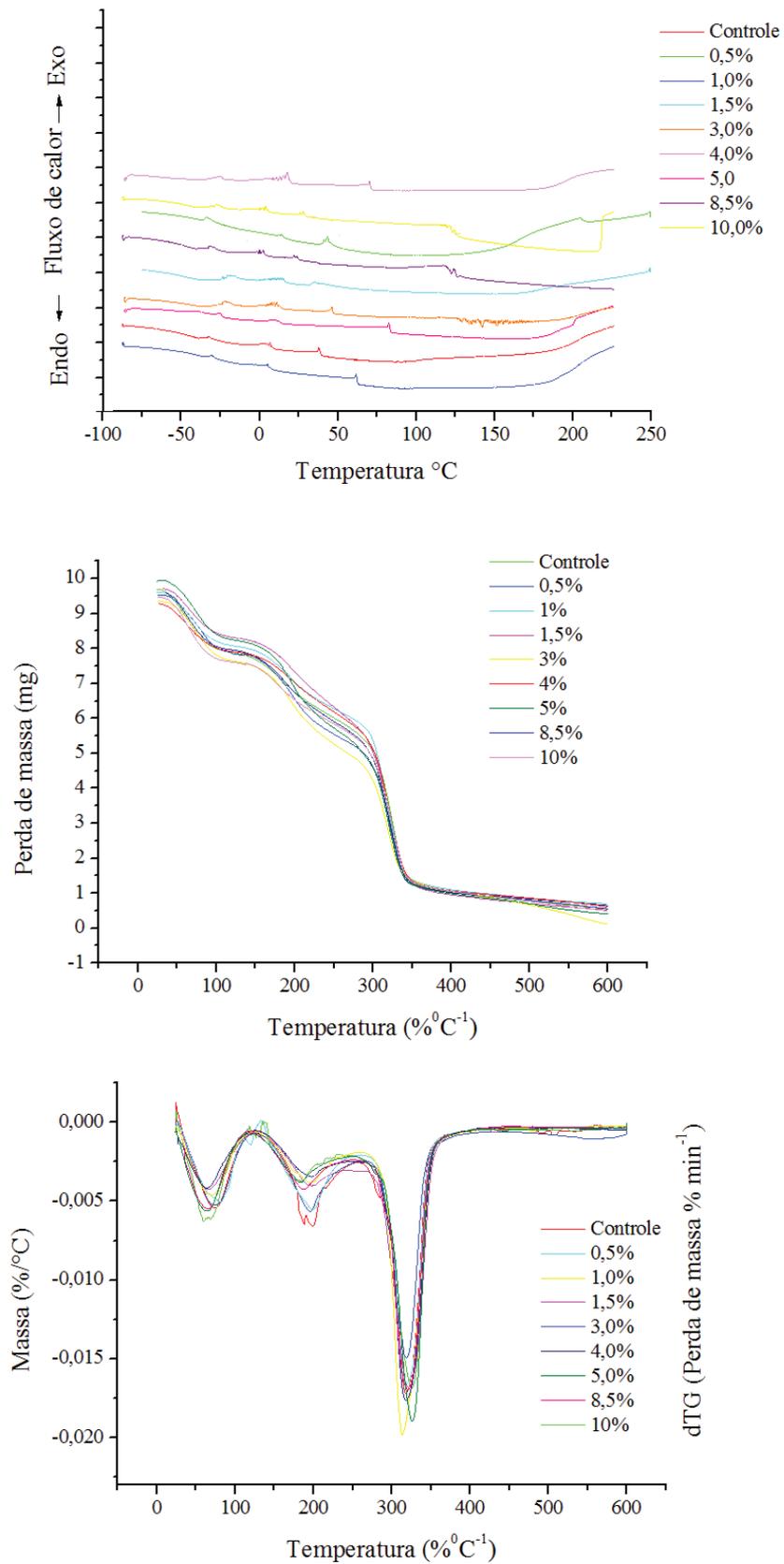
A banda de absorção na faixa de 1644 cm<sup>-1</sup> é fortemente influenciada pela a quantidade de moléculas de água ligada aos monossacarídeos dos filmes. Esta banda foi deslocada para 1645 cm<sup>-1</sup>, à medida que a concentração de SNC aumentou (**Tabela 1**), indicando uma diferente quantidade de água associado à matriz dependendo da concentração de nanocristais adicionada.

### 3.2.4 Comportamento Térmico TGA e DSC

Na **Figura 8-a** estão representadas as curvas de DSC dos nanocompósitos. Observa-se que todas as formulações apresentaram comportamento semelhante. Das curvas de DSC foi retirada a temperatura de transição vítrea (Tg) e a temperatura de fusão ou *melting point* (Tf) dos filmes.

Vale ressaltar que a temperatura de transição vítrea da formulação controle foi de aproximadamente -32,58°C, de modo que, a incorporação de SNC propiciou um aumento considerável neste parâmetro com Tg variando entre -22,35 a - 31,17 °C, sendo maior a temperatura da formulação F 3,0%, (**Tabela 2**).

Os valores de Tg tende a aumentar com o aumento da concentração de SNC enquanto a Tf tende a diminuir. Segundo Samir et al. (2004), a presença de nanocristais pode aumentar a Tg induzindo uma restrita mobilidade das cadeias poliméricas nas imediações da área interfacial (confinamento do polímero), ou diminuir a Tg através da diminuição da densidade de ligações cruzadas da matriz polimérica com a presença dos nanocristais.



**Figura 8** - Curvas de DSC (a), TGA (b) e dTG(c) dos nanocompósitos.

Quanto à temperatura de fusão, verificou-se que esta também diminuiu com a incorporação de SNC nos nanocompósitos, estando entre 233°C a 124°C. Principalmente nas formulações com 8,5% e 10,0% de SNC, sendo em torno de 124°C. Dai et al. (2015), encontrou valores de temperatura de fusão (Tf) superior em filmes contendo nanopartículas de amido em relação ao filme sem nanopartículas. Isto indicou que a forte interação entre as nanopartículas e a matriz de amido aumentou a estabilidade térmica dos filmes de amido.

Piyadaet al. (2013) também relatou que a adição de nanocristais de amido melhorou a estabilidade térmica do filme de amido de arroz devido às fortes estruturas cristalinas dos nanocristais. CHEN et al. (2008) também relataram um aumento da temperatura de fusão do composto filmes com nanocristais de amido e à base de água e matriz de poliuretano. Os resultados reportados na literatura são diferentes ao encontrados neste estudo. No entanto, vale ressaltar que estes resultados podem ter sido influenciados pelo método de preparação dos nanocristais e dos aditivos utilizados para elaboração dos nanocompósitos.

**Tabela 2** - Temperaturas das taxas de degradação dos eventos de perda de massa dos nanocompósitos.

SNC	DSC (°C)		DTG (°C)		
	Tg	Tf	I	II	III
0,0 <sup>1</sup>	-32,58	233,87	96	287	346
0,5	-26,68	230,59	95	287	339
1,0	-30,14	236,47	97	283	340
1,5	-24,86	152,50	97	282	340
3,0	-22,35	142,22	95	282	336
4,0	-25,15	240,94	91	284	340
5,0	-24,82	230,11	95	280	335
8,5	-31,17	124,11	96	287	341
10,0	-27,05	124,51	93	284	339

<sup>1</sup>Controle (Filme sem SNC).

Para os nanocompósitos (**Figura 8b**), observaram-se três eventos de decomposição, onde, todas as formulações apresentaram comportamento semelhante. O primeiro evento, ocorreu de 91°C à 97°C, e é caracterizado pela perda de água dos filmes, conforme descrito por Teixeira et al. (2009). Li et al. (2015), verificaram valores de perda de água no primeiro estágio de decomposição em 50°C a 150°C.

O segundo evento ocorreu entre as temperaturas de aproximadamente 280°C à 287°C, que consiste na variação de massa dos materiais presentes no filmes, como o amido e o glicerol. No terceiro evento, ocorreu a temperatura de maior taxa de decomposição térmica

entre 336°C à 346°C, conforme estão representados na **Tabela 2**. Esta semelhança entre as temperaturas mostra a boa uniformidade dos nanocompósitos, indicando uma boa interação entre o amido, o glicerol e os SNC.

Relato feito por Li et al. (2015), mostrou que a maior perda de massa ocorreu entre 250 e 330°C, que foi atribuída à decomposição dos filmes poliméricos. As curvas de DSC de filmes a base de amido apresentados por García et al. (2009) mostraram dois picos sobrepostos: um em torno de 240,8°C, provavelmente associado com a decomposição da fase rica em glicerol e outro em torno de 290,8°C, associado com a degradação da matriz de amido.

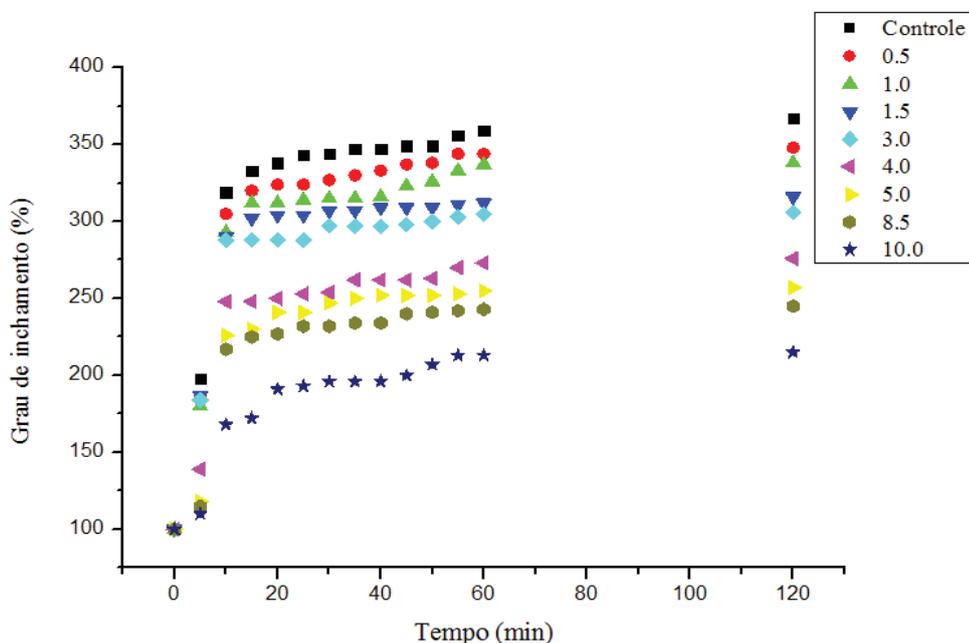
Constata-se que todas as formulações com a incorporação de SNC tiveram uma temperatura máxima de decomposição menor que a formulação controle, isso indica que a estabilidade térmica dos nanocompósitos diminuiu com a incorporação de SNC ao filme. Este fato pode ser explicado devido à presença de grande quantidade de grupos sulfato na superfície dos nanocristais (Angellier et al., 2005; Lecorre, Bras, & Dufresne, 2012).

### **3.2.5 Inchamento dos filmes em água**

Constata-se que cada tratamento apresentou um grau de inchamento diferente a partir de 5 minutos de submersão, que se manteve diferente durante os 120 minutos (**Figura 9**). Independente da concentração de SNC dos filmes, um grande aumento do percentual de inchamento foi verificado até dez minutos. Após esse período o grau de inchamento foi menor, até atingir valores constantes (equilíbrio) ao longo do tempo de submersão de 60 e 120 min.

Infere-se que devido à interação entre os SNC com a matriz de amido e a consequente formação de redes faz com que nos minutos iniciais em contato com a água, a capacidade de inchamento se torna maior, pois as redes são preenchidas, no entanto, durante o decorrer dos minutos, se torna mais difícil a absorção de água dos nanocompósitos, fazendo com que a capacidade de inchamento seja menor, até atingir valores constantes.

A amostra controle apresentou o maior percentual de inchamento em 120 minutos (367%), enquanto os filmes com 0,5% a 3,0% de SNC apresentaram inchamento entre 348% à 306%, respectivamente. Nos filmes contendo maiores concentrações de SNC (4,0% a 10,0%) os graus de inchamento foram relativamente menores (276% à 215%). Constata-se, portanto, que a adição de diferentes concentrações de SNC exerce influência no grau de inchamento dos nanocompósitos obtidos.



**Figura 9**– Inchamento em água do filme controle e dos filmes adicionados de SNC ao longo do tempo (120 min).

Condés et al. (2015) também verificaram essa redução na medida de inchamento de filmes de amido de milho reforçados com nanocristais de amido de milho. De acordo com estes autores, considerando-se que ambos os componentes do amido e de nanocristais são hidrofílicos, é evidente que nestes filmes haja fortes interações entre os componentes, possivelmente através da formação de pontes de hidrogênio, que deixam menos sítios disponíveis para absorver água.

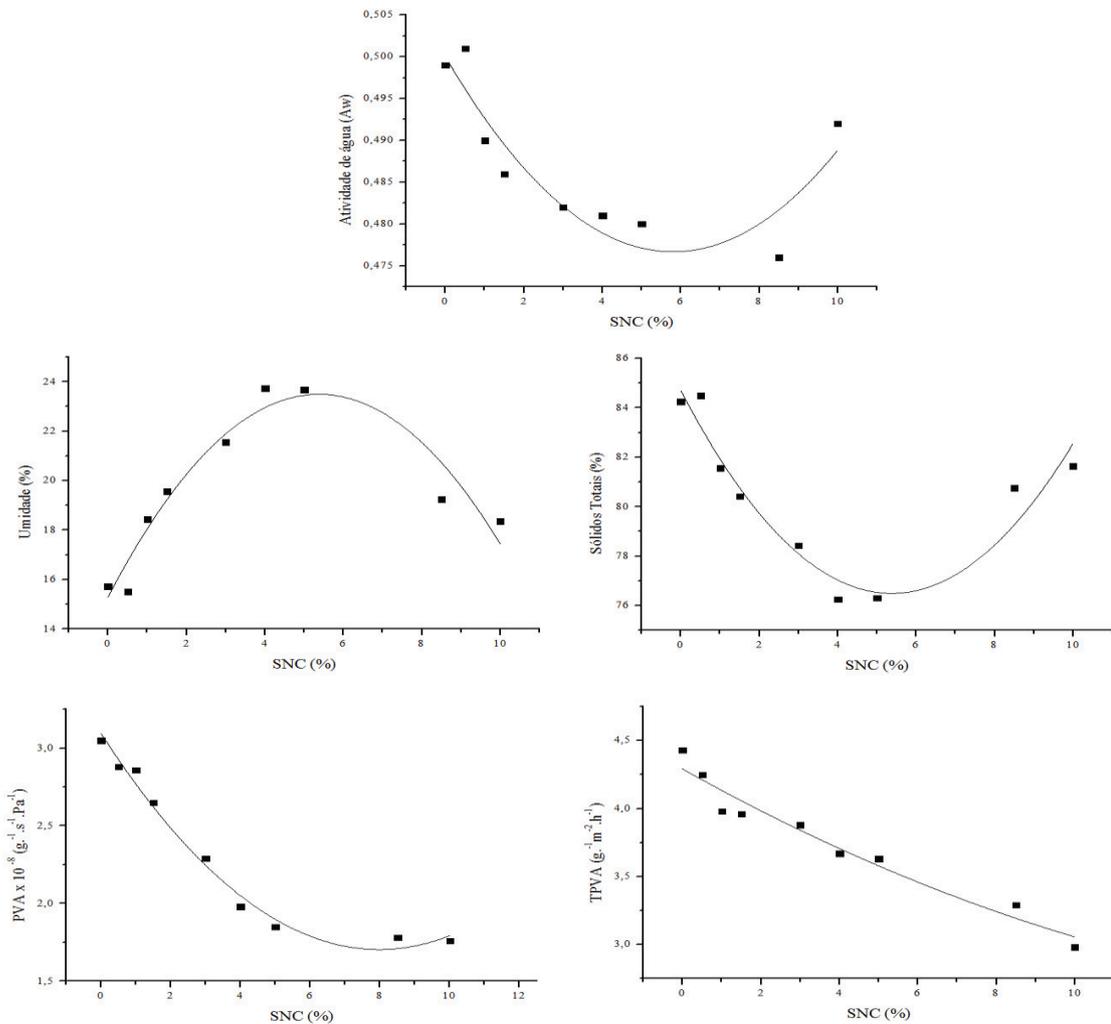
### 3.2.6 Atividade de água ( $A_w$ ), umidade (U) e sólidos totais (ST)

Os ajustes das equações das retas entre os pontos experimentais destas variáveis qualitativas dependentes com as variáveis independentes (**Tabela 3**), revelam que todas as concentrações de SNC testadas influenciaram significativamente ( $p < 0,05$ ) nas propriedades dos filmes, com coeficientes de determinação no intervalo de 0,692 a 0,993, dependendo da propriedade. Constata-se que a maioria das variáveis dependentes qualitativas sofreu uma influência da concentração de SNC com comportamento quadrático, com exceção da tração e elasticidade. Conforme **Tabela 3** constata-se que o ajuste dos dados experimentais dos valores de Atividade de água, umidade e sólidos totais em relação à concentração de SNC resultou

em comportamentos quadráticos com altos coeficientes de determinação ( $R^2=0,799$ ; 0,911, e 0,911, respectivamente).

**Tabela 3** - Regressões lineares e quadráticas das propriedades dos nanocompósitos em função da concentração de 0 a 10% m/m de SNC.

Propriedades	Equação da Regressão	$R^2$
Aw	$Y = 0,001x^2 - 0,008x + 0,500$	0,799
Umidade (%)	$Y = -0,284x^2 + 3,050x + 15,300$	0,911
Sólidos Totais(%)	$Y = 0,284x^2 - 3,050x + 84,700$	0,911
PVA	$Y = 0,022x^2 - 0,348x + 3,092$	0,852
TPVA	$Y = 0,003x^2 - 0,161x + 4,290$	0,916
Solubilidade (%)	$Y = 0,143x^2 - 3,761x + 66,560$	0,962
Espessura	$Y = -0,001x^2 + 0,014x + 0,108$	0,692
Tração	$Y = 0,188x + 1,232$	0,912
Elasticidade	$Y = 2,539x + 4,189$	0,993
Deformação	$Y = 0,436x^2 - 6,014x + 38,178$	0,814



**Figura 10** – Valores de Atividade de água, Umidade, Sólidos Totais, PVA e TPVA dos filmes nanocompósitos em função da concentração de SNC adicionados.

Os valores de  $A_w$  apresentaram diferenças significativas a depender das concentrações de SNC (**Tabela 3, Figura 10**), isso pode ser explicado devido ao elevado número dos grupos hidroxilas presente na superfície dos nanocristais de amido. Os grupos hidroxilas dos SNC interagem com as moléculas de água não ligadas presentes no interior da matriz de amido, diminuindo a  $A_w$  dos filmes.

Os valores de umidade dos filmes variaram de 15 a 23% (**Figura 10**). Resultados similares foram encontrados por Condés et al. (2015), para a umidade (15-22%) de filmes de nanocristais de amido de milho (0-12% m/m) obtidas por hidólise ácida, com matriz polimerica da mesma fonte.

Os teores de sólidos totais dos nanocompósitos variaram de 76,26% a 84,49%, inferiores ao do filme controle e o incorporado com 0,5% de SNC, que apresentou um percentual de 84,26%. SOUZA et al. (2011) para filmes a base de amido de mandioca, sacarose e açúcar invertido, incorporado de polpa de manga e acerola, encontraram valores de sólidos totais de 80,24% a 84,97%.

### **3.2.7 Permeabilidade ao vapor de água (PVA) e taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA)**

Os valores de permeabilidade ao vapor de água e da taxa de permeabilidade dos filmes, com variação de 1,76 a 3,05 x 10<sup>-8</sup> g<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup> e de 4,43 a 2,98 g.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>, respectivamente, a depender da concentração de SNC incorporada (**Tabela 3, Figura 10**). Com base nas análises de regressão, foi possível observar que o aumento da concentração de SNC proporcionou reduções progressivas em ambos os parâmetros PVA e TPVA. As reduções máximas desses parâmetros foram de 70% e 50%, respectivamente, quando 10% de SNC foram incorporados. Isso pode ser explicado devido a dispersão dos nanocristais pela matriz de amido, resultando em filmes mais compactados. Tanto PVA como TPVA apresentaram regressões quadráticas em função da concentração de SNC dos filmes com elevados coeficientes de determinação ( $R^2=0,911$  e  $R^2=0,852$ , respectivamente), proporcionando assim um ajuste satisfatório do modelo de regressão de segunda ordem com os dados experimentais.

Garcia, Martino, e Zaritzky (2000) e Garcia et al. (2009) relatam reduções de 40% na permeabilidade ao vapor de água de nanocompósitos de amido de mandioca incorporados com nanopartículas de amido de milho ceroso (0,0-5,0%) e de amido de mandioca com 2,5 % de nanopartículas da mesma matriz. Ambos relatam que o processo de retirada de gases

resultou na diminuição das bolhas da solução filmogênica, formando filmes com menos poros, favorecendo assim, a maior redução da PVA. Fan et al., (2016) relatam que a permeabilidade e a taxa de permeabilidade dos filmes de amido de milho e nanopartículas de amido de milho (0,0 a 5,0%) diminuíram significativamente ( $p < 0,05$ ) de 4,21 para  $3,04 \times 10^{-8} \text{ g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  e de 5,14 para  $4,25 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , respectivamente, portanto reduções também menores das obtidas no presente estudo.

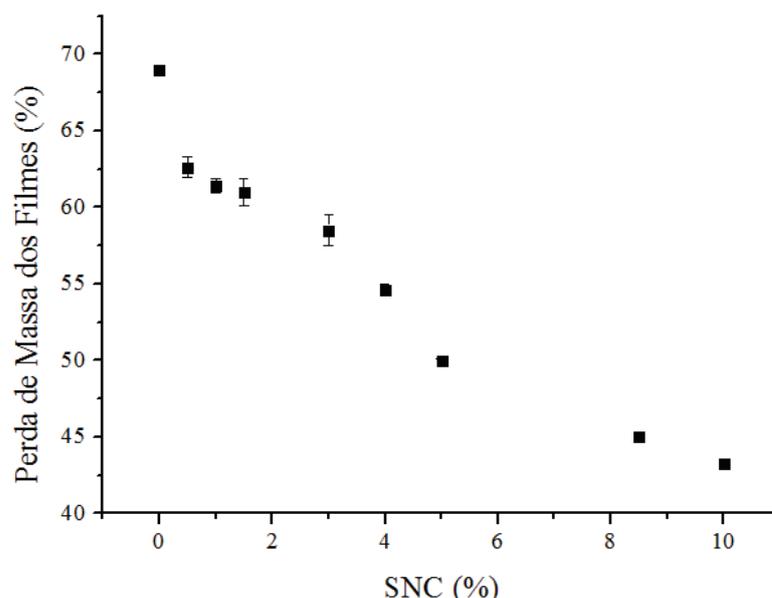
Segundo Dai et al. (2015), filmes de amido de milho reforçados com 10% de nanopartículas de amido de inhame apresentaram uma menor permeabilidade ao vapor de água em relação às menores concentrações (0,5 a 5,0%). No mesmo sentido, Shi et al. (2013) relatam que a permeabilidade dos filmes de amido de milho a base de nanopartículas de amido de milho foi significativamente menor do que a do filme sem adição do nanopartícula. De acordo com Lecorre et al. (2010), e Kristo & Biliaderis (2007), teores menores de nanopartículas promovem uma melhor dispersão nos filmes e menor aglomeração, dificultando assim, a passagem de moléculas de água e, conseqüentemente, reduzem a permeabilidade.

Li et al. (2015), relatam que com 5% de nanocristais de amido de milho, a PVA de filmes de amido de ervilha foi menor. No entanto, com concentrações acima de 5% a permeabilidade ao vapor de água dos filmes aumentou, possivelmente devido à agregação da nanopartícula que não impede a migração de moléculas de água. No presente estudo não ocorreu aumento na PVA com concentrações de SNC acima de 5%, indicando melhor dispersão dos SNC na matriz.

### 3.2.8 Medida de solubilidade – perda de massa (%)

O percentual da perda de massa da formulação controle e dos filmes incorporados com SNC após a submersão em água destilada por 24 horas estão descritos na **Figura 11**. Constata-se que com a incorporação de SNC a solubilidade dos filmes diminuiu entre 69% a 40% nas concentrações estudadas.

Os resultados mostram ainda que a presença da SNC aumentou a estabilidade dos filmes de amido em água, estando relacionado diretamente com a concentração dos mesmos, com modelo quadrático e coeficiente de determinação igual a 0,962, conforme descrito na **Tabela 3**.



**Figura 11** – Efeito da concentração de SNC na solubilidade (%) dos nanocompósitos em água 37°C/24h.

A adição de SNC aos filmes promove uma barreira física à entrada de água, uma vez que são menos hidrofílicos que o amido (CHEN et al., 2008). Além disso, o índice de cristalinidade (46%) maior dos SNC, quando comparado ao amido granular, pode permitir um possível estabelecimento da rede rígida formada pelas pontes de hidrogênio. Rodriguez et al. (2006) ao estudarem nanocompósitos de acetato de polivinílico e nanopartículas de sisal, observaram a formação de uma rede tridimensional formada por ligações de hidrogênio entre a matriz e a nanocelulose, o que inibiu significativamente a solubilidade dos nanocompósitos em água.

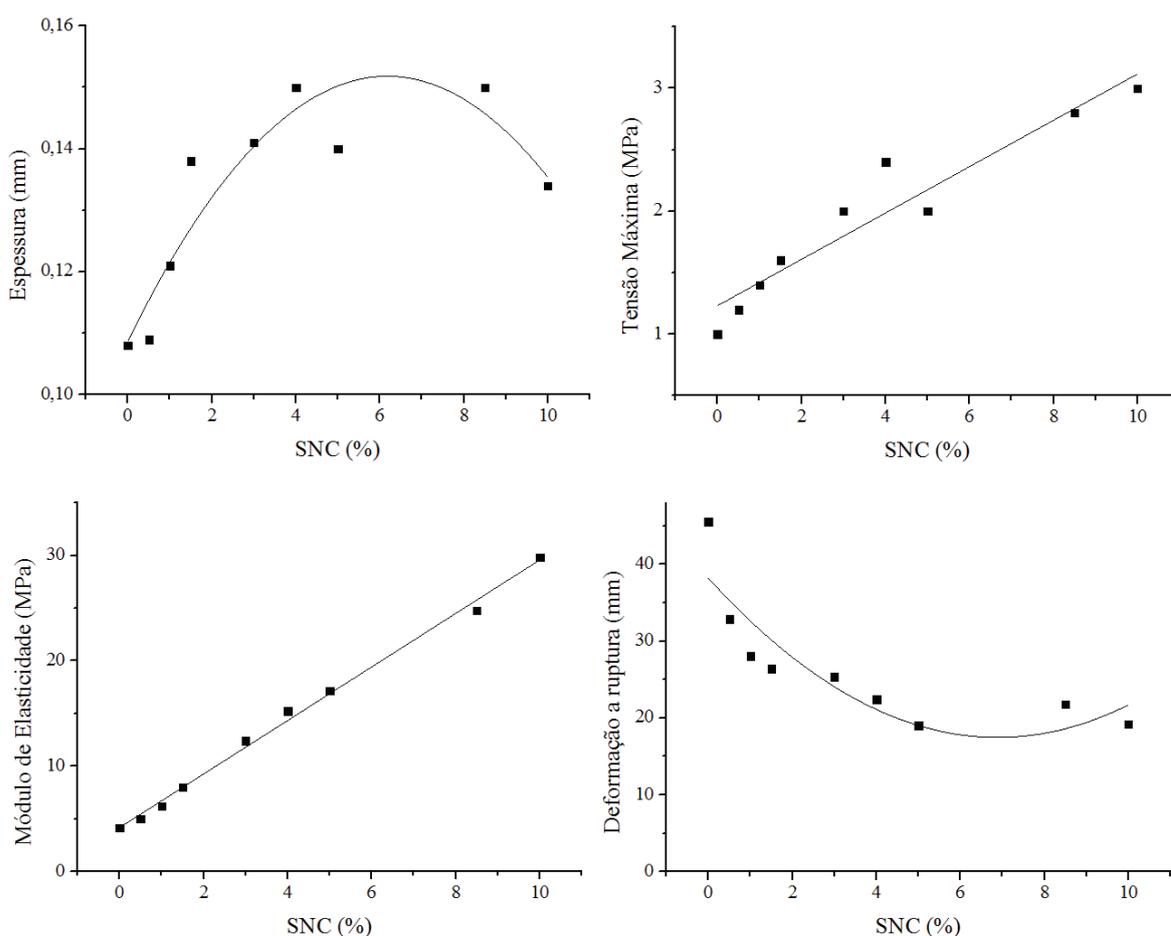
### 3.2.9 Medida da espessura e comportamento mecânico

A incorporação de SNC aos filmes biodegradáveis a base de amido de mandioca resultou em algumas alterações nas propriedades mecânicas estudadas. Os valores das propriedades mecânicas dos filmes estão representados na **Figura 12**.

Os valores de espessura variaram de 0,108mm e 0,109mm nas formulações controle e com 0,5% de nanopartícula de mandioca até 0,150 nas formulações com 4,0% e 8,5% de SNC, havendo dessa forma diferenças significativas entre as amostras ( $p < 0,5\%$ ). Por meio do ajuste da equação da reta aos pontos experimentais na análise de regressão (**Tabela 3**) é possível observar um comportamento quadrático da espessura em função da concentração de SNC adicionadas ( $R^2 = 0,692$ ). Constata-se um aumento significativo dos valores de espessura com até 1,0% de incorporação de SNC, com estabilização em concentrações acima de 1,0 até

8,5% de SNC, seguida de redução com 10,0% de SNC nos filmes. Esta variação pode ser explicada em função das cargas de SNC, enquanto que o efeito da diminuição em algumas formulações pode ser explicado pela atração entre o amido e os nanocristais. Quando se produzem filmes por casting, o controle da espessura depende largamente da viscosidade da solução filmogênica.

Fan et al. (2016), relatam valores de espessuras de 0,120 para 0,160 mm para filmes a base de amido de ervilha e nanopartículas de amido de milho. Essas pequenas variações são esperadas, já que foram pesados 40g da solução filmogênica em placas de Petri. Condés et al. (2015) também elaboraram filmes com espessuras semelhantes. No entanto, filmes com espessuras uniformes são mais favoráveis a apresentar melhores resultados em testes mecânicos, porque a espessura uniforme serve como uma base para determinar várias propriedades dos filmes (Nascimento, Calado & Carvalho, 2012).



**Figura 12** - Valores de Espessura, Tensão Máxima, Módulo de Elasticidade e Deformação a ruptura em função das concentrações de SNC adicionados.

A tensão máxima e a elasticidade dos nanocompósitos aumentaram dramaticamente, enquanto a deformação na ruptura diminuiu com o aumento da concentração de SNC (**Tabela 3, Figura 12**). Verificou-se que o aumento na concentração de SNC foi responsável pelo aumento da tensão máxima ( $R^2=0,912$ ). O aumento máximo foi de 200% (10% de SNC) quando comparado ao filme controle (sem adição de nanopartícula). Houve diferenças significativas ( $p<0,05\%$ ) entre a maioria das formulações neste parâmetro avaliado.

Condés et al. (2015), obtiveram aumento máximo da tensão máxima e do módulo de elasticidade de 470 e 972%, respectivamente, com a adição de 12% em peso de nanocristais de amido de milho normal, enquanto que com a adição de 12% de nanocristais de milho ceroso, o aumento máximo foi de 140 e 450%, respectivamente. Estudos realizados com nanopartículas de amido de ervilha feito por Li et al. (2015), mostraram que filmes com 5,0% de nanocristais apresentaram tensão máxima de 9,96 MPa, com um aumento de 72,9% em relação ao filme controle. Ao mesmo tempo a deformação na ruptura diminuiu no mínimo 12,58%. Dai et al. (2015), afirmaram que a adição de 10% de nanopartícula de amido de inhame aumentou a tensão máxima a 2,87,Pa. A razão para a melhoria das propriedades mecânicas do filme compósito pode ser a estrutura mais densa e maior rigidez das nanopartículas (LeCorre, Bras, e Dufresne, 2010).

Vários autores atribuem o efeito de reforço observado para filmes poliméricos reforçados com nanocristais de amido a distribuição uniforme devido ao seu pequeno tamanho e interações fortes que podem ser formadas entre nanocristais e diferentes matrizes hidrofílicas, tais como isolado de proteína de soja, o álcool polivinílico ou vários amidos (Chen et al., 2008, Vigié et al., 2007 e Zheng et al., 2009). No entanto, o efeito induzido por nanocristais sobre as propriedades mecânicas, bem como em outras propriedades, tais como a susceptibilidade à água, tem uma forte dependência da concentração (LeCorre et al., 2010).

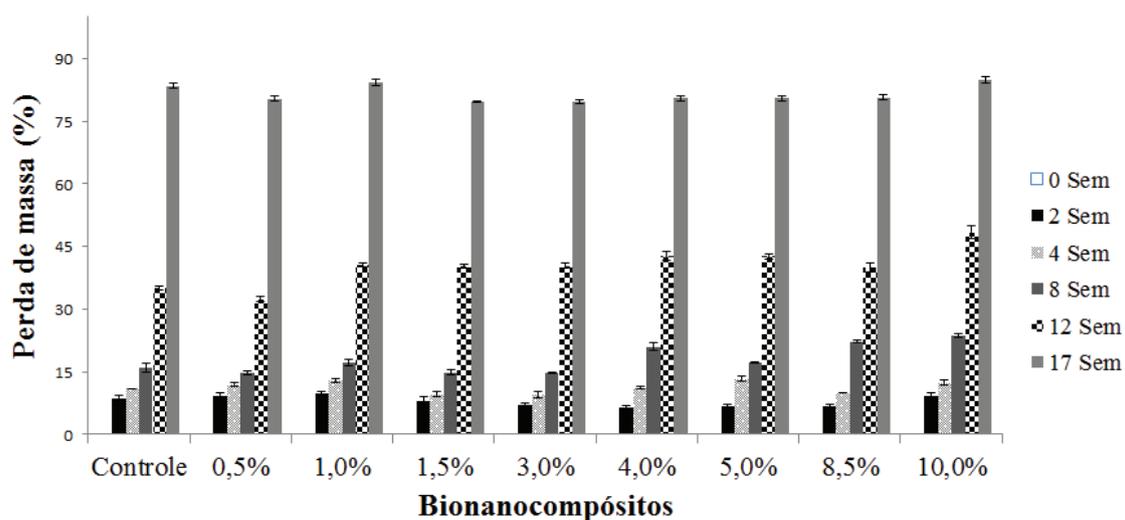
O módulo de elasticidade ou módulo de Young é um indicador da rigidez do filme, e quanto maior, mais rígido é o filme. Constata-se aumento nos valores do módulo de elasticidade entre as amostras estudadas em comparação com a amostra controle, devido à incorporação de SNC (**Tabela 3, Figura 12**). As formulações com 8,5% e 10% de SNC apresentaram um aumento de 480% e 616% ( $R^2=0,995$ ) quando comparados com a formulação controle. Além disso, os valores de resistência à tração dos filmes com 10% de SNC (3,0 MPa, **Tabela 3**) estão mais próximos aos relatados para filmes sintéticos de polietileno de baixa densidade (PEBD) que variam de 6,9 a 16 MPa (COUTINHO et al., 2003).

A deformação a ruptura é uma medida da flexibilidade que é definido como a capacidade que filme tem para deformar antes de romper (Piyada et al., 2013). Houve uma redução na deformação na ruptura de todas as formulações estudadas (**Tabela 3, Figura 12**). As formulações com 5,0% e 10,0% de SNC foram as que apresentaram uma maior diminuição no percentual de deformação (58%), e a formulação com 0,5% foi a que apresentou uma menor diminuição (28%), quando comparadas ao controle. Foi possível observar o comportamento quadrático da deformação na ruptura em função das diferentes concentrações de SNC incorporadas, apresentando um alto coeficiente de determinação ( $R^2=0,814$ ), conforme mostrado na **Tabela 3**.

O efeito de redução na deformação a ruptura era esperado devido ao aumento da rigidez dos filmes. Este fenômeno ocorre quando há formação de uma rede contínua dos SNC, ligados por interações de hidrogênio ou até mesmo uma boa dispersão à matriz, indicando assim que os componentes adicionados ao filme, como por exemplo, o amido de mandioca, o glicerol e os SNC apresentaram uma boa interação. De acordo com Dai et al. (2015), a diminuição na deformação em nanocompósitos é um fenômeno bem conhecido que está relacionada com as diferenças na rigidez entre a matriz e agentes de processamento. Resultados semelhantes foram encontrados por Piyada et al. (2013) e Angellier et al. (2006).

### 3.2.10 Teste de biodegradabilidade

A **Figura 13** mostra os resultados do teste de biodegradabilidade dos nanocompósitos obtidos em um período de 17 semanas.



**Figura 13** – Perda de massa do teste de biodegradabilidade dos filmes nanocompósitos contendo diferentes concentrações de SNC no período de 17 semanas.

Foi observado um grande percentual de perda de massa dos nanocompósitos no decorrer do monitoramento. Independente da concentração de SNC incorporados aos filmes, a perda de massa foi similar, com poucas variações. A perda de massa final dos filmes variou de 79 a 84%, sendo a formulação F 10% a que apresentou maior percentual de degradação.

De acordo com Campagner et al. (2014), os polímeros de amido apresentam comportamento biodegradável, e o processo de biodegradação consiste na degradação dos materiais poliméricos através da ação de organismos vivos, principalmente da ação de microorganismos como bactérias e fungos. Segundo Jayasekara et al. (2005), a principal mudança que um polímero degradável sofre é a diminuição na massa molecular em função da degradação dos nanocompósitos originando moléculas menores.

SHUJUN et al. (2008), ao estudarem compósitos de polietileno de baixa densidade, amido de milho e glicerol verificaram uma perda de massa de 3% em 30 dias e 4% em 60 dias, valores bem inferiores ao descritos neste estudo. No entanto, é importante destacar que no presente estudo, todos os componentes dos filmes (amido, glicerol e SNC) são biodegradáveis. Condés et al., (2015) também constataram que a perda de massa foi semelhante para todos os filmes de amido de milho, adicionados ou não de nanocristais de amido de milho, atingindo valores entre 80 e 90% de biodegradação total após três semanas de exposição.

#### **4 CONCLUSÃO**

Conclui-se que a obtenção dos SNC por hidrólise ácida resultou em nanocristais com um grande potencial para serem utilizados como reforço mecânico de matrizes poliméricas biodegradáveis, devido ao seu tamanho nanométrico (46 a 178nm) e um aumento no grau de cristalinidade. Verificou-se que as concentrações de SNC influenciaram significativamente as propriedades mecânicas e de barreiras, bem como nos valores de atividade de água e solubilidade. Os SNC proporcionaram um aumento linear e significativo na tensão máxima e na elasticidade, e apresentou um efeito de redução na permeabilidade ao vapor de água, a solubilidade, a medida de inchamento e atividade de água, apresentando bons coeficientes de determinação ( $R^2 > 0,690$ ). Houve boa compatibilidade entre os SNC e a matriz de amido, formando nanocompósitos homogêneos e com boa estabilidade térmica. O comportamento biodegradável dos nanocompósitos foi elevado, onde, todos os filmes sofreram degradações ao longo das 17 semanas, independente da concentração estudada. Os resultados obtidos apontam uma formulação de 7,2% com característica de melhores propriedades mecânicas e

de barreira, além disso, este estudo evidenciou que a adição de SNC em filmes de amido de mandioca plastificado com glicerol é viável, pois se apresentam como uma alternativa promissora a serem utilizadas como embalagens para aumentar a vida de prateleira de produtos alimentares.

## **5 AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES MINCYT 993/2014 processo 23038001220/2014-32 e FAPESB RED 0017/2013) pelo subsídio financeiro, e também a CAPES pela bolsa de mestrado.

## REFERÊNCIAS

- Alves, V. D., Mali, S., Beléia, A., & Grossmann, M. V. E. (2007). Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. *Journal of Food Engineering*, 78, 941-946.
- Angellier, H., Choisnard, L., Molina-Boisseau, S., Ozil, P., & Dufresne, A. (2004). Optimization of the preparation of aqueous suspensions of waxy maize starch nanocrystals using a response surface methodology. *Biomacromolecules*, 5, 1545-1551.
- Angellier, H., Molina-Boisseau, S. M., Dole, P., & Dufresne, A. (2006). Thermoplastic starch-waxy maize starch nanocrystals nanocomposites. *Biomacromolecules*, 7, 531-539.
- Angellier, H., Molina-Boisseau, S., & Dufresne, A. (2005a). Mechanical properties of waxy maize starch nanocrystal reinforced natural rubber. *Macromolecules*, 38, 9161-9170.
- Angellier, H., Putaux, J. L., Molina-Boisseau, S., Dupeyre, D., & Dufresne, A. (2005b). Starch nanocrystals fillers in an acrylic polymer matrix. *Macromolecular Symposia*, 221, 95-104.
- ASTM D - 638-09 (2009). Standard Test Method for tensile properties of plastics.
- ASTM D 882-00, 1. (2001). Standard Test Method for tensile properties of thin plastic sheeting.
- ASTM E 96. (2000). Standard method for water vapor transmission of materials. In Annual book of ASTM standards. American Society for Testing and Materials.
- ASTM E 96/E 96 M-05 (2005). Standard Test Method for tensile properties of thin plastic sheeting.
- ASTM G 160 - 03. (2004). Standard practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial v. 14.04”.
- Barichello, V., Yada, R. Y., Coffin, R. H., & Stanley, D. W. (1990). Low temperature sweetening in susceptible and resistant potatoes: starch structure and composition. *Journal of Food Science*, 54, 1054-1059.
- Bertuzzi, M. A., Castro Vidaurre, E. F., Armanda, M., & Gottifredi, J. C. (2007). Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of Food Engineering*, 80, 972-978.

- Campagner, M. R.; Moris, V. A. da S.; Pitombo, L. M.; Carmo, J. B.; Paiva, J. M. F. (2014). Filmes poliméricos baseados em amido e lignossulfonatos: preparação, propriedades e avaliação da biodegradação. *Polimeros*, 24 (6), 740-751.
- Chen, Y., Cao, X., Chang, P. R., & Huneault, M. A. (2008). Comparative study on the films of poly(vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly(vinyl alcohol)/ native pea starch. *Carbohydrate Polymers*, 73, 8-17.
- Chen, Y.; Liu, C.; Chang, P. R.; Cao, X.; Anderson, D. P. (2009). Bionanocomposite based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: effect of hydrolysis time. *Carbohydrate Polymers*, v. 76, 607-615.
- Condés, M. C., Añón, M. C., Mauri, A. N., & Dufresne, A. (2015). Amaranth protein films reinforced with maize starch nanocrystals. *Food Hydrocolloids*, 47, 146–157.
- Coutinho, F. M. B.; Melo, I. L.; Santa Maria, L. C. (2003) Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 13 (1), 1-13.
- Dai, L., Qiu, C., Xiong, L., & Sun, Q. (2015). Characterisation of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles. *Food Chemistry*, 174, 82–88.
- Duan, B., Sun, P. D., Wang, X. L., & Yang, C. (2011). Preparation and properties of starch nanocrystals/carboxymethyl chitosan nanocomposite films. *Starch/Stärke*. 63,528–535.
- Duquesne, E., Habibi, Y., & Dufresne, A. (2012). Novel nanocomposites reinforced with polysaccharide (starch) nanocrystals: From interfacial ring-opening polymerization to melt-processing implementation. *Biobased monomers, polymers, and materials*, 257–268.
- Famá, L., Flores, S. K., Gerschenson, L., & Goyanes, S. (2006). Physical characterization of cassava starch biofilms with special reference to dynamic mechanical properties at low temperatures. *Carbohydrate Polymers*, 66, 8-15.
- Famá, L., Goyanes, S., & Gerschenson, L. (2007). Influence of storage time at room temperature on the physicochemical properties of cassava starch films. *Carbohydrate Polymers*, 70, 265-273.
- Fan, H., Ji, N., Zhao, M., Xiong, L., & Sun, Q. (2016). Characterization of starch films impregnated with starch nanoparticles oxidation. *Food Chemistry*. 192, 865–872.

- Flores, S., Famá, L., Rojas, A. M., Goyanes, S., & Gerschenson, L. (2007). Physical properties of tapioca-starch edible films: influence of filmmaking and potassium sorbate. *Food Research International*, 40, 257-265.
- Freitas, R.A.; Paula, R.C.; Feitosa, J. P. A.; ROCHA, S.; Sierakowski, M.R. (2004). Amylose contentes rheological proprierts and gelatinization cinetics oj yam (*Dioscorea alata*) and cassava (*Manihot utilissima*) starches. *Carbohydrate Polymers*. 55, 3-8.
- Garcia Nancy, L., Ribba, L., Dufresne, A., Aranguren, M. I., & Goyanes, S. (2009). Physico-mechanical properties of biodegradable starch nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 294, 169–177.
- Garcia, M. A., Martino, M. N., & Zaritzky, N. E. (2000). Lipid Addition to Improve Barrier Properties of Edible Starch-based Films and Coatings. *Journal of Food Science*. 65(6), 941–947.
- Garcia, N. L., Lamanna, M., D'Accorso, N., Dufresne, A., Aranguren, M., & Goyanes, S. (2012). Biodegradable materials from grafting of modified PLA onto starch nanocrystals. *Polymer Degradation and Stability*, 97, 2021–2026.
- Garcia, N. L., Ribba, L., Dufresne, A., Aranguren, M. I., & Goyanes, S. (2009). Physico-Mechanical properties of biodegradable starch nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 294, 169–177.
- Garcia, N. L., Ribba, L., Dufresne, A., Aranguren, M., & Goyanes, S. (2011). Effect of glycerol on the morphology of nanocomposites made from thermoplastic starch and starch nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, 84, 203–210.
- Guinesi, L.S.; Róz, A.L. DA.; Corradini, E.; Mattoso, L.H.C.; Teixeira, E. DE M.; Curvelo, A.A. DA S.(2006). Kinetics of termal degradation applied to starches from diferente botanical origins by non-isothermal procedures. *Thermochimica Acta*, 477, 190-196.
- Huang, M. F., Yu, J. G., & Ma, X. F. (2004). Studies on the properties of montmorillonitereinforced thermoplastic starch composites. *Polymer*, 45, 7017–7023.
- Jayasekara, R.; Harding, I. H.; BowateR, I.; Lonergan, G.; Chistie, G. (2005). Biodegradability of a Selected Range of Polymers and Polymer Blends and Standard Methods for Assessment of Biodegradation. *Journal Polymers Environment*, 13 (3), 231-251.

- Kim, H.-Y., Park, D. J., Kim, J.-Y., & Lim, S.-T. (2013). Preparation of crystalline starch nanoparticles using cold acid hydrolysis and ultrasonication. *Carbohydrate Polymers*, 98(1), 295–301.
- Kristo, E., & Biliaderis, C. G. (2007). Physical properties of starch nanocrystalreinforced pullulan films. *Carbohydrate Polymers*, 68, 146–158.
- Labet, M., Thielemans, W., & Dufresne, A. (2007). Polymer grafting onto starch nanocrystals. *Biomacromolecules*, 8, 2916–2927.
- Le Corre, D., Bras, J., & Dufresne, A. (2010). Starch nanoparticles: A review. *Biomacromolecules*, 11, 1139–1153.
- LeCorre, D., Bras, J., & Dufresne, A. (2012). Influence of native starch's properties on starch nanocrystals thermal properties. *Carbohydrate Polymers*, 87(1), 658–666.
- Leite, M. C. A. M; Furtado, C. R. G.; Couto, L. O.; Oliveira, L. B. O.; Correia, T. R. C. (2010). Avaliação da biodegradação de compósitos de poli( $\epsilon$ - caprolactona)/fibra de coco verde. *Polímeros*, 2, 324-329.
- Li, X.; Qiu, C.; Ji, N.; Sun, C.; Xiong, L., Sun, Qingjie. (2015). Mechanical, barrier and morphological properties of starchnanocrystals-reinforced pea starch films. *Carbohydrate Polymers* 121, 155–162.
- Liu, D.; Wu, Q; Chen, H.; Chang, P. R. (2009). Transitional properties of starch colloid with particle size reduction from microto nanometer. *Journal of Colloid and Interface Science*, 339, 117–124.
- Mali, S., Grossmann, M. V. E., García, M. A., Martino, M. N., & Zaritsky, N. E. (2006). Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering*, 75, 453 460.
- Muller, C. M. O., Laurindo, J. B., & Yamashita, F. (2011). Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based film. *Industrial Crops and Products*, 33, 605–610.
- Müller, C. M. O., Yamashita, F., & Laurindo, J. B. (2008). Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydrate Polymers*, 72, 82-87.

- Nara, S., & Komiya, T. (1983). Studies on the relationship between water-saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch. *Starch/Starke*, 35: 407-410.
- Nascimento, T.; Calado, V.; Carvalho, C.(2012). Development and characterization of flexible film based on starch and passion fruit mesocarp flour with nanoparticles. *Food Research International*, 49 (1), 588-595.
- Parra, D. F., Tadini, C. C., Ponce, P., & Lugão, A. B. (2004). Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. *Carbohydrate Polymers*, 58, 475-481.
- Piyada, K., Waranyou, S., & Thawien, W. (2013). Mechanical, thermal and structural properties of rice starch films reinforced with rice starch nanocrystals. *International Food Research Journal*, 20, 439–449.
- Rhim, J. W., Lee, J. H., & Kwak, H. S. (2005). Mechanical and water barrier properties of soy protein and clay mineral composite. *Food Science and Biotechnology*. 14,112–116.
- SAMIR, M. A. S. A.; ALOIN, F.; DUFRESNE, A. (2005) Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. *Biomacromolecules*, 6, 612.
- Schaffazick, S.R.; Gutierrez, S.S.; Freitas, L.I.; POHIMANN, A.R.. (2003). Caracterização e estabilidade físico-química de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos. *Química Nova*, 26 (5), 726-737.
- Shi, A. M., Wang, L. J., Li, D., & Adhikari, B. (2013b). Characterization of starch films containing starch nanoparticles: Part 1: Physical and mechanical properties *Carbohydrate Polymers*, 96(2), 593–601.
- Shi, A. M., Wang, L. J., Li, D., & Benu, A. (2012). The effect of annealing and cryoprotectants on the properties of vacuum-freeze dried starch nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 88, 1334–1341.
- Silva, J. B. A.; Santos, A. V.; Vargas, F. P.; Druzian, J. I. (2011). Preparação e caracterização de filmes de fécula de mandioca e nanowhiskers de celulose. Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, SP, Brasil.

- Silva, J.B.A; Pereira, F.V.; Druzian, J.I.(2012) Cassava Starch-Based Films Plasticized with Sucrose and Inverted Sugar and Reinforced with Cellulose Nanocrystals. *Journal of Food Science* ,77(6), 14-19.
- Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Sodhi, N. S., & Gill, B. S. (2003). Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources-a review. *Food Chemistry*, 81, 219–231.
- Souza, A. C., Ditchfield, C., & Tadini, C. C. (2010). Biodegradable films based on biopolymers for food industries. *Innovation in Food Engineering: New techniques and products*, 511-537.
- Souza, C. O; Silva, L. T.; Silva, J. R.; Lopez, J. A.; Veiga-Santos, P.; Druzian, J. I. (2011). Mango and Acerola Pulps as Antioxidant Additives in Cassava Starch Bio based Film. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1.
- Sriupayo A, J., Supaphola, P., Blackwellb, J., Rujiravanit, R. (2005) Preparation and characterization of a-chitin whisker-reinforced chitosan nanocomposite films with or without heat treatment. *Carbohydrate Polymers*, 62, 130–136.
- Sun, Q., Gong, M., Li, Y., & Xiong, L. (2014). Effect of retrogradation time on preparation and characterization of proso millet starch nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 111, 133–138.
- Vigui E. J.; Molina-Boisseau, S., & Dufresne, A. (2007). Processing and characterization of waxy maize starch films plasticized by sorbitol and reinforced with starch nanocrystals. *Macromolecular Bioscience*. 7, 1206-1216.
- Wilhelm, H. M., Sierakowski, M. R., Souza, G. P., & Wypych, F. (2003). Starch films reinforced with mineral clay. *Carbohydrate Polymers*, 52, 101-110.
- Zhang, Y.; Han, J. H. (2006). Plasticization of Pea Starch Films with Monosaccharides and Polyols. *Journal of Food Science*. 71(6), 253–261.
- Zheng, H., Ai, F., Chang, P. R., Huang, J., & Dufresne, A. (2009). Structure and properties of starch nanocrystal-reinforced soy protein plastics. *Polymer Composites*, 30, 474-480.