

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química



DISSERTAÇÃO

Síntese e caracterização de filmes híbridos de amido de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) e tetraetilortossilicato (TEOS)

Karina Oliveira Lima

Pelotas, fevereiro de 2016.

Karina Oliveira Lima

Síntese e caracterização de filmes híbridos de amido de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) e tetraetilortossilicato (TEOS)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração: Inorgânica.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Daniela Bianchini

Co-orientador: Prof. Dr. Alvaro Renato Guerra Dias

Pelotas, 2016.

Karina Oliveira Lima

Síntese e caracterização de filmes híbridos de amido de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) e tetraetilortossilicato (TEOS)

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 24 de fevereiro de 2016.

Banca examinadora:

.....
Prof. Dr^a. Daniela Bianchini (Orientador) Doutora em Química pela UFRGS

.....
Prof. Dr. André Ricardo Fajardo Doutor em Química pela Universidade UEM

.....
Dr^a Shanise Lisie Mello El Halal
Doutor em Ciência e Tecnologia Agroindustrial pela UFPel

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

L732s Lima, Karina Oliveira

Síntese e caracterização de filmes híbridos de amido de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) e tetraetilortossilicato (TEOS) / Karina Oliveira Lima ; Daniela Bianchini, orientadora ; Alvaro Renato Guerra Dias, coorientador. — Pelotas, 2016.
66 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, 2016.

1. Amido. 2. TEOS. 3. Filmes híbridos. 4. Método sol-gel. I. Bianchini, Daniela, orient. II. Dias, Alvaro Renato Guerra, coorient. III. Título.

CDD : 635.652

Elaborada por Gabriela Machado Lopes CRB: 10/1842

Dedico este trabalho aos meus pais Nara e Claudio, que são meus maiores exemplos, que sempre acreditaram em mim e nunca mediram esforços para que eu alcançasse meus objetivos.

Agradecimentos

Aos meus pais Nara Lima e Claudio Lima por toda paciência, compreensão e apoio durante este trajeto, sempre ao meu lado incentivando e dando forças para seguir em frente, sem medir esforços. Obrigada pelo cuidado, pelas palavras de conforto. Enfim, por tudo. Não tenho palavras que descrevam o quanto vocês são imprescindíveis na minha vida e o quanto foram determinantes nesta etapa. A minha irmã Patricia Oliveira, que mesmo de longe sempre me incentivou e apoiou com suas palavras amigas.

A minha orientadora Prof^a Dr^a Daniela Bianchini pela orientação, compreensão diante das dificuldades, por todos ensinamentos e principalmente pela confiança. Com certeza contribuíste muito para o meu crescimento profissional. Ao meu co-orientador Prof Dr Alvaro Renato Guerra Dias por ter aberto as portas do Laboratório de Grãos, que foi fundamental para a execução e desenvolvimento do trabalho, obrigada por ter me acolhido de braços abertos e me apresentado aos filmes.

A colega de laboratório Lara Montenegro por toda disposição, por ter me recebido de forma acolhedora, me ensinando as rotinas do laboratório, treinamento dos equipamentos, tratamento de gráficos, pelo bom humor e pelas palavras de incentivo nos dias difíceis.

A aluna de iniciação científica Silvia Ferreira, por abdicar teus finais de semana, por ficar até altas horas no campus sempre disposta. Foste fundamental no decorrer do desenvolvimento deste trabalho, obrigada pela grande ajuda. Além disso, se tornou uma grande amiga.

Aos colegas do Laboratório de Grãos, Bárbara Biduski, Wyller Max, Shanise de Mello El Hallal e Jean Paulo que me acolheram como da família. Principalmente a Bárbara Biduski que se tornou uma grande parceira e amiga, obrigada pela disposição em transmitir seus conhecimentos, paciência, pela ajuda durante as análises e pelos finais de semana escrevendo. Sou imensamente grata pela tua disposição e carinho. Ao Wyller Max que além de ter contribuído no desenvolvimento do trabalho, se tornou um grande amigo. Carrego vocês para a vida.

Ao parceiro Antônio Barbosa por estar sempre ao meu lado, disposto a me ajudar no que for preciso e pelos bons momentos. Obrigada pelo carinho.

As minhas amigas pelos momentos de distração, por me escutarem nos momentos de lamentações, por entenderem a cada 'não' que eu dizia. Obrigada pela força.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química e Programa de Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, pelos ensinamentos durante o desenvolvimento do Mestrado.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro e a FAPERGS (Fundação de amparo a pesquisa do estado do Rio Grande do Sul) pela concessão da bolsa de mestrado.

Resumo

LIMA, Karina Oliveira. **Síntese e caracterização de filmes híbridos de amido de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) e tetraetilortossilicato (TEOS)** 2016. 66f. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós-graduação em Química- Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

O amido tem sido investigado para obtenção de filmes biodegradáveis, porém apresenta desvantagens como hidrofiliabilidade e pobres propriedades mecânicas. A adição de materiais inorgânicos para estes filmes pode melhorar as propriedades mecânicas, através do sinergismo dos componentes. O objetivo deste trabalho foi a obtenção de filmes híbridos de amido e tetraetilortossilicato (TEOS) com adição de diferentes teores do precursor inorgânico 5, 20 e 40% (m/m), bem como avaliar a influência do precursor inorgânico nas propriedades dos filmes. Os filmes foram preparados pelo método de *casting* com a hidrólise e condensação de TEOS *in situ* sob pH controlado. Os filmes foram submetidos a uma extensa caracterização para possível aplicação como embalagens. Algumas caracterizações foram realizadas após 3 e 15 dias de armazenamento a fim de avaliar a influência do tempo de armazenamento nas propriedades. De maneira geral, os filmes foram homogêneos e transparentes, apresentaram maiores valores do módulo de Young no teor de 40%, maior resistência à degradação na região de 170 a 280 °C e menores valores de temperatura de fusão. A cristalinidade relativa, propriedades óticas e permeabilidade ao vapor de água não foram afetadas com a adição do precursor. O maior tempo de armazenamento dos filmes acarretou em um decréscimo na solubilidade provavelmente devido a maior interação entre os componentes dos filmes, diminuindo a disponibilidade para interações com a água.

Palavras-chave: amido, TEOS, filmes híbridos, método sol-gel.

Abstract

LIMA, Karina Oliveira. **Synthesis and characterization of hybrid films starch bean (*Phaseolus vulgaris* L.) and tetraethylorthosilicate (TEOS)** 2016, 66f. Dissertation (Master)– Programa de Pós-graduação em Química- Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

The starch has been investigated to obtain biodegradable films, but has disadvantages such as hydrophilicity and poor mechanical properties. The addition of inorganic materials to these films can enhance mechanical properties by the synergism of the components. The aim of this study was to obtain hybrid films of bean starch and different tetraethylorthosilicate (TEOS) content 5, 20 and 40% (w/w) as well as evaluate the influence of inorganic precursor in the properties of films. The films were prepared by the casting method with hydrolysis and condensation of TEOS in situ under controlled pH. The films were subjected to extensive characterization for possible application as packaging. Some characterizations were performed after 3 and 15 days of storage to evaluate the influence of storage time on the properties. Overall the films were homogeneous and transparent, presenting higher value of Young's modulus, higher resistance to degradation in the region 170-280 °C for the film containing 40% (w/w) starch, lower melting temperature. The relative crystallinity, optical properties and water vapor permeability were not affected by adding the precursor. The greatest film storage time leads to a decrease in solubility probably due to increased interaction between the components of the film, decreasing the availability for interaction with water.

Keywords: starch, TEOS, hybrid films, sol-gel method.

Lista de Figuras

Figura 1. Representação ilustrativa da estrutura das cadeias de polietileno (a) e polipropileno (b), destacando o mero.	18
Figura 2. Estrutura da Amilose.	21
Figura 3. Estrutura da amilopectina.....	22
Figura 4. Cadeia da amilopectina.....	22
Figura 5. Estrutura do grânulo de amido com anéis de crescimento (1), regiões amorfas (2) e cristalinas (3).....	23
Figura 6. Fotografia de um filme de amido de feijão carioca obtido pelo método casting.....	25
Figura 7. Esquema de ilustração das etapas do processo sol-gel.....	27
Figura 8. Representação das classes de materiais híbridos, componente inorgânico (●) e orgânico (□).	28
Figura 9. Espectro do amido de feijão carioca obtido por FTIR-ATR.	38
Figura 10. Padrão de difração de raios-X e cristalinidade relativa do amido de feijão carioca.....	39
Figura 11. Imagem de MEV obtida para grânulos de amido de feijão carioca (500x).	40
Figura 12. Termograma de DSC do amido de feijão carioca.....	40
Figura 13. Avaliação macroscópica dos filmes ST-0 (a), ST-5 (b), ST-20 (c) e ST-40 (d).....	41
Figura 14. Espectros de FTIR-ATR dos filmes ST-0 (a), ST-5 (b), ST-20 (c) e ST-40 (d) realizada a partir de 15 dias de armazenamento.	42
Figura 15. Difratogramas de raios-X dos filmes ST-0 (a), ST-5 (b), ST-20 (c) e ST-40 (d).....	43
Figura 16. Imagens representativas de MEV da superfície dos filmes ST-0 (a), ST-5 (b), ST-20 (c) e ST-40 (d).....	44
Figura 17. Micrografias com magnificação de 500x (esquerda) e espectros de EDS (direita) dos filmes ST-0 (a), ST-5(b), ST-20 (c) e ST-40 (d).....	46
Figura 18. Termogramas de DSC dos filmes ST-0 (a), ST-5 (b), ST-20 (c) e ST-40 (d) para as regiões de temperatura de transição vítrea.	48

Figura 19. Termogramas de DSC dos filmes ST-0 (a), ST-5 (b), ST-20 (c) e ST-40 (d) para as regiões de temperatura de fusão.....	49
Figura 20. Termogramas dos filmes de amido de feijão carioca e TEOS ST-0 (a), ST-5 (b), ST-20 (c) e ST-40 (d)	51
Figura 21. Curvas de tensão versus deformação filmes ST-0 (a) e ST-40 (b).....	58

Lista de Tabelas

Tabela 1. Teor de amilose, composição química e umidade do amido de feijão carioca.	37
Tabela 2. Teores de silício na borda e no centro da seção transversal dos filmes com diferentes teores de TEOS.	45
Tabela 3. Temperatura de fusão (T_m) e entalpia de fusão (ΔH_m) dos filmes.	49
Tabela 4. Espessura dos filmes de amido de feijão carioca com diferentes teores de TEOS, acondicionados por 3 e 15 dias antes da análise.	52
Tabela 5. Cor e opacidade dos filmes de amido de feijão carioca com diferentes teores de TEOS, acondicionados por 3 e 15 dias antes da análise.	53
Tabela 6. Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de amido de feijão com diferentes teores de TEOS, armazenados por 3 e 15 dias antes da análise, acompanhados durante 7 dias de análise.	54
Tabela 7. Propriedades mecânicas e de solubilidade dos filmes com diferentes teores de TEOS e tempos de armazenamento.	57
Tabela 8. Grau de inchamento dos filmes de amido de feijão carioca com diferentes teores de TEOS.	60

Lista de Abreviaturas e Símbolos

AACC: *American Association Of Cereal Chemists*

AOAC: *Association of Official Analytical Chemists*

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

CIELab: *Comission International de l'Eclairage*

CR: Cristalinidade relativa

DRX: Difração de Raios-X (*X-ray diffraction*)

DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial (*Differential scanning calorimetry*)

EDS: Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X

FAO: *Food and Agriculture Organization*

FTIR-ATR: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier acoplado a acessório de Refletância Total Atenuada (*Attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy*)

TEOS: tetraetilortossilicato

PVA: Permeabilidade ao vapor de água

TGA: Análise Termogravimétrica (*Thermogravimetric analysis*)

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura (*Scanning electron microscopy*)

UR: Umidade relativa

b.s.: Base seca

υ: Estiramento

υ_a: Estiramento assimétrico

υ_s: Estiramento simétrico

δ: Deformação

δ_a: Deformação assimétrica

Sumário

1	Introdução.....	16
2	Revisão da literatura	18
2.1	Polímeros.....	18
2.2	Filmes biodegradáveis	20
2.3	Amido.....	20
2.4	Amido de feijão	23
2.5	Filmes de amido.....	24
2.6	Filmes híbridos.....	26
3	Objetivos	29
3.1	Geral	29
3.2	Específicos.....	29
4	Material e Métodos.....	29
4.1	Material	29
4.2	Métodos	29
4.2.1	Extração do amido de feijão carioca	29
4.2.2	Caracterização do amido nativo.....	30
4.2.2.1	Grau de pureza.....	30
4.2.2.2	Teor de amilose	31
4.2.2.3	Grupos funcionais.....	31
4.2.2.4	Propriedades estruturais e cristalinidade relativa	31
4.2.2.5	Morfologia.....	32
4.2.2.6	Propriedades térmicas	32
4.2.3	Síntese dos filmes.....	32
4.2.4	Caracterização dos filmes.....	33
4.2.4.1	Grupos funcionais e interações	33
4.2.4.2	Propriedades estruturais e cristalinidade relativa	33
4.2.4.3	Morfologia e composição semi-quantitativa por Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS)	33
4.2.4.4	Propriedades térmicas.....	34
4.2.4.5	Propriedades óticas	34

4.2.4.7 Espessura, solubilidade em água e Permeabilidade ao Vapor de água (PVA)	35
4.2.4.8 Propriedades mecânicas	36
4.2.4.9 Grau de inchamento	36
4.2.5 Análise estatística	36
5 Resultados e Discussão	37
5.1 Caracterização do amido	37
5.1.1 Grau de pureza e teor de amilose.....	37
5.1.2 Grupos funcionais e interações	37
5.1.3 Difratoograma de raios-X e cristalinidade relativa	38
5.1.4 Morfologia	39
5.1.5 Propriedades térmicas	40
5.2 Caracterização dos filmes	41
5.2.1 Avaliação macroscópica	41
5.2.2 Grupos funcionais e interações	42
5.2.3 Difratoograma de raios-X e cristalinidade relativa	43
5.2.4 Morfologia e composição semi-quantitativa por Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (MEV/EDS)	44
5.2.5 Propriedades térmicas	47
5.2.7 Espessura, propriedades óticas e permeabilidade ao vapor de água dos filmes	52
5.2.8 Propriedades mecânicas e de solubilidade dos filmes.....	56
5.2.9 Grau de inchamento	59
6 Conclusões.....	61
7 Agradecimentos	61
8 Referências	62

1 Introdução

No Brasil, de acordo com o Ministério do Meio Ambiente, aproximadamente um quinto do lixo é composto por embalagens, onde 25 mil toneladas de embalagens são destinadas diariamente aos depósitos de lixo, as quais podem desencadear inúmeros problemas ambientais. O principal impacto é causado pelo tempo de decomposição desses materiais na natureza como, por exemplo, o plástico que leva mais de 400 anos para se decompor. Por outro lado, as embalagens são de suma importância para a proteção dos produtos – garantindo segurança e qualidade- durante a etapa de distribuição, armazenamento, comercialização, manuseio e consumo.

A poluição gerada pelo descarte e acúmulo de materiais plásticos à base de petróleo no meio ambiente tem incentivado pesquisas no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis obtidas de fontes renováveis (Xie, Pollet, Halley, & Avérous, 2013). Dentre essas fontes renováveis, o amido tem sido investigado para elaboração de filmes biodegradáveis, devido ao seu baixo custo, ampla disponibilidade e biodegradabilidade (Cano, Jiménez, Cháfer, González, & Chiralt, 2014; Xie et al., 2013).

O amido é um polissacarídeo semicristalino formado por duas macromoléculas, pela amilose que está disposta de forma desordenada na sua estrutura, sendo responsável pela formação de uma região amorfa, e pela amilopectina que está disposta ordenadamente originando uma região cristalina (Blanshard, 1987). A sua aplicação na produção de filmes se deve a capacidade da amilose, que consiste principalmente de cadeias lineares, quando em solução em formar uma rede firme e estável, através de forte orientação das cadeias através de ligações de hidrogênio (Menzel et al., 2015). Quanto maior a concentração de amilose no amido, maior é a capacidade de formação de filmes devido à maior retrogradação das moléculas de amilose, formando uma estrutura mais coesa (Brown, 2014; Cornuéjols, & Pérez, 2010). Os filmes de amido podem ser obtidos após a ruptura da estrutura granular do amido, através do processo de gelatinização, e da adição de plastificante.

O amido nativo, devido ao seu caráter hidrofílico, apresenta algumas desvantagens para elaboração de filmes, como propriedades mecânicas e de barreira de água deficientes em comparação aos polímeros sintéticos, limitando a sua aplicação (Dai, Qiu, Xiong, & Sun, 2015; Li et al., 2015; Zhang, & Liu, 2009 Muscat,

Tobin, Guo, & Adhikari, 2014; Priya, Gupta, Pathania, & Singha, 2014). Assim, a adição de aditivos como agentes plastificantes, celulose (Babaei, Jonoobi, Hamzeh, & Ashori, 2015) quitosana (Shi, Wang, Li, & Adhikari, 2013), bem como argilas (Ray & Bousmina, 2005) têm sido relatada para melhorar as propriedades dos filmes de amido

Atualmente, há um grande interesse na síntese de filmes híbridos, que consiste na combinação de componentes orgânicos e inorgânicos com a finalidade de obter propriedades específicas através do sinergismo dos componentes, como por exemplo, associar a flexibilidade dos componentes orgânicos com as propriedades mecânicas melhoradas pelo componente inorgânico. Desse modo, propiciando a formação de uma rede híbrida. O método mais comumente utilizado para o preparo de materiais híbridos é o processo sol-gel, o qual permite controle da composição química à temperaturas brandas, através de processos de hidrólise e condensação (Morales-Acosta et al., 2013).

Os precursores mais comuns empregados no método sol-gel são os organoalcóxidos, para a fase inorgânica (Morales-Acosta et al., 2013), dentre esses destaca-se o tetraetilortossilicato (TEOS), que *in situ*, pode formar partículas de sílica, com elevada área superficial específica e ligações químicas insaturadas com grupos hidroxila na superfície, facilitando a dispersão nas cadeias macromoleculares (Xiong, Tang, Tang, & Zou, 2008). Existem alguns estudos sobre filmes híbridos de amido utilizando TEOS como precursor inorgânico, no entanto não foram relatados estudos relevantes sobre a caracterização mecânica, de permeabilidade de água e térmica dos filmes híbridos contendo apenas amido e TEOS com síntese *in situ* (Singh, Pandey, & Kumar, 2011; Xiong et al., 2008; Yao et al., 2011).

Diante do exposto, este trabalho investiga a síntese de filmes híbridos de amido de feijão carioca e tetraetilortossilicato (TEOS) com hidrólise e condensação *in situ*, sob pH controlado, bem como avaliar o efeito da adição de diferentes teores de TEOS nas propriedades estruturais, térmicas, morfológicas, óticas, de barreira e mecânicas dos filmes à base de amido de feijão carioca.

2 Revisão da literatura

2.1 Polímeros

Os polímeros são compostos por macromoléculas, caracterizadas por sua estrutura química e interações intramoleculares e intermoleculares. Essas apresentam na maioria das vezes como esqueleto principal uma cadeia de átomos de carbono, onde vários átomos ou radicais se ligam lateralmente. As macromoléculas são compostas por unidades estruturais menores repetidas que são denominadas *mero* (Figura 1), sendo o termo polímero utilizado para se referir a inúmeros *meros* (Callister, 2002).

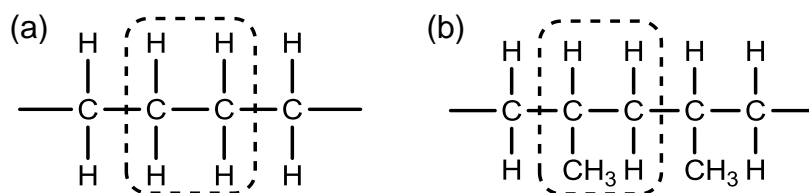


Figura 1. Representação ilustrativa da estrutura das cadeias de polietileno (a) e polipropileno (b), destacando o *mero*.

Fonte: Adaptado Callister, 2002.

Em relação à estrutura das cadeias moleculares, os polímeros podem apresentar estruturas I) lineares, formando uma única cadeia; II) ramificadas, apresentando cadeias de ramificações laterais unidas a cadeia central; III) com ligação cruzada, cadeias lineares adjacentes ligadas uma as outras em várias posições por ligações covalentes ou IV) em rede, formando uma rede tridimensional. Ainda, podem ser classificados em cristalinos, semicristalinos ou amorfos. A cristalinidade dos polímeros está relacionada com o empacotamento das cadeias dando origem a uma matriz ordenada e compacta no caso dos polímeros cristalinos, no caso dos semicristalinos esses possuem tanto regiões cristalinas quanto amorfas, sendo que as regiões cristalinas encontram-se dispersas no interior das regiões amorfas (Callister, 2002).

Os polímeros podem ser de origem natural ou sintética. Os polímeros naturais podem ser derivados de plantas e animais, que ocorrem naturalmente tais como

madeira, borracha, algodão, couro, bem como proteínas, amido, celulose, considerados como polímeros naturais. Em contrapartida, muitos dos materiais utilizados consistem em polímeros sintéticos que são produzidos quimicamente através do processo de polimerização, por exemplo, polipropileno (PP), polietileno (PE) (ilustrados na Figura 1), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC) (Ray & Bousmina, 2005).

Os polímeros sintéticos, derivados do petróleo, têm sido empregados em diversos setores, sendo utilizados 41% na indústria de embalagens e 47% utilizados como embalagem de produtos alimentares. Esses polímeros são considerados inertes ao ataque imediato de micro-organismos, fazendo com que apresentem um longo tempo de vida, acarretando em problemas ambientais quando descartados no meio ambiente, visto que, demoram centenas de anos para se decompor totalmente (Ray & Bousmina, 2005; Rosa, Franco, & Calil 2001).

Uma solução para a problemática do acúmulo de resíduos plásticos é a reciclagem, porém esta requer despesas consideráveis de trabalho e energia como: a separação de acordo com os tipos de plásticos, lavagem, secagem, moagem e, só então, o reprocessamento para o produto final. Portanto, este processo encarece a embalagem e a qualidade do plástico reciclado é inferior, sendo restrito a alguns segmentos (Ray & Bousmina, 2005). Além disso, estes não podem ser reutilizados como embalagens para alimentos, pelas possibilidades de contaminação (Siracusa & Dalla, 2008).

O mercado de embalagens para produtos alimentares é um grande consumidor de polímeros sintéticos, em virtude do bom desempenho mecânico e propriedades de barreira. Como alternativa aos problemas expostos acima surgem os polímeros biodegradáveis, os quais são materiais que se degradam completamente ao ataque dos micro-organismos no meio ambiente (Chandra & Rustgi, 1998; Siracusa & Dalla, 2008). Para aplicação dos materiais como embalagem de alimentos é esperado um bom desempenho em relação à proteção, com a finalidade de manter a qualidade do alimento. Para isto, é importante controlar e modificar as propriedades mecânicas e de barreira, as quais dependem da estrutura da matriz polimérica (Siracusa & Dalla, 2008).

2.2 Filmes biodegradáveis

De acordo com a norma ASTM D-883 (*American Society for Testing and Materials*) polímeros biodegradáveis são polímeros nos quais a degradação resulta da ação de micro-organismos de ocorrência natural como bactérias, fungos e algas. Esses polímeros podem ser provenientes de fontes naturais renováveis tais como polissacarídeos, proteínas e derivados de fonte animal, como a quitina, ou ainda serem sintetizados por bactérias dando origem, por exemplo, ao polihidroxibutirato – PHB (Ray & Bousmina, 2005).

Os filmes biodegradáveis são materiais finos e flexíveis, obtidos através da dispersão ou solubilização dos polímeros em um solvente (água, etanol ou ácidos orgânicos), ocasionando associações inter e intramoleculares ou ligação cruzada das cadeias de polímeros, assim, formando uma rede semirrígida que aprisiona o solvente (Gontard; Guilbert; & Cuq, 1992; Tharanathan, 2003). Dentre as técnicas utilizadas para a elaboração de filmes, a técnica *casting* é a mais comumente utilizada, a qual consiste em um processo descontínuo que requer a solubilização do polímero seguido da remoção do solvente através da secagem (Silva-Weiss, Ihl, Sobral, Gómez-Guillén, & Bifani, 2013; Tharanathan, 2003).

A escolha da matéria-prima é de suma importância para a obtenção dos filmes e o grau de coesão depende da estrutura do polímero, do solvente utilizado, da temperatura, bem como da utilização de aditivos, como, por exemplo, plastificantes (R.N Tharanathan, 2003). Comumente são utilizados materiais biológicos como base para a elaboração de filmes biodegradáveis, podendo ser destacado o amido por ser uma fonte abundante, renovável e barata (Cano et al., 2014; Xie et al., 2013).

2.3 Amido

O amido é a principal fonte de reserva de energia das plantas, o qual é armazenado na forma de grânulos em diversas partes da sua estrutura. A morfologia, bem como as características físico-químicas, o tamanho, o formato e distribuição dos grânulos são dependentes da fonte botânica da qual o amido é extraído (Tester, Karkalas, & Qi, 2004). Este pode ser obtido de diversas fontes, tais como, tubérculos (batata), leguminosas (grão-de-bico, soja, lentilha, feijão), raízes (mandioca, inhame)

e cereais (milho, trigo, arroz, aveia, sorgo) (Huang, 2006). Dificilmente se obtém uma extração de 100% de pureza e esse fator determina a qualidade do amido.

O amido nativo é um polissacarídeo semicristalino, composto basicamente de amilose e amilopectina, essas estão diretamente ligadas à funcionalidade de aplicação do amido de acordo com a proporção e organização dentro do grânulo (Cereda et al., 2002). Dependendo do processo de extração também pode-se encontrar lipídeos, proteínas e minerais que podem ser considerados como impurezas. Esses constituintes, dependendo da aplicação, podem ser desejáveis ou não, pois tendem a afetar as propriedades físico-químicas e tecnológicas do amido (Bulón et al., 1998; Jayakody, 2001).

A amilose consiste de uma molécula linear, formada por ligações D-glicose α (1-4) (Figura 3) (Bulón et al., 1998), a massa molecular varia de 1×10^5 a 2×10^6 g mol⁻¹ e a constituição da cadeia pode ser variar de 4 a 100 unidades de glicose (Jayakody, 2001). Normalmente se apresenta em uma conformação helicoidal e devido à disposição das unidades de glicose a molécula apresenta um interior hidrofóbico, podendo reagir com átomos de iodo, reação esta utilizada na determinação quantitativa de amilose e como indicador de presença de amido (Bobbio e Bobbio, 1999).

A estrutura linear atribui à molécula propriedades únicas, como a de formar filmes (Whistler e Daniel, 1984). Essa fração representa em média de 15 a 30% do amido (Srichuwong et al. 2005), podendo variar conforme a fonte botânica, maturidade fisiológica e condições do solo e do clima (Cereda et al., 2002). Vale ressaltar, que o amido de leguminosas é caracterizado por possuir uma quantidade elevada de amilose em relação aos cereais (Huang, 2006).

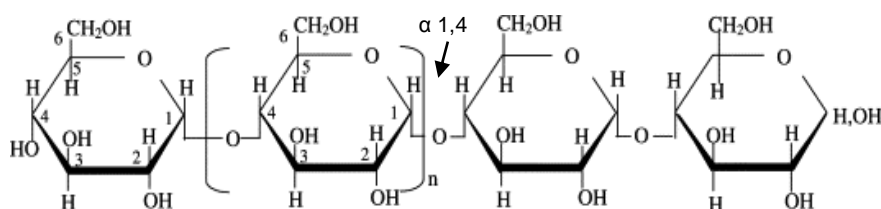


Figura 2. Estrutura da Amilose.

Fonte: Adaptado de Tester et al., 2004

A amilopectina apresenta cadeia ramificada composta também por moléculas de D-glicose em ligações α (1-4) e contém 5% de ligações α (1-6) responsáveis pelas

ramificações (Figura 4), o peso molecular pode chegar a mais de $1 \times 10^9 \text{ g mol}^{-1}$, isso faz com que seja considerada uma das maiores biomoléculas encontradas na natureza e representa de 70 a 85% do amido.

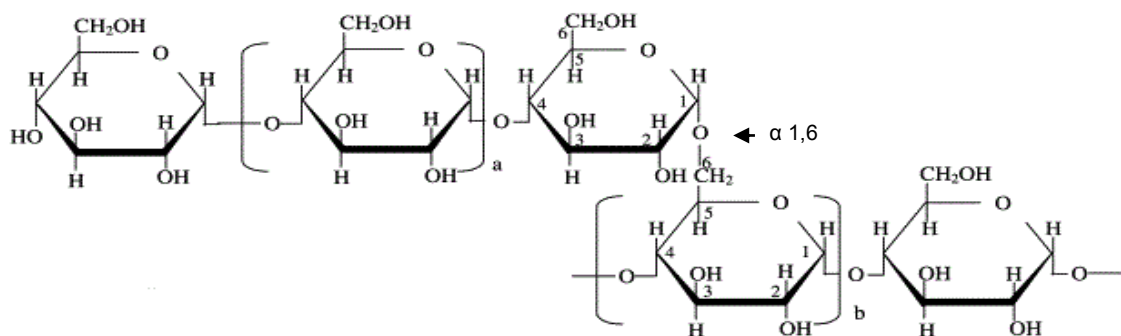


Figura 3. Estrutura da amilopectina

Fonte: Adaptado de Tester, Karkalas, & Qi, 2004

A molécula de amilopectina é constituída de uma cadeia principal, C, que contém o terminal redutor da molécula e outras cadeias ramificadas, A e B, conforme Figura 5 (Buléon et al., 1998). Suas cadeias externas se organizam na forma de dupla hélice e formam estruturas cristalinas dentro dos grânulos (Tester, Karkalas, & Qi, 2004; Srichuwong et al., 2005). Logo, entende-se que a origem de cristalinidade é devido ao entrelaçamento das cadeias externas de amilopectina, formando regiões ordenadas ou lamelas cristalinas.

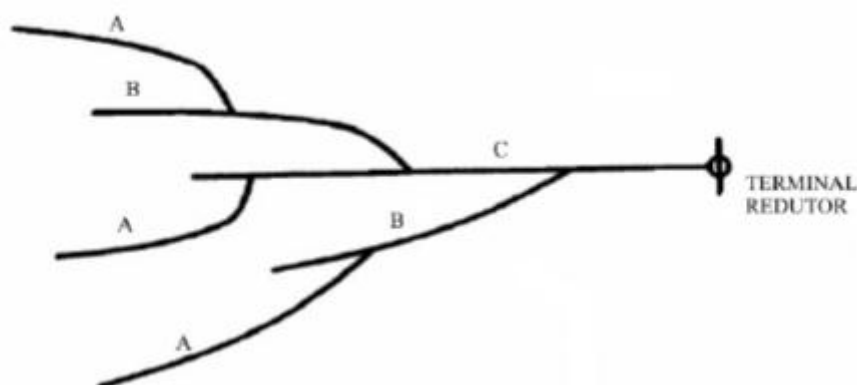


Figura 4. Cadeia da amilopectina

Fonte: JAYAKODY, 2001

Os grânulos de amido possuem uma estrutura em camadas, com várias camadas concêntricas (ou lamelas) que se estende do hilo em direção à superfície

dos grânulos, denominadas como anéis de crescimento, apresentando regiões amorfas e cristalinas. As regiões amorfas são formadas tanto pelas cadeias de amilose quanto pelas ramificações da amilopectina (Figura 6).

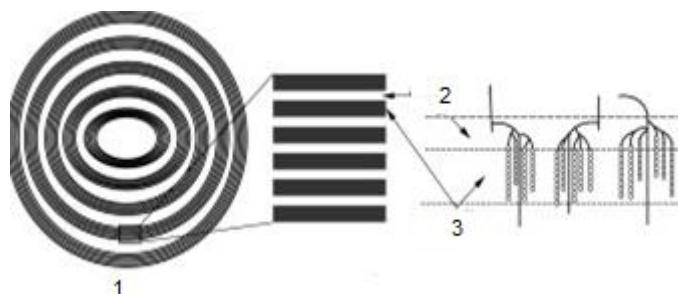


Figura 5. Estrutura do grânulo de amido com anéis de crescimento (1), regiões amorfas (2) e cristalinas (3).

Fonte: Adaptado de Tester et al., 2004

O amido também pode ser classificado como do tipo A, B e C de acordo com o padrão de difração de raios-X, que são as diferentes formas poliméricas relacionadas ao empacotamento das duplas hélices da amilopectina. O tipo A é característico de cereais e apresenta uma estrutura relativamente compacta, com um baixo teor em água, o tipo B é característico de tubérculos apresentando uma estrutura mais aberta que contém moléculas de água no núcleo e o tipo C representa uma combinação do tipo A e C, sendo característico de leguminosas (Tester et al., 2004).

Por fim, o amido possui uma vasta aplicação na indústria de alimentos, como agente gelificante, ligante e agente de enchimento (Cereda et al., 2002), de cosméticos, de papel, farmacêutica e têxtil (Brautlecht, 1953). Ultimamente tem sido empregado como material termoplástico na produção de embalagens (Cano et al., 2014; Liu, Xie, Yu, Chen, & Li, 2009), pois é considerado o segundo biopolímero com a maior abundância no mundo, ficando atrás apenas da celulose (Brautlecht, 1953).

2.4 Amido de feijão

As leguminosas são uma das principais fontes de alimento na dieta humana ao lado de cereais, dentre essas o feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) é um dos mais

consumidos mundialmente (Tharanathan & Mahadevamma, 2003). De acordo com a *Food and Agriculture Organization*, a América Latina é considerada líder na produção e consumo de feijão. O Brasil encontra-se entre os maiores produtores mundiais de feijão, com estimativa de produção de 3,334 milhões de toneladas para a safra 2015/16 (Conab, 2015) e o feijão da variedade Carioca representa aproximadamente 60% do total de feijão produzido no país (Rupollo et al., 2011).

Entre as principais culturas alimentares, o feijão tem um dos mais altos níveis de variação no hábito de crescimento, características de sementes (tamanho, forma, cor), maturidade e de adaptação (Conab, 2015). O feijão deve ser armazenado para permitir uma oferta durante o ano inteiro e para isso necessita de condições ideais para manter a qualidade dos grãos. O armazenamento do feijão, quando realizado sob condições desfavoráveis, pode acarretar em uma redução no poder de absorção de água pelos grãos levando mais tempo para cozinhar, tornando o grão duro após o cozimento. Essas características são indesejadas pelos consumidores. Ainda, no caso do feijão carioca pode ocorrer mudança na coloração (Rupollo et al., 2011).

O feijão representa uma fonte rica de proteína e carboidrato, sendo o carboidrato a principal fração dos grãos, representando de 50 a 80% da matéria seca. Esta fração contém como principais constituintes amido e polissacarídeos não amiláceos (fibra alimentar) (Hoover & Sosulski, 1991). De acordo com Singh (2011), o amido de feijão apresenta um alto teor de amilose, de 24 a 65%, apresenta cristalinidade tipo C característico de leguminosas, baixo poder de inchamento e elevada retrogradação.

2.5 Filmes de amido

Além de agregar valor à matéria-prima, o amido pode ser facilmente convertido em amido termoplástico através da ruptura da estrutura granular quando submetido ao processo de gelatinização e com a adição de plastificantes (Babaee et al., 2015). A adição de plastificantes, tais como sorbitol, xilitol, glicerol, dentre outros, tem a finalidade de melhorar flexibilidade, podendo também melhorar a resistência à tração. Dentre esses plastificantes, o glicerol apresenta vantagem por se tratar de uma molécula pequena, o que facilita o acesso entre as cadeias do polissacarídeo através de ligações de hidrogênio. Desse modo, reduzindo as interações intermoleculares na

matriz, aumentando o espaçamento e, portanto, aumentando a capacidade de alongação do filme (Li, Ye, Liu, & Zhao, 2015; Shi, Wang, Li, & Adhikari, 2013).

Em relação ao processo de gelatinização, este ocorre quando o amido é submetido ao aquecimento em excesso de água, com a perda da birrefringência e ruptura do grânulo (Liu et al., 2009). Ocorre inicialmente na região amorfa com a lixiviação da amilose, passando de uma fase ordenada para desordenada e por fim, quando resfriado, as cadeias se acomodam de forma a apresentar uma reorganização das ligações de hidrogênio e um alinhamento das cadeias moleculares, denominado como processo de retrogradação (Chandra & Rustgi, 1998). Assim, formando filmes transparentes, brilhosos e que são facilmente removidos do suporte. A Figura 2 mostra a imagem fotográfica de um filme de amido obtido pelo método *casting*.

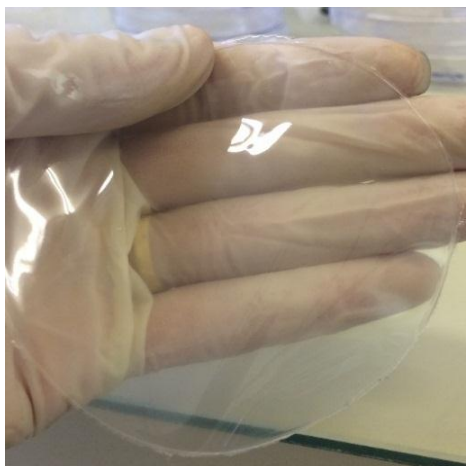


Figura 6. Fotografia de um filme de amido de feijão carioca obtido pelo método *casting*.

Várias reações químicas e físicas podem ocorrer durante o processamento térmico de polímeros à base de amido, tais como a difusão de água, expansão granular, gelatinização, decomposição, fusão e cristalização, o que aumenta a complexidade quando comparadas ao processamento de polímeros convencionais. Em particular, o amido quando aplicado em algum produto, devido a sua hidrofilicidade pode mudar o desempenho desse produto durante e após o processamento do mesmo, em virtude das alterações no seu conteúdo de água. Esses fatores estão diretamente relacionados com as propriedades do produto final (Liu et al., 2009).

Vale ressaltar que estruturas lineares originam filmes mais resistentes e flexíveis. Já uma estrutura ramificada geralmente forma filmes com propriedades mecânicas deficientes (diminuição da resistência à tração e alongamento) (Tharanathan, 2003). Por outro lado, o amido nativo mesmo com a adição de plastificantes não apresenta propriedades adequadas para elaboração de embalagens, formando materiais hidrofílicos e com baixas propriedades mecânicas, como resistência à tração e alongação, em comparação com polímeros sintéticos, o que limita a sua aplicação. Dessa forma, outra modificação é geralmente necessária (Li et al., 2015; Priya et al., 2014; Shi et al., 2013).

2.6 Filmes híbridos

Os materiais obtidos a partir de polímeros orgânicos podem apresentar algumas limitações, como baixa estabilidade térmica, mecânica, propriedade elétrica e ótica, portanto, requerem a adição de materiais para melhorar suas propriedades e aplicações (Mahmood, Khan, & Azarian, 2013). A palavra "híbrido" significa algo de origem ou de composição mista. Assim, materiais híbridos consistem de uma combinação intencional de dois ou mais componentes, dando origem a um novo material que pode exibir novas propriedades que não são necessariamente encontradas nos componentes individuais (Szeluga, Kumanek, & Trzebicka, 2015).

A combinação de elementos cuja ação conjunta produz um efeito positivo, através, da melhora das propriedades, indica um efeito sinérgico, o que difere de uma simples mistura dos componentes. Em cada caso, para um composto híbrido, os resultados experimentais devem ser considerados, pois o processo de preparo, o tipo de cargas, as interações, bem como a força de adesão interfacial entre os agentes de enchimento e a matriz polimérica ou a interação das cargas no sistema desempenham papéis fundamentais (Szeluga et al., 2015).

A adição de materiais inorgânicos, dependendo da natureza, pode apresentar melhoras promissoras em propriedades como as mecânicas, térmicas, óticas e físicas dos polímeros orgânicos, pois estes possuem algumas limitações em relação a estabilidade térmica e propriedades mecânicas devido a sua natureza intrínseca. Por outro lado, vale destacar que filmes puramente inorgânicos também possuem limitações na formação de filmes, pois costumam ser quebradiços. Então, através do

método sol-gel, é possível combinar um polímero orgânico com precursores inorgânicos com processamento de baixo custo, fácil manipulação a fim de melhorar tais propriedades (Mahmood, Khan, & Azarian, 2013).

O processo sol-gel consiste em reações de hidrólise e condensação que ocorrem simultaneamente a partir de um precursor inorgânico dissolvido em um solvente e catalisado por um ácido ou uma base. Neste processo, as espécies que formam o sol/ convertem-se em partículas coloidais -gel coloidal- ou cadeias poliméricas -gel polimérico (Hiratsuka, Santilli, & Pulcinelli, 1994; José & Prado, 2005). As reações químicas envolvidas no processo estão ilustradas na Figura 7, onde a primeira reação mostra a hidrólise do precursor organoalcóxissilano com a formação de grupos silanol, e as outras reações mostram a condensação dos grupos silanóis formados, dando origem aos grupos siloxano, podendo se prolongar por semanas ou meses.

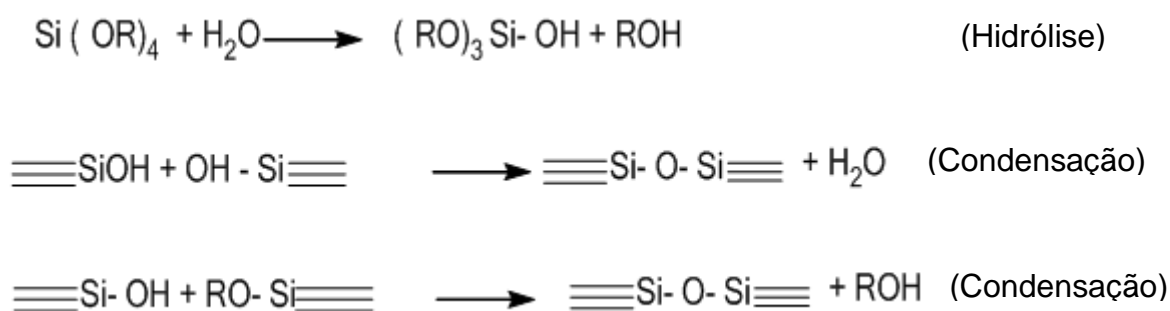
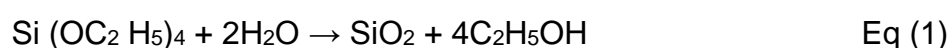


Figura 7. Esquema de ilustração das etapas do processo sol-gel.

Os precursores normalmente utilizados no processo sol-gel são os alcóxidos de silício ou organoalcóxissilanos, como por exemplo, tetrametilortotossilicato (TMOS), tetraetilortossilicato (TEOS), dentre outros, para a fase inorgânica. O TEOS é utilizado principalmente como um agente de reticulação em polímeros e como precursor para dióxido de silício. Esse, tem a propriedade de se converter facilmente em dióxido de silício mediante adição de água, de acordo com a reação abaixo:



A reação prossegue com a conversão da molécula de TEOS em um mineral sólido através da formação de ligações Si-O-Si, com a formação de partículas de sílica monodispersas (Kulprathipanja, 2010).

O processo sol-gel é relativamente complexo, pois envolve diversas variáveis, como tempo e temperatura da reação, natureza do catalisador, concentração de reagentes, etc. Estas variáveis determinam as características finais dos materiais, incluindo a porcentagem de hidrólise e condensação de grupos reativos, densidade de reticulação e homogeneidade do produto (Jose & Prado, 2005).

Para o preparo de materiais híbridos, além da rota ilustrada na Figura 7, é utilizado também o componente orgânico que aumenta a complexidade do sistema. Esses materiais híbridos podem ser classificados em duas classes conforme Figura 8: I) quando os componentes interagem através de ligações de hidrogênio ou por forças intermoleculares do tipo van der Waals; II) quando os componentes são ligados de forma covalente ou iônico-covalente diretamente ao silício com ligação Si-C (Benvenuti, Moro, Costa, & Gallas, 2009; José & Prado, 2005).

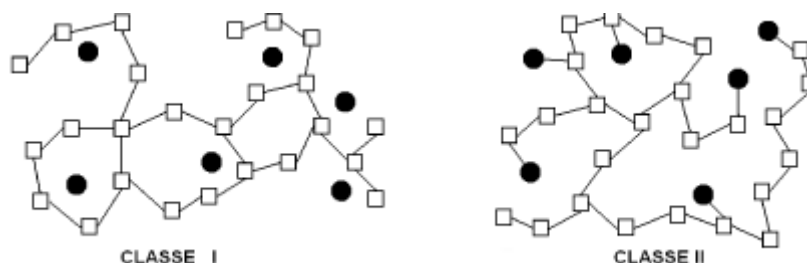


Figura 8. Representação das classes de materiais híbridos, componente inorgânico (●) e orgânico (□).

Fonte: Adaptado Benvenuti et al., (2009)

Um dos critérios para a utilização do processo sol-gel com polissacarídeos está relacionado com a compatibilidade, solubilidade, valor de pH, hidrofiliicidade e carga entre o sistema sol-gel e o polissacarídeo utilizado. Logo, se alguns dos parâmetros de compatibilidade não for adequado, pode ocorrer a formação de materiais não homogêneos ou com parcial separação de fases (Spirk et al., 2013).

3 Objetivos

3.1 Geral

Elaborar filmes híbridos de amido de feijão carioca e com diferentes teores de tetraetilortossilicato, bem como avaliar o efeito da adição do precursor inorgânico nas propriedades dos filmes.

3.2 Específicos

- Extrair amido de feijão carioca;
- Avaliar as propriedades físico-químicas, estruturais, morfológicas e térmicas do amido;
- Produzir filmes híbridos de amido de feijão carioca e com diferentes teores de tetraetilortossilicato;
- Avaliar as propriedades físicas, térmicas, mecânicas e de barreira dos filmes.

4 Material e Métodos

4.1 Material

Grãos de feijão carioca (*Phaseolus vulgaris* L.) utilizados para a extração do amido foram adquiridos no comércio local de Pelotas, RS. Os reagentes químicos utilizados foram todos de padrão analítico e nenhum tratamento prévio ao uso foi realizado. Tetraetilortossilicato 98% ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) Sigma-Aldrich, glicerol (Synth).

4.2 Métodos

4.2.1 Extração do amido de feijão carioca

O amido de feijão carioca foi extraído de acordo com o método descrito por (Rupollo et al., 2011), com algumas modificações. Os grãos de feijão carioca livre de impurezas foram primeiramente submetidos a pré-moagem para quebra dos grãos e posterior moagem utilizando um moinho de facas de escala laboratorial (Perten, 3100) para obtenção de farinha de feijão. Posteriormente, foi adicionada à farinha de feijão

uma solução contendo 0,16% de bissulfito de sódio (Synth) (razão mássico-volumétrica 1:4) por 24 h a 4 °C. Após esse período, foi realizada a drenagem do bissulfito de sódio, a amostra foi suspensa em 400 mL de água destilada e homogeneizada em misturador. A solução foi duas vezes peneirada, a primeira através de uma peneira de malha 150 mesh e posteriormente em outra peneira de malha 200 mesh. O material remanescente foi deixado em repouso durante 2 h. Em seguida, o sobrenadante foi removido e a camada de amido foi ressuspensa em água destilada e centrifugada a 4000 rpm durante 10 min. A camada superior de coloração marrom foi descartada e a camada branca foi ressuspensa em água destilada e recentrifugada a 4000 rpm durante 10 min. Esta etapa foi realizada mais uma vez e com posterior centrifugação de 4000 rpm por 5 min. Então, o amido nativo resultante foi seco em estufa com circulação de ar a 40 °C durante 16 h até um teor de umidade de aproximadamente 9%. Posteriormente, o amido foi moído em moinho laboratorial (IKA, A11 basic) e armazenado a 17 ± 2 °C em recipiente selado até a utilização.

4.2.2 Caracterização do amido nativo

4.2.2.1 Grau de pureza

Para determinar o grau de pureza os amidos foram caracterizados pela composição química. O teor de umidade foi determinado pelo método nº 44-15A, da AACC (1995), utilizando estufa a 130°C por uma hora. O teor de nitrogênio total foi determinado pelo método de Kjeldahl nº 46-13, da AACC (1995), sendo o teor de proteína bruta obtido pela multiplicação pelo fator 6,25. O teor de cinza foi analisado pelo método nº 08-01, da AACC (1995), usando mufla a 600°C até massa constante. O teor de lipídeos foi determinado pelo método nº 30-20, da AACC (1995), em extrator Soxhlet utilizando éter de petróleo (Synth) como solvente. O grau de pureza do amido foi obtido através do total de carboidratos (100) subtraindo os valores obtidos na composição química.

4.2.2.2 Teor de amilose

O teor de amilose foi determinado por método colorimétrico com iodo, conforme método de McGrane; Cornell e Rix (1998). Foi adicionado 8 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) (Synth) 90% a aproximadamente 20 mg de amido desengordurado (b.s), submetidos a agitação durante 20 min e posteriormente levados à banho termostatzado a 85°C/15 min. Após arrefecimento, o conteúdo foi transferido para balão volumétrico de 25 mL e homogeneizado. Uma alíquota de 1 mL da solução foi adicionada de 5 mL de solução de I₂/KI (0,0025 mol. L⁻¹ de I₂ e 0,0065 mol. L⁻¹ de KI) e o volume completado para 50 mL com água destilada. A solução resultante foi homogeneizada e mantida em repouso por 15 min previamente a leitura da absorbância em 600nm. Para a realização da curva de calibração foi utilizado 20 mg de amilose de batata pura (Sigma) submetida ao mesmo processo descrito para o amido, sendo retiradas alíquotas de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mL para determinação da absorbância em espectrofotômetro (Shimadzu, UVmini 1240) e construção da curva padrão.

4.2.2.3 Grupos funcionais

O amido foi caracterizado quanto aos grupos funcionais por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier acoplado a acessório de refletância total atenuada (Pike Tech, Madison) (FTIR-ATR) utilizando o equipamento Shimadzu (IRAffinity-1). A amostra foi colocada diretamente no cristal de ZnSe e analisada em um intervalo de 4000 a 500 cm⁻¹, no modo de absorbância, com 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹.

4.2.2.4 Propriedades estruturais e cristalinidade relativa

As propriedades estruturais dos grânulos de amido foram analisadas em difratômetro de raios-X (Advance Brukers, D8) usando como fonte o K α do Cu (λ = 1,5418 Å). A região de difração variou de 5 a 50°, com tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, incremento de 0,0205 e varredura de 1° min⁻¹. A cristalinidade relativa (CR) foi calculada conforme descrito por Rabek (1980), através da Equação 2.

$$CR(\%) = \left(\frac{A_c}{A_c + A_a} \right) \times 100 \quad \text{Eq (2)}$$

Onde

CR= cristalinidade relativa;

Ac=área da fase cristalina,

Aa= área da fase amorfa

4.2.2.5 Morfologia

A morfologia dos grânulos de amido foi verificada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (JEOL, JSM 6610LV). Foi incidido sobre as amostras um feixe de elétrons com voltagem de aceleração de 15 kV para o amido de feijão. A amostra foi deposita em fita de cobre junto ao *stub* de alumínio. A metalização das amostras foi realizada com Au pelo método de *sputtering* por 110 s e corrente de 20 mA, em equipamento DentonVaccum, (DeskV). A imagem do amido foi obtida com magnificação de 500x.

4.2.2.6 Propriedades térmicas

O processo de gelatinização do amido foi estudado utilizando um calorímetro diferencial de varredura (TA-60WS, Shimadzu). Foram determinadas a temperatura inicial de gelatinização (T_i), a temperatura de pico (T_p), a temperatura final (T_f) e a entalpia de gelatinização (ΔH_g). Foi pesado aproximadamente 2,5 mg da amostra em cadinho de alumínio e adicionada água destilada (1:3). O cadinho foi hermeticamente selado e deixado em repouso para estabilizar por 24 h antes da análise. O cadinho com a amostra foi aquecido, juntamente com um cadinho vazio utilizado como referência, de 30 a 120 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de N₂ de 50 mL min⁻¹.

4.2.3 Síntese dos filmes

Os filmes foram preparados pelo método *casting* e de acordo com os procedimentos utilizados por Shi, Wang, Li, & Adhikari (2013), com modificações. As

soluções filmogênicas foram preparadas na proporção: 3,0 g de amido: 0,3 g de glicerol: 100 mL de água destilada. A suspensão foi agitada a 300 rpm por 10 min a 90 °C, utilizando um reator de vidro encamisado acoplado a um banho de água termostatizado (Quimis, Q214M2). Após este período, a solução filmogênica foi resfriada até 40 °C, seguida do ajuste de pH para 9,0 com NH₄OH (37%) e da adição lenta do reagente tetraetilortossilicato (TEOS) nos teores de 0; 5,0; 20,0 e 40,0 % (m/m) TEOS. A temperatura das soluções foi mantida a 40 °C por 1 h e posteriormente, as soluções foram homogeneizadas utilizando um equipamento ultraturrax (IKA, T18B) a 15,500 rpm por 10 min em temperatura ambiente. Posteriormente, a solução foi aquecida a 40 °C e mantida por 1 h adicional a esta temperatura. Por fim, 20 g da solução foram vertidos em placa de petri (8 cm de diâmetro) e secos em estufa com circulação de ar forçado (Ethik, Brasil) por 20 h a 30 °C. Os filmes foram armazenados conforme descrito na ASTM D882-02 (ASTM, 2002) a 23 ± 2 °C e umidade relativa de 50 ± 5% por 3 e 15 dias antes da caracterização. Os filmes foram denominados ST-0, ST-5, ST-20 e ST-40, de acordo com o teor de TEOS incorporado.

4.2.4 Caracterização dos filmes

4.2.4.1 Grupos funcionais e interações

Conforme método descrito no item 4.2.2.3

4.2.4.2 Propriedades estruturais e cristalinidade relativa

Conforme método descrito no item 4.2.2.4.

4.2.4.3 Morfologia e composição semi-quantitativa por Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS)

O equipamento utilizado e o procedimento de metalização estão descritos no item 4.2.2.5. Entretanto, foi incidido sobre os filmes um feixe de elétrons com voltagem de aceleração de 10 kV. Para a análise da seção transversal, os filmes foram fraturados com N₂ líquido e depositados com o auxílio de uma pasta de carbono e esmalte incolor na superfície do *stub*. As imagens dos filmes foram obtidas com

magnificação de 1000x para as superfícies e 500x para o corte. Foram realizadas medidas pontuais na seção transversal dos filmes para obter a composição semi-quantitativa por EDS.

4.2.4.4 Propriedades térmicas

A temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) e a variação de entalpia de fusão (ΔH_m) dos filmes foi obtida utilizando um calorímetro diferencial de varredura (TA-60WS, Shimadzu). A análise dos filmes foi realizada com aproximadamente 10 mg da amostra, com temperaturas entre -100 e 250 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de N₂ de 50 mL min⁻¹.

Os filmes foram analisados em relação às características de degradação por análise térmica utilizando TGA (TA-60WS, Shimadzu). As amostras (4-6 mg) foram aquecidas de 30 a 550 °C sob atmosfera de N₂ com fluxo de 50 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

4.2.4.5 Propriedades óticas

A cor e a opacidade dos filmes foram obtidas utilizando colorímetro MINOLTA, (CR 400, Japão) e os parâmetros de cor CIELab (Comission International de l'Eclairage). O equipamento foi calibrado com uma placa de calibração branca padrão. Os parâmetros de cor obtidos foram L^* (0: preto e 100: branco), as coordenadas de cromaticidade a^* (negativo: verde e positivo: vermelho) e b^* (negativo: azul e positivo: amarelo) através da média de cinco medições, sendo uma no centro e as outras na periferia do filme. A diferença de cor (ΔE^*) foi calculada utilizando a placa padrão de acordo com a Equação 3.

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_p^*)^2 + (a^* - a_p^*)^2 + (b^* - b_p^*)^2} \quad \text{Eq (3)}$$

Onde:

L^* , a^* e b^* = valores dos parâmetros medidos nas amostras dos filmes;

L_p^* , a_p^* e b_p^* = valores dos parâmetros medidos na placa padrão branca.

A opacidade dos filmes foi calculada através da razão entre os valores obtidos para os filmes sobrepostos ao padrão preto (P_{preto}) pelo padrão branco (P_{branco}) x 100 (Hunterlab, 1997).

4.2.4.7 Espessura, solubilidade em água e Permeabilidade ao Vapor de água (PVA)

A espessura dos filmes foi obtida utilizando um micrômetro digital (INSIZE, IP-54), de acordo com o método ASTM F2251-13 (ASTM, 2013), avaliando 8 medidas de posições aleatórias para cada filme.

A solubilidade dos filmes em água foi calculada como a porcentagem de matéria seca lixiviada do filme após a imersão em água durante 24 h a 25 °C, de acordo o método proposto por Gontard et al., (1994).

A permeabilidade ao vapor de água dos filmes foi determinada pelo método ASTM E-96/ E96M-14 (ASTM, 2014) a 25 °C. As amostras de filmes foram seladas com parafina em células de permeação de alumínio, contendo cloreto de cálcio (Vetec) (0% UR). As células de permeação foram acondicionadas em dessecadores contendo solução de cloreto de sódio saturada a 75% UR. O ganho de massa do sistema foi medido durante um tempo de 7 dias e a permeabilidade ao vapor de água foi calculada através da Equação 4.

$$PVA = \frac{\Delta W}{t} \times \frac{X}{A \Delta P} \quad \text{Eq (4)}$$

Onde:

PVA= Permeabilidade ao vapor de água ($\text{g mm kPa}^{-1} \text{ dia}^{-1} \text{ m}^{-2}$);

ΔW = Ganho de massa (g);

X= espessura do filme (mm);

t= tempo (dias);

A= Área exposta ($0,005024 \text{ m}^2$);

ΔP = Diferença de pressão parcial (3,166 kPa).

4.2.4.8 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas foram determinadas utilizando um Analisador de Textura (TA.XT.plus, Stable Micro Systems) de acordo com a norma ASTM D-882-02 (ASTM, 2002). Foram determinados os parâmetros de resistência à tração, percentual de alongação no momento da ruptura e módulo de Young com separação inicial das garras de 40 mm e velocidade do teste de $0,8 \text{ mm.s}^{-1}$. Foram avaliadas 8 amostras de filme de 80 mm de comprimento e 25 mm de largura.

A resistência à tração foi calculada a partir do valor do pico máximo de força da curva de tensão-deformação. A alongação (deformação específica) foi medida como a diferença entre a distância máxima atingida antes do rompimento do filme e a distância inicial de separação (40 mm), multiplicada por 100 (Jangchud & Chinnan, 1999). O módulo de Young foi calculado através da inclinação na região linear da curva de tensão-deformação.

4.2.4.9 Grau de inchamento

O grau de inchamento foi determinado de acordo com o método descrito por Yun et al., (2008). Os filmes secos foram imersos em água destilada à temperatura ambiente durante 24 h. Após isso, os filmes foram removidos e a superfície foi seca com papel filtro. O grau de inchamento foi obtido como o percentual da diferença da massa inicial e a massa após imersão dividida pela massa inicial da amostra.

4.2.5 Análise estatística

As determinações analíticas das amostras foram realizadas em triplicata, sendo demonstradas as médias e os desvios padrão, exceto para a cristalinidade relativa e análise térmica dos amidos e filmes. Os resultados das análises foram avaliados primeiramente pelo teste Q para rejeição de dados, comparadas pelo teste de *Tukey* a 5% de nível de significância por análise de variância (ANOVA) e por *teste t* para comparação entre duas médias.

5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização do amido

5.1.1 Grau de pureza e teor de amilose

O amido de feijão carioca utilizado neste trabalho apresentou propriedades características da origem botânica. Na tabela 1 está apresentado o teor de amilose, a umidade e a composição química do amido. O amido obtido apresentou aproximadamente 99% de pureza, valores semelhantes foram encontrados por Zhou, Hoover, & Liu (2004).

Tabela 1. Teor de amilose, composição química e umidade do amido de feijão carioca.

Amostra	Amilose (%)	Proteínas (% b.s)	Lipídeos (% b.s)	Cinzas (% b.s)	Umidade (%)
Amido	34,1	0,35±0,04	0,17±0,03	0,055±0,001	8,91±0,02
Amido*	37,17	0,05±0,01	0,43±0,03	0,03±0,00	10,82±0,10

b.s= base seca *Valores da literatura relatados por Zhou, Hoover, & Liu (2004) para amido de feijão

O teor de amilose do amido de feijão obtido foi 34,1%. De acordo com Singh (2011), o amido de feijão é caracterizado por apresentar um alto teor de amilose, de 24 a 65%. Este fato torna o amido de feijão interessante para aplicação na produção de filmes, pois a amilose consiste principalmente de cadeias lineares e quando em solução, tende a formar uma rede firme e estável através de forte orientação de ligações de hidrogênio, que são formadas entre as hidroxilas o que pode atribuir melhores propriedades mecânicas aos filmes (Menzel et al., 2015).

5.1.2 Grupos funcionais e interações

A análise por espectroscopia de infravermelho foi utilizada para obter informações à respeito dos grupos funcionais presentes na amostra e as possíveis interações que podem ocorrer entre esses grupamentos. Isso é possível, através da

excitação dos modos vibracionais pela incidência do feixe de infravermelho sobre as amostras.

Segundo os resultados obtidos pode-se observar na Figura 9 o espectro referente a amostra de amido, no qual são evidenciadas as bandas características de $\nu(\text{OH})$ centrada em 3300 cm^{-1} , seguida de $\nu_a(\text{CH})$ e $\nu_s(\text{CH})$ de metilenos entre 3000 e 2800 cm^{-1} (Colthup, Daly, & Wiberley, 1990).

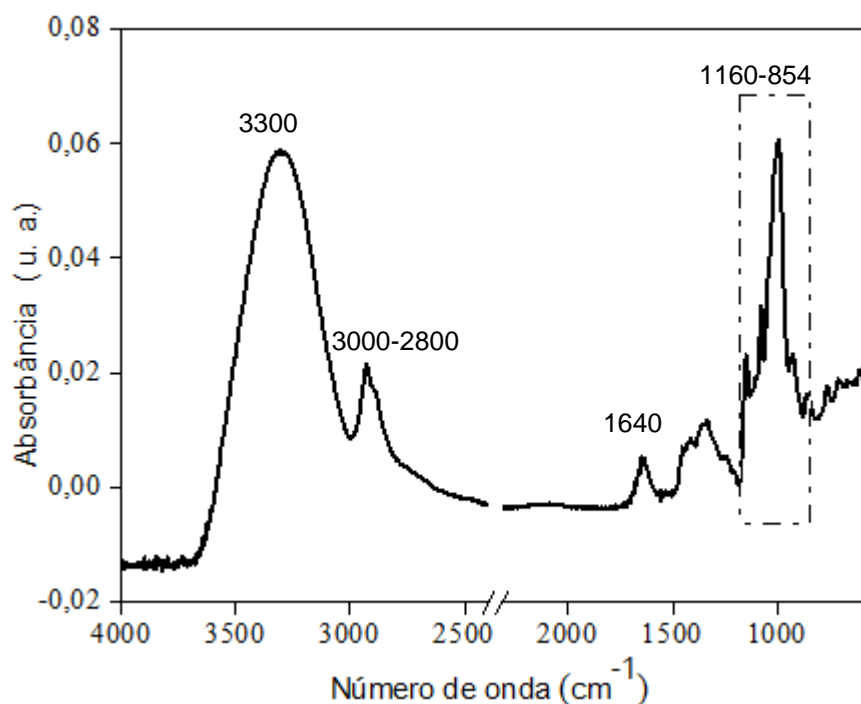


Figura 9. Espectro do amido de feijão carioca obtido por FTIR-ATR.

Devido a amostra de amido possuir caráter hidrofílico o espectro apresenta a banda de $\delta(\text{H-O-H})$ em 1640 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída à água adsorvida na superfície. A região em destaque entre 1160 e 854 cm^{-1} resalta os modos vibracionais característicos das ligações glicosídicas do amido, entre os átomos oxigênio e carbono (C-O-C) (Colthup, Daly, & Wiberley, 1990).

5.1.3 Difratoograma de raios-X e cristalinidade relativa

A Figura 10 apresenta o difratograma do amido de feijão carioca. De acordo com o padrão de cristalinidade obtido por DRX, o amido pode ser classificado como

do tipo A (cereais), B (tubérculos) ou C (leguminosas) sendo este padrão influenciado pela origem botânica. Neste trabalho o amido de feijão carioca apresentou padrão de difração tipo C, característico de leguminosas, onde são observados picos nos ângulos de difração $2\theta = 5,6, 15, 17, 23$ e 26° semelhantes aos observados no estudo realizado por Rupollo et al., (2011) para amido de feijão carioca armazenado em diferentes condições atmosféricas. Ainda, pode ser classificado como do tipo C_a, devido a maior predominância do tipo A, relatado por (Cai & Wei, 2013) para feijão guandu. Em relação a cristalinidade relativa o mesmo apresentou 34,0%.

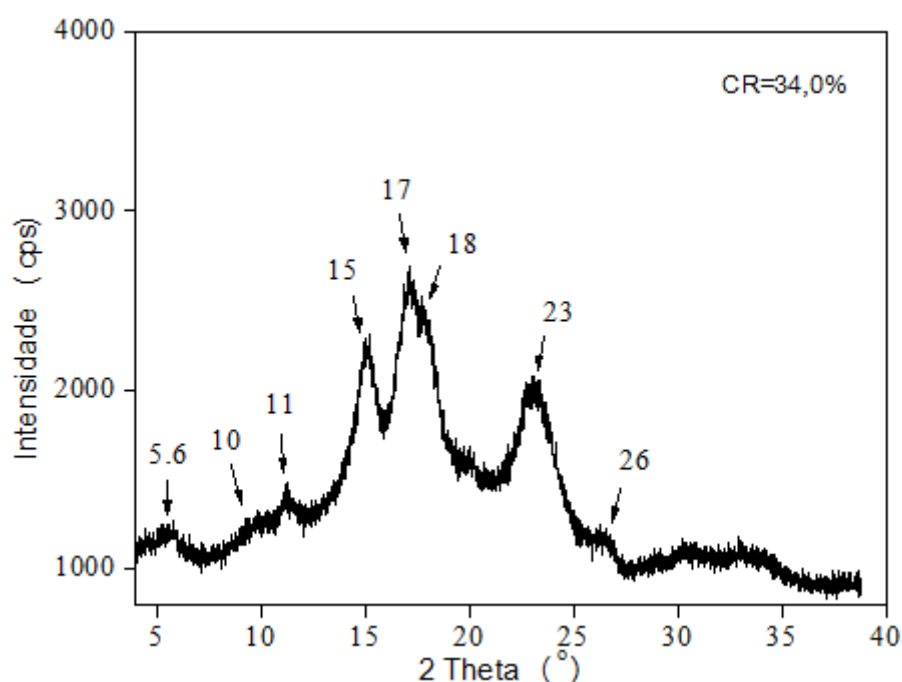


Figura 10. Padrão de difração de raios-X e cristalinidade relativa do amido de feijão carioca.

5.1.4 Morfologia

A Figura 11 mostra a imagem da superfície dos grânulos de amido de feijão carioca obtida por MEV. Os grânulos apresentam morfologias oval e esférica, com tamanhos diferentes, bem como superfícies lisas, sem fissuras, conforme relato de Vanier et al., (2012).

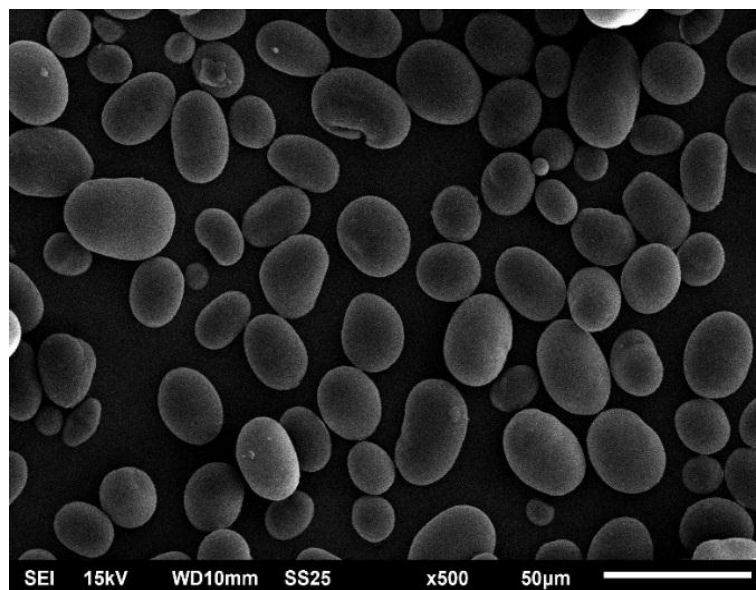


Figura 11. Imagem de MEV obtida para grânulos de amido de feijão carioca (500x).

5.1.5 Propriedades térmicas

A análise do amido de feijão carioca por DSC mostrou que a temperatura inicial, de pico e final de gelatinização foram 66,9, 73,7 e 81,2 °C, respectivamente, apresentando valor de entalpia de gelatinização de 9,90 J/g conforme termograma ilustrado na Figura 12. Estes valores foram semelhantes aos encontrados por Vanier et al., (2012) ao estudar amido de feijão nativo e oxidado, com diferentes concentrações de cloro ativo.

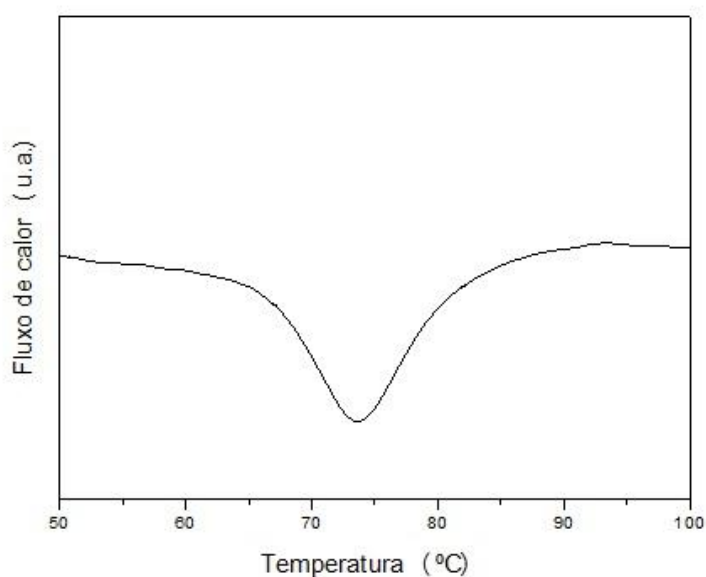


Figura 12. Termograma de DSC do amido de feijão carioca.

5.2 Caracterização dos filmes

5.2.1 Avaliação macroscópica

Os filmes elaborados a partir de amido de feijão carioca e glicerol, com e sem TEOS, apresentaram-se homogêneos, sem bolhas e o lado do filme em contato com a placa de Petri apresentou maior brilho em todos os teores de TEOS adicionados (Figura 13).

A adição de TEOS não afetou a aparência global dos filmes nas concentrações de 5% e 20%. Por outro lado, os filmes elaborados com adição de 40% de TEOS visualmente apresentaram-se mais opacos em relação aos demais, sendo observadas regiões de maior opacidade na mesma amostra de filme, o que poderia indicar um excesso na quantidade de precursor inorgânico utilizado na síntese.



Figura 13. Avaliação macroscópica dos filmes ST-0 (a), ST-5 (b), ST-20 (c) e ST-40 (d).

5.2.2 Grupos funcionais e interações

A Figura 14 apresenta os espectros de FTIR-ATR dos filmes de amido com diferentes teores de TEOS. O espectro do filme de amido e glicerol (Figura 14a) não apresentou bandas distintas do espectro de amido de feijão (Figura 9). No entanto, os espectros dos filmes com adição do precursor inorgânico apresentam, na região em destaque entre 1180-865 cm^{-1} , um alargamento à medida que o teor de TEOS aumenta, indicando a presença de novos modos vibracionais que podem ser atribuídos a $\nu_a(\text{SiO})$ (Colthup, Daly, & Wiberley, 1990) da sílica formada durante a síntese.

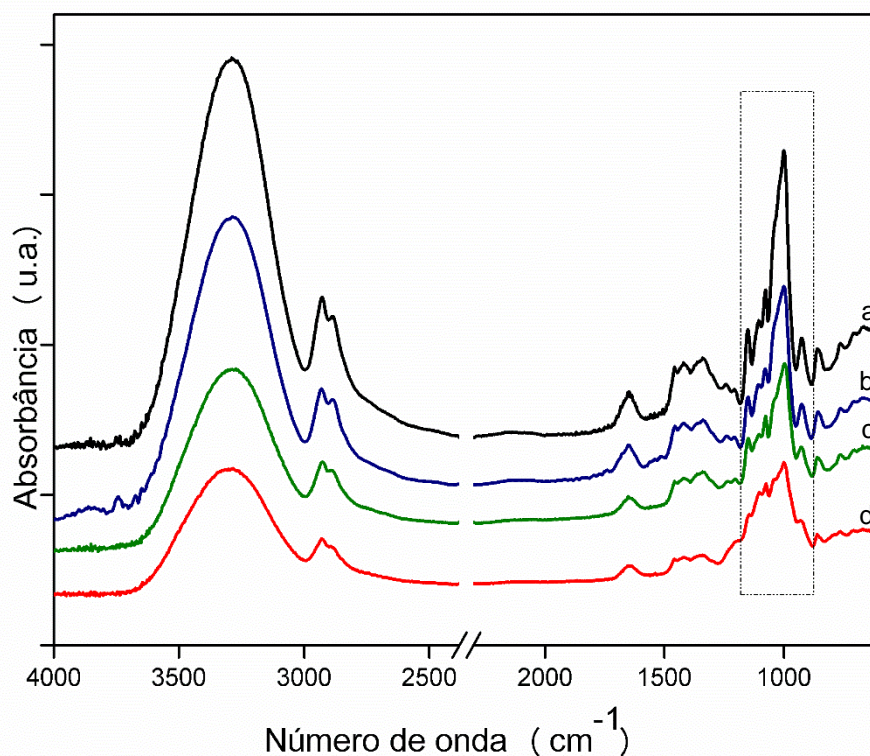


Figura 14. Espectros de FTIR-ATR dos filmes ST-0 (a), ST-5 (b), ST-20 (c) e ST-40 (d) realizada a partir de 15 dias de armazenamento.

Vale a pena ressaltar que bandas atribuídas a ligações do tipo Si-O-C, que poderiam indicar a formação de ligações químicas entre a matriz polimérica e o precursor inorgânico, são observadas na mesma região das bandas de ligações do tipo Si-O-Si, tornando difícil a atribuição de modos vibracionais a formação de ligações

covalentes entre os componentes orgânico e inorgânico. Por outro lado, a banda larga de estiramento $\nu(\text{OH})$ entre 3500 e 3000 cm^{-1} sugere uma grande extensão de ligações de hidrogênio entre os componentes do filme.

5.2.3 Difratoograma de raios-X e cristalinidade relativa

A Figura 15 apresenta os difratogramas dos filmes com diferentes teores de TEOS.

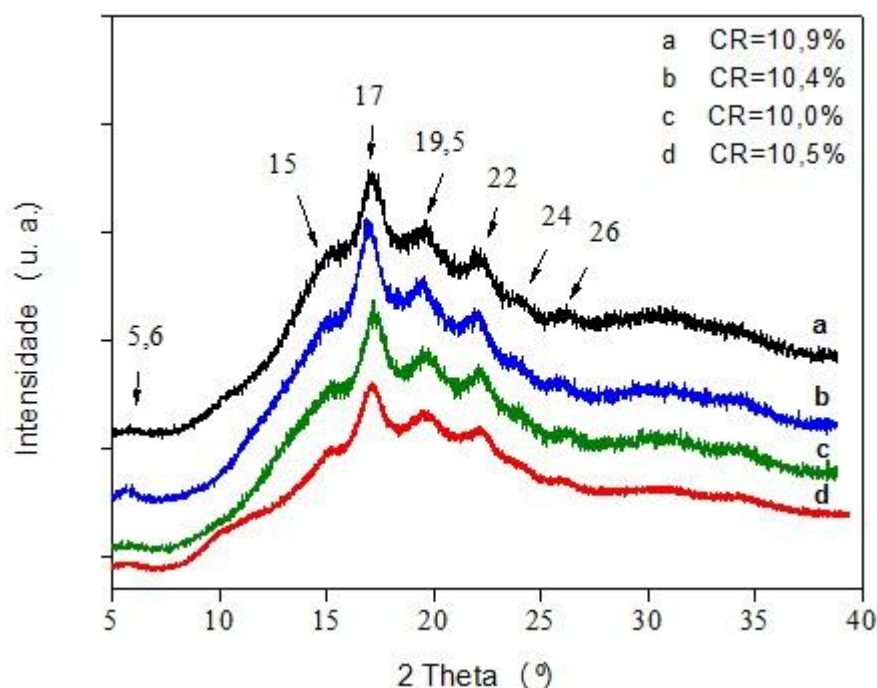


Figura 15. Difratoogramas de raios-X dos filmes ST-0 (a), ST-5 (b), ST-20 (c) e ST-40 (d).

Os difratogramas mostram que a adição do precursor inorgânico TEOS nos filmes não afetou significativamente o perfil dos picos nos ângulos de difração e nem a cristalinidade relativa dos mesmos quando comparado ao filme nativo. A presença do índice de CR nos filmes, independente da adição de TEOS, sugere que durante o processo de secagem dos filmes ocorre a recristalização da amilose e da amilopectina através do processo de retrogradação.

5.2.4 Morfologia e composição semi-quantitativa por Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (MEV/EDS)

A imagem da superfície dos filmes elaborados com amido de feijão, com e sem adição de TEOS, estão apresentados na Figura 16. Os filmes de amido elaborados com adição de TEOS, independentemente do teor, apresentaram superfície mais compacta.

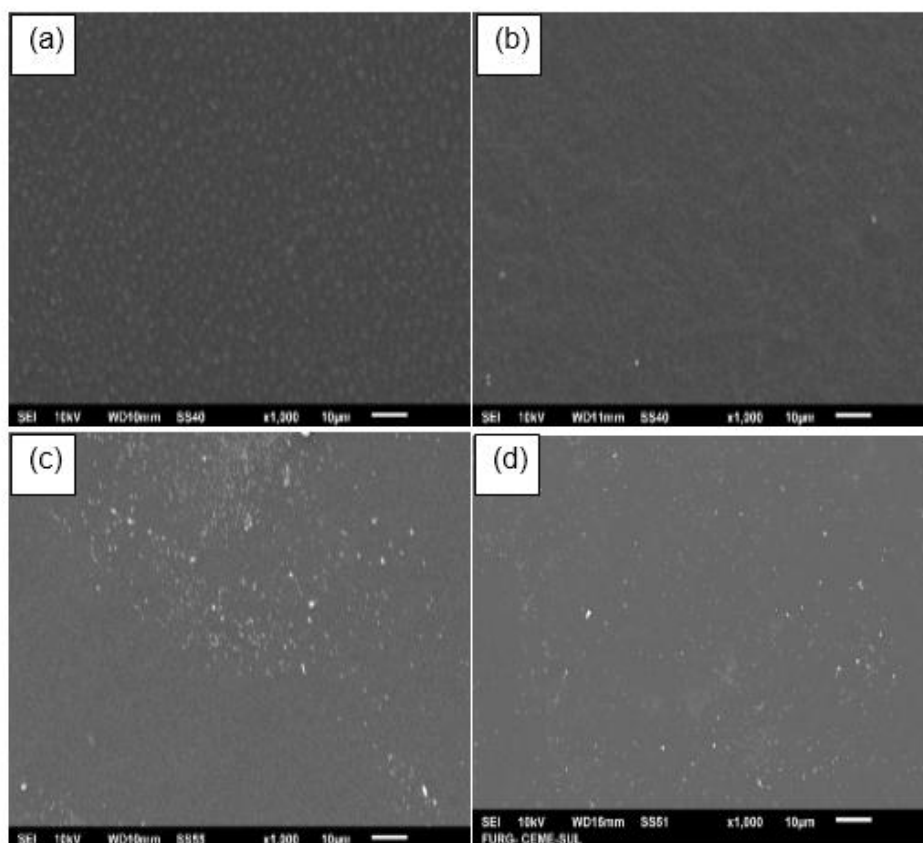


Figura 16. Imagens representativas de MEV da superfície dos filmes ST-0 (a), ST-5 (b), ST-20 (c) e ST-40 (d).

Xiong, Tang, Tang, & Zou (2008) estudaram a adição de nano-SiO₂ em filmes de amido de milho e polivinil álcool e observaram que a adição acarreta em filmes com superfície mais lisa, sugerindo que ocorreu um aumento na miscibilidade e na compatibilidade dos componentes nos filmes. Além disso, os autores reportaram que as nanopartículas de sílica apresentavam ligações insaturadas na superfície, favorecendo as ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila das moléculas de amido e polivinil álcool, bem como a formação de ligações C-O-Si, fazendo com que

os filmes apresentassem superfície mais lisa e compacta. Isto poderia justificar a morfologia da superfície dos filmes deste estudo, sugerindo assim interação entre as cadeias de amido e o reagente TEOS apresentando uma superfície mais contínua. Além disso, pode-se observar a presença de partículas brancas da formação do material silicático durante a síntese.

Pela análise semiquantitativa obtida por de EDS em pontos diferentes da seção transversal dos filmes, Figura 17, é possível verificar a distribuição do amido e das partículas de sílica obtidas a partir da hidrólise e condensação do TEOS. O filme ST-0 é constituído apenas por componentes orgânicos, glicerol e amido, o que foi verificado pela presença de C e O nos espectros de EDS. Os filmes contendo diferentes teores de TEOS apresentaram C, O e Si distribuídos em todo o filme. Vale ressaltar, que os picos observados em todos os espectros entre 2,0 e 2,5 keV é atribuído ao Au o qual é utilizado durante a etapa de metalização no preparo da amostra para a análise.

O resultado da análise em diversos pontos mostrou que a distribuição de C, O e Si não é homogênea para teores maiores do que 5% de TEOS. De acordo com a Tabela 2 o filme ST-5 apresentou aproximadamente 55% de silício tanto no centro quanto na borda do filme. Por outro lado, o filme ST-20 apresentou teores de 76 e 52% de silício na borda e no centro, respectivamente. O filme ST-40 apresentou teores de 97 e 89% de silício na borda e no centro do filme, respectivamente. Como pode ser observado, os teores de silício na borda são maiores do que no centro para os filmes ST-20 e ST-40.

Tabela 2. Teores de silício na borda e no centro da seção transversal dos filmes com diferentes teores de TEOS.

Teor de TEOS (%)	Teor de Si (%)	
	Borda	Centro
5	55	55
20	76	52
40	97	89

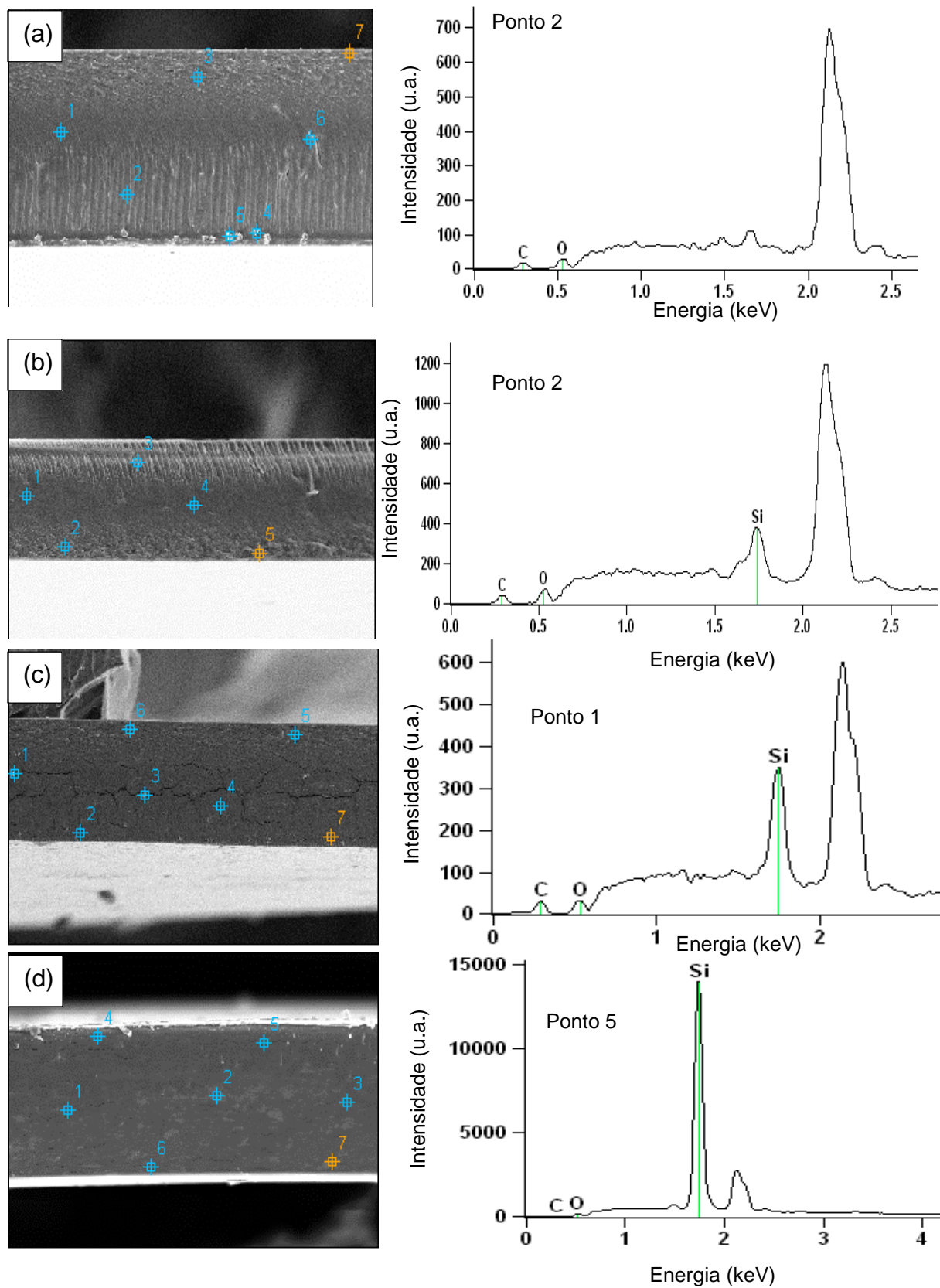


Figura 17. Micrografias com magnificação de 500x (esquerda) e espectros de EDS (direita) dos filmes ST-0 (a), ST-5(b), ST-20 (c) e ST-40 (d).

As imagens de MEV da superfície dos filmes, Figura 16 (c, d), mostram que os filmes ST-20 e ST-40 apresentam um grande número de pontos brancos na superfície, ao contrário do filme ST-5. Este resultado sugere que esteja havendo segregação do material inorgânico para as bordas do filme, ou pelo menos, a formação de uma fase mais rica em silício na borda do filme, devido a adição de um excesso de material inorgânico.

Embora seja possível observar a presença de silício nos filmes ST-5, ST-20 e ST-40, não é possível concluir que o silício está ligado covalentemente à matriz polimérica de amido formando ligações do tipo C-O-Si.

5.2.5 Propriedades térmicas

As Figuras 18 e 19 apresentam os termogramas de DSC dos filmes com os respectivos teores do precursor inorgânico. A Figura 18 mostra a região onde pode ser observada a temperatura de transição vítrea (T_g) dos filmes, característica para misturas parcialmente miscíveis (Machado & Matos, 2004). Para o filme ST-0 pode ser observado um maior declive em torno de -30 °C, seguido de uma região de 20-40 °C como observado no estudo de Morales, Candal, Famá, Goyanes, & Rubiolo, (2015). Em relação a adição de TEOS, não foi observado o declive em temperaturas negativas, mas ocorreu um deslocamento do intervalo onde ocorre a T_g com a adição deste precursor, sendo observado na região de 15-36 °C, 20-23 °C e 7-20 °C para os filmes ST-5, ST-20 e ST-40, respectivamente. A T_g está relacionada com a fase amorfa presente no material e indica uma redução no movimento de cadeias moleculares pela diminuição da temperatura de análise, apresentando um comportamento vítreo abaixo da T_g . Acima da T_g as cadeias do material polimérico apresentam flexibilidade (Callister, 2002).

De acordo com Frone, Nicolae, Gabor, & Panaitescu (2015) alguns fatores podem influenciar o aumento da temperatura característica de transição vítrea e temperatura de fusão, como ligações cruzadas, interações entre as cadeias e a liberação de água. O aumento da T_g pode estar relacionado com uma mobilidade restrita das cadeias poliméricas, o que pode sugerir uma forte interação entre as cadeias do amido e do precursor através de ligações de hidrogênio intermoleculares conferindo uma maior rigidez.

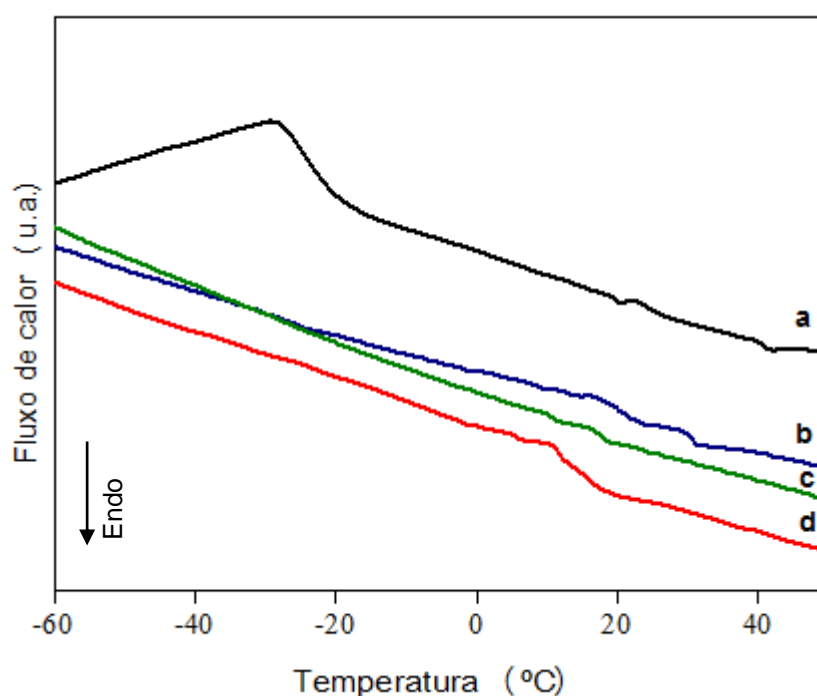


Figura 18. Termogramas de DSC dos filmes ST-0 (a), ST-5 (b), ST-20 (c) e ST-40 (d) para as regiões de temperatura de transição vítrea.

A Figura 19 apresenta os termogramas com picos relacionados à cristalização (flechas) e temperatura de fusão (T_m), perfil característico de amostras submetidas a um resfriamento brusco antes do aquecimento (Machado & Matos, 2004), o qual foi realizado com a finalidade de observar a T_g . Em relação aos picos de cristalização pode ser observado um deslocamento na faixa de temperatura com a adição do precursor, o que sugere uma acomodação diferente das cadeias. Entretanto, estes valores não podem ser comparados tendo em vista que o resfriamento da amostra foi realizado sem um controle. Picos de cristalização próximos a T_m estão relacionados com alta mobilidade das cadeias o que dificulta a manutenção de um arranjo organizado permanente (Lucas, Soares, & Monteiro, 2001). A temperatura de fusão a qual está associada a fase cristalina do amido, e a entalpia de fusão (ΔH_m) dos filmes estão mostrados na Tabela 3.

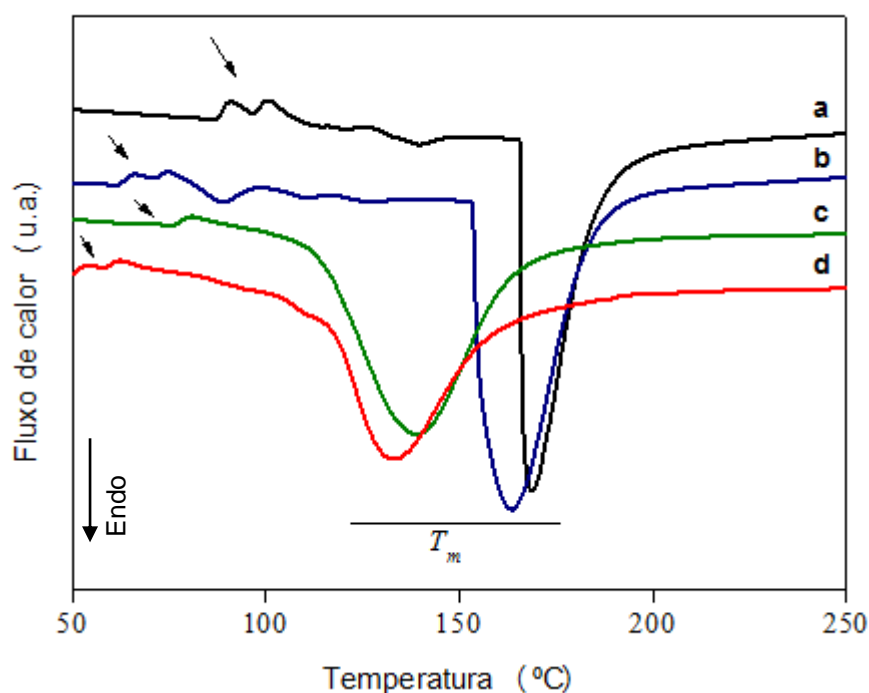


Figura 19. Termogramas de DSC dos filmes ST-0 (a), ST-5 (b), ST-20 (c) e ST-40 (d) para as regiões de temperatura de fusão.

Tabela 3. Temperatura de fusão (T_m) e entalpia de fusão (ΔH_m) dos filmes.

Filme	T_m inicial (°C)	T_m pico (°C)	T_m final (°C)	ΔT_m (final- inicial) (°C)	ΔH_m (J.g ⁻¹)
ST-0	165,5	169,0	185,0	19,5	176,3
ST-5	153,3	163,7	183,1	29,8	249,5
ST-20	113,4	139,0	163,5	50,0	268,4
ST-40	117,2	133,0	157,4	42,3	223,5

Segundo Lucas, Soares, & Monteiro (2001) o aquecimento além da temperatura de cristalização do material resulta no surgimento de um pico endotérmico correspondente a temperatura de fusão do material analisado, o qual está relacionado a um movimento das cadeias moleculares devido à destruição das regiões cristalinas pelo aumento da temperatura. O pico endotérmico está associado com a fusão da região cristalina do amido, o qual é reorganizado durante o processo de retrogradação na síntese do filme (Tongdeesoontorn et al., 2009).

Neste trabalho, o aumento na concentração de TEOS na solução filmogênica proporcionou uma diminuição na temperatura inicial, na temperatura de pico e na temperatura final da fusão da fase cristalina nos filmes elaborados. Observou-se também um alargamento do pico quando o teor de TEOS aumentou. O deslocamento do pico para menores temperaturas, associado ao alargamento indica uma heterogeneidade na fase cristalina dispersa na matriz polimérica de amido, de modo que a fusão da fase cristalina ocorre em um grande intervalo de temperatura.

Lim et al., 2015, quando avaliou as propriedades de barreira, resistência à água e oxigênio de filmes híbridos de álcool polivinílico e ácido bórico, encontraram resultados semelhantes, como diminuição da T_m e ampliação da faixa de acordo com o aumento da adição de ácido bórico. Os autores reportam que o decréscimo da T_m indica que o tamanho do domínio e a quantidade de cristais do polímero diminui, o que está relacionado com uma desaceleração do movimento molecular pela formação de ligação cruzada.

Cabe salientar que o deslocamento para menores temperaturas e o alargamento do pico estão relacionados a organização das cadeias e consequentemente, ao tamanho e cristalinidade a fase cristalina. A adição do precursor inorgânico parece afetar a reorganização das cadeias durante o processo de retrogradação na síntese dos filmes. Vale a pena mencionar que o termograma do filme ST-0 mostrou um pico de fusão estreito e abrupto (Figura 19a) no início do processo comparado aos filmes contendo TEOS.

A entalpia de fusão indica quanto calor é necessário para ocorrer a fusão. A presença do precursor inorgânico nos filmes aumenta o valor da entalpia de fusão, ou seja, se faz necessário uma maior quantidade de calor para que ocorra a fusão, sugerindo uma maior interação entre os componentes orgânicos e inorgânicos, o que dificulta a movimentação das cadeias do polissacarídeo no filme.

Em relação a avaliação da estabilidade térmica dos materiais tem sido utilizada a análise termogravimétrica (TGA), pois estabelece as temperaturas de degradação térmica dos constituintes. Os perfis termogravimétricos dos filmes estão apresentados na Figura 20. Perdas de massa até 120 °C podem ser atribuídas a perda de moléculas de água adsorvidas no filme devido ao seu caráter hidrofílico.

Na faixa de temperatura entre 120 e 170 °C não é observada perda de massa para os filmes ST-0, ST-5 e ST-20, o que é representado por um platô na curva. A

partir dessa temperatura até o próximo degrau da curva de TGA (170- 280 °C), ocorre uma possível desidroxilação dos componentes do filme, os quais estão ligados por ligações de hidrogênio. Segundo Lawal, Adebowale, Ogunsanwo, Barba, & Ilo (2005), a temperatura de degradação do glicerol encontra-se na faixa de 120 °C a 300 °C, o que pode ser atribuída a esta faixa de degradação.

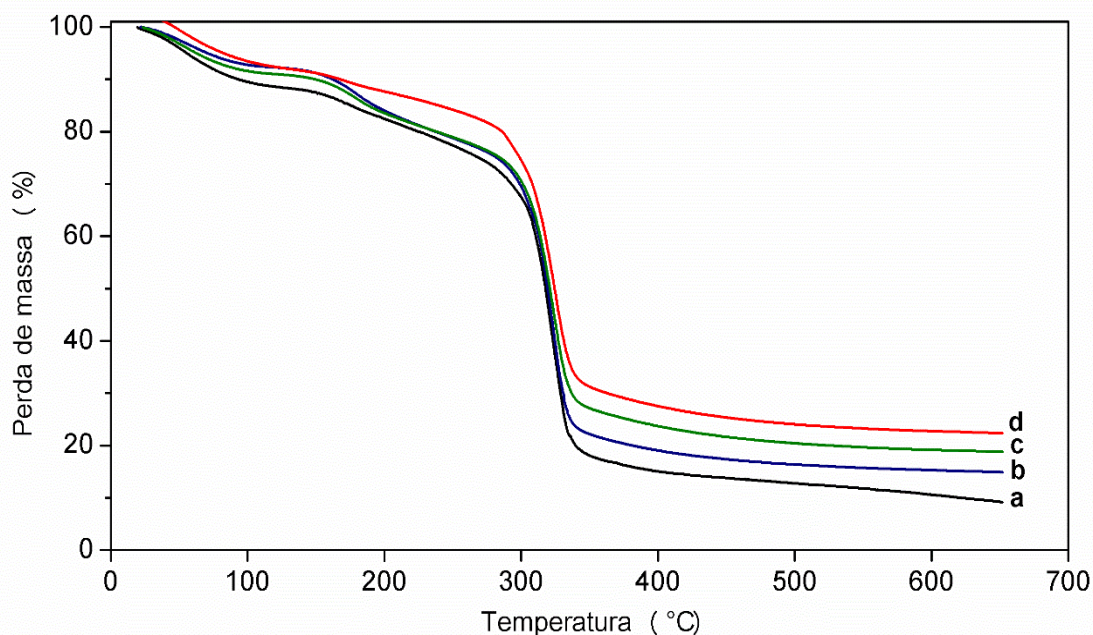


Figura 20. Termogramas dos filmes de amido de feijão carioca e TEOS ST-0 (a), ST-5 (b), ST-20 (c) e ST-40 (d)

De acordo com o termograma, pode ser observado que os filmes ST-0, ST-5 e ST-20 apresentam um perfil semelhante, com a presença do platô. Já no filme ST-40 o platô quase não é observado, apresentando um perfil contínuo de perda de massa. Tendo em vista que o filme apresenta um alto teor de sílica, pode indicar a desidroxilação lenta deste componente durante a análise e possivelmente, uma forte interação com os componentes orgânicos, evitando a degradação de moléculas pequenas como o glicerol. Assim, apresenta uma maior resistência inicial à degradação pela temperatura, bem como uma perda lenta e contínua até 280 °C. Vale destacar, que a perda de massa para os filmes ST-0, ST-5, ST-20 e ST-40 foi de 26%, 24%, 24% e 21% até 280 °C.

A intensa perda de massa em uma única etapa entre de 280 e 350 °C corresponde a decomposição térmica da cadeia carbônica dos componentes

orgânicos do filme apresentando 55%, 52%, 48% e 49%, respectivamente. Dessa forma, os filmes ST-5, ST-20 e ST-40 apresentaram uma perda de massa ligeiramente menor do que o filme ST-0, o que está de acordo com os teores crescentes de material inorgânico adicionado ao filme.

5.2.7 Espessura, propriedades óticas e permeabilidade ao vapor de água dos filmes

Os filmes ST-0, ST-5, ST-20 e ST-40 apresentaram espessura de 0,103; 0,106; 0,107 e 0,114 mm, respectivamente, nos filmes armazenados por 3 dias em dessecador com solução saturada de nitrato de magnésio hexahidratado a 25 °C. Os filmes armazenados por 15 dias apresentaram espessura de 0,099; 0,097; 0,104 e 0,118 mm para ST-0, ST-5, ST-20 e ST-40, respectivamente (Tabela 4). Desta forma, observou-se que a adição de TEOS proporcionou um leve aumento na espessura dos filmes, em virtude da presença de um maior teor de sólidos no meio. Quando comparados os tempos de armazenamento os filmes ST-5 e ST-20 armazenados por um maior período apresentaram espessuras menores.

Tabela 4. Espessura dos filmes de amido de feijão carioca com diferentes teores de TEOS, acondicionados por 3 e 15 dias antes da análise.

Teor de TEOS (%)	Espessura (mm)	
	Tempo de armazenamento (dias)	
	3	15
0	0,103 ± 0,004 ^{bns}	0,099 ± 0,003 ^{bc}
5	0,106 ± 0,003 ^{b*}	0,097 ± 0,005 ^c
20	0,107 ± 0,001 ^{b*}	0,104 ± 0,003 ^b
40	0,114 ± 0,004 ^{ans}	0,118 ± 0,004 ^a

As propriedades óticas obtidas para estes filmes estão apresentadas na Tabela 5. Tanto a cor quanto a opacidade são características importantes de aparência, que são dependentes da estrutura química e da espessura do material. Essas propriedades estão diretamente relacionadas com a aplicação e aceitação da embalagem por parte dos consumidores (Li et al., 2015).

De acordo com a Tabela 5, os filmes ST-40 apresentam um menor valor médio de luminosidade, bem como um leve aumento no parâmetro b^* o que significa que os filmes apresentaram coloração mais amarelada. Não houve diferença entre os parâmetros de cor a^* dos filmes, com exceção do filme ST-20 em 3 dias de armazenamento que apresentou uma coloração com menor tendência ao vermelho.

Tabela 5. Cor e opacidade dos filmes de amido de feijão carioca com diferentes teores de TEOS, acondicionados por 3 e 15 dias antes da análise.

Parâmetros	Teor de TEOS (%)	Tempo de armazenamento (dias)	
		3	15
L^*	0	$95,52 \pm 0,13^{bc*}$	$95,81 \pm 0,08^a$
	5	$95,71 \pm 0,15^{ab*}$	$95,45 \pm 0,07^b$
	20	$95,82 \pm 0,12^{a*}$	$95,51 \pm 0,11^b$
	40	$95,43 \pm 0,12^{c\ ns}$	$95,32 \pm 0,26^b$
a^*	0	$0,27 \pm 0,04^{a\ ns}$	$0,28 \pm 0,02^a$
	5	$0,23 \pm 0,01^{a\ ns}$	$0,23 \pm 0,04^a$
	20	$0,14 \pm 0,04^{b\ ns}$	$0,23 \pm 0,04^a$
	40	$0,27 \pm 0,01^{a\ ns}$	$0,24 \pm 0,06^a$
b^*	0	$2,18 \pm 0,04^{c*}$	$2,26 \pm 0,01^b$
	5	$2,38 \pm 0,08^{b*}$	$2,51 \pm 0,15^c$
	20	$2,50 \pm 0,13^{b\ ns}$	$2,52 \pm 0,07^c$
	40	$2,71 \pm 0,05^{a\ ns}$	$2,70 \pm 0,08^a$
ΔE	0	$1,06 \pm 0,06^{a*}$	$0,86 \pm 0,04^a$
	5	$0,88 \pm 0,04^{b\ ns}$	$0,95 \pm 0,09^a$
	20	$0,80 \pm 0,05^{b*}$	$0,91 \pm 0,05^a$
	40	$0,83 \pm 0,04^{b\ ns}$	$0,90 \pm 0,18^a$
Opacidade	0	$10,13 \pm 0,32^{a\ ns}$	$9,98 \pm 0,28^b$
	5	$10,17 \pm 0,57^{a\ ns}$	$9,33 \pm 0,50^b$
	20	$10,43 \pm 0,67^{a\ ns}$	$9,46 \pm 0,47^b$
	40	$10,49 \pm 0,27^{a*}$	$11,81 \pm 0,57^a$

^a Letras minúsculas distintas na mesma coluna (para cada parâmetro) representam diferenças significativas entre as médias submetidas ao teste de Tukey ($p < 0,05$). * e ^{ns} representam significativo e não significativo, respectivamente, para valores na mesma linha submetidos ao teste t a 5% de probabilidade de erro.

Comparando os filmes com diferentes teores de TEOS em diferentes tempos de armazenamento, foi observado que o filme T-40 apresentou maior opacidade quando armazenado por 15 dias, o que pode estar relacionado ao fenômeno de

envelhecimento (Yao et al., 2011) por condensação das espécies inorgânicas em sílica (Gay et al., 2005), que pode ocorrer durante o armazenamento. Nesta etapa de armazenamento poderia ocorrer também a condensação de espécies de amido e sílica, formando as ligações C-O-Si. Entretanto, não é possível concluir que este tipo de ligação química esteja presente nos filmes.

A Tabela 6 mostra os valores de permeabilidade ao vapor de água dos filmes com diferentes concentrações de TEOS armazenados por 3 e 15 dias antes da análise.

Tabela 6. Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de amido de feijão com diferentes teores de TEOS, armazenados por 3 e 15 dias antes da análise, acompanhados durante 7 dias de análise.

Tempo de análise (dias)	Tempo de armazenamento (dias)	PVA (g mm m ⁻² dia ⁻¹ kPa ⁻¹)			
		Teor de TEOS (%)			
		0	5	20	40
1	3	1,79 ± 0,15 ^{aAns}	1,68 ± 0,08 ^{aA ns}	1,67 ± 0,01 ^{aA*}	2,08 ± 0,37 ^{aAns}
	15	1,71 ± 0,19 ^{aA}	1,92 ± 0,60 ^{aA}	1,79 ± 0,04 ^{bA}	1,42 ± 0,15 ^{aA}
2	3	1,74 ± 0,18 ^{aBns}	1,40 ± 0,04 ^{bCns}	1,44 ± 0,01 ^{bBCns}	2,12 ± 0,18 ^{aA*}
	15	2,03 ± 0,45 ^{aA}	1,75 ± 0,55 ^{aA}	1,52 ± 0,16 ^{abA}	1,45 ± 0,07 ^{aA}
3	3	1,73 ± 0,14 ^{aBns}	1,30 ± 0,06 ^{bcCns}	1,35 ± 0,00 ^{cCns}	2,15 ± 0,12 ^{aA*}
	15	2,06 ± 0,48 ^{aA}	1,62 ± 0,44 ^{aA}	1,37 ± 0,11 ^{aa}	1,43 ± 0,04 ^{aA}
4	3	1,74 ± 0,19 ^{aBns}	1,24 ± 0,07 ^{bcCns}	1,29 ± 0,02 ^{dCns}	2,09 ± 0,14 ^{aA*}
	15	2,15 ± 0,55 ^{aA}	1,59 ± 0,41 ^{aA}	1,33 ± 0,11 ^{aA}	1,45 ± 0,07 ^{aA}
5	3	1,72 ± 0,21 ^{aBns}	1,21 ± 0,07 ^{bcCns}	1,27 ± 0,02 ^{deCns}	2,08 ± 0,10 ^{aA*}
	15	2,24 ± 0,60 ^{aA}	1,55 ± 0,39 ^{aAa}	1,31 ± 0,10 ^{aA}	1,45 ± 0,05 ^{aA}
6	3	1,73 ± 0,22 ^{aAns}	1,19 ± 0,09 ^{cBns}	1,26 ± 0,03 ^{deBns}	2,04 ± 0,09 ^{aA*}
	15	2,24 ± 0,58 ^{aA}	1,55 ± 0,44 ^{aAB}	1,32 ± 0,09 ^{aB}	1,45 ± 0,05 ^{aAB}
7	3	1,72 ± 0,22 ^{aAns}	1,15 ± 0,10 ^{cBns}	1,23 ± 0,03 ^{eBns}	2,05 ± 0,08 ^{aA*}
	15	2,24 ± 0,58 ^{aA}	1,55 ± 0,44 ^{aA}	1,32 ± 0,09 ^{aA}	1,44 ± 0,05 ^{aA}

^a Letras minúsculas distintas na mesma coluna para cada tempo de armazenamento e ^A letras maiúsculas distintas na mesma linha representam diferenças significativas entre as médias submetidas ao teste de Tukey (p < 0,05). * e ^{ns}, significativo e não significativo, respectivamente, para valores entre colunas para o mesmo tempo de análise submetidas ao teste t a 5% de probabilidade de erro.

A permeabilidade ao vapor de água é a medida da facilidade com que o vapor de água pode permear o material. Os filmes armazenados por 3 dias apresentaram menores valores de PVA quando comparados aos filmes armazenados por 15 dias, com exceção do filme ST-40. O filme ST-5, armazenado por 3 dias, apresentou uma diminuição nos valores PVA ao longo do período de 7 dias de realização da análise, o mesmo foi observado para o filme ST-20, porém este apresentou uma diminuição para ambos os tempos de armazenamento. Em relação ao filme ST-40, não foi observada uma diferença significativa durante 7 dias de análise, sendo que menores valores de PVA foram obtidos desde o início para 15 dias de armazenamento.

O tempo de armazenamento e o teor de TEOS parecem ser parâmetros importantes para se conseguir películas com menores valores de PVA para serem empregados como embalagem de alimentos. As diferenças nos valores de PVA podem ser atribuídas a alterações na estrutura da película durante o armazenamento (Romero-Bastida et al., 2005), pois a utilização de alguns reagentes podem evitar a retrogradação do amido, que ocorre durante o armazenamento dos filmes e leva a cristalização, o que pode sugerir que um maior teor de TEOS, com maior tempo de armazenamento pode atuar neste sentido (Morales, Candal, Famá, Goyanes, & Rubiolo, 2015).

Durante a utilização de um maior tempo de armazenamento podem ocorrer interações entre os componentes orgânicos e inorgânicos, reduzindo os grupos hidroxila disponíveis e diminuindo o coeficiente de solubilidade nos filmes (Morales et al., 2015). Ainda, podendo levar a reações de condensação da sílica. O produto de difusividade de água e o coeficiente de solubilidade de água no filme estão diretamente relacionados com a permeabilidade ao vapor de água numa matriz polimérica (Müller, Yamashita, & Laurindo, 2008). Assim, reduzindo o transporte de água por difusão no polímero através da incorporação de um reagente, bem como diminuindo o coeficiente de solubilidade pode acarretar numa diminuição na permeabilidade ao vapor de água.

Vale ressaltar que a propriedade de permeabilidade ao vapor de água está diretamente relacionada com a aplicação pretendida e é de grande importância para a manutenção ou aumento da vida de prateleira dos alimentos, tendo em vista a possibilidade de transferência de água a partir do ambiente interno ou externo através da parede do polímero. Por exemplo, para aplicação em alguns alimentos, a

transferência de água deve ser mínima possível, evitando transferência de massa e proporcionando condições ideais para preservação do alimento. A embalagem deve apresentar, portanto, um baixo valor de PVA. Por outro lado, se for utilizada para produtos frescos é importante um alto valor de PVA para evitar a desidratação do mesmo (Siracusa & Dalla, 2008).

5.2.8 Propriedades mecânicas e de solubilidade dos filmes

Os dados referentes a resistência à tração, o módulo de Young, o percentual de alongação e a solubilidade dos filmes com diferentes teores de TEOS e tempo de armazenamento estão apresentados na Tabela 7. Para os filmes ST-5 e ST-20, em ambos tempos de armazenamento, em relação ao ST-0 não foram observadas uma diferença significativa na resistência à tração e no módulo de Young, os quais estão relacionados com a rigidez dos filmes. Porém, quando comparados os tempos de armazenamento nos filmes ST-0, ST-5 e ST-20 a resistência à tração e o módulo de Young dos filmes aumentaram. Isto provavelmente está relacionado ao processo de envelhecimento, quando ocorre a acomodação das cadeias de amido e nos filmes contendo TEOS ainda existe a condensação das partículas de sílica nos filmes contendo TEOS. Dessa forma, os filmes com menores teores de TEOS tornam-se mais resistentes à medida que o tempo passa.

A maior resistência à tração e módulo de Young foram observados para o filme ST-40 armazenado tanto por 3 dias quanto por 15 dias. Comparando-se os diferentes tempos de armazenamento para o filme ST-40 os valores de resistência à tração não foram significativos, no entanto o percentual de alongação diminuiu aos 15 dias de armazenamento (Tabela 7). Estas propriedades podem estar correlacionadas aos teores crescentes de silício no centro dos filmes, como observado por EDS (Figura 17). O material inorgânico adicionado ao filme não atua sob a perda de mobilidade das cadeias em apenas 3 dias. No entanto, após 15 dias é possível perceber uma diminuição no valor de alongação sugerindo interações fortes entre o precursor inorgânico e o amido que induzem a uma perda de mobilidade macromolecular evitando o deslizamento das cadeias de amido umas sobre as outras. Dessa forma, a sílica atua como um reforço no material polimérico.

Tabela 7. Propriedades mecânicas e de solubilidade dos filmes com diferentes teores de TEOS e tempos de armazenamento.

Parâmetros	TEOS (%)	Tempo de armazenamento	
		3 dias	15 dias
Resistência a tração (MPa)	0	3,55 ± 0,31 ^{b*}	5,03 ± 0,35 ^b
	5	3,46 ± 0,48 ^{b*}	4,73 ± 0,40 ^b
	20	3,39 ± 0,59 ^{b*}	4,80 ± 0,28 ^b
	40	6,66 ± 0,31 ^{ans}	6,38 ± 0,31 ^a
Módulo de Young (MPa)	0	48,13 ± 6,85 ^{b*}	90,29 ± 6,85 ^b
	5	42,77 ± 13,06 ^{b*}	64,57 ± 13,06 ^b
	20	45,84 ± 12,16 ^{b*}	70,87 ± 12,16 ^b
	40	226,14 ± 43,70 ^{ans}	226,76 ± 46,31 ^a
Elongação (%)	0	36,70 ± 0,06 ^{ans}	40,45 ± 0,08 ^a
	5	43,47 ± 0,07 ^{a*}	32,41 ± 0,05 ^a
	20	35,90 ± 0,14 ^{a*}	31,83 ± 0,14 ^{ab}
	40	30,31 ± 0,08 ^{a*}	20,58 ± 0,07 ^b
Solubilidade em água (%)	0	14,35 ± 1,07 ^{b*}	13,35 ± 1,15 ^a
	5	15,53 ± 0,97 ^{ab ns}	14,70 ± 1,05 ^a
	20	16,03 ± 0,11 ^{ab*}	13,83 ± 0,06 ^a
	40	16,53 ± 0,38 ^{a*}	14,35 ± 0,20 ^a

^a Letras minúsculas distintas na mesma coluna (para cada parâmetro) representam diferença significativa entre as médias submetidas ao teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro. * e ^{ns} representam significativo e não significativo, respectivamente, para valores na mesma linha submetidas ao teste *t* a 5% de probabilidade de erro.

Os filmes ST-40 são resistentes em um tempo menor de armazenamento, o excesso de material inorgânico parece levar a uma separação de fase e à migração do material inorgânico para a borda do filme, o que pode acelerar o processo de envelhecimento pela condensação das espécies inorgânicas na superfície do filme, como mostrado pelos pontos brancos na Figura 16.

Os resultados dos ensaios de resistência mecânica obtidos como curvas do tipo tensão *versus* deformação dos filmes ST-0 e ST-40 mostram um comportamento com uma deformação inicial elástica seguida por escoamento (Figura 21). A deformação elástica consiste no alongamento das moléculas da cadeia na direção da tensão aplicada e não é permanente, ou seja, o material retorna a forma inicial quando a carga é liberada (Callister, 2002). A inclinação do segmento linear corresponde ao

módulo de Young, podendo ser observado uma maior inclinação para o filme ST-40, portanto apresentando maior módulo de Young (Figura 21b).

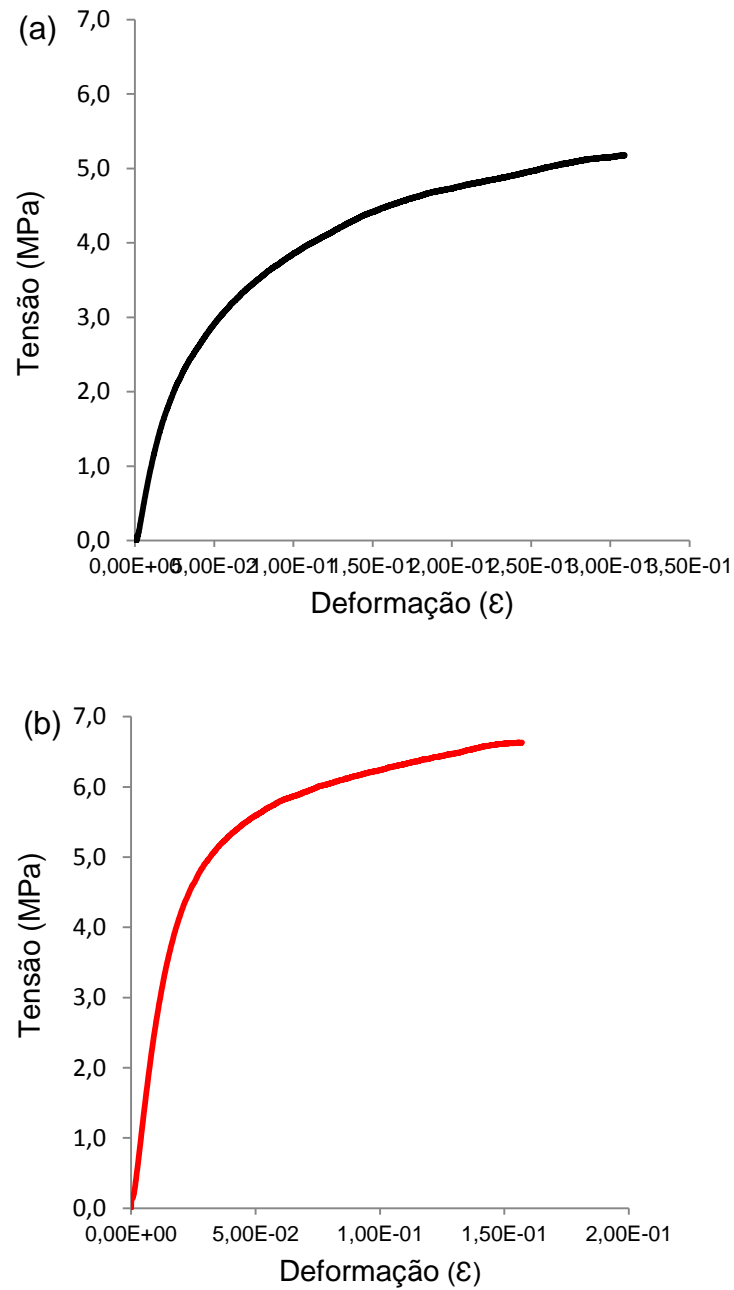


Figura 21. Curvas de tensão *versus* deformação filmes ST-0 (a) e ST-40 (b).

Os filmes elaborados na ausência de TEOS não apresentaram uma variação significativa do percentual de alongação com relação aos filmes contendo diferentes teores de TEOS para 3 dias de armazenamento. Entretanto, os filmes ST-20 e ST-40 apresentam um percentual de alongação menor do que os filmes ST-0 e ST-5 em 15 dias de armazenamento, reforçando que, além do tempo de armazenamento, o teor de TEOS afeta significativamente as propriedades mecânicas dos filmes.

O efeito da adição de precursores inorgânicos também foi estudado por Lim et al., (2015), os quais reportaram que houve um aumento na resistência a tração e diminuição na alongação dos filmes de acordo com o aumento do teor de ácido bórico. Os autores sugeriram que houve uma reticulação com fortes orientações intermoleculares entre os dois componentes, tornando o material mais coeso e rígido, o que dificulta o deslizamento das cadeias.

Em relação à solubilidade dos filmes em água, pode ser observado um aumento gradativo deste parâmetro para 3 dias de armazenamento, à medida que o teor de TEOS aumenta (Tabela 5), supostamente pela formação de espécies hidrofílicas, tais como partículas de sílica não saturadas e hidroxilas presentes no amido e no glicerol. O maior tempo de armazenamento dos filmes acarretou em um decréscimo na solubilidade em água. Isto ocorre provavelmente devido a maior interação entre os componentes dos filmes, o que torna os grupamentos silanóis (Si-OH) da sílica, e álcoois (C-OH) do amido e do glicerol menos disponíveis para interações com a água.

5.2.9 Grau de inchamento

O grau de inchamento reflete o quanto de solvente a amostra absorve em sua estrutura e pode indicar a presença de reticulação entre as cadeias por ligações covalentes. À medida que o grau de reticulação aumenta, a quantidade de água adsorvida diminui. De acordo com Niazi & Broekhuis, (2015) a reticulação covalente torna mais forte a ligação entre as cadeias de amido, aumentando a resistência dos filmes ao inchamento e limitando a absorção do solvente no filme reticulado. O grau de inchamento dos filmes ST-0, ST-5, ST-20 e ST-40 estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Grau de inchamento dos filmes de amido de feijão carioca com diferentes teores de TEOS.

Teor de TEOS (%)	Grau de inchamento (%)
0	35,69 ± 1,60 ^{bc}
5	41,52 ± 2,13 ^a
20	34,47 ± 1,90 ^c
40	40,79 ± 2,13 ^{ab}

Conforme os resultados expostos na Tabela 8, não foi possível observar uma tendência nos valores do grau de inchamento com a adição do precursor inorgânico. Isso sugere que, provavelmente, o reagente esteja atuando nos filmes como pontos de reticulação por ligações de hidrogênio. Todavia, se esse atuasse por reticulação covalente, provavelmente haveria uma correlação entre a adição do precursor, o número de ligações e decréscimo no grau de inchamento.

6 Conclusões

A partir de amido de feijão carioca e TEOS foram obtidos filmes híbridos homogêneos, sem bolhas e com superfície compacta. Entretanto, microscopicamente, os filmes apresentaram uma distribuição heterogênea de silício. O desempenho mecânico dos filmes de amido de feijão carioca foi melhorado pela adição de 40% de precursor inorgânico, além de ser obtido um menor valor de PVA quando armazenados por um maior período. Os filmes contendo um alto teor de TEOS apresentaram migração do componente inorgânico para a superfície e consequentemente, maior opacidade. Além disso, o filme com adição de 40% de TEOS apresentou maior resistência à degradação na região de 170 a 280 °C, o que sugere forte interação entre os componentes. Por outro lado, a temperatura de fusão dos filmes foi diminuída com a adição de TEOS para todos os teores, possivelmente pela dificuldade de reorganização das cadeias de amido. O maior tempo de armazenamento dos filmes acarretou em um decréscimo na solubilidade dos mesmos provavelmente devido à maior interação entre os componentes dos filmes, diminuindo a disponibilidade para interações com a água.

Por fim, as características dos filmes dependem para qual finalidade serão utilizados, como o produto e o local onde será armazenado. Nesse sentido, os produtos alimentares exigem alguns requisitos mais rigorosos do que os demais itens, exigindo um maior controle nas propriedades de tração e barreira.

7 Agradecimentos

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro e a FAPERGS (Fundação de amparo a pesquisa do estado do Rio Grande do Sul) pela concessão da bolsa de mestrado. Ao Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-SUL, Rio Grande) pelas análises de MEV e DRX. Ao Laboratório de Grãos pelo suporte para execução do trabalho.

8 Referências

- AACC- American Association of Cereal Chemists. **Approved methods of the AACC**. 9. ed. St Paul, MN, 1995.
- AOAC - Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of Analysis**. 18 ed. Washington DC US, 2006.
- ASTM D882-02. (2002). Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org
- ASTM E96 / E96M-14. (2014). Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org
- ASTM F2251-13. (2013). Standard Test Method for Thickness Measurement of Flexible Packaging Material, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org
- Blanshard, J. M. V. (1987). Starch granule structure and function: a physicochemical approach, In: T. Galliard (Ed.), **Starch: Properties and Potentials**, (pp. 16–54) London: Society of Chemical Industry.
- Babaei, M., Jonoobi, M., Hamzeh, Y., & Ashori, A. (2015). Biodegradability and mechanical properties of reinforced starch nanocomposites using cellulose nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, 132, 1–8.
- Benvenutti, E. V., Moro, C. C., Costa, T. M. H., & Gallas, M. R. (2009). Materiais Híbridos À Base De Sílica Obtidos Pelo Método Sol-Gel. **Química Nova**, 32, 1926–1933.
- Bobbio, P. A.; Bobbio, F. O. **Introdução a Química de Alimentos**. 3ed. Campinas: Fundação Cargill, 1999. V1. 306 p.
- Brautlecht, C. A. **Starch: Its sources, production and uses**. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1953. 408p.
- Buléon, A.; Colonna, P.; Planchot, V.; Ball, S. mini review. Starch granules: structure and biosynthesis. **Internacional Journal of Biological Macromolecules**, v.23, n°2, p. 85-112, 1998.
- Cai, C., & Wei, C. (2013). In situ observation of crystallinity disruption patterns during

- starch gelatinization. **Carbohydrate Polymers**, 92(1), 469–478.
- Callister Jr., W. D. (2002). **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. (5ª ed.) Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos- LTC. (Capítulo 16).
- Cano, A., Jiménez, A., Cháfer, M., González, C., & Chiralt, A. (2014). Effect of amylose:amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties. **Carbohydrate Polymers**, 111, 543–555.
- Cereda, M. P.; Franco, C. M. L.; Daiuto, É. R.; Demiate, I. M.; Carvalho, L. J. C. B.; Leonel, M.; Vilpoux, O. F.; Sarmiento, S. B. S. (2002). **Propriedades gerais do amido**. Série Culturas e Tubérculos Amiláceas Latino Americanas, v.1. São Paulo: Fundação Cargill, 204p.
- Chandra, R., & Rustgi, R. (1998). Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, 23(97), 1273–1335.
- Colthup, N. B., Daly, L. H., & Wiberley, S. E. (1990). **Introduction to infrared and raman spectroscopy**. (3ª ed.). New York: Longman, (Capítulo 5 e 9).
- 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.
- Frone, A. N., Nicolae, C. A., Gabor, R. A., & Panaitescu, D. M. (2015). Thermal properties of water-resistant starch – polyvinyl alcohol films modified with cellulose nanofibers. **Polymer Degradation and Stability**, 121, 385–397.
- Gontard, N.; Guilbert, S.; Cuq, J.L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 190-199, 1992.
- Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H. (1994). Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química. **Química Nova**, v. 18, p. 171– 180.
- Hoover, R., & Sosulski, F. W. (1991). Composition, structure, functionality and chemical modification of legume starches: A review. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, 69(1), 79–92.
- Huang, J. (2006). **Function-Structure Relationships of Acetylated Pea Starches**. The Netherlands, 152p. Ph.D. thesis. Wageningen University.
- Jacobs, H.; Delcour, J.A. (1998). Hydrothermal modifications of granular starch, with retention of the granular structure: A review. **Journal of agricultural and food Chemistry**, v.46, n.8, p. 2895-2905.

- Jayakody, J. A. L. P. (2001). The effect of acid hydrolysis on granular morphology and physicochemical properties of native cereal starch granules. Newfoundland, Canada, 141p. Thesis (Master of Science). Departamento of Biochemistry. Memorial University of Newfoundland.
- José, N. M.; Prado, L. A. (2005). Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, p. 281-288.
- Kulprathipanja, S. (2010). **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- Lawal, O. S., Adebawale, K. O., Ogunsanwo, B. M., Barba, L. L., & Ilo, N. S. (2005). Oxidized and acid thinned starch derivatives of hybrid maize: Functional characteristics, wide-angle X-ray diffractometry and thermal properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, 35(1-2), 71–79.
- Lim, M., Kwon, H., Kim, D., Seo, J., Han, H., & Khan, S. B. (2015). Highly-enhanced water resistant and oxygen barrier properties of cross-linked poly(vinyl alcohol) hybrid films for packaging applications. **Progress in Organic Coatings**, 85, 68–75.
- Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chen, L., & Li, L. (2009). Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**, 34(12), 1348–1368.
- Lucas, E. F., Soares, B. G., & Monteiro, E. (2001). **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: e-paper, (Capítulo 10).
- Machado, L. D. B., & Matos, J. R. (2004). Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. In S. V. Canevarolo Jr (Ed), **Técnicas de caracterização de polímeros** (pp 229-262), São Paulo: Artliber.
- Mahmood, W. A. K.; Khan, M. M. R; Azarian, M. H. (2013). Sol-gel synthesis and morphology, thermal and optical properties of epoxidized natural rubber/zirconia hybrid films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 378, 152-157.
- Mcgrane, S. J.; Cornell, H.J.; Rix, C.J. (1998). A simple and rapid colourimetric method for determination of amylose in starch products. **Starch/Stärke**, v. 50, n. 158-16.,
- Menzel, C., Andersson, M., Andersson, R., Vázquez-Gutiérrez, J. L., Daniel, G., Langton, M., Gällstedt, M., Koch, K. (2015). Improved material properties of

- solution-cast starch films: Effect of varying amylopectin structure and amylose content of starch from genetically modified potatoes. **Carbohydrate Polymers**, 130, 388–397.
- Morales, N. J., Candal, R., Famá, L., Goyanes, S., & Rubiolo, G. H. (2015). Improving the physical properties of starch using a new kind of water dispersible nano-hybrid reinforcement. **Carbohydrate Polymers**, 127, 291–9.
- Morales-Acosta, M. D., Alvarado-Beltrán, C. G., Quevedo-López, M. a., Gnade, B. E., Mendoza-Galván, a., & Ramírez-Bon, R. (2013). Adjustable structural, optical and dielectric characteristics in sol-gel PMMA-SiO₂ hybrid films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 362(1), 124–135.
- Muscat, D., Tobin, M. J., Guo, Q., & Adhikari, B. (2014). Understanding the distribution of natural wax in starch–wax films using synchrotron-based FTIR (S-FTIR). **Carbohydrate Polymers**, 102, 125–135.
- Petersen, K.; Nielsen, P. V.; Bertelsen, G.; Lawther, M.; Olsen, M. B.; Nilssonk, N. H. e Mortesen, G. (1999). Potential of biobased materials for food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, p. 52-68.
- Priya, B., Gupta, V. K., Pathania, D., & Singha, A. S. (2014). Synthesis, characterization and antibacterial activity of biodegradable starch/PVA composite films reinforced with cellulosic fibre. **Carbohydrate Polymers**, 109, 171–179.
- Ray, S. S., & Bousmina, M. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**, 50, 962–1079.
- Romero-Bastida, C. A., Bello-Pérez, L. A., García, M. A., Martino, M. N., Solorza-Feria, J., & Zaritzky, N. E. (2005). Physicochemical and microstructural characterization of films prepared by thermal and cold gelatinization from non-conventional sources of starches. **Carbohydrate Polymers**, 60, 235–244.
- Rosa, D. S.; Franco, L. M.; Calil, M. R. (2001). Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2, p. 82-88.
- Rupollo, G., Vanier, N. L., Da Rosa Zavareze, E., De Oliveira, M., Pereira, J. M., Paraginski, R. T., Dias, A. R. G., Elias, M. C. (2011). Pasting, morphological, thermal and crystallinity properties of starch isolated from beans stored under different atmospheric conditions. **Carbohydrate Polymers**, 86, 1403–1409.

- Shi, A. M., Wang, L. J., Li, D., & Adhikari, B. (2013). Characterization of starch films containing starch nanoparticles Part 1: Physical and mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, 96, 593–601.
- Singh, N. (2011). Functional and physicochemical properties of pulse starch. In **Pulse foods: processing, quality and technological applications** (pp 91-120), Academic press.
- Singh, V., Singh, S. K., Pandey, S., & Kumar, P. (2011). Sol-gel synthesis and characterization of adsorbent and photoluminescent nanocomposites of starch and silica. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 357, 194–201.
- Siracusa, V., & Dalla, M. (2008). Biodegradable polymers for food packaging : a review. **Trends in Food Science & Technology**, 19, 634–643.
- Spirk, S., Findenig, G., Doliska, A., Reichel, V. E., Swanson, N. L., Kargl, R., Ribitsch, V., Stana-Kleinschek, K. (2013). Chitosan-silane sol-gel hybrid thin films with controllable layer thickness and morphology. **Carbohydrate Polymers**, 93, 285–290.
- Srichuwong, S.; Sunarti, T. C.; Mishima, T.; Isono, N.; Hisamatsu, M. (2005). Starches from different botanical sources I: Contribution of amylopectin fine structure to thermal properties and enzyme digestibility. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 529-538.
- Szeluga, U., Kumanek, B., & Trzebicka, B. (2015). Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 73, 204–231.
- Tester, R. F., Karkalas, J., & Qi, X. (2004). Starch—composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, 39, 151–165.
- Tester, R. F.; Karkalas, J.; Qi, X. (2004). Starch structure and digestibility. Enzyme-Substrate relationship. **World's Poultry Science Journal**, v.60, p. 186-195.
- Tharanathan, R. . (2003). Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science & Technology**, 14(3), 71–78.
- Tharanathan, R. N., & Mahadevamma, S. (2003). Grain legumes - A boon to human nutrition. **Trends in Food Science and Technology**, 14(12), 507–518.
- Vanier, N. L., Da Rosa Zavareze, E., Pinto, V. Z., Klein, B., Botelho, F. T., Dias, A. R. G., & Elias, M. C. (2012). Physicochemical, crystallinity, pasting and morphological properties of bean starch oxidised by different concentrations of

- sodium hypochlorite. **Food Chemistry**, 131, 1255–1262.
- Xie, F., Pollet, E., Halley, P. J., & Avérous, L. (2013). Starch-based nano-biocomposites. **Progress in Polymer Science**, 38, 1590–1628.
- Xiong, H., Tang, S., Tang, H., & Zou, P. (2008). The structure and properties of a starch-based biodegradable film. **Carbohydrate Polymers**, 71, 263–268.
- Whistler, R. L.; Daniel, J. R. (1984). Molecular Structure of Starch. In: Whistler, R.L.; Bemiller, J. N.; Paschall, E. F. **Starch: Chemistry and Tecnology**. 2.ed. New York: Academic Press, 718p.
- Yao, K., Cai, J., Liu, M., Yu, Y., Xiong, H., Tang, S., & Ding, S. (2011). Structure and properties of starch/PVA/nano-SiO₂ hybrid films. **Carbohydrate Polymers**, 86, 1784–1789.
- Zhou, Y., Hoover, R., & Liu, Q. (2004). Relationship between amylase degradation and the structure and physicochemical properties of legume starches. **Carbohydrate Polymers**, 57, 299–317.