



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMIÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

TAMARA LORENA EUFRAZIO DA COSTA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES E BLENDA
POLIMÉRICAS DE QUITOSANA, PECTINA E FÉCULA DE MANDIOCA PARA
REVESTIMENTO EM FRUTOS**

MOSSORÓ

2018

TAMARA LORENA EUFRAZIO DA COSTA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES E BLENDA
POLIMÉRICAS DE QUITOSANA, PECTINA E FÉCULA DE MANDIOCA PARA
REVESTIMENTO EM FRUTOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM, da Universidade Federal Rural do Semi-Árido - UFERSA, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Professor Dr. Francisco Klebson Gomes Dos Santos.

Co-Orientador: Professor Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite.

MOSSORÓ

2018

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

C837d Costa, Tamara Lorena Eufrazio da.

Desenvolvimento e caracterização de filmes e blendas poliméricas de quitosana, pectina fécula de mandioca para revestimentos em frutos / Tamara Lorena Eufrazio da Costa. - 2018.

74 f. : il.

Orientador: Francisco Klebson Gomes dos Santos.
Coorientador: Ricardo Henrique de Lima Leite.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2018.

1. Quitosana. 2. Pectina. 3. Fécula de mandioca. 4. Blendas biopoliméricas. I. Santos, Francisco Klebson Gomes dos, orient. II. Leite, Ricardo Henrique de Lima, co-orient. III. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

TAMARA LORENA EUFRAZIO DA COSTA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES E BLENDA
POLIMÉRICAS DE QUITOSANA, PECTINA E FÉCULA DE MANDIOCA PARA
REVESTIMENTO EM FRUTOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM, da Universidade Federal Rural do Semi-Árido - UFERSA, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Professor Dr. Francisco Klebson Gomes dos Santos.

Co-Orientador: Professor Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite.

Defendida em: 02 / 03 / 2018.

BANCA EXAMINADORA

FCO Klebson G. Santos

Prof. Dr. Francisco Klebson Gomes Dos Santos (UFERSA)
Presidente

[Assinatura]

Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite (UFERSA)
Membro Examinador Interno

Danilo Cavalcante Braz

Prof. Dr. Danilo Cavalcante Braz (IFRN)
Membro Examinador Externo à Instituição

Ao meu pai Erinaldo Rodrigues da Costa, à
minha mãe Tânia Maria Eufrazio da Costa, ao
meu avô Enedino da Costa Neto, e a minha
avó Antônia Rodrigues da Costa.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre presente me fortalecendo nos momentos difíceis dando paciência e sabedoria para tomar minhas decisões e realizar meus objetivos.

Aos meus pais, Tânia Maria e Erinaldo Rodrigues, e ao meu irmão Victor Lorrán, que sempre me deram amor, carinho e pelos conselhos e consolos ao longo dessa jornada.

Ao meu avô Enedino da Costa, e minha avó Antônia Rodrigues, que sempre torceram por minha vitória.

A todos os meus amigos e familiares, tias, tios, primos e primas, pelo incentivo e apoio que sempre me deram e pela compreensão nos momentos de ausência, em especial Adrielly Maia.

Ao meu Orientador Professor Dr. Francisco Klebson, pelo incentivo e disponibilidade prestada contribuindo para minha formação acadêmica e profissional.

Ao meu Co-Orientador Professor Dr. Ricardo Leite pela disponibilidade em me atender sempre que possível, esclarecendo minhas dúvidas.

Ao Professor Dr. Francisco Souto de Sousa Junior, por fazer parte da banca de qualificação, estando disponível e contribuindo para fazer suas sugestões sobre o trabalho.

Ao Professor Dr. Danilo Cavalcante Braz por fazer parte da banca de defesa, e estar disponível para fazer suas sugestões e conclusões sobre o trabalho.

Aos amigos e colegas de laboratório pelo auxílio com as análises, Vitor Rafel, Tálisson Davi e Antônio Filho, e em especial Vanessa Marques, Mayra Kérolly e Jussier Oliveira pela enorme contribuição, pois sempre estiveram dispostos a me ajudar em tudo que foi preciso. Aos técnicos do Laboratório de Processos Químicos e Laboratório de Tecnologia de Alimentos, Leonardo e Gustavo, pela disponibilidade em ajudar a desenvolver as análises.

A minha amiga de turma desde a graduação, Fernanda Freire, que sempre esteve presente lutando para chegarmos ao nosso objetivo, com apoio, dedicação e companheirismo.

A todos que direta e indiretamente contribuíram para a construção deste trabalho, que aqui não estão citados, mas que jamais serão esquecidos.

RESUMO

Os materiais poliméricos não biodegradáveis, provenientes de fontes fósseis, tem se tornado um problema devido principalmente ao longo tempo de degradação desses materiais no meio ambiente. Assim, muitos estudos têm demonstrado interesse em relação à produção e aplicação de filmes de biopolímeros como materiais funcionais nas mais diversas áreas. Especialmente devido a suas características únicas como biocompatibilidade, biodegradabilidade, não-toxicidade, atividade antimicrobiana e fácil produção. Nesse sentido, torna-se interessante e necessária o estudo dos biofilmes oriundos de blendas biopoliméricas. Logo, o objetivo deste trabalho é desenvolver e caracterizar biofilmes comestíveis produzidos por blendas poliméricas, compostas por polissacarídeos naturais, visando sua utilização como recobrimentos comestíveis para frutos, e para ser usada como fonte renovável em substituição parcial dos filmes produzidos por polímeros sintéticos. Para tanto foram desenvolvidos sete filmes poliméricos pela técnica *casting*. O presente trabalho foi realizado em duas etapas, na primeira parte foram desenvolvidos três filmes individuais à base de quitosana, pectina e fécula de mandioca reticulada com ácido cítrico anidro PA. Na segunda parte, foram preparadas as blendas poliméricas a partir das misturas das soluções poliméricas individuais formando mais quatro filmes. Foi avaliada a influência do plastificante usado (glicerol), e do agente de reticulação adicionado na fécula de mandioca. Foram avaliadas, dentre outras, as propriedades óticas, morfológicas, mecânicas, e de barreira. Os filmes mostraram superfícies homogêneas e sem separação de fases, com valores intermediários da Taxa de Permeabilidade ao Vapor de Água para as blendas em relação aos filmes individuais e estatisticamente significativas ao nível de 95% de confiança. Os valores de solubilidade foram menores nos filmes que continha quitosana devido a sua insolubilidade em água. Para os valores de ângulo de contato e das propriedades mecânicas não foram melhorados estatisticamente com a mistura de polímeros. Todos os filmes tiveram boa luminosidade com exceção da blenda quitosana/pectina que foi mais opaca com diferença estatística para opacidade em decorrência da cor amarelada do pó de quitosana. Houve aumento da rugosidade dos filmes com adição do agente de reticulação na fécula de mandioca; no entanto, a morfologia dos filmes individuais bem como das misturas foi homogênea e coesa, indicando compatibilidade das blendas. As blendas proporcionaram redução da taxa de permeação de água sem comprometer suas características, porém a melhor blenda desenvolvida podendo ser uma alternativa de recobrimentos comestíveis para o aumento da vida de prateleira de frutos é a de quitosana/fécula de mandioca.

Palavras-chave: Quitosana, pectina, fécula de mandioca, blendas biopoliméricas.

ABSTRACT

Non-biodegradable polymer materials from fossil sources have become a problem mainly due to the long degradation time of these materials in the environment. Thus, many studies have shown interest in the production and application of biopolymer films as functional materials in the most diverse areas. Especially due to its unique characteristics such as biocompatibility, biodegradability, non-toxicity, antimicrobial activity and easy production. In this sense, it becomes interesting and necessary to study biofilms from biopolymer blends. Therefore, the objective of this work is to develop and characterize edible biofilms produced by polymer blends, composed of natural polysaccharides, aiming their use as edible coatings for fruits, and to be used as a renewable source in partial replacement of films produced by synthetic polymers. For this purpose, seven polymer films were developed by the casting technique. The present work was carried out in two stages, in the first part were developed three individual films based on chitosan, pectin and cassava starch crosslinked with anhydrous citric acid PA. In the second part, the polymer blends were prepared from the blends of the individual polymer solutions forming four more films. The influence of the used plasticizer (glycerol), and the added crosslinking agent on cassava starch, was evaluated. The optical, morphological, mechanical, and barrier properties were evaluated, among others. The films showed homogeneous surfaces without phase separation, with intermediate values of the Water Vapor Permeability Rate for the blends in relation to the individual and statistically significant films at the 95% confidence level. The solubility values were lower in films containing chitosan due to their insolubility in water. For the values of contact angle and mechanical properties were not statistically improved with the polymer blend. All films had good luminosity with the exception of the chitosan / pectin blend which was more opaque with statistical difference for opacity due to the yellowish color of the chitosan powder. There was increase in the roughness of the films with addition of the crosslinking agent in cassava starch; however, the morphology of the individual films as well as of the blends was homogeneous and cohesive, indicating compatibility of the blends. The blends provided a reduction of water permeation rate without compromising their characteristics, but the best blends developed as an alternative of edible coatings for increasing the shelf life of fruits is that of chitosan / cassava starch.

Keywords: Chitosan, pectin, cassava starch, biopolymer blends.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de desacetilação da quitina.	19
Figura 2 - (A) Estrutura química da amilose - polímero linear composto por D-glicoses unidas em α -(1-4) e (B) Estrutura química da amilopectina - polímero ramificado composto por D-glicoses unidas em α -(1-4) e α -(1-6).	21
Figura 3 - (a) Estrutura química do ácido poligalacturônico, e (b) estrutura química representativa da pectina mostrando os grupos repetitivos típicos.....	24
Figura 4 - Esquema de uma possível estrutura do sistema de fécula-glicerol-ácido cítrico.....	39
Figura 5 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para o fator TPVA e suas interações, modelo especial cúbico.....	54
Figura 6 - Superfície de Resposta da TPVA dos filmes biodegradáveis elaborados, modelo especial cúbico.....	54
Figura 7 - Valores observados versus os valores preditos para os 3 fatores de misturas no modelo especial cúbico.....	55
Figura 8 - Imagens da aparência óptica dos filmes individuais e blendas poliméricas.	57
Figura 9 - Imagens do MEV para os filmes individuais e suas blendas, com tensão aplicada de 10KV, a 1 Kx.....	59
Figura 10 - Micrografias dos filmes e suas blendas poliméricas.....	60
Figura 11 - Curvas de DSC, para todos os filmes individuais e blendas poliméricas.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo das características dos principais polissacarídeos.	27
Tabela 2 - Características dos materiais e reagentes utilizados.	42
Tabela 3 - Planejamento Experimental.....	45
Tabela 4 - Resultados obtidos das espessuras dos filmes, das propriedades de cor (parâmetros a*, b* e L*) e opacidade.....	51
Tabela 5 - Dados das propriedades de barreira, mecânicas e ângulo de contato.....	52
Tabela 6 - Temperaturas de transição vítrea para as diferentes formulações.	64

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de força atômica
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
GD	Grau de desacetilação
GM	Grau de metoxilação
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
NaOH	Hidróxido de sódio
P.M.	Peso molecular
PVA	Permeabilidade ao vapor de água
PVC	Policloreto de Vinila
TPVA	Taxa de permeabilidade ao vapor de água
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _c	Temperatura de cristalização
T _m	Temperatura de fusão ou <i>melting</i>
θ	Ângulo de Contato
ϵ	Alongamento na ruptura
σ	Resistência à tração

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVOS GERAIS	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3. REVISÃO DE LITERATURA	17
3.1 FILMES POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS À BASE DE POLISSACARÍDEOS	17
3.2 PRINCIPAIS BIOPOLÍMEROS DE POLISSACARÍDEOS	18
3.2.1 Quitosana	18
3.2.2 Fécula de Mandioca	20
3.2.3 Pectina	23
3.2.4 Celulose, Alginato de Sódio e Xiloglucana de Tamarindo	25
3.3 CARACTERÍSTICAS DOS PRINCIPAIS POLISSACARÍDEOS	26
3.4 BLENDA POLIMÉRICAS	28
3.5 MISCIBILIDADE ENTRE OS POLÍMEROS	28
3.6 TECNICA <i>CASTING</i>	30
3.7 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA POLIMÉRICAS	30
3.7.1 Espessura	30
3.7.2 Cor e Opacidade	31
3.7.3 Solubilidade em água	32
3.7.4 Taxa de Permeabilidade ao Vapor de Água (TPVA)	32
3.7.5 Microscopia Óptica (MO)	33
3.7.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	33
3.7.7 Microscopia de Força Atômica (AFM)	34
3.7.8 Determinação da Temperatura de Transição Vítre (T _g) por DSC	35
3.7.9 Ângulo do Contato (θ)	36
3.7.10 Propriedades Mecânicas	36
3.8 ESCOLHA DA BLENDA	37
3.8.1 Tratamento Ácido da Fécula de Mandioca	38
3.8.2 Interações entre os Biopolímeros	40
3.8.3 Influência do Plastificante	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 MATERIAIS E REAGENTES	42
4.2 EQUIPAMENTOS	42
4.3 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS	43

4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	45
4.4.1	Espessura.....	45
4.4.2	Cor e Opacidade	45
4.4.3	Solubilidade em Água.....	46
4.4.4	Taxa de Permeabilidade ao Vapor de Água (TPVA)	46
4.4.5	Microscopia Óptica (MO)	47
4.4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
4.4.7	Microscopia de Força Atômica (AFM)	48
4.4.8	Determinação da Temperatura de Transição Vítreas (T _g) por DSC	48
4.4.9	Ângulo do Contato (θ)	48
4.4.10	Propriedades Mecânicas	48
4.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	49
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES E BLENDS POLIMÉRICAS	50
5.1.1	Espessura, Cor e Opacidade	50
5.1.2	Solubilidade, Taxa de Permeabilidade ao Vapor de Água (TPVA), Ângulo de Contato (θ) e Propriedades Mecânicas	52
5.1.3	Microscopia Óptica - MO.....	57
5.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	58
5.1.5	Microscopia de Força Atômica - AFM.....	60
5.1.6	Determinação da Temperatura de Transição Vítreas (T _g) por DSC	62
	CONCLUSÃO	66
	REFERÊNCIAS	67
	ANEXOS.....	75

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, vem se destacando na indústria alimentícia, o grande volume de resíduos gerados por percas e desperdícios que ocorrem nos alimentos produzidos para o consumo humano, que é cerca de 1,3 bilhões de toneladas por ano a nível mundial, sendo principalmente em frutas e legumes as maiores percas chegando a uma média de 0,50 bilhões por ano (ANDRADE et al., 2016).

Além disso, a maioria dos materiais de embalagem de alimentos é fabricada usando polímeros sintéticos à base de petróleo, e seu descarte se torna um grave problema ambiental. A substituição, inicialmente parcial, destes materiais por polímeros biodegradáveis a partir de fontes renováveis poderia reduzir as percas pós-colheita e consequentemente os impactos ambientais (LUCHESE et al., 2015).

Filmes comestíveis produzidos por biopolímeros podem ser uma alternativa eficiente para o prolongamento da vida útil dos alimentos. Esses filmes são finas camadas de materiais comestíveis aplicadas nos alimentos, que agem como uma barreira ao ambiente externo, protegendo produtos alimentares e estendendo sua vida útil (FAKHOURI et al., 2015).

Em estudos anteriores sobre biofilmes, constatou-se que alguns polímeros não apresentam características excelentes para recobrimento de frutos, como exemplos a taxa de permeabilidade ao vapor de água e a solubilidade, sendo necessário o desenvolvimento de novos materiais. A produção destes novos materiais funcionais e estruturais de produtos naturais renováveis e biodegradáveis tem atraído muita atenção.

Dentro deste contexto, vem crescendo o desenvolvimento de blendas poliméricas, que é a mistura de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reação química entre os componentes. A atenção dada às blendas poliméricas, tanto do ponto de vista acadêmico, quanto industrial/comercial, é devido à relativa facilidade de obtenção de materiais com propriedades desejadas.

As blendas poliméricas estão ganhando destaque devido às crescentes aplicações práticas destes novos materiais com a finalidade de melhorar as propriedades físicas, químicas e mecânicas, aumentar a taxa de biodegradação, e reduzir o custo total do material. As misturas de dois ou mais polímeros naturais podem formar novos materiais com propriedades de superfície melhoradas e biocompatibilidade em comparação com as do único componente (LEWANDOWSKA et al., 2015).

Os polissacarídeos são biopolímeros amplamente utilizados para a obtenção de filmes comestíveis, devido principalmente às barreiras de dióxido de carbono, eficazes na proteção

entre as trocas gasosas e na barreira contra as taxas de reações oxidativas, no entanto são bastante hidrofílicos (ALVES et al., 2010).

Estes estão sendo estudados como bons candidatos, devido às suas propriedades e estruturas de redes poliméricas. A estrutura de misturas obtidas a partir de polissacarídeos depende principalmente da existência de interações intermoleculares (LEWANDOWSKA et al., 2015).

No estudo e desenvolvimento de blendas poliméricas, muitos trabalhos reportam a utilização de dois polímeros na mistura, contudo, mais polímeros podem ser misturados. Neste trabalho o objetivo será desenvolver e avaliar biofilmes comestíveis produzidos por misturas poliméricas de polissacarídeos naturais, visando sua utilização como recobrimentos para frutos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Desenvolver e caracterizar biofilmes comestíveis produzidos por misturas poliméricas (blendas), através da técnica *casting*, compostos por polissacarídeos naturais de origem vegetal e/ou animal, que tenham baixo custo, e que são conhecidos por serem biodegradáveis, renováveis e sustentáveis, visando sua utilização como recobrimentos comestíveis para frutos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Elaborar blendas poliméricas a base de polissacarídeos naturais (quitosana, pectina e fécula de mandioca) em diferentes composições;
- Caracterizar os filmes quanto às propriedades físico-químicas, mecânicas, morfológicas, ópticas e de barreira;
- Determinar a melhor composição entre as blendas formadas.

3. REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo será apresentada uma revisão sobre os conceitos dos assuntos abordados no presente trabalho, tais como os principais polímeros e suas características, bem como uma explanação das propriedades avaliadas dos polímeros e blends poliméricas.

3.1 FILMES POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS À BASE DE POLISSACARÍDEOS

A deterioração da qualidade alimentar que ocorre devido a alterações físico-químicas ou reações químicas que são muitas vezes causadas pela interação entre o alimento e o meio envolvente, ou dentro do produto, acarreta graves preocupações ambientais (DELGADO et al., 2016).

Os filmes e os revestimentos biodegradáveis representam uma alternativa interessante aos materiais plásticos convencionais, razão pela qual, vários biopolímeros têm sido explorados para desenvolver materiais para a embalagem de alimentos (ATARÉS & CHIRALT, 2016). Essas embalagens protegem os produtos do ambiente e aumentam a vida útil dos produtos (DELGADO et al., 2016).

Os biopolímeros são polímeros obtidos a partir de origens biológicas e utilizados para várias aplicações biológicas e industriais. Um biopolímero deve ser não tóxico, não irritante, baseados em recursos renováveis e naturais, e adequadamente disponível para as suas aplicações generalizadas (AHMED & IKRAM, 2016).

Os biofilmes são finas camadas de materiais comestíveis, que uma vez formadas podem ser colocadas sobre ou entre componentes alimentares, enquanto que um revestimento comestível é formado como um revestimento num produto alimentar (FAKHOURI et al., 2015; ATARÉS & CHIRALT, 2016).

Os filmes comestíveis devem ser escolhidos com base nas suas propriedades. Os pontos fortes e/ou fracos das propriedades são a principal razão de interesse para o desenvolvimento de filmes comestíveis ou de misturas que incluem as vantagens de cada componente, que podem ser produzidos por mistura de dois ou mais biopolímeros (BONILLA & SOBRAL, 2016).

Os materiais mais comuns para a formulação de filmes e revestimentos comestíveis / biodegradáveis são polissacarídeos, proteínas e lipídios, e a combinação destes permite a produção de misturas de características melhoradas (ATARÉS & CHIRALT, 2016).

Os polissacarídeos oferecem várias vantagens para a substituição de polímeros sintéticos nas indústrias plásticas devido a sua não toxicidade, biodegradabilidade e disponibilidade (MENDES et al., 2016).

Estes são geralmente utilizados pela sua capacidade de estabelecer interações poliméricas e criar uma rede contínua responsável pelas propriedades funcionais dos filmes biodegradáveis (DELGADO et al., 2016). Entre várias interações, a ligação de hidrogênio e as interações eletrostáticas desempenham papéis importantes na estrutura e propriedades das misturas de polímeros e compósitos (LEWANDOWSKA et al., 2015).

Apesar de se esperar que os filmes feitos de polissacarídeos sejam bons como barreiras de oxigênio e dióxido de carbono, devido à sua estrutura de rede ligada ao hidrogênio fortemente ordenada, estes têm baixas propriedades de barreira ao vapor de água, que resultam da sua natureza hidrofílica (ALVES et al., 2010).

Em geral, esses materiais apresentam baixo custo comercial e muitos deles são considerados como resíduos ou subprodutos. As aplicações de filmes à base de polissacarídeos em produtos alimentícios podem oferecer novas oportunidades para desenvolver novos sistemas de embalagens de alimentos (CAZÓN et al., 2016).

3.2 PRINCIPAIS BIOPOLÍMEROS DE POLISSACARÍDEOS

Os polissacarídeos mais estudados para a fabricação de filmes comestíveis e materiais de embalagem são a quitosana, amidos e fécula e pectina, porém alginatos, celulose modificada, e a xiloglucana de tamarindo também vêm sendo estudadas (DELGADO et al., 2016).

3.2.1 Quitosana

A quitosana é um copolímero natural não ramificado que tem sido bastante estudado devido ao elevado potencial de aplicações em indústrias alimentícias, farmacêuticas, cosméticas e na agricultura. Esta possui várias propriedades desejáveis: é biocompatível, biodegradável, antimicrobiana, antifúngica, atóxica e produzida por fontes naturais renováveis (THEVARAJAH et al., 2017).

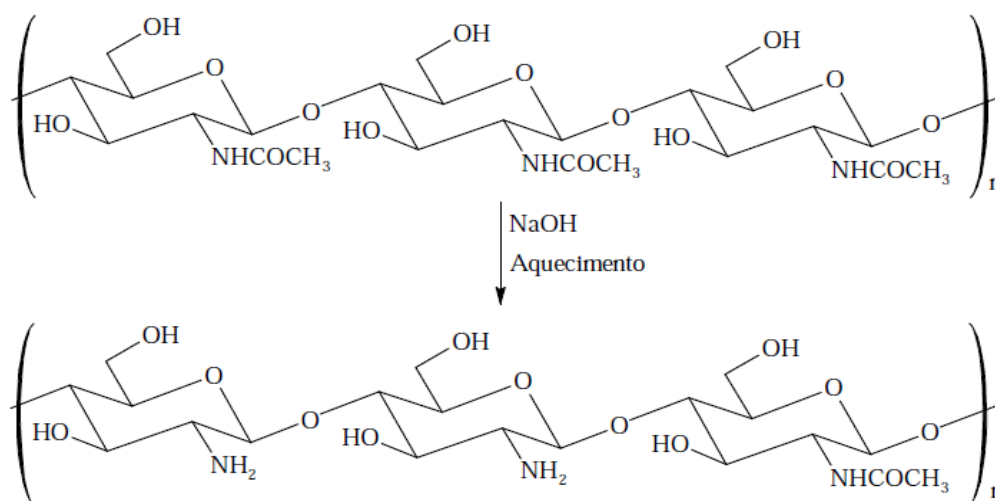
A quitosana é um polissacarídeo derivado da desacetilação da quitina. A quitina é um polissacarídeo abundante e ocorre naturalmente nas conchas de artrópodes, como camarões,

caranguejos e paredes celulares de leveduras (THEVARAJAH et al., 2017). Esta é desacetilada com solução concentrada de hidróxido de sódio (NaOH), produzindo a quitosana. As condições dessa reação conferem à quitosana suas características principais, como peso molecular médio do biopolímero e o grau de desacetilação (GD) (PAIVA et al., 2014).

A estrutura molecular da quitosana inclui proporções variáveis de unidades de β -(1,4)-2-acetamido-2-deoxi-D-glicopirranose, característica da quitina, e β -(1,4)-2-amino-2-deoxi-D-glicopirranose, unidades predominantes da quitosana (THEVARAJAH et al., 2017). Para se caracterizar quitosana, o percentual de grupos amina deve ser superior à metade dos grupamentos acetamida presentes no carbono número 2 do copolímero.

A Figura 1 mostra como ocorre o processo de desacetilação da quitina para a obtenção da quitosana.

Figura 1 - Processo de desacetilação da quitina.



Fonte: DUTTA et al., 2004.

O que ocorre é que durante o processo de desacetilação alcalina da quitina, ligações N-acetil do polímero são rompidas, formando-se a D-glicosamina, que contém um grupo amino livre. Os grupos amino e hidroxila reativos da quitosana podem ser modificados facilmente por métodos químicos e físicos, com a introdução de novos grupos funcionais (CUI et al., 2015).

Devido à sua natureza catiônica, a quitosana estabelece interações eletrostáticas com outros compostos, é solúvel a pH ácido, e é economicamente viável combiná-lo com outros biopolímeros formadores de filmes (AHMED & IKRAM, 2016). Em pH = 3, o efeito interativo do biopolímero em meio ácido torna gel a quitosana em forma de pó. Este fato acontece devido ao comportamento básico do grupo amino que retira o próton do íon hidroxônio disperso no meio reacional.

Entretanto, a quitosana tem uma permeabilidade moderada ao vapor de água, principalmente devido ao seu caráter hidrofílico. Quando uma película hidrofílica é utilizada para embalagem de alimentos ou é exposta a condições de alta umidade relativa, as moléculas de água são adsorvidas nas cadeias poliméricas, exercendo um efeito plastificante sobre a estrutura da película e resultando em alterações nas propriedades térmicas, mecânicas e de barreira (AGUIRRE-LOREDO et al., 2016).

A plastificação depende do grau de interação entre as cadeias de polímero e as moléculas de água adsorvidas. Os plastificantes reduzem as forças de interação entre as cadeias de polímero, aumentando a mobilidade molecular, melhorando as propriedades mecânicas e a flexibilidade da película, e modificando a permeabilidade a gases (MENDES et al., 2016; AGUIRRE-LOREDO et al., 2016).

A natureza hidrofílica da quitosana e as propriedades mecânicas também podem ser modificadas e melhoradas através de misturas com poli (etileno glicol), poli (álcool vinílico), poliamidas, poli (ácido acrílico), gelatina, amido e celulose (MENDES et al., 2016).

3.2.2 Fécula de Mandioca

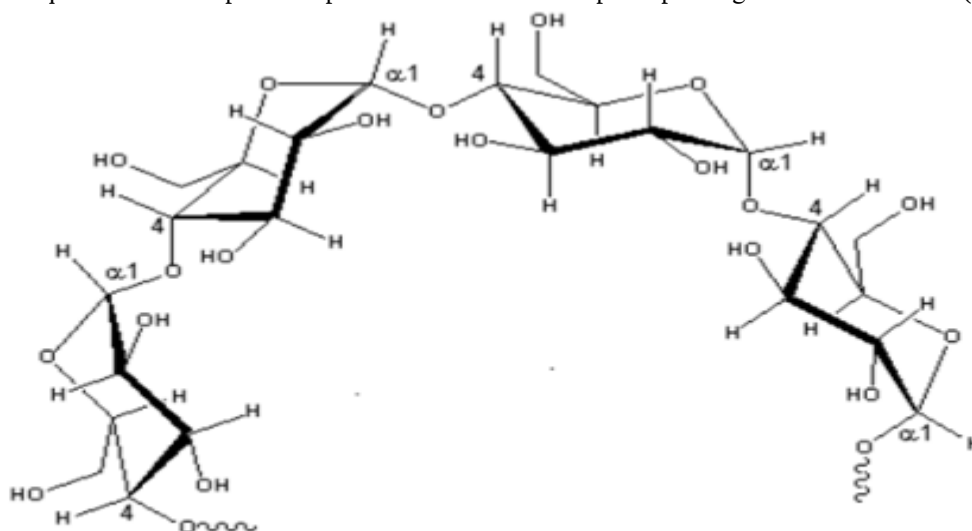
O amido e/ou fécula de mandioca é um polímero natural de recursos renováveis, abundante e de baixo custo, com comportamento termoplástico, de elevado peso molecular (MARAN et al., 2013; SELIGRA et al., 2016). O amido é o produto amiláceo extraído das partes aéreas comestíveis dos vegetais (sementes), já a fécula é o produto amiláceo extraído das partes subterrâneas comestíveis dos vegetais (tubérculos, raízes e rizomas).

Este polissacarídeo é formado principalmente de cadeias de amilose lineares contendo aproximadamente 99% de ligações glicosídicas α (1 $\rightarrow$ 4) e amilopectina ramificada constituída de 95% de ligações glicosídicas α (1 $\rightarrow$ 4) e 5% de ligações glicosídicas α (1 $\rightarrow$ 6), com quantidades de cada componente variando de acordo com a sua fonte vegetal (MENDES et al., 2016; AZEVEDO et al., 2017).

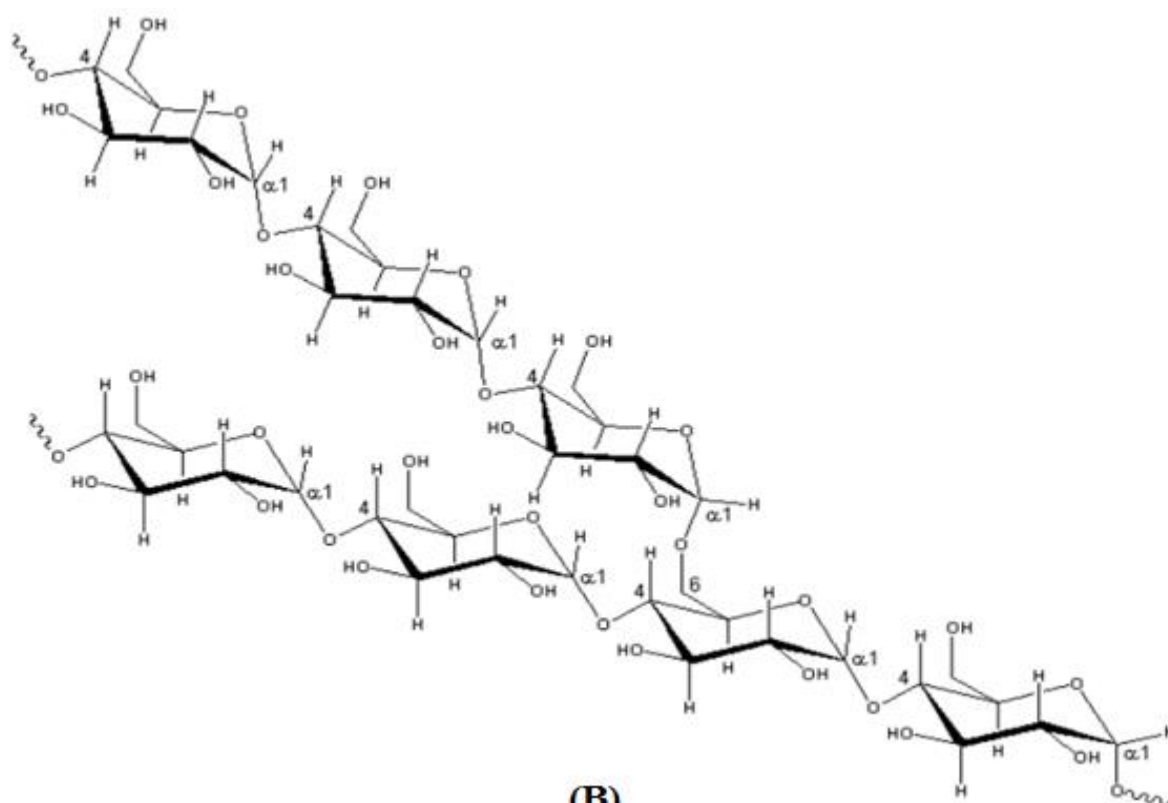
A presença dominante de amilose leva à produção de bioplásticos mais fortes e mais flexíveis. Enquanto que a estrutura ramificada da amilopectina normalmente leva a bioplásticos com propriedades mecânicas inferiores, mostrando menor resistência à tensão e ao alongamento (FAKHOURY et al., 2012).

A Figura 2 mostra as estruturas químicas da amilose e da amilopectina.

Figura 2 - (A) Estrutura química da amilose - polímero linear composto por D-glicoses unidas em α -(1-4) e (B) Estrutura química da amilopectina - polímero ramificado composto por D-glicoses unidas em α -(1-4) e α -(1-6).



(A)



(B)

Fonte: DENARDIN & SILVA, 2009.

As propriedades de formação de filme, de barreira e mecânicas, bem como as condições de processamento, são dependentes da relação entre amilose e amilopectina. Em geral, uma quantidade crescente de amilose aumenta as propriedades acima mencionadas (MENDES et al., 2016).

Entre outros vegetais, a mandioca é uma importante fonte de amido em alguns países, como o Brasil, que é o segundo maior produtor do mundo. A fécula de mandioca é apreciada devido à sua clareza, baixa temperatura de gelatinização e boa estabilidade ao gel (FAKHOURY et al., 2012).

No entanto, os filmes feitos de fécula têm restrições tecnológicas devido ao seu caráter hidrofílico e sua fragilidade levarem a materiais com baixas propriedades de barreira a umidade, e alta sensibilidade à água, limitando sua aplicação como embalagem alternativa (SELIGRA et al., 2016). A fim de superar estas desvantagens, o amido pode ser misturado com vários polímeros sintéticos e naturais (MENDES et al., 2016; AZEVEDO et al., 2017).

Outro problema do amido é sua alta retrogradação durante o tempo de armazenamento, causando mudanças em sua cristalinidade e, portanto, em seu desempenho, como textura e cor. O processo de retrogradação ocorre em dois estágios diferentes. A primeira e mais rápida é devido à retrogradação da amilose, enquanto a segunda e mais lenta é devido à formação de uma estrutura ordenada de amilopectina (SELIGRA et al., 2016).

O amido pode ser amplamente modificado por métodos químicos, físicos ou enzimáticos, bem como a combinação destes processos. Os processos de modificação químicos mais comuns são tratamento ácido, reação de reticulação, oxidação e substituição, incluindo esterificação (FAKHOURY et al., 2012; LUCHESE et al., 2015).

A modificação de amidos é um fator importante no fornecimento de propriedades funcionais de espessamento, formação de gel, adesão e / ou formação de película. O amido pode ser modificado para várias finalidades, tais como modificar as características de formação de gel, diminuir a retrogradação, aumentar a transparência e melhorar a textura do gel (LUCHESE et al., 2015).

A reação de reticulação aparece como uma abordagem comum para limitar a retrogradação do amido e para melhorar o seu desempenho para várias aplicações. Este processo utiliza reagentes de grupos multifuncionais (agentes de reticulação) para reagir com os grupos hidroxila do amido (responsável pela sua hidrofiliabilidade), levando a novas ligações químicas entre cadeias de amido molecular, obtendo uma rede de polímero diferente (SELIGRA et al., 2016).

Ao introduzir grupos éster hidrofóbicos para substituir os grupos hidroxila do amido termoplástico, o seu caráter hidrofílico pode ser reduzido e a retrogradação pode ser evitada (SELIGRA et al., 2016).

Amidos modificados por hidrólise ácida são produzidos quando uma suspensão concentrada de amido é tratada durante certo tempo de reação com ácido a temperaturas inferiores à temperatura de gelatinização do amido (60°C) (LUCHESE et al., 2015).

A hidrólise do amido, parcial ou completa, pode promover a degradação de moléculas maiores formando polissacarídeos de baixo peso molecular, levando a uma redução da viscosidade dos géis formados, não aumentando assim a espessura dos filmes. Além disso, a hidrólise ácida facilita a dispersão do amido em soluções aquosas e permite um aumento da temperatura do processo (LUCHESE et al., 2015).

A adição de um agente plastificante adequado a películas comestíveis à base de amido reduz a sua fragilidade e melhora a flexibilidade e extensibilidade agindo como espaçadores entre cadeias poliméricas e diminuindo as forças intermoleculares entre cadeias poliméricas adjacentes (MARAN et al., 2013).

O glicerol é o plastificante mais utilizado para melhorar as propriedades mecânicas e a transparência das películas comestíveis. Os grupos hidroxila presentes no glicerol são responsáveis pelas interações inter e intramoleculares (ligações de hidrogênio) em cadeias poliméricas, proporcionando filmes com uma estrutura mais flexível (MARAN et al., 2013).

Outra abordagem amplamente utilizada para melhorar as propriedades mecânicas e processabilidade dos filmes de amido é a adição de quitosana (MENDES et al., 2016).

3.2.3 Pectina

A pectina é um dos principais componentes da parede celular da planta, contribuindo para a integridade e rigidez dos tecidos e é considerada uma das macromoléculas mais complexas na natureza. As principais fontes industriais de extração de pectina são o bagaço de maçã e cascas de frutas cítricas (ESPITIA et al., 2014).

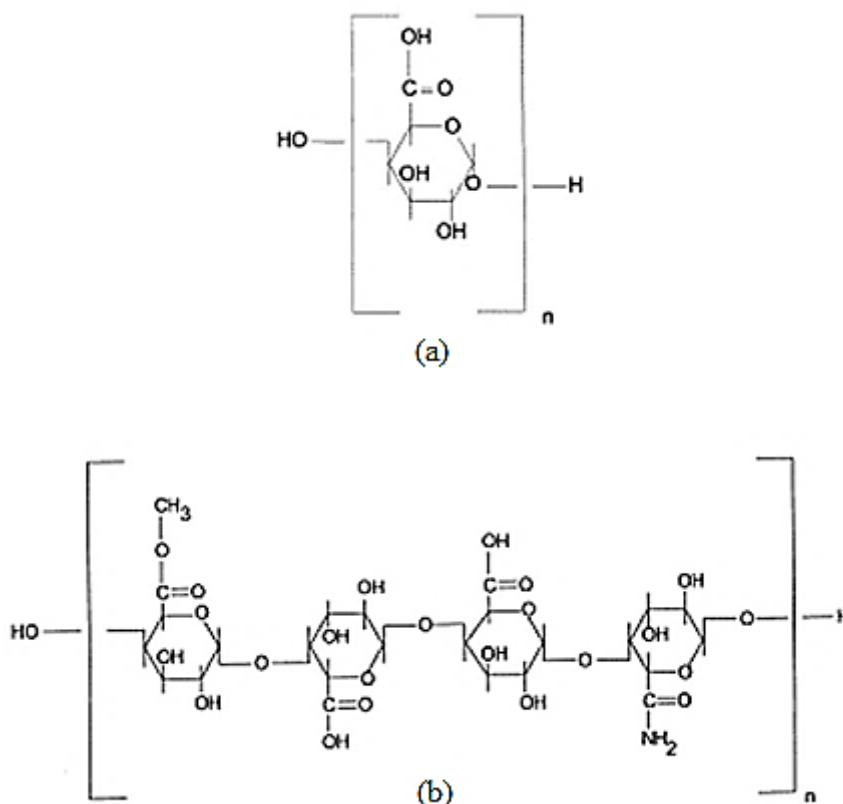
A pectina é um polissacarídeo natural ramificado, solúvel em água, usada em formações de filmes e revestimentos comestíveis de interesse industrial, e a sua utilização é crescente devido à sua elevada disponibilidade na natureza, a sua não toxicidade, e seu baixo custo (RAMPINO et al., 2016).

É um polímero do ácido poligalacturônico parcialmente esterificado com grupos metoxila. O grau de metoxilação (GM) é uma medida da proporção de grupos carboxílicos que estão presentes na forma esterificada, e influencia as propriedades da pectina, em particular a solubilidade e as condições de gelatinização. Pectinas com alto GM têm mais de

50% de grupos carboxílicos esterificados, enquanto pectinas com baixo GM têm menos de 50% (ESPITIA et al., 2014).

A Figura 3 apresenta a estrutura da pectina parcialmente esterificado com grupos metoxilas.

Figura 3 - (a) Estrutura química do ácido poligalacturônico, e (b) estrutura química representativa da pectina mostrando os grupos repetitivos típicos.



Fonte: ESPITIA et al., 2014.

Interações intermoleculares diferentes estão envolvidas na gelatinização das pectinas. A gelatinização da pectina com alto GM envolve interações eletrostáticas entre os cátions e as cavidades com cargas negativas formadas por cadeias do polímero, onde os cátions são inseridos (ESPITIA et al., 2014).

Já a gelatinização de pectina com baixo GM ocorre em condições em que as repulsões eletrostáticas e a atividade da água são reduzidas, na presença de co-solutos a pH baixo. A reticulação resulta da formação de agregados de cadeia polimérica de tamanhos variados (ESPITIA et al., 2014).

Os filmes de pectina pura são muito frágeis e fáceis de quebrar, o que impede sua ampla aplicação. A fim de melhorar as suas propriedades mecânicas, a pectina pode ser misturada a outros polímeros (NESIC et al., 2017).

Devido à sua natureza hidrofílica, revestimentos comestíveis de pectina têm baixa eficácia como uma barreira de vapor de água, mas boas propriedades como barreira ao oxigênio e dióxido de carbono (FERRARI et al., 2013).

Outro componente importante na elaboração dos filmes comestíveis de pectina para melhorar as propriedades mecânicas é o plastificante. Este, é uma pequena molécula de baixa volatilidade que, quando adicionada a materiais poliméricos, modifica a sua organização tridimensional, diminui as forças intermoleculares de atração e aumenta o volume livre e a mobilidade da cadeia (KOKOSZKA et al., 2010; ESPITIA et al., 2014).

Estas alterações na organização molecular causadas pelo plastificante resultam numa maior extensibilidade, dispensabilidade e flexibilidade do filme desenvolvido, ao mesmo tempo em que a coesão e a rigidez do filme são diminuídas. O glicerol é o plastificante mais utilizado nas técnicas de produção de filme, devido à estabilidade e compatibilidade com a cadeia de embalagens biopoliméricas hidrofílicas (CHILLO et al., 2008; ESPITIA et al., 2014).

3.2.4 Celulose, Alginato de Sódio e Xiloglucana de Tamarindo

A celulose é o polímero renovável mais abundante disponível na natureza, e tem sido amplamente relatada como matéria-prima para filmes biodegradáveis, principalmente devido à sua renovabilidade, baixo custo, não toxicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade e estabilidade química (WANG et al., 2016). Ela pode ser isolada a partir de madeira, algodão, materiais à base de plantas, bem como sintetizada por microrganismos (XU et al., 2016).

É uma cadeia linear com dois anéis de anidroglicose ((C₆H₁₀O₅)_n), ligados entre si através de um oxigênio ligado covalentemente a C1 de um anel de glicose e C4 do anel adjacente numa ligação glicosídica β(1-4). A celulose é insolúvel em água, mas é solúvel em alguns solventes que não têm propriedades químicas semelhantes (WANG et al., 2016).

Os filmes obtidos a partir destes derivados de celulose são geralmente transparentes, solúveis em água, inodoros, sem sabor, flexíveis, com resistência moderada e resistência a compostos lipídicos (CAZÓN et al., 2016).

Os alginatos são abundantemente disponíveis, biodegradáveis e biocompatíveis com propriedades formadores de gel e estabilizantes, tem sido utilizado como aditivos alimentares não tóxicos. Devido à sua boa propriedade de formação de filme, o alginato tem sido utilizado na indústria alimentar sob a forma de películas ou hidrogéis (WANG et al., 2017).

O alginato de sódio é o sal de sódio do ácido algínico, componente estrutural das paredes intercelulares de algas marinhas pertencentes à família *Phaeophyceae*, e é um polissacarídeo aniônico (NESIC et al., 2017).

As películas de alginato são altamente transparentes com alta resistência mecânica, porém têm uma baixa propriedade de barreira ao vapor de água com baixa flexibilidade, (WANG et al., 2017).

A xiloglucana possui propriedades como alta viscosidade, adesividade e usado como estabilizador, espessante, gelificante em alimentos e aglutinante em indústrias farmacêuticas. Além destas, as suas outras propriedades importantes incluem, biocompatibilidade, elevada capacidade de retenção de fármaco e elevada estabilidade térmica (MAHAJAN & DESHMUKH, 2015).

A xiloglucana é extraída da semente de tamarindo (*Tamarindus indica*, Leguminosae) e é uma hemicelulose encontrada nas paredes celulares primárias de plantas superiores. A xiloglucana consiste essencialmente em três monossacáridos, isto é, glucose, xilose e galactose, com uma cadeia central de (1 → 4) -β-D-glucano.

A natureza ramificada das cadeias de xiloglucana favorece a solubilidade em água, tornando-a adequada como espessante e estabilizadora na indústria alimentar ou como matriz para sistemas de administração de fármacos (KONDAVEETI et al., 2017).

3.3 CARACTERÍSTICAS DOS PRINCIPAIS POLISSACARÍDEOS

A Tabela 1 apresenta as principais características dos polissacarídeos mais usados para a formação de soluções filmogênicas, quanto à fonte de obtenção do polímero, peso molecular, grupos funcionais presentes na estrutura dos polímeros, cadeia, solubilidade em água e propriedades. Os polímeros de quitosana, pectina e féculas apresentam as melhores características e propriedades de formação de gel dentre os mostrados na tabela a seguir.

Tabela 1 - Resumo das características dos principais polissacarídeos.

Biopolímero	Fonte	P. M.	Grupo Funcional	Cadeia	Solubilidade	Propriedades
Quitosana	Conchas de artrópodes	Médio	Amino Hidroxilo	Não Ramificada	Insolúvel em água; Solúvel em ácido acético	Biocompatível Antifúngica e Antimicrobiana Atóxica Hidrofílica Boa Formação de Gel
Fécula de Mandioca	Vegetal (cereais e leguminosas)	Alto	Hidroxilo	Amilose – Linear Amilopectina- Ramificada	Solúvel em água	Termoplástico Baixa temperatura de gelatinização Hidrofílica, Atóxica e frágil Alta retrogradação Boa Formação de Gel
Pectina	Cascas de frutas cítricas (maçã; laranja)	Alto	Carboxilo metoxilados Hidroxilo	Ramificado	Solúvel em água	Atóxica e frágil Boas propriedades de barreira a O ₂ e CO ₂ Hidrofílica Boa Formação de Gel
Celulose	Vegetal	Variável	Hidroxilo	Linear	Insolúvel em água; Solúvel em líquidos iônicos	Abundante na natureza Atóxico Biocompatível
Alginato de Sódio	Algas marinhas (<i>Phaeophyceae</i>)	Alto	Carboxilo livres Hidroxilo	Linear	Solúvel em água	Biocompatível Alta resistência mecânica
Xiloglucana de Tamarindo	Vegetal	Alto	Hidroxilo	Ramificada	Solúvel em água	Bons espessantes Alta viscosidade Biocompatível

P. M. = peso molecular.
Fonte: Autoria própria.

3.4 BLENDA POLIMÉRICAS

Blendas poliméricas são misturas de dois ou mais polímeros sem a formação de novas ligações químicas para criar um material com propriedades vantajosas sobre todos os componentes poliméricos puros (BAHRAMI et al., 2017).

A mistura polímero / polímero é um método importante para melhorar as propriedades originais dos componentes. Este método é geralmente mais barato e menos demorado para a criação de materiais com novas propriedades do que o desenvolvimento de novos monómeros e / ou novas rotas de polimerização (LEWANDOWSKA et al., 2016).

O método de mistura é uma abordagem física desejável para sintetizar uma película polimérica quando os polímeros, em termos da termodinâmica, são compatíveis (SHAHBAZI et al., 2016).

Uma vantagem adicional de misturas de polímeros e compósitos é que os materiais podem ser adaptados combinando polímeros e alterando a composição de mistura. Atualmente, há uma tendência para uma maior utilização de polímeros naturais que são obtidos a partir de recursos renováveis, especialmente aqueles que são provenientes de resíduos da indústria alimentar, indústrias agrícolas, de papel e celulose (LEWANDOWSKA et al., 2016).

Os filmes formados por mistura de dois ou mais polímeros podem resultar em propriedades físicas e mecânicas modificadas em comparação com as películas puras (NESIC et al., 2017). Dependendo da sua estrutura química, pH, peso molecular, entre outros, todas estas alterações ocorrem devido à compatibilidade / incompatibilidade entre os polímeros (AHMED; IKRAM, 2016).

Elabee e Abdou (2013) realizaram um estudo com películas de quitosana e pectina desenvolvidas pela interação dos grupos catiônicos de quitosana com os grupos aniônicos da pectina, para melhoria das propriedades funcionais. Foi observada também uma diminuição nas taxas de transmissão do vapor de água pela combinação de quitosana com dois amidos gelatinizados termicamente.

3.5 MISCIBILIDADE ENTRE OS POLÍMEROS

A miscibilidade relaciona-se com a capacidade de dois ou mais componentes se misturarem em nível molecular, resultando numa mistura homogênea. A miscibilidade das

blendas é uma característica termodinâmica que duas macromoléculas podem ter quando a mistura chega ao nível molecular (IMRE et al., 2014).

Blendas poliméricas podem ser miscíveis (homogêneas), parcialmente miscíveis (compatíveis) ou imiscíveis (heterogêneas) (MAZINANI et al., 2017).

Nas blendas miscíveis, os polímeros são dissolvidos um no outro formando uma única fase e estão intimamente misturados em nível molecular. As misturas totalmente imiscíveis apresentam uma morfologia grosseira, uma interface afiada e uma fraca adesão entre as fases de mistura, não se dissolvendo um no outro (MAZINANI et al., 2017).

Quando as misturas não são compatíveis, as suas propriedades são fortemente influenciadas pela morfologia dos domínios segregados e pela natureza e espessura da interface polímero-polímero (GRANADOS et al., 2001).

Em misturas parcialmente miscíveis, uma pequena parte de um componente da mistura é dissolvida no outro componente numa quantidade suficiente para alterar as propriedades dessa fase. Este tipo de mistura pode mostrar duas fases ou morfologia monofásica. As misturas parcialmente miscíveis apresentam uma morfologia de fase fina e propriedades satisfatórias (MAZINANI et al., 2017).

A miscibilidade polímero-polímero é crucial porque as novas propriedades dependem do grau de miscibilidade dos polímeros. Existem vários métodos para o estudo experimental da miscibilidade entre os polímeros, tais como: determinação da homogeneidade óptica da mistura (microscopia óptica); determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g); morfologia (microscopia eletrônica de varredura); comportamento de fusão do material; viscosimetria; microscopia de força atômica, entre outros (SIONKOWSKA, 2011; LEWANDOWSKA et al., 2015).

Algumas destas técnicas podem ser complicadas, dispendiosas e demoradas. Assim, é desejável identificar técnicas simples, de baixo custo e rápidas para estudar a miscibilidade de misturas de polímeros (SIONKOWSKA, 2011).

O método experimental mais comum utilizado para a determinação da T_g é a calorimetria diferencial de varredura (DSC). O DSC proporciona um método razoavelmente rápido, embora caro, para a determinação do número de fases que coexistem numa mistura de polímeros. O problema é que não é fácil determinar T_g para biopolímeros e, além disso, vários biopolímeros não têm T_g (SIONKOWSKA, 2011).

A viscosimetria, a determinação da homogeneidade óptica e morfológica são métodos simples, rápidos e baratos em relação aos demais para avaliar a miscibilidade entre os polímeros (LEWANDOWSKA et al., 2015).

Estudos realizados por Lewandowska et al., (2015) mostraram que o grau de miscibilidade entre os componentes poliméricos de misturas binárias e ternárias envolvendo quitosana, colágeno e ácido hialurônico, depende principalmente, da composição da mistura e da qualidade termodinâmica do solvente.

3.6 TECNICA CASTING

Essa técnica consiste basicamente em espalhar uma solução formadora de filme preparada sobre uma superfície plana e não adesiva, seguida pela remoção da película formada, previamente seca. Em geral, os solventes utilizados para a produção de filmes comestíveis incluem água, etanol ou uma combinação de ambos, sendo a água o solvente mais utilizado na elaboração de filmes comestíveis (ESPITIA et al., 2014).

A técnica *casting* é comumente usada para elaborar filmes comestíveis em escala laboratorial. Nesta técnica, as condições de secagem podem variar de 12 minutos com ar quente a 12 horas à temperatura ambiente, sendo este tempo variável (ESPITIA et al., 2014).

3.7 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS POLIMÉRICAS

De acordo com o tipo de polímero, o processo de fabricação, de formulação, e a técnica de secagem, os filmes e blends poliméricos apresentam diferentes características e propriedades, sejam físico-químicas, de barreira, mecânicas ou morfológicas, as quais serão abordadas a seguir.

3.7.1 Espessura

A espessura é um parâmetro de grande importância devido sua influência direta em outras propriedades funcionais dos biofilmes, A espessura pode ser definida como a distância perpendicular entre duas superfícies do material. Quando a técnica *casting* é utilizada na formação dos filmes, a uniformidade da espessura é obtida pela fixação do volume nas placas de secagem.

Dependendo do polissacarídeo, os filmes podem apresentar diferentes espessuras para a mesma quantidade e concentração, por exemplo, os filmes de pectina tendem a ser mais finos do que os filmes de alginato, pois alcançam um arranjo molecular mais compacto, fato atribuído à menor massa molecular da pectina em relação ao alginato (SRIAMORNSAK & KENNEDY, 2008).

O controle da espessura é importante para controlar a uniformidade dos filmes. Este parâmetro influencia diretamente as propriedades mecânicas, principalmente a força na perfuração (MARAN et al., 2013). A espessura pode variar em decorrência de inúmeros fatores, tais como: concentração do biopolímero, presença de aditivos, quantidade de solução filmogênica adicionada para secagem e até mesmo pelos métodos de obtenção (ZAVAREZE et al., 2012).

3.7.2 Cor e Opacidade

Dentre as propriedades óticas de biofilmes para aplicação em embalagem, destacam-se a cor e a opacidade. A cor pode ser considerada um importante parâmetro de caracterização, pois está associada com a matéria-prima utilizada na elaboração dos mesmos. Já a opacidade dos filmes é relacionada com a capacidade do filme de refletir ou absorver a luz, usando como referência um plano de fundo preto e um plano de fundo branco (BELIBI et al., 2014).

A opacidade demonstra uma maior ou menor transparência de um material. Para uma boa apresentação visual do produto, é desejável que as embalagens plásticas apresentem elevado brilho e alta transparência. As blendas poliméricas exibem boas propriedades óticas, além de apresentarem propriedades superiores às dos polímeros puros (BELIBI et al., 2014).

Baron et al., (2017) avaliou filmes produzidos com quitosana e pectina derivadas de resíduos de caranguejo azul e casca de laranja, respectivamente, e estes apresentaram maior valores de a^* , enquanto que b^* e os valores de opacidade diminuíram, como resultado do aumento da proporção de quitosana na relação Ch:P, esses valores permitiram considerar os filmes como amarelado-avermelhado e transparentes.

Bof et al., (2015) avaliando o efeito do peso molecular de quitosana nas propriedades do filme composto de amido mostrou que a diferentes pesos moleculares da quitosana potenciaram os efeitos de cor e luminosidade.

3.7.3 Solubilidade em água

A solubilidade em água define a tolerância do material a água, e é determinada pela sua estrutura química. O conhecimento da solubilidade em água é importante, uma vez que serve de parâmetro para a definição das possíveis aplicações.

Embalagens para indústria alimentícia exigem que os biofilmes sejam insolúveis em meio aquoso de forma a atuar como barreira protetora à transferência de umidade do meio externo e manter a integridade de produtos com alta atividade de água.

O alginato e a pectina são polissacarídeos altamente higroscópicos e se desintegram rapidamente em água (SRIAMORNSAK & KENNEDY, 2008). A baixa solubilidade também pode ser alcançada pelo processo de reticulação dos polissacarídeos com íons divalentes. As fortes ligações tridimensionais formadas pelo processo de reticulação dificultam a separação das cadeias impedindo a penetração do solvente através do filme.

Baron et al., (2017) avaliou blendas produzidas com quitosana e pectina derivadas de resíduos de caranguejo azul e casca de laranja, respectivamente, e mostraram que os valores de solubilidade aumentaram como resultado do aumento do teor de pectina na relação Ch: P.

3.7.4 Taxa de Permeabilidade ao Vapor de Água (TPVA)

Os filmes biopoliméricos devem ter como principal função, evitar ou reduzir o máximo a transferência de vapor de água (umidade) entre o alimento que se deseja proteger e o ambiente.

A permeação de moléculas de água em embalagens de alimentos é o risco mais comum para a qualidade dos alimentos. Os riscos microbiológicos, a redistribuição da água no componente alimentar e a reação química induzida pela permeação da água, em particular, levam a danos na textura dos alimentos e perda de nutrientes (LIU, S. et al., 2016).

A barreira à umidade em plásticos pode ser avaliada através da determinação da taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA), que é a quantidade de água que permeia através de uma unidade de área, por unidade de tempo, a uma determinada temperatura e determinada umidade relativa (LIU, S. et al., 2016).

Diversos fatores podem afetar a permeação de vapor de água em filmes biodegradáveis, como: a concentração de plastificante, a morfologia dos filmes, as

características das moléculas permeantes, as interações entre as cadeias poliméricas e o grau de reticulação.

O aumento da concentração de plastificante, como o glicerol, leva ao aumento da taxa de permeabilidade ao vapor de água em virtude do aumento da difusão da água através do filme, devido a sua hidrofilicidade (LIANG et al., 2015).

Zavareze et al., (2012) realizaram estudos sobre o efeito do tratamento de calor-umidade e oxidação do amido de batata nas propriedades mecânicas e de barreira de filmes. Os resultados mostraram que a oxidação aumentou a resistência à tração, diminuiu a solubilidade e a permeação de vapor de água.

Olsson et al., (2013) analisando filmes preparados com amido modificado por reticulação, também observou uma melhora nas propriedades de barreira ao vapor de água das películas.

3.7.5 Microscopia Óptica (MO)

O microscópio óptico consiste em um instrumento capaz de ampliar a imagem de uma amostra em até 1000x, com auxílio de um conjunto de lentes e uma fonte de luz. A luz polarizada é a transmissão de luz em apenas uma direção.

O microscópio óptico pode ser usado para indicar se ocorre miscibilidade entre as blendas poliméricas através de análises das imagens levando em conta o relevo, o contorno de grão.

Yong et al., (2012) avaliaram as propriedades físicas e o comportamento de fase de um sistema de mistura PIM-1 / Matrimid (Polímero de Microporosidade Intrínseca – PIM-1; pó de Matrimid - Poliimida comercialmente disponível). As análises de DSC e de microscópio de luz polarizada (PLM) indicaram que a maioria das misturas PIM-1 / Matrimid tem um comportamento parcialmente miscível.

3.7.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O estudo da análise morfológica de blendas poliméricas é essencial para avaliar a microestrutura e para um melhor entendimento do comportamento do polímero em algumas de suas propriedades, principalmente as mecânicas e as de barreira, indicando se ocorre ou

não a miscibilidade e compatibilidade entre as misturas poliméricas (MAZINANI et al., 2017).

As imagens têm alta profundidade de foco, que significa a obtenção de diferentes relevos da superfície. São imagens tridimensionais de alta resolução, que permite a visualização do formato e do tamanho dos grânulos, permitindo a investigação de possíveis imperfeições, porosidades, e separação dos componentes das blendas.

Como os filmes biopoliméricos são materiais sensíveis, utiliza-se um feixe de elétrons de intensidade baixa (5 a 10 kV) para não degradar o material. E ainda, para melhor visualização da imagem é necessário metalizar a amostra com uma fina camada de ouro, já que a maioria dos materiais biodegradáveis é à base de carbono (VEIGA-SANTOS et al., 2005).

Azevedo et al., (2017) estudando o efeito da substituição do amido de milho por proteína de soro de leite isolada em misturas de filmes biodegradáveis obtidas por extrusão, concluíram que, na microscopia eletrônica de varredura, os grânulos de amido nativos foram completamente desestruturados durante a extrusão, resultando em filmes homogêneos e forte aderência entre a matriz de amido e as proteínas de soro de leite.

3.7.7 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Microscopia de força atômica (AFM) é outro método útil para o estudo da estrutura e a homogeneidade das misturas de polímeros. É uma técnica de análise que consiste na varredura da superfície de uma amostra com uma sonda a fim de obter sua imagem topográfica com resolução atômica. É possível obter a rugosidade e variação da altura das amostras (LEWANDOWSKA et al., 2015).

Em polímeros, a técnica AFM é usada com o modo de contato intermitente (tapping mode), em que a ponta toca suavemente a superfície da amostra, eliminando a força de atrito. Comparando imagens de AFM de amostras puras com misturas de polímeros percebe-se a influência das interações entre os polímeros (LEWANDOWSKA et al., 2015).

A AFM faz imagens tridimensionais de alta resolução, analisa qualquer tipo de amostra condutora ou isolante, secas ou líquidas, magnéticas ou não magnéticas, e utiliza pequena quantidade da amostra, com preparação simples. Porém vibrações podem atrapalhar o funcionamento do equipamento, e a presença de contaminantes na superfície da amostra pode conduzir a imagens irreais (LEWANDOWSKA et al., 2015).

Hosseini et al., (2016) desenvolveram biofilmes de gelatina de peixe com nanopartículas de quitosana incorporadas com óleo essencial de orégano, e as observações microestruturais de AFM E MEV demonstraram claramente uma reorganização da superfície dos filmes compostos devido à presença de óleo essencial.

3.7.8 Determinação da Temperatura de Transição Vítrea (Tg) por DSC

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é o método mais aplicado para medição de Tg. Na verdade, DSC mede a energia absorvida (endotérmica) ou produzida (exotérmica) em função do tempo ou da temperatura. Este método é amplamente utilizado para caracterizar as propriedades termofísicas dos polímeros e para entender os comportamentos amorfos e cristalinos dos polímeros (MAZINANI et al., 2017).

As análises de DSC fornecem informações sobre os efeitos térmicos que são caracterizados por uma mudança na entalpia, como a determinação das temperaturas de transições em polímeros (transição vítrea, cristalização e de fusão) e as medidas quantitativas (calor específico, calor de fusão, de cristalização e de reação) (AMANI et al., 2017).

Uma forma de verificação de miscibilidade pode ser feita através das temperaturas de transição vítrea (Tg) do material. A Tg corresponde ao valor médio da faixa de temperatura que, durante o aquecimento do material polimérico de uma temperatura muito baixa, para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade (CHAUDHARY et al., 2017).

Nas blendas miscíveis, os polímeros formam uma única fase e estão intimamente misturados em nível molecular, apresentando somente um valor de Tg, entre os valores das Tg dos polímeros individuais. De maneira semelhante, as blendas parcialmente miscíveis devem apresentar, então, valores de Tg relativos aos seus componentes. Já os componentes das blendas imiscíveis são essencialmente independentes e as blendas apresentam valores de Tg praticamente iguais às dos polímeros individuais (MAZINANI et al., 2017).

Abaixo da Tg o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia com relação à outra por mudanças conformacionais. Neste estado, o material é caracterizado como duro, vítreo e quebradiço. Por outro lado, em temperaturas acima da Tg o material é macio (MENDIETA-TABOADA et al., 2008).

O valor da Tg é dado principalmente pela composição química e pela presença de plastificantes e, secundariamente pelas características estruturais, como: ramificações da cadeia, ligações cruzadas e cristalinidade.

Segundo Chaudhary et al., (2017) a temperatura de transição vítrea diminui com a presença de plastificante porque estes atuam entre as cadeias poliméricas afastando-as uma das outras, sendo que este afastamento reduz as forças de atração intermolecular secundárias, aumentando a mobilidade das cadeias.

3.7.9 Ângulo do Contato (θ)

O método de ângulo de contato é uma maneira simples para determinar a hidrofilia superficial de filmes, já que quando se utiliza água ou outro solvente polar, o ângulo de contato irá aumentar com o aumento da hidrofobicidade da superfície (HAMBLETON et al., 2009).

Geralmente, baixo ângulo de contato ($<65^\circ$) indica uma superfície hidrofílica e alto ângulo de contato ($> 65^\circ$) é característico de superfícies hidrofóbicas (HOSSEINI et al., 2016).

Jaramillo et al., (2015) avaliaram filmes à base de amido de mandioca contendo extrato de erva-mate como antioxidante e plastificante, e observaram que a rugosidade da superfície e o ângulo de contato dos sistemas contendo o extrato aumentaram, indicando o comportamento hidrofóbico da superfície dos filmes quando o aditivo foi usado.

3.7.10 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes são características importantes para sua utilização como embalagem e/ou recobrimento, devido ao manuseio a que estão sujeitos os produtos durante a distribuição e comercialização.

As propriedades mecânicas de tração são úteis para a identificação e caracterização de filmes, pois expressam a resistência do material ao alongamento e ao rompimento quando submetido à tração (CHENAL et al., 2017).

O ensaio de tração de um filme envolve a separação, a uma velocidade constante, de duas garras que prendem as extremidades de um corpo-de-prova, registrando ao longo do ensaio a força ou a resistência que o material oferece à deformação.

A resistência à tração é o limite da tensão máxima que resiste antes da falha e o alongamento na ruptura, é obtido pelo comprimento causado pela tensão dividido pelo comprimento inicial, determinados de acordo com o descrito em D-882-91 (1996) da ASTM.

Materiais diferentes exibem padrões de tração diferentes, devido a diferenças na estrutura molecular. Os polissacarídeos apresentam elevada resistência à tração e pouco alongamento, já as proteínas possuem moderada resistência à tração e elevado alongamento.

A natureza do material filmogênico e sua coesão estrutural determinam as propriedades mecânicas dos filmes. Espessura, processo de obtenção e umidade de armazenagem são fatores que também influenciam nas propriedades. A adição de plastificantes também influencia devido ao efeito de diminuição das interações entre as cadeias, aumentando a mobilidade e a flexibilidade (AGUIRRE-LOREDO et al., 2016).

Alguns autores apostam na utilização de blendas poliméricas, que visam ampliar ou compensar deficiências entre os componentes da mistura (LIU, Z et al., 2012; FAKHOURY et al., 2012; LIU, X. et al., 2016).

3.8 ESCOLHA DA BLENDA

Considerando que para os filmes de embalagem de alimentos é necessária a limitação da transferência de umidade entre o alimento e a atmosfera circundante, a TPVA deve ser tão baixa quanto possível (SELIGRA et al., 2016).

Em polímeros que tem afinidade pela água, as condições de umidade podem afetar sua permeabilidade, devido à presença de grupos polares que formam ligações de hidrogênio com a água levando ao aumento da solubilidade e, conseqüentemente, da permeação. Além disso, a água absorvida pelo polímero age como um plastificante aumentando a mobilidade das macromoléculas do polímero, diminuindo a energia de ativação para a difusão do vapor no polímero.

A taxa de permeação de vapor de água ocorre nas regiões amorfas poliméricas em espaços vazios enquanto na fase cristalina ocorre uma redução na passagem de vapor de água. Além disso, a TPVA está relacionada com fatores tais como a estrutura do filme, a quantidade

de material hidrofílico / hidrofóbico, a mobilidade da cadeia polimérica devido à presença de plastificantes e a relação entre regiões amorfas e cristalinas (AZEVEDO et al., 2017).

Com base no estudo realizado sobre os principais polissacarídeos utilizados, e baseado em uma das mais importantes caracterizações dos filmes para aplicação como revestimento em frutos, a TPVA, os polissacarídeos relatados na literatura como os mais promissores são a fécula de mandioca reticulada com ácido cítrico, a quitosana e a pectina.

3.8.1 Tratamento Ácido da Fécula de Mandioca

Várias pesquisas apontam que a adição de ácido cítrico a compostos a base de fécula/amido reduzem as propriedades de barreira ao vapor de água. O ácido cítrico é um ácido orgânico de ocorrência natural com estrutura multicarboxílico, sendo classificado como um aditivo alimentar seguro, podendo ser utilizado como agente reticulante da fécula e estar em contato com alimentos (OLSSON et al., 2013; SELIGRA et al., 2016).

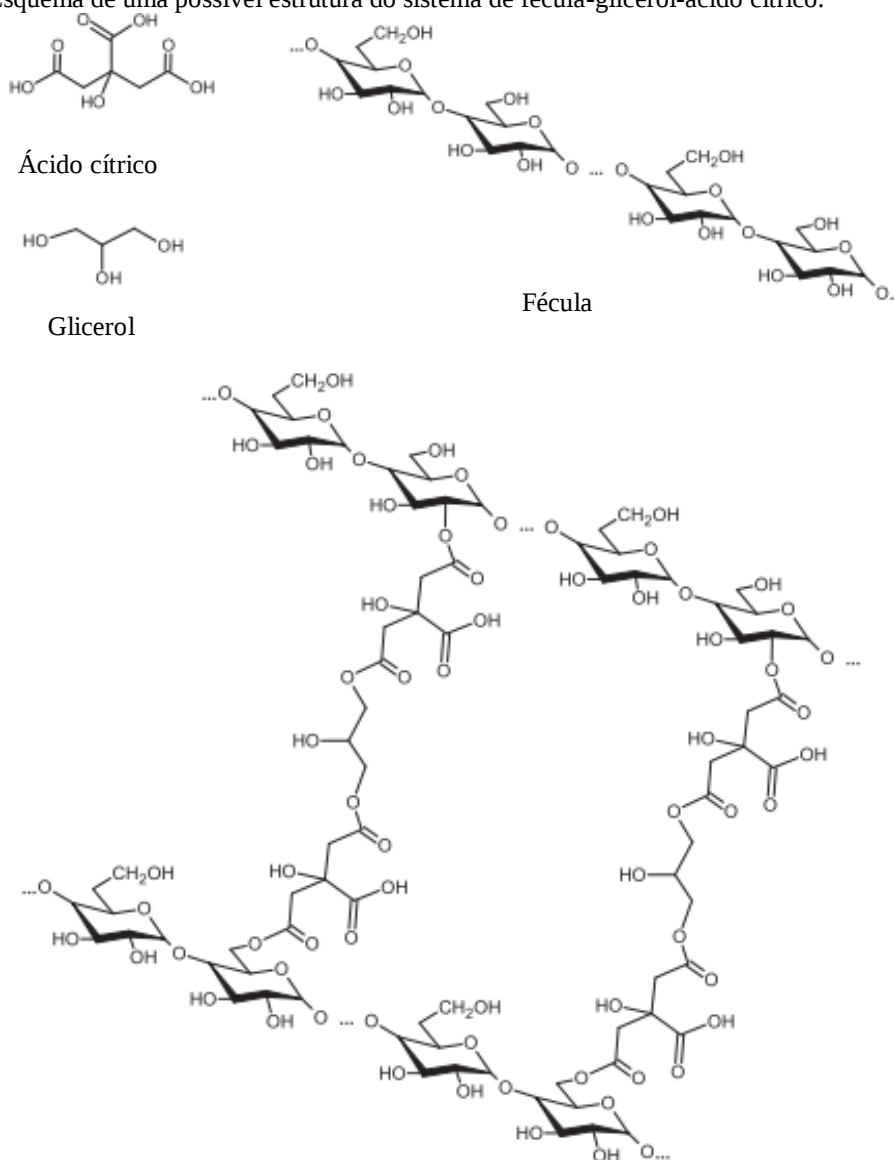
A adição de ácido cítrico (30% base seca de polímero) diminui a absorção de umidade e reduz a permeabilidade ao vapor de água em películas de amido de batata (OLSSON et al., 2013). Estudos sobre as propriedades mecânicas e térmicas de filmes de amido de batata mostraram que a adição deste agente melhora a resistência à tração e a estabilidade térmica (MENZEL et al., 2013).

O ácido cítrico pode reagir com todos os grupos hidroxilos do polímero. Alguns estudos mostraram a ocorrência de regiões altamente substituídas e regiões fracamente substituídas no polímero. Foi proposto que a esterificação ocorre principalmente em torno dos pontos de ramificação da amilopectina (MENZEL et al., 2013).

Uma reação concorrente a de reticulação em resposta a adição de ácido cítrico é a degradação do polímero devido à hidrólise. Fatores como, altas temperaturas de gelatinização, a alta concentração de ácido e o pH baixo aumentam a taxa de hidrólise (OLSSON et al., 2013; SELIGRA et al., 2016).

A Figura 4 demonstra uma possível estrutura de um sistema gelatinizado composto por fécula, glicerol e ácido cítrico.

Figura 4 - Esquema de uma possível estrutura do sistema de fécula-glicerol-ácido cítrico.



Fonte: SELIGRA et al., 2016.

O esquema do sistema reticulado acima mostra uma estrutura aberta com uma diminuição das interações intramoleculares de cadeias de fécula de mandioca e com grupos OH livres muito disponíveis para interagir com os grupos hidroxilo da água. Portanto, as películas com ácido cítrico têm menos grupos OH do que aquelas sem ácido devido às interações entre fécula, glicerol e ácido. Elas formam uma rede mais aberta, portanto a difusão das moléculas de água é mais rápida explicando a aceleração do processo de gelatinização (SELIGRA et al., 2016).

Seligra et al., (2016) utilizou fécula de mandioca reticulado com ácido cítrico e observou uma diminuição significativa da PVA de aproximadamente 36% a 75°C, confirmando a formação de uma nova rede polimérica. Isso ocorre, porque os grupos hidrofílicos OH são substituídos por grupos éster hidrofóbicos.

Olsson et al., (2013) demonstraram que a hidrólise de filmes de amido de batata-glicerol-ácido cítrico foi quase completamente impedida numa solução com $\text{pH} \geq 4$.

3.8.2 Interações entre os Biopolímeros

As interações desenvolvidas entre a quitosana e o amido, principalmente o tipo de ligação de hidrogênio, reduzem a disponibilidade de matrizes de quitosana nos grupos hidrofílicos, levando a uma redução na taxa de transmissão do vapor de água (BOF et al., 2015).

As propriedades de barreira ao vapor de água das películas de quitosana dependem do peso molecular do polímero utilizado. Quanto maior o peso molecular da quitosana, menor a PVA da película, provavelmente devido ao desenvolvimento de uma estrutura mais compacta por cadeias de quitosana de maior grau de desacetilação. Do mesmo modo, um menor grau de interação entre o plastificante (glicerol) e quitosana de baixo peso molecular, facilita a migração das moléculas de vapor de água através do filme (BOF et al., 2015).

Para filmes de pectina de alto grau de metoxilação e quitosana, ocorre uma menor interação com as moléculas de água devido ao fato da quitosana interagir com a estrutura da pectina e não deixar grupos hidroxilo disponíveis para interagir com moléculas de água. Com pectina de baixo grau de metoxilação existe um maior teor de grupos hidroxilo livres tendo menor efeito na redução da permeabilidade (LOREVICE et al., 2016).

3.8.3 Influência do Plastificante

O baixo peso molecular e o menor tamanho da molécula de plastificante permite que este ocupe os espaços intermoleculares entre as cadeias dos polímeros, reduzindo as forças secundárias entre eles, rompendo as ligações de hidrogênio, provocando mudanças nas redes tridimensionais formadas (PELISSARI et al., 2012).

A adição de glicerol aumenta a TPVA das películas, uma vez que aumenta o volume livre e os movimentos da corrente, reduz a rigidez e aumenta a mobilidade molecular das películas, o que facilita a difusão de vapor de água nos filmes (MARAN et al., 2013).

Porém, apesar da elevada hidrofilicidade dos plastificantes, foram encontradas películas contendo estes compostos e que apresentaram valores mais baixos de TPVA,

demonstrando que a integridade das películas era o fator determinante para as suas propriedades de barreira (MENEGUIN et al., 2014).

Além disso, o comportamento observado pode ser explicado pela teoria de volume livre para polímeros, em que um plastificante a baixa concentração é intercalado na cadeia polimérica sem levar a um aumento no volume livre, ao contrário quando está em concentrações elevadas (MENEGUIN et al., 2014).

Silva et al., (2015) estudaram filmes com nanocelulose de diferentes fontes vegetais incorporando-as em uma matriz polimérica de fécula de mandioca plastificado com glicerol (25% em base seca do polímero) e encontraram valores de PVA reduzidos. Isso ocorreu devido a nanocelulose associada ao glicerol atuando como barreira e diminuindo os espaços livres na matriz polimérica obstruindo a passagem de vapor.

Baron et al., (2017) caracterizando blendas de quitosana e pectina utilizando glicerol 20% (em base seca de polímero), observou que a proporção quitosana:pectina dos polímeros (25:75 ; 50:50 ; 75:25) não afetou a PVA, porém obtiveram valores mais baixos de permeabilidade comparados com outros estudos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será abordada toda a metodologia utilizada no presente trabalho, bem como todos os materiais, reagentes e equipamentos utilizados.

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

A Tabela 2 apresenta os materiais e reagentes utilizados com informações da obtenção dos materiais, a forma em que foram adquiridos e algumas de suas características.

Tabela 2 - Características dos materiais e reagentes utilizados.

Reagente	Obtenção	Aspecto	Características
Quitosana	POLYMAR (Indústria e Com. Imp. e Exp. Ltda – Brasil	Pó	Grau de Desacetilação: 85% Coloração amarelada
Pectina Cítrica	Dinâmica Química Contemporânea Ltda – Brasil	Pó	Coloração amarelo claro
Fécula de Mandioca	Primícias do Brasil (Macaíba-RN)	Pó	18% peso de amilose e 82% peso de amilopectina Coloração branca
Ácido Cítrico Anidro PA	QUEMIS	Pó	Peso molecular: 192,13 Coloração branca
Ácido Acético PA Glacial	PROQUÍMIOS	Líquido	Pureza mínima: 99,80% Peso molecular: 60,05 Incolor
Glicerina PA (Glicerol)	Dinâmica Química Contemporânea Ltda – Brasil	Líquido Viscoso	Peso molecular: 92,10 Incolor

Fonte: Autoria Própria.

4.2 EQUIPAMENTOS

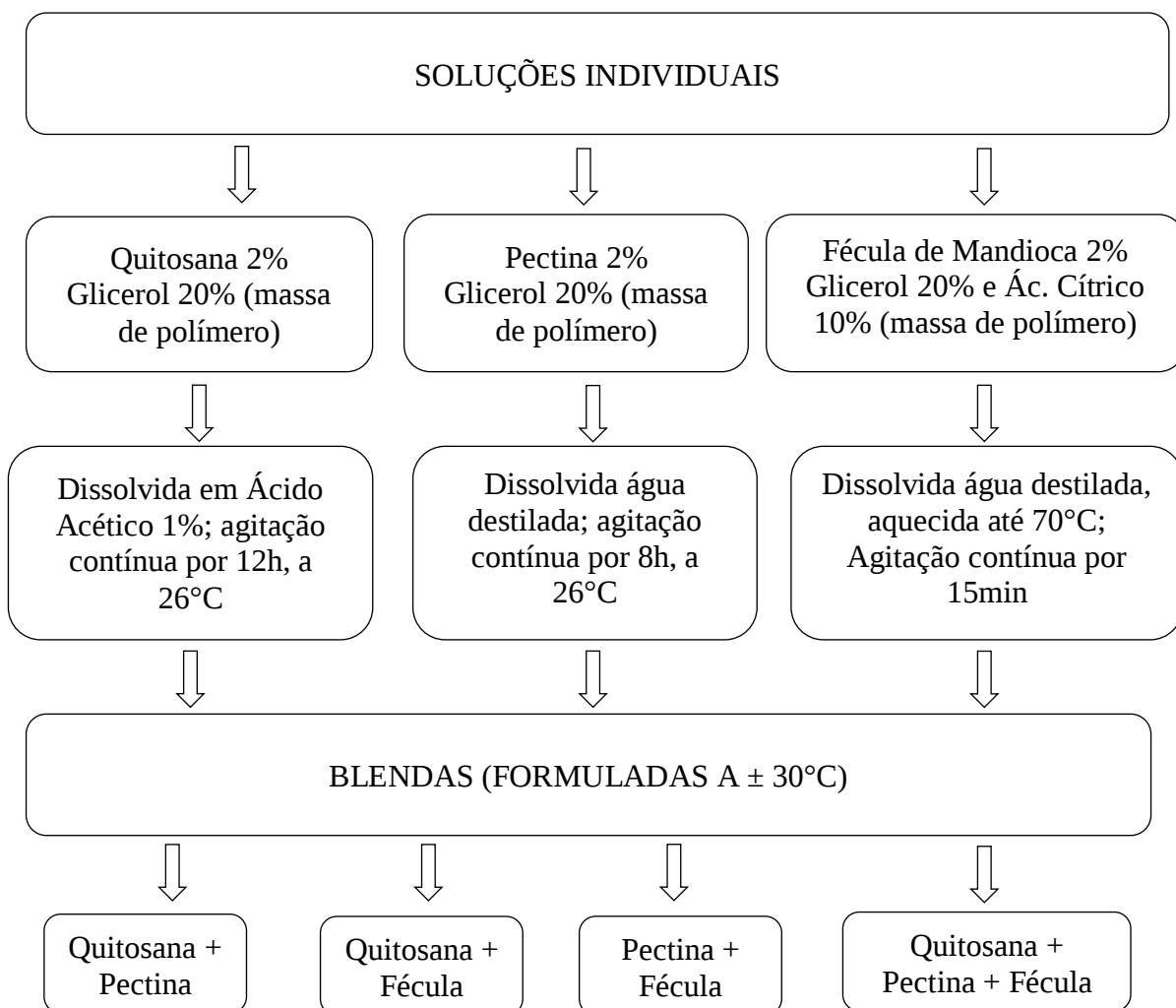
- Agitador magnético com aquecimento (Modelo Luca-0851 – Lucadema Científica LTDA ME);
- Analisador termogravimétrico e calorímetro simultâneo modelo SDTQ600 (TA Instruments);

- Aparelho para determinação de ângulo de contato, desenvolvido no Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma (LabPlasma) no Centro de Integração Tecnológica do Semi-Árido da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA);
- Balança analítica Marte, Modelo AY220 (Minas Gerais, Brasil);
- Banho ultrassônico, Modelo Q3350, – (Quimis Aparelhos Científicos LTDA);
- Colorímetro Konica Minolta Sensing Inc. Japão, Color Reader modelo CR-10;
- Dessecador;
- Estufa para a secagem dos filmes;
- Máquina de Ensaio mecânicos, DL5000/10000 Série EMIC 23, (EMIC, Paraná, Brasil);
- Micrômetro digital Mitutoyo, Modelo MDC-25M, (MFG / Japão);
- Microscópio óptico modelo MA 100 Eclipse, marca Nikon com câmera acoplada modelo Digital Sight DS-F12;
- Metalizador a vácuo, modelo Q150R (Quorum Technologies Ltd, Laughton, East Sussex, Inglaterra);
- Microscópio eletrônico de varredura (MEV), Modelo VEGA 3, (TESCAN / República Tcheca, 2013);
- Microscópio de força atômica (AFM), Innova (modelo Shimadzu SPM-9700).

4.3 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS

Em estudo prévio foi permitido à otimização do processo de obtenção dos filmes, como tempo de mistura e quantidade de plastificantes, a fim de se obter misturas sem a presença de precipitados ou materiais não dissolvidos.

Primeiramente, foram preparadas soluções individuais de cada componente polimérico e em seguida as blendas foram formadas misturando as soluções. O fluxograma a seguir mostra a preparação das soluções filmogênicas individuais e em seguida das blendas.



Para evitar a formação de bolhas ou a não uniformização, as soluções filmogênicas foram colocadas em banho ultrassônico por até 30 minutos.

Após a preparação das soluções filmogênicas individuais, as misturas poliméricas das três soluções individuais, com diferentes composições, foram sintetizadas, formando sete filmes.

A Tabela 3 mostra o planejamento experimental da formulação dos filmes e blends através das soluções filmogênicas poliméricas previamente obtidas e suas composições.

Tabela 3 - Planejamento Experimental.

Filme	Biopolímeros	%
1	Quitosana	100
2	Pectina	100
3	Fécula de Mandioca	100
4	Quitosana + Pectina	50 + 50
5	Quitosana + Fécula de Mandioca	50 + 50
6	Pectina + Fécula de Mandioca	50 + 50
7	Quitosana + Pectina + Fécula de Mandioca	33,33 + 33,33 + 33,33

Fonte: Autoria Própria.

As soluções foram depositadas em placas de acrílico com diâmetro de 15 cm. Os filmes foram formados pela técnica *casting*, onde foram deixados para secar pela evaporação do solvente durante 4 à 6h, utilizando uma estufa com circulação de ar a 40°C.

Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Processos Químicos (LPQ) do Centro de Inovação Tecnológica do Semi-Árido (CITED) em parceria com o Laboratório de Pós-Colheita, o Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e o Laboratório de Ensaios Mecânicos da Universidade Federal Rural do Semi-Árido - UFERSA.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

4.4.1 Espessura

A determinação da espessura foi realizada por um micrômetro digital Mitutoyo 0-25x0,001mm em 5 posições diferentes dos filmes, próximos a região central, onde tem-se maior regularidade, em relação as extremidades. O resultado foi expresso em mm, pela média dos cinco pontos (LUCHESE et al., 2015).

4.4.2 Cor e Opacidade

As medidas de cor dos filmes foram determinadas utilizando um colorímetro Konica Minolta Sensing Inc. Japão, Color Reader modelo CR-10 de acordo com Fakhouri et al., (2015). As análises foram realizadas, utilizando os padrões CIELab, identificados pelos seguintes atributos: L [luminosidade (0 - preto, 100 - branco)], a [de verde (-) ao vermelho (+)], e b [de azul (-) a amarelo (+)].

A opacidade será calculada como a relação entre a opacidade do filme colocado sobre o padrão preto e a opacidade do filme colocado sobre o padrão branco (ZAVAREZE et al., 2012).

$$Y = \frac{Y_{preto}}{Y_{branco}} \times 100$$

Onde, Y_{preto} corresponde ao valor de opacidade do filme sobre uma superfície preta e Y_{branco} , sobre uma superfície branca.

4.4.3 Solubilidade em Água

A solubilidade foi realizada em triplicata. Três discos com 2 cm de diâmetro, foram secos à 105°C e pesados em uma balança de precisão para a determinação de sua massa inicial (m_i). Em seguida, estes filmes foram imersos em 50 mL de água destilada e agitados por 24h a 26°C. Após as 24h, os filmes foram secos a 105°C e pesados para a determinação da massa final (m_f) (CASARIEGO et al., 2009).

$$S = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

4.4.4 Taxa de Permeabilidade ao Vapor de Água (TPVA)

A taxa de permeabilidade ao vapor de água dos filmes foi determinada segundo a norma E96-80 da ASTM com modificações. Foram utilizadas células de permeabilidade, feitas de policloreto de vinila (PVC), e com diâmetro interno de cerca de 1 cm, contendo 6 mL de água destilada. Os filmes foram cortados e depositados no orifício interno das células

de permeabilidade e selados com anéis de borracha, em seguida as células foram fechadas permitindo apenas a passagem de vapor de água através do orifício interno.

As células foram depositadas dentro de um dessecador contendo sílica como dessecante. As pesagens foram feitas durante 6 horas, medindo a massa das células de permeabilidade de hora em hora.

Foi calculada e plotada a inclinação da curva por regressão linear, representada pelas alterações no peso de água que se difunde através do filme por unidade de tempo (g/s). A TPVA foi calculada a partir do coeficiente linear da reta dividido pela área de transferência (m^2). Assim, a TPVA ($g/m^2.h$) dos filmes foi medida por:

$$TPVA = \frac{m}{t \cdot A}$$

Onde m é massa de água que atravessa o filme (g); t é o tempo no qual ocorre perda de massa (h); A é a área exposta do filme (m^2). Todos os testes foram realizados em triplicata e os valores médios foram registrados.

4.4.5 Microscopia Óptica (MO)

Amostras de todas os filmes foram costadas e observadas em um microscópio óptico modelo MA 100 Eclipse, marca Nikon com câmera acoplada modelo Digital Sight DS-F12, com ampliação de 200x. As imagens obtidas em 2D foram avaliadas como método alternativo para avaliar a miscibilidade óptica das misturas.

4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A avaliação da morfologia dos filmes foi feita por microscópio eletrônico de varredura, com alta resolução da superfície das amostras, em que foram obtidas imagens com aparência tridimensional. As amostras foram colocadas manualmente sobre fitas condutoras no porta-amostra e recobertas com uma fina camada de ouro, em um metalizador a vácuo, modelo Q150R. Foi aplicada uma tensão de 10 KV, com magnitude de 1Kx, o equipamento utilizado é da marca TESCAN, modelo VEGA 3.

4.4.7 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A superfície dos filmes foi analisada utilizando um AFM Innova (modelo Shimadzu SPM-9700) no modo intermitente (modo *tapping*). As imagens de superfície, utilizando largura de varredura variando de 1 μm a 5 μm , com taxa de varredura de 1Hz, foram obtidas com 512×512 pixels. Não foi feito tratamento na amostra para análise.

4.4.8 Determinação da Temperatura de Transição Vítrea (T_g) por DSC

A temperatura de transição vítrea foi determinada pela técnica DSC, utilizando um analisador termogravimétrico e calorímetro simultâneo modelo SDTQ600 (TA Instruments) com uma rampa de aquecimento em até 350°C sob atmosfera de N_{2(g)} com um fluxo de 100mL/min a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As amostras foram preparadas tomando um pedaço pequeno de filme em um cadinho de platina, com cerca de 2 mg.

4.4.9 Ângulo do Contato (θ)

O ângulo de contato baseado na técnica de gota séssil foram realizadas em um aparato desenvolvido no laboratório de processamento de materiais por plasma (LABPLASMA), composto basicamente por uma base móvel, uma câmera (VP 540 s, Intelbras) e uma pipeta. Nas análises, foram depositadas três gotas de água destilada (50 μL de água cada gota, por 5 segundos) sobre as superfícies, as quais estavam sobre o porta-amostra. O software utilizado para calcular o ângulo de contato foi o Surftens 4.5 (BOINOVICH et al., 2014; PASSERONE et al., 1979; SIDDIQI et al., 2000).

4.4.10 Propriedades Mecânicas

A resistência à tração e a percentagem de alongamento à ruptura foram avaliados por um teste de tração baseado no método ASTM D-882-91 (1996), utilizando uma máquina universal de ensaios DL 10000, com capacidade máxima de 100kN, marca EMIC – Equipamentos e Sistemas de Ensaios LTDA.

Os filmes foram cortados em tiras (50mm de comprimento x 5mm de largura). A força e a distância foram registradas durante a extensão das tiras de filmes a 0,8mm/s até à ruptura. A resistência à tração foi calculada dividindo a força máxima pela secção transversal do filme. Alongamento na ruptura foi calculado pelo comprimento causado pela tensão dividido pelo comprimento inicial.

Os valores de resistência à tração e de alongamento percentual foram calculados com as seguintes equações:

$$\sigma = \frac{F_m}{A}$$

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100$$

Onde, σ é a resistência à tração (MPa); F_m é a força máxima (N); A é a área de secção transversal do filme (m²); ϵ é o alongamento (%); L_0 é a distância inicial de separação (m); e L é a distância de ruptura (m).

4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Nos filmes poliméricos foram feitos sete tratamentos, sendo três repetições de cada e doze da mistura ternária. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), e as médias comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

A análise da taxa de permeabilidade ao vapor de água foi submetida ainda ao programa STATISTICA (StatSoft) para obtenção da comparação da significância dos fatores principais e suas interações, a fim de mostrar a diferença significativa entre os filmes individuais com as blendas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos dos testes de caracterização dos filmes e blendas poliméricas, bem como uma discussão sobre os assuntos.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES E BLENDA POLIMÉRICAS

Durante a elaboração dos filmes, verificou-se boa formação de géis em cada solução filmogênica individual de quitosana, pectina e fécula de mandioca, bem como nas blendas, pela tendência de se estabelecer ligações intermoleculares.

Quanto à homogeneidade, os filmes não apresentaram partículas insolúveis visíveis a olho nu, indicando uma possível miscibilidade entre as misturas. Os filmes biodegradáveis apresentaram boa aparência, e de fácil manuseio permitindo a remoção dos mesmos das placas de acrílico. Uma fotografia dos filmes está exibida no anexo A.

Observou-se que os filmes 1, 4, 5 e 7 que continham quitosana em sua formulação apresentaram uma coloração mais amarelada em relação aos demais devido ao pó de quitosana ser bem amarelado, enquanto que os filmes 2 e 6 que tinha pectina em sua formulação tinham coloração menos opaca e o filme 3 de fécula de mandioca mais translúcido.

5.1.1 Espessura, Cor e Opacidade

A Tabela 4 mostra os valores obtidos de espessura para os filmes individuais e as blendas poliméricas, onde a espessura é um parâmetro importante relacionado à uniformidade e homogeneidade dos filmes. Ainda na Tabela 4 mostra os dados obtidos das propriedades de cor e opacidade para os filmes.

Tabela 4 - Resultados obtidos das espessuras dos filmes, das propriedades de cor (parâmetros a*, b* e L*) e opacidade.

Filme	Espessura (mm)	COR			Opacidade
		a*	b*	L*	
1	0,059 ± 0,002 ^{cd}	-3,55 ± 0,07 ^c	34,65 ± 1,91 ^a	81,00 ± 0,71 ^b	45,31 ± 0,13 ^b
2	0,055 ± 0,004 ^{de}	-2,95 ± 0,07 ^d	12,15 ± 0,21 ^b	83,15 ± 0,07 ^{cd}	45,40 ± 0,12 ^b
3	0,050 ± 0,001 ^e	-2,85 ± 0,07 ^d	7,85 ± 0,07 ^b	84,40 ± 0,14 ^c	45,14 ± 0,24 ^b
4	0,067 ± 0,004 ^a	-3,05 ± 0,21 ^d	33,70 ± 1,98 ^a	77,40 ± 0,28 ^a	46,96 ± 0,45 ^a
5	0,056 ± 0,002 ^{cd}	-3,85 ± 0,07 ^c	17,00 ± 0,14 ^c	82,20 ± 0,14 ^{bd}	45,56 ± 0,16 ^b
6	0,041 ± 0,002 ^b	-7,65 ± 0,07 ^a	10,55 ± 0,21 ^b	83,65 ± 0,07 ^{cd}	45,31 ± 0,13 ^b
7	0,061 ± 0,003 ^c	-4,95 ± 0,07 ^b	20,05 ± 1,48 ^c	81,20 ± 0,57 ^b	45,75 ± 0,58 ^{ab}

Letras diferentes nas colunas indicam diferença estatística ($p < 0,05$). Todas as comparações foram realizadas pelo teste de Tukey a 5%.

Os resultados de espessuras dos filmes individuais (1 ao 3) variaram de 0,050 a 0,059mm enquanto que para as blendas, filmes 4 ao 7, a espessura variou de 0,041mm, filme 6 de pectina e fécula de mandioca, a 0,067mm da mistura binária de quitosana e pectina, filme 4. Houve diferença estatística ($p < 0,05$) comparando as blendas com os filmes individuais.

Essa variação nas espessuras dos filmes biodegradáveis é decorrente do processo *casting*, onde os biofilmes são secos em suportes, gerando filmes de espessuras diferentes dependendo da massa aplicada.

Os valores encontrados na Tabela 4 são inferiores aos valores obtidos por Baron et al., (2017) para misturas de quitosana e pectina, onde obtiveram espessuras de $0,082 \pm 0,005$ mm, para todas as formulações. Essa uniformidade na espessura indicou um bom controle da relação de massa de solução filmogênica / área da placa, que é um requisito muito importante para comparar propriedades físico-químicas, mecânicas e ópticas entre diferentes filmes.

Bof et al., (2015) estudando blendas de amido de milho e quitosana de diferentes pesos moleculares, obtiveram resultados semelhantes de espessura para a mistura do amido com quitosana de médio peso molecular, sendo os valores de $0,066 \pm 2,76$ mm.

Como é mostrado na Tabela 4, os filmes com quitosana tem uma coloração mais amarelada, parâmetro b*, mostrando diferença significativa ($p < 0,05$), associada à cor natural do pó de quitosana. Da mesma forma, o parâmetro L* referente à luminosidade, sofreu uma leve redução para os filmes 1, 5 e 7 que contém quitosana. Diferença significativa ($p < 0,05$) não foi observada entre eles, porém, em relação aos outros filmes sim. Valores semelhantes com aumento para parâmetro a* foram encontrados por Baron et al., (2017), indicando coloração amarelado-avermelhado nos filmes.

Já no filme 4 a redução da luminosidade foi mais acentuada, concordando com os valores de opacidade para este filme, sendo o mais opaco e o único em que houve diferença significativa ($p < 0,05$), para opacidade.

Pelissari et al., (2012), trabalhando com filmes compostos por fécula de mandioca, quitosana e glicerol produzidos por extrusão, observaram que na presença de uma maior concentração de quitosana favorecia a formação de filmes mais opacos, possivelmente devido à cor amarelada da quitosana. Resultados semelhantes, com base na avaliação da cor, foram encontrados por Bourtoom; Chinnan (2008) e Chillo et al., (2008).

Bonilla et al., (2013) estudando o efeito da incorporação de diferentes antioxidantes como o ácido cítrico nas propriedades físico-químicas da blenda de amido de trigo e quitosana plastificados com glicerol, não observaram alterações de cor, porém aumento na transparência dos filmes, para o uso do ácido cítrico.

5.1.2 Solubilidade, Taxa de Permeabilidade ao Vapor de Água (TPVA), Ângulo de Contato (θ) e Propriedades Mecânicas

A Tabela 5 fornece os dados das propriedades de barreira como a solubilidade, medida em porcentagem, e a taxa de permeabilidade ao vapor de água, medida em unidades de massa por tempo, vezes a área. Além destes, os valores de ângulo de contato encontrados para estes filmes medidos em graus, e as medidas de resistência a tração e alongamento na ruptura.

Tabela 5 – Dados das propriedades de barreira, mecânicas e ângulo de contato.

Filme	Solubilidade (%)	TPVA (g/m ² .h)	θ (°)	σ (MPa)	ϵ (%)
1	22,34 $\pm$ 0,94 ^{bd}	121,82 $\pm$ 0,07 ^b	56,20 $\pm$ 1,55 ^c	0,032 $\pm$ 0,003 ^b	3,154 $\pm$ 0,137 ^a
2	64,08 $\pm$ 1,53 ^a	99,42 $\pm$ 0,05 ^a	39,89 $\pm$ 1,29 ^a	0,018 $\pm$ 0,004 ^{ce}	2,536 $\pm$ 0,484 ^{ab}
3	30,36 $\pm$ 0,37 ^c	100,99 $\pm$ 0,06 ^a	36,22 $\pm$ 2,68 ^a	0,004 $\pm$ 0,003 ^a	1,540 $\pm$ 0,660 ^b
4	26,31 $\pm$ 1,85 ^{bc}	14,15 $\pm$ 0,01 ^c	60,84 $\pm$ 0,46 ^c	0,014 $\pm$ 0,005 ^e	1,816 $\pm$ 0,624 ^b
5	18,14 $\pm$ 1,61 ^d	20,43 $\pm$ 0,01 ^d	49,02 $\pm$ 2,64 ^b	0,031 $\pm$ 0,003 ^{bd}	2,402 $\pm$ 0,260 ^{ab}
6	65,03 $\pm$ 0,04 ^a	61,70 $\pm$ 0,03 ^e	59,79 $\pm$ 2,12 ^c	0,013 $\pm$ 0,003 ^e	1,692 $\pm$ 0,559 ^b
7	24,66 $\pm$ 1,68 ^b	81,08 $\pm$ 0,05 ^f	60,80 $\pm$ 1,59 ^c	0,023 $\pm$ 0,001 ^{cd}	1,703 $\pm$ 0,079 ^b

Letras diferentes nas colunas indicam diferença estatística ($p < 0,05$). Todas as comparações foram realizadas pelo teste de Tukey a 5%.

A quantificação da solubilidade pelo contato direto com água é uma propriedade importante dos filmes biodegradáveis, uma vez que para várias aplicações é necessário

conhecer a resistência do material à água, bem como a sua possível interferência nas propriedades mecânicas.

Após 24h de imersão em água, os filmes 2 e 6, de pectina e a blenda pectina e fécula, aparentemente, se dispersaram e perderam sua integridade, devido sua alta solubilidade em água, o que não uma boa característica para biofilmes que serão usados para o recobrimento de frutos, pois estes não devem se desintegrar tão facilmente. Uma pequena diferença estatística ($p < 0,05$) foi observada entre a solubilidade das blendas comparando com os filmes individuais.

Observou-se uma discreta diminuição dos valores de solubilidade nas misturas binárias e na ternária com exceção do filme 6 que se manteve na média de 65% de solubilidade em água.

Valores mais altos de solubilidade e TPVA, estão relacionados com a hidrofilicidade dos polissacarídeos e do plastificante, uma vez que o glicerol possui um grupo hidroxila em cada carbono aumentando a solubilidade dos filmes. Desta maneira, o glicerol interage com a matriz filmogênica aumentando os espaços entre as cadeias, facilitando a migração de água pelo filme e, por conseguinte, aumentando a solubilidade.

Baron et al., (2017) estudando misturas de quitosana e pectina, observaram diferença significativas ($p < 0,05$) para solubilidade reduzindo de 54,8% para 7,6% quando o teor de quitosana utilizado na formulação do filme aumentava. Já para a permeabilidade ao vapor de água não houve diferença significativa, discordando dos resultados encontrados neste trabalho.

A entrada do vapor de água provoca danos na qualidade e conservação, permitindo o desenvolvimento de microrganismos nocivos ou provocando alterações de aparência do material embalado. Assim a TPVA dos filmes, que é taxa de transmissão do vapor de água que permeia através do filme, deve ser a menor possível, sendo o principal parâmetro de escolha do filme para cobertura em frutos, pois é um fator que interfere na qualidade e vida de prateleira dos alimentos embalados ou revestidos com materiais biodegradáveis.

Na Tabela 5 encontram-se os valores obtidos para a TPVA. A Figura 5 e a Figura 6 mostram o Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para comparação da significância dos fatores principais e suas interações em relação à TPVA, e a Superfície de Resposta da TPVA dos filmes, respectivamente.

Como observado no Gráfico de Pareto, tanto os fatores A, B e C como suas interações são estatisticamente significativos a um nível de confiança de 95%. Da mesma forma,

observando a Figura 6 pode-se inferir que tanto as misturas binárias quanto a ternária resultaram em menores valores de TPVA, em relação aos filmes individuais.

Figura 5 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para o fator TPVA e suas interações, modelo especial cúbico.

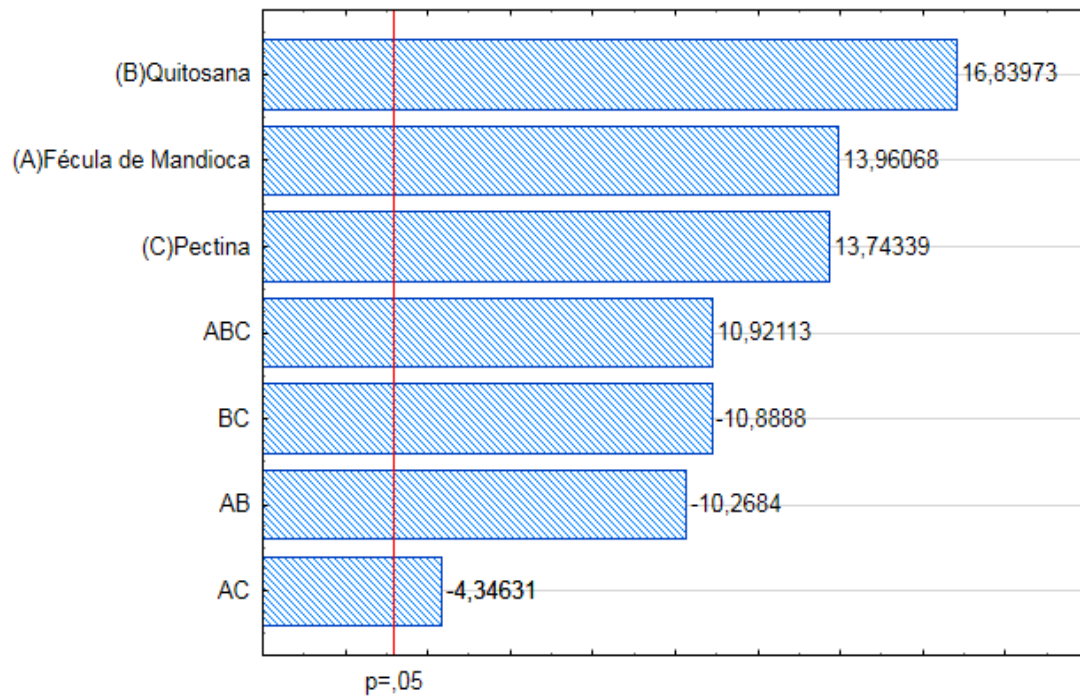
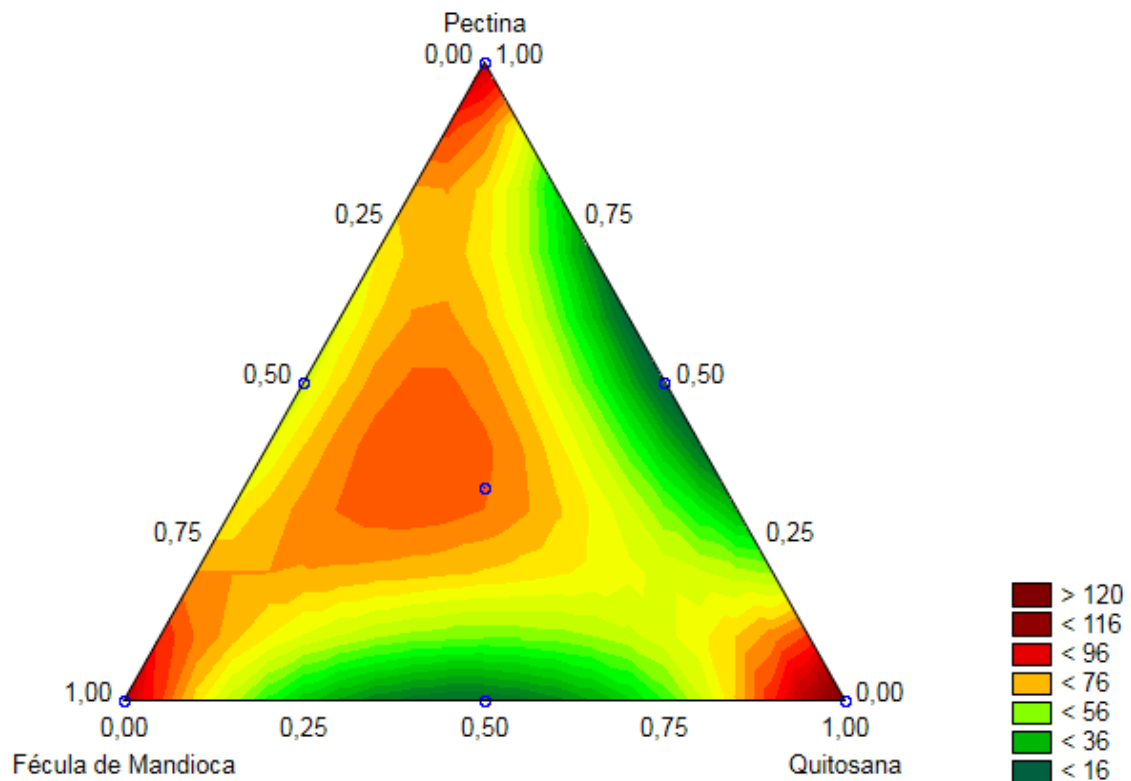


Figura 6 - Superfície de Resposta da TPVA dos filmes biodegradáveis elaborados, modelo especial cúbico.

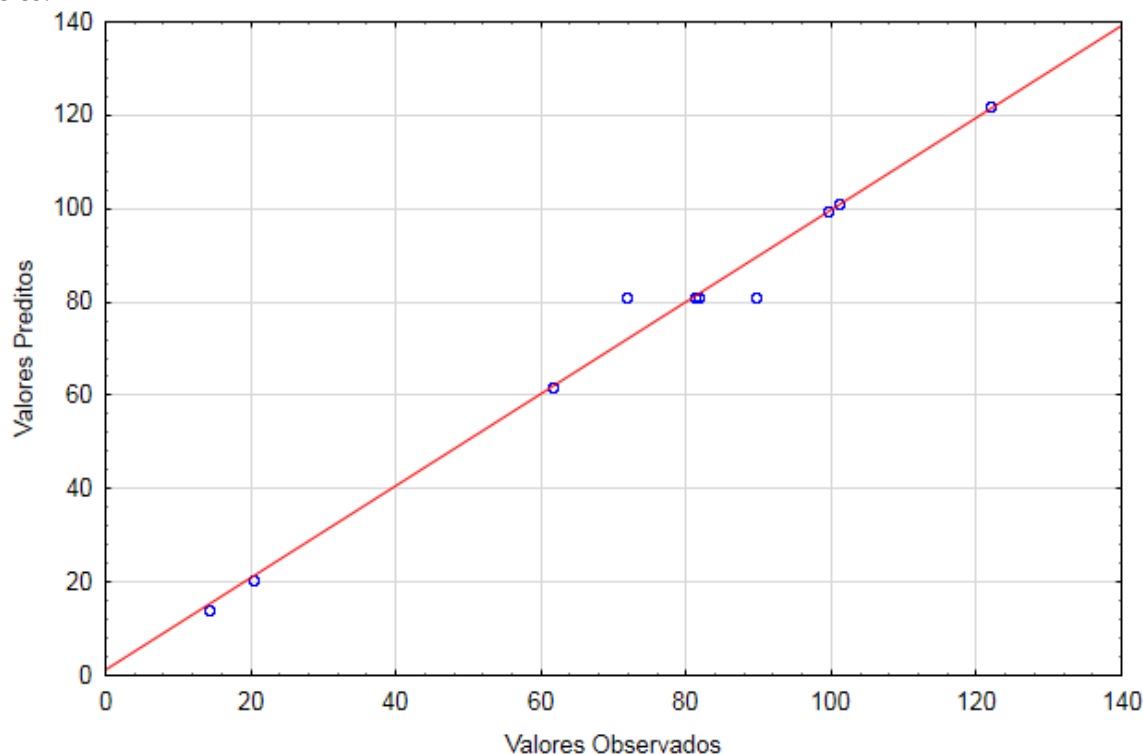


Utilizando o software STATISTICA foi obtido o polinômio representativo do modelo:

$$+100,9946x + 121,8223y + 99,4227z - 363,9138xy - 154,0346xz - 385,9016yz + 2000,658225xyz$$

A Figura 7 apresenta os dados observados versus os dados preditos dos valores absolutos no modelo especial cúbico.

Figura 7 - Valores observados versus os valores preditos para os 3 fatores de misturas no modelo especial cúbico.



Elevados valores de TPVA foram encontrados para os filmes individuais de quitosana, fécula e pectina, diminuindo consideravelmente para as blendas. Este aumento nos filmes individuais pode ser explicado pela interação com o glicerol (plastificante), onde este pode alojar-se facilmente entre as moléculas do biopolímero e formar ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila (AZEVEDO et al., 2017).

Apesar da alta hidrofiliabilidade dos plastificantes, as blendas apresentaram valores mais baixos de TPVA, demonstrando que a integridade destas foi o fator determinante para suas propriedades de barreira. O comportamento observado pode ser explicado pela teoria de volume livre para polímeros, mencionado no capítulo 3, em que um plastificante a baixa concentração é intercalado na cadeia polimérica sem levar a um aumento no volume livre (MENEGUIN et al., 2014).

Bof et al., (2015) analisando filmes de amido de milho e quitosana de alto peso molecular, observaram que os valores de TPVA das misturas não diferiram estatisticamente ($p < 0,05$) do que o filme de quitosana individual. O tipo de ligação de hidrogênio, entre quitosana e fécula, reduz a disponibilidade de matrizes de quitosana nos grupos hidrofílicos, reduzindo a TPVA. Uma explicação semelhante foi argumentada por Chillo et al. (2008) no caso de filmes de quitosana misturados com amido de tapioca.

Azevedo et al., (2015) estudaram o efeito do ácido cítrico sobre as propriedades físicas do filme proteína de soro de leite e relataram uma diminuição na TPVA com adição de ácido cítrico a 5%. Estes relataram que, na presença de ácido cítrico, a ligação de hidrogênio formada com um grupo hidroxila e um grupo carboxilo aumenta a interação inter/intramolecular entre os aditivos presentes no filme.

O ângulo de contato, ou molhabilidade, é um parâmetro de superfície que nos permite avaliar a maior hidrofobicidade ou a menor hidrofílicidade nas superfícies dos biofilmes. Uma gota de água quando é adicionada na superfície do polímero, ocorre uma atração entre as moléculas de água e a superfície do polímero, dependendo de suas propriedades. Um ângulo de contato menor significa que há uma atração mais forte, portanto a adesão é melhor (HANDOJO et al., 2009).

Para todos os valores de molhabilidade dos filmes e blendas mostrados na Tabela 5, percebe-se que todos os filmes individuais se mostraram com maior hidrofília segundo o que propõe Jaramillo et al. (2015) e Hosseini et al. (2016), porém um aumento dos valores de molhabilidade das blendas, com destaque para as blendas compostas por pectina e fécula de mandioca, demonstra que estas apresentam maior hidrofobicidade em comparação com os filmes individuais.

Podemos inferir que esses resultados sugerem que os filmes não oferecem uma barreira superficial significativa, e que as forças adesivas são maiores em relação às forças coesivas da água. O que não é um ponto positivo quando se trata de filmes comestíveis para recobrimento de frutos que venham a proteger os alimentos expostos ao ambiente externo, pois é interessante que estes filmes sejam mais hidrofóbicos, para que não haja a degradação e resistam mais tempo antes da maturidade total.

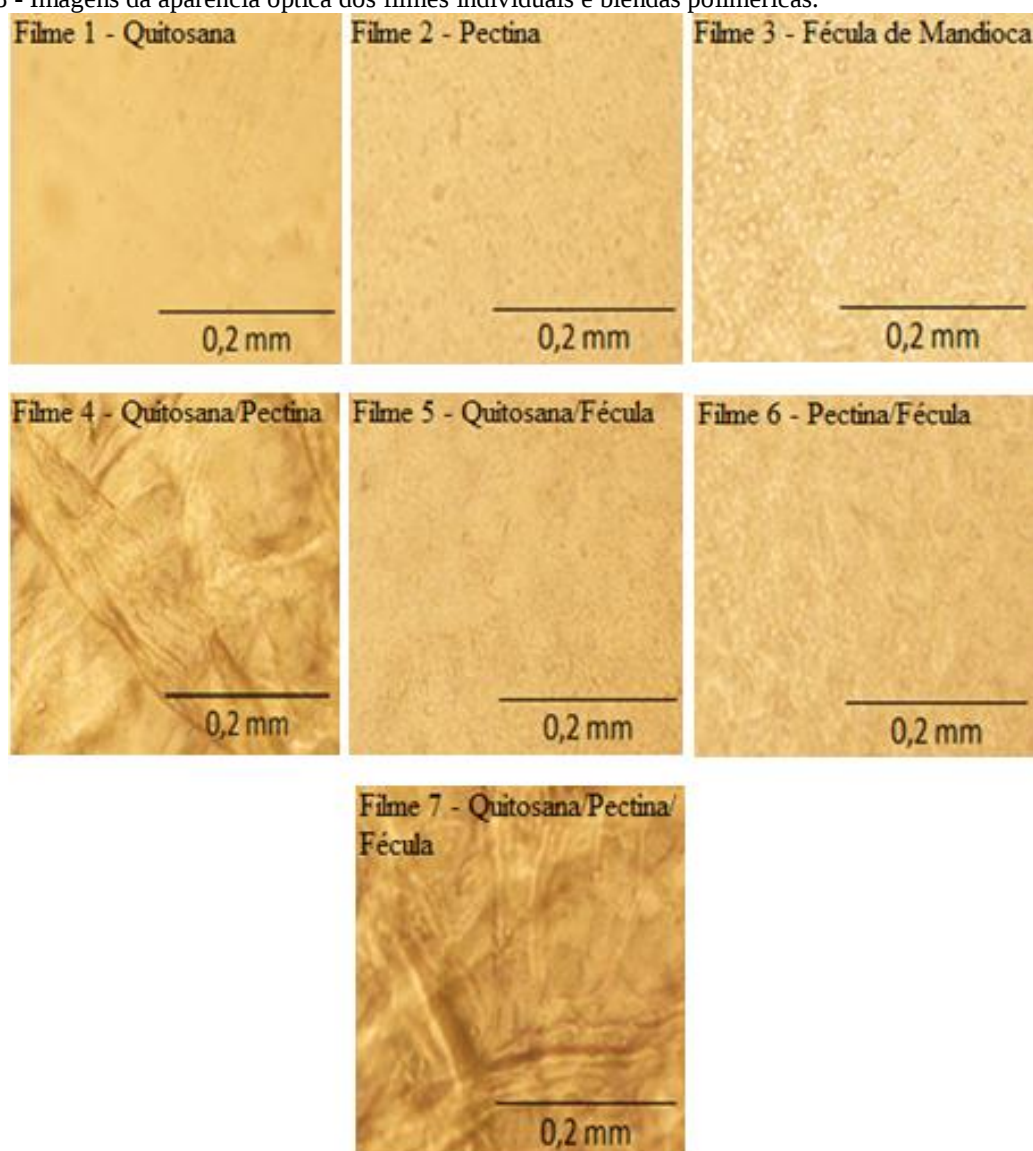
Ainda na Tabela 5, estão os valores das propriedades mecânicas dos filmes de resistência à tração e alongamento na ruptura. Características como estas são importantes nos materiais de embalagem e podem contribuir para prever suas propriedades mecânicas como embalagens de alimentos (SONG et al., 2018).

Os resultados dos parâmetros de tração na Tabela 5, mostraram valores de rigidez com uma leve alteração principalmente nas blendas que continha fécula de mandioca em comparação com o filme individual deste polímero. O alongamento na ruptura não teve diferença significativamente ($p < 0,05$), com a mistura de polímeros.

5.1.3 Microscopia Óptica - MO

A Figura 8 mostra as imagens de microscopia óptica obtida para os filmes e blendas poliméricas.

Figura 8 - Imagens da aparência óptica dos filmes individuais e blendas poliméricas.



Fonte: UFERSA, Mossoró-RN, 2017.

Conforme observado na Figura 8, é visível que a morfologia dos filmes individuais bem como das misturas é bastante homogênea, indicando compatibilidade das blendas.

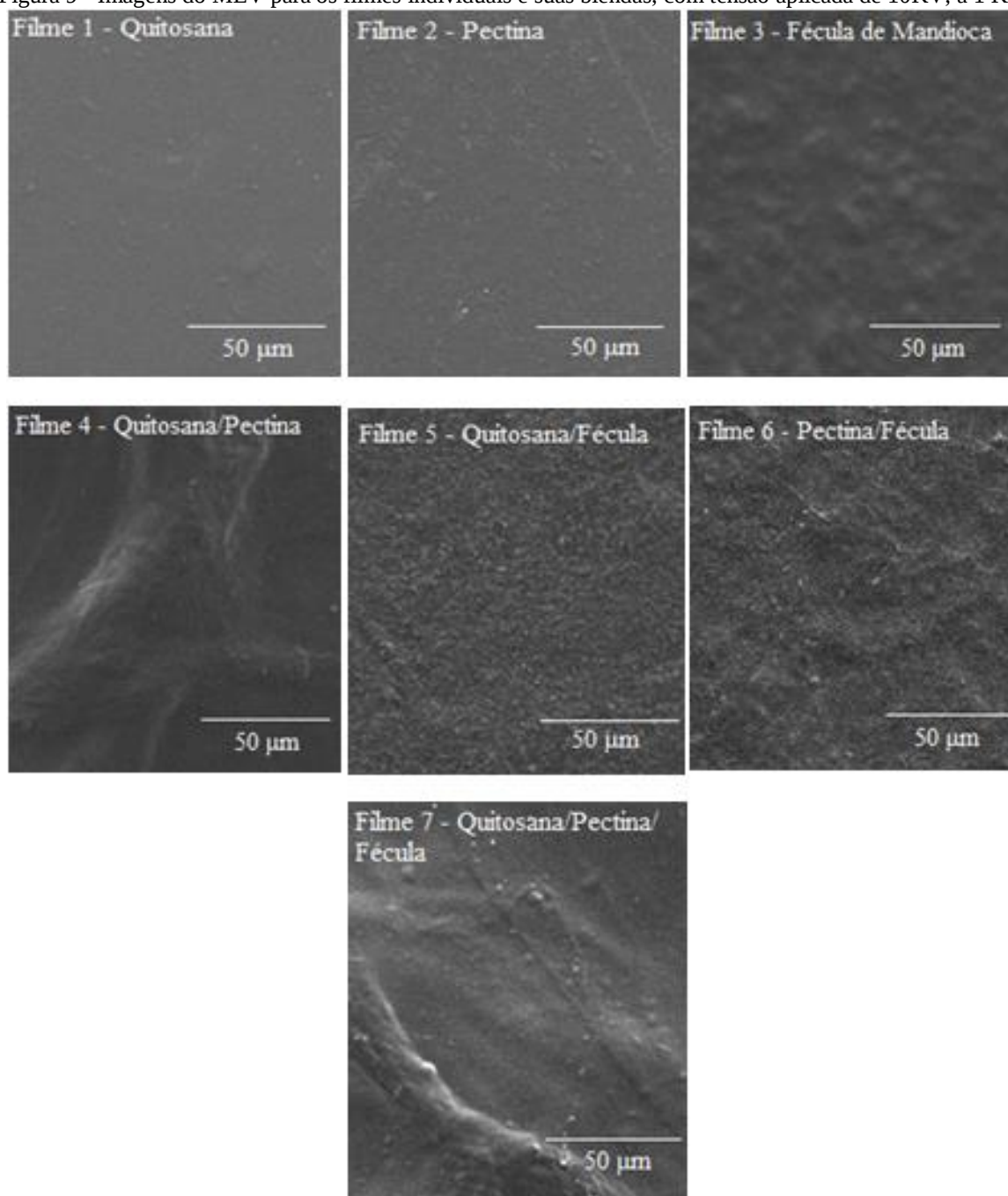
Já nas blendas 4 e 7, porém, ocorre uma certa irregularidade, como um emaranhado na estrutura. Essas irregularidades podem ter sido influenciadas devido a não completa homogeneidade destas soluções filmogênicas, ocasionando uma possível separação de fases, inferindo em misturas parcialmente miscíveis.

Ahmed; Ikram (2016) desenvolveram blendas poliméricas à base de quitosana e gelatina, reticuladas com ácido bórico para melhorar várias propriedades físico-químicas e serem utilizados como filmes de embalagem biodegradáveis. O MEV e a microscopia óptica confirmaram que os filmes sintetizados tinham aparência uniforme, compacta e homogênea, o que indica que foram bem misturados nos níveis moleculares apresentando boa compatibilidade entre todos os componentes.

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A Figura 9 mostra a avaliação morfológica da superfície dos biofilmes individuais bem como de suas blendas através de imagens do MEV.

Figura 9 - Imagens do MEV para os filmes individuais e suas blendas, com tensão aplicada de 10KV, a 1 Kx.



Fonte: UFERSA, Mossoró-RN, 2017.

Nos filmes 1 e 3, de quitosana e pectina, pode-se observar que apresentam uma estrutura coesa e sem poros, indicando gelatinização eficiente. Na imagem do filme de fécula, percebe-se uma alteração como o grau de rugosidade alterado, porém diminuído nas blendas que continha esse polímero, podendo inferir de que tenha sido ocasionado pela adição do ácido cítrico, que foi adicionado nesta solução polimérica.

Já nos filmes 4 e 7, percebe-se a mesma irregularidade também observada na microscopia óptica, ocasionada por uma possível separação de fases, podendo indicar que são misturas parcialmente miscíveis.

Essas irregularidades podem ter ocorrido devido a alguns fatores como: não uniformização ou não homogeneidade das soluções filmogênicas, ocasionando uma separação de fases; ou uma possível presença de mais de uma macromolécula na matriz polimérica.

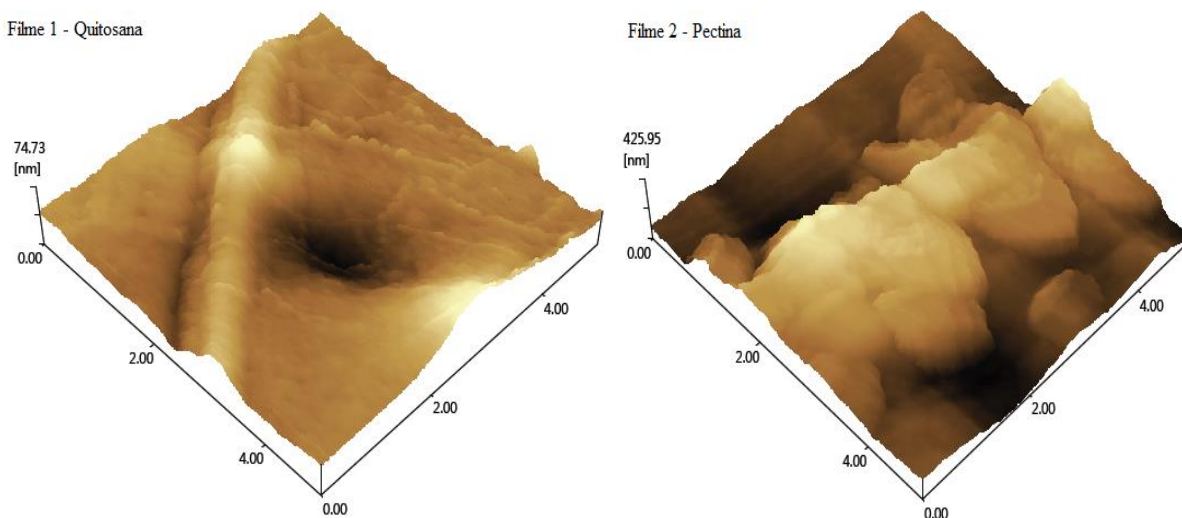
Bonilla et al., (2013) estudaram o efeito da incorporação de quatro antioxidantes (óleo essencial de manjeriço, óleo essencial de tomilho, ácido cítrico e a-tocoferol) nas propriedades físico-químicas da blenda de amido de trigo e quitosana plastificados com glicerol. A incorporação de antioxidantes levou a uma microestrutura de filme pouco heterogêneo, principalmente naqueles que contêm a-tocoferol no qual foi o único que afetou a rugosidade da superfície, o ácido cítrico não afetou a rugosidade.

5.1.5 Microscopia de Força Atômica - AFM

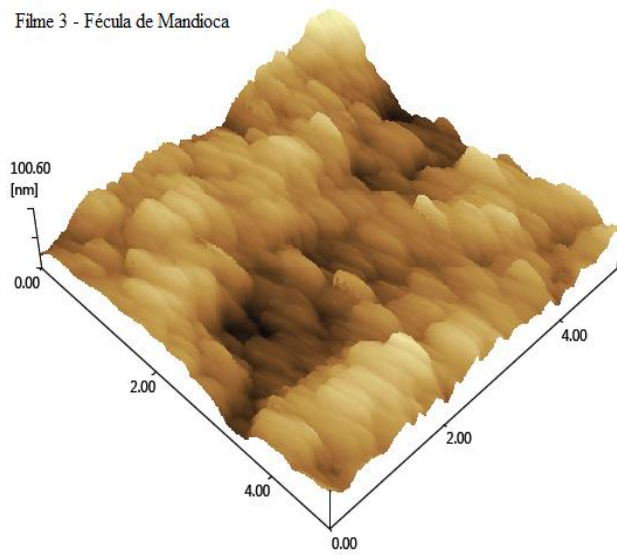
A

Figura 10 mostra as imagens de microscopia de força atômica, imagens topográficas com resolução tridimensional dos filmes individuais e em seguida de suas blendas poliméricas, podendo avaliar a rugosidade, a variação da altura e a homogeneidade dos filmes.

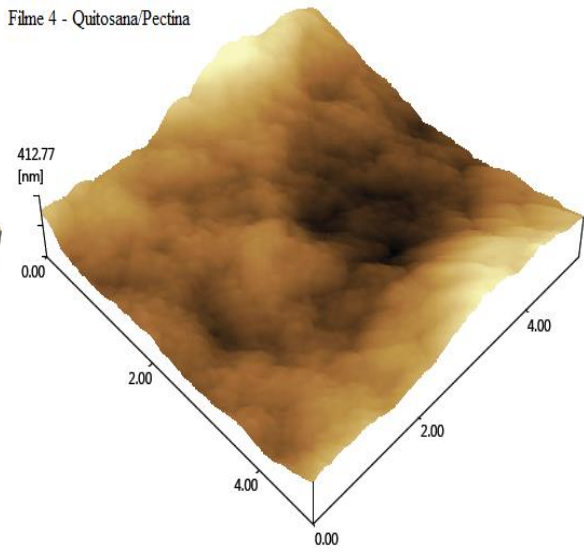
Figura 10 - Micrografias dos filmes e suas blendas poliméricas.



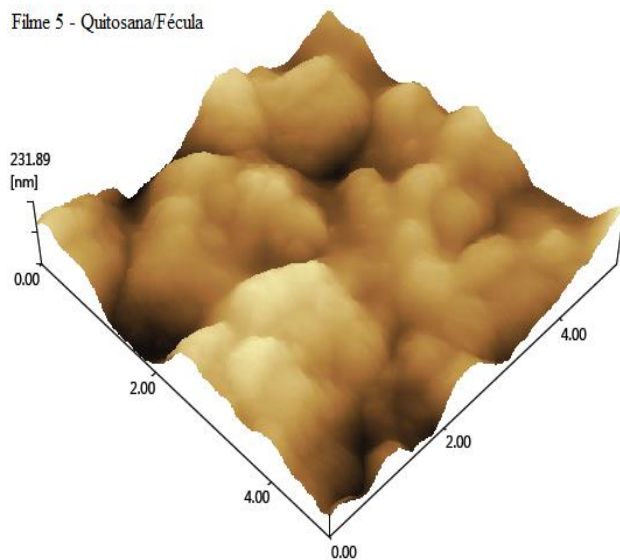
Filme 3 - Fécula de Mandioca



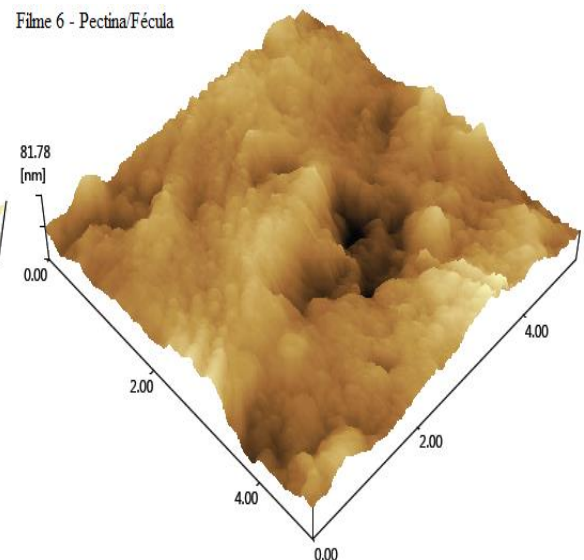
Filme 4 - Quitosana/Pectina



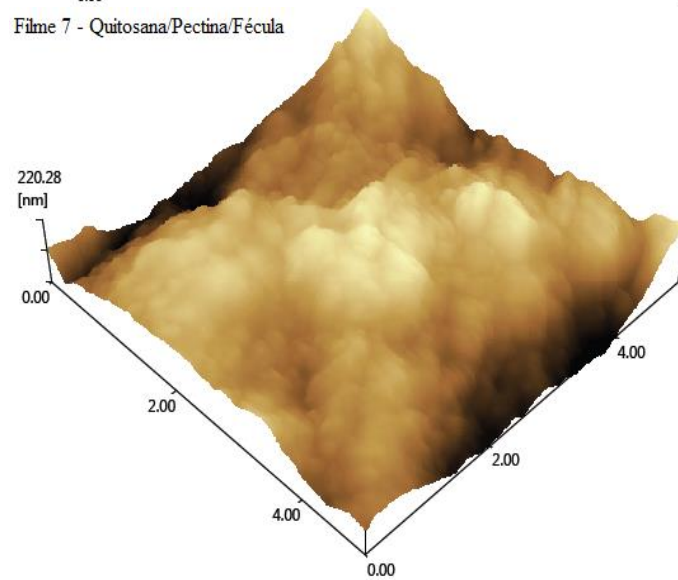
Filme 5 - Quitosana/Fécula



Filme 6 - Pectina/Fécula



Filme 7 - Quitosana/Pectina/Fécula



Fonte: UFRN, Natal-RN, 2017.

As imagens de AFM mostraram diferenças na superfície dos filmes individuais e suas misturas. Na

Figura 10 é possível perceber que os parâmetros de rugosidade foram afetados. A aparência rugosa indica que tanto a adição de ácido cítrico quanto a mistura de polímeros aumentou a rugosidade dos filmes, como mostrados também nas imagens de microscopia eletrônica de varredura. Os parâmetros de rugosidade correspondentes são mostrados no Anexo B.

No filme 1 de quitosana, mostra uma superfície relativamente homogênea, plana e lisa. Isto está de acordo com o valor do parâmetro de rugosidade encontrado para este filme. Já no filme 2 de pectina, apresenta os maiores picos na superfície das películas, e no filme 3 de fécula, a superfície se mostrou com uma aparência mais rugosa e organizada num padrão característico.

Tais diferenças na morfologia podem ser causadas pelo aumento da força iônica da solução polimérica que influencia a diminuição das interações eletrostáticas entre as cadeias do polímero no solvente utilizado (LEWANDOWSKA et al., 2015).

Para os filmes de misturas 4 ao 7, percebe-se um aumento do número dos picos e uma variação da altura destes picos na superfície das películas. As mudanças observadas na morfologia estão relacionadas às interações entre os compostos poliméricos. As forças repulsivas e/ou interações eletrostáticas entre os componentes nas misturas podem levar ao aumento de tamanhos de microdomínios (LEWANDOWSKA et al., 2015).

Jaramillo et al., (2015) relatam que quanto maior a rugosidade maior o ângulo de contato, ou seja maior o teor de hidrofobicidade dos filmes. Estes resultados confirmam também o evidenciado neste trabalho.

Bonilla et al., (2013) estudando o efeito da incorporação de ácido cítrico nas propriedades físico-químicas da blenda de amido de trigo e quitosana plastificados com glicerol, constataram que a incorporação de ácido cítrico não teve um efeito relevante na topografia da superfície dos filmes, coerentemente, os parâmetros de rugosidade não foram afetados, discordando do encontrado neste trabalho.

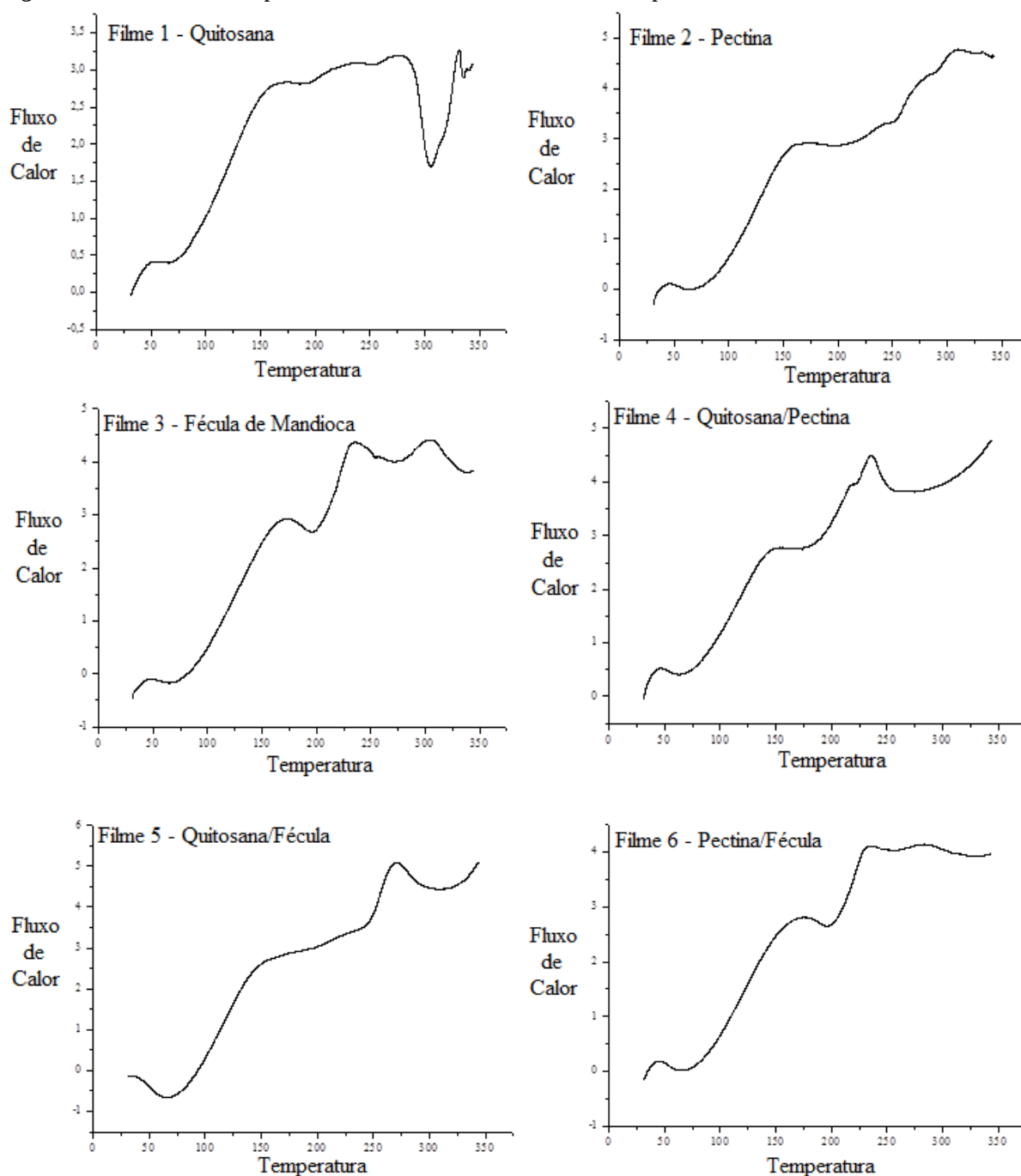
5.1.6 Determinação da Temperatura de Transição Vítrea (T_g) por DSC

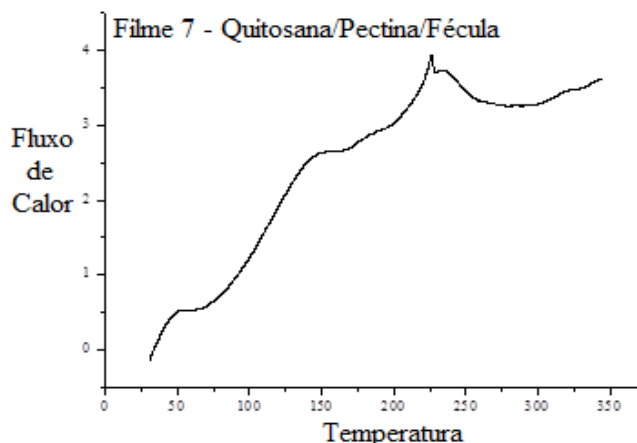
A calorimetria diferencial de varredura tem muitas vantagens em relação a outras técnicas para estudar a estabilidade térmica devido à sua medição direta de parâmetros termodinâmicos (AMANI et al., 2017).

A ocorrência de uma única temperatura de transição vítrea está relacionada à homogeneidade e miscibilidade entre os componentes do filme (LOPEZ et al., 2014; AZEVEDO et al., 2017).

A Figura 11 apresenta as curvas de DSC, temperatura (°C) versus o fluxo de calor (mW), para a determinação da temperatura de transição vítrea, dos filmes 1, 2 e 3 de quitosana, pectina e fécula de mandioca respectivamente, e seguida das quatro blends poliméricas, conforme a Tabela 3 do planejamento experimental.

Figura 11 - Curvas de DSC, para todos os filmes individuais e blends poliméricas.





Fonte: UFRN, Natal-RN, 2018.

Na Tabela 6 estão apresentados os valores dos picos principais nas curvas obtidas que corresponde a Tg das sete formulações.

Tabela 6- Temperaturas de transição vítrea para as diferentes formulações.

Filme	Tg (°C)
1	276
2	162
3	230
4	150 / 224
5	260
6	167 / 225
7	149 / 224

Fonte: Autoria Própria.

As imagens das curvas de DSC mostraram configurações semelhantes para todos os filmes. Era esperado que os filmes 1 ao 3 mostrassem picos bem definidos, porém foram observados picos de menor intensidade, acima da temperatura de transição vítrea, para essas formulações.

Acima da Tg, as moléculas adquirem maior mobilidade e, quando atingem uma determinada temperatura denominada de cristalização (Tc), elas constituem fases metaestáveis e conseguem se organizar na forma de cristais.

O aquecimento acima da Tc resulta no surgimento de um pico endotérmico correspondente à temperatura de fusão ou *melting* (Tm), que está relacionada a um movimento significativo das cadeias moleculares devido à desestruturação dos cristais pelo aumento da temperatura.

A estrutura complexa da pectina com a presença de diversos componentes como açúcares neutros pode ter predominado nesta propriedade fazendo com que sua Tg seja mais baixa.

O aumento da Tg do filme 3 de fécula de mandioca se deve ao fato de que o ácido cítrico pode formar uma interação intermolecular forte nas cadeias poliméricas, resultando em menor mobilidade molecular, aumentando assim a Tg e melhorando a estabilidade térmica (AZEVEDO et al., 2015).

O efeito da transição vítrea na mobilidade molecular é significativa e esta mobilidade é um dos principais fatores que afeta a mudança na velocidade de deterioração e vida de prateleira dos alimentos.

Nos filmes 4, 6 e 7 foi observado que os valores da Tg para essas blendas de dois ou três componentes foram intermediários aos valores dos componentes individuais, indicando que estes não se misturaram a nível molecular, ocasionando miscibilidade parcial. Já no filme 5, apenas uma Tg foi observada, indicando miscibilidade completa.

Como o valor da Tg é governado primeiramente pela composição química e pela presença de plastificantes, este influenciou a Tg, visto que, ocorreu um deslocamento para maiores temperaturas, e este aumento pode estar relacionado a um aumento da interação da água com os polissacarídeos, ao contrário do que foi observado por Chaudhary et al., (2017), no capítulo 3, em que a temperatura de transição vítrea diminuiu com a presença de plastificante, atuando entre as cadeias poliméricas e afastando-as uma das outras.

Em trabalhos que usam água como plastificante, como o de Perdomo et al., (2009), quando analisou amido de mandioca com diferentes teores de umidade, observou que o alto teor de umidade resulta na diminuição da Tg. Deste modo, a água atua como plastificante, baixando a temperatura de transição vítrea, pois seu baixo peso molecular leva a um grande aumento na mobilidade devido ao aumento no volume livre.

CONCLUSÃO

Os filmes e blendas poliméricas foram desenvolvidos e caracterizados conforme mostrado no planejamento experimental. As soluções filmogênicas obtidas apresentaram boa formação de gel, formaram filmes homogêneos e coesos com boa aparência. Quanto à caracterização, os filmes com quitosana na formulação tinham uma coloração mais amarelada devido à cor natural do pó de quitosana. Já os filmes com pectina e fécula nas suas formulações eram mais transparentes, o que é mais desejado.

Menores valores de solubilidade foram encontrados para os filmes com quitosana na formulação uma vez que esta não é solúvel em água. O filme ser solúvel em água não é um ponto positivo, pois pode ocorrer a desintegração do filme, entretanto se for preciso à remoção do filme, a solubilidade é proposta. Porém para a aplicação de revestimento em frutos não é interessante à solubilidade em água visto que os filmes se desintegrariam facilmente.

As análises morfológicas de MEV e AFM mostraram que as blendas tiveram aumento na rugosidade dos filmes devido à adição do agente de reticulação como também das misturas poliméricas. Também através destas e dos valores observados de temperatura vítrea pode-se inferir que em comparação com os filmes individuais, as blendas 4, 6 e 7 foram parcialmente miscíveis, visto que uma irregularidade provocada por uma separação de fases foi observada na MO e no MEV, e a blenda 5 quitosana/fécula de mandioca foi miscível.

Menores valores de TPVA foram encontrados para as blendas poliméricas em comparação com os filmes individuais, indicando que houve a formação de novas redes poliméricas e que estas podem ser eficientes para diminuir a permeação de vapor de água pelos filmes. Esse fato foi explicado pela teoria do volume livre para polímeros, em que o plastificante a baixa concentração é intercalado na cadeia polimérica sem levar a um aumento no volume livre.

De uma forma geral, as blendas elaboradas como materiais biodegradáveis tem grande relevância, principalmente para a redução das perdas pós-colheita, além de proporcionarem outros benefícios como: desenvolvimento e uso de materiais sustentáveis para o futuro; conservação dos recursos fósseis; uso de resíduos alimentícios que geralmente são descartados.

A melhor blenda desenvolvida é a de quitosana/fécula de mandioca, pois entre as caracterizações realizadas foi a que se obteve mais pontos positivos sendo eles a solubilidade, TPVA, e a miscibilidade caracterizada na determinação da temperatura vítrea.

REFERÊNCIAS

- AGUIRRE-LOREDO, R. Y.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, A. I.; MORALES-SÁNCHEZ, E.; GÓMEZ-ALDAPA, C. A.; VELAZQUEZ, G. Effect of equilibrium moisture content on barrier, mechanical and thermal properties of chitosan films. **Food Chemistry**, v. 196, p. 560–566, 2016.
- AHMED, S.; IKRAM, S. Chitosan and gelatin based biodegradable packaging films with UV-light protection. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 163, p. 115–124, 2016.
- ALVES, V. D.; COSTA, N.; COELHO, I. M. Barrier properties of biodegradable composite films based on kappa-carrageenan/pectin blends and mica flakes. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 2, p. 269–276, 2010.
- AMANI, M.; MOOSAVI-MOVAHEDI, A. A.; KURGANOV, B. I. What can we get from varying scan rate in protein differential scanning calorimetry?. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 99, p. 151–159, 2017.
- ANDRADE, R. M. S.; FERREIRA, M. S. L.; GONÇALVES, É. C. B. A. Development and Characterization of Edible Films Based on Fruit and Vegetable Residues. **Journal of Food Science**, v. 81, n. 2, p. E412–E418, 2016.
- ASTM D882-91. (1996). Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. Annual Book of Standards.
- ASTM E96-80M. (1980). Standard test methods for water vapour transmission of materials. Annual Book of Standards.
- ATARÉS, L.; CHIRALT, A. Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging. **Trends in Food Science and Technology**, v. 48, p. 51–62, 2016.
- AZEVEDO, V. M.; BORGES, S. V.; MARCONCINI, J. M.; YOSHIDA, M. I.; NETO, A. R. S.; PEREIRA, T. C.; PEREIRA, C. F. G. Effect of replacement of corn starch by whey protein isolate in biodegradable film blends obtained by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 971–980, 2017.
- AZEVEDO, V. M.; SILVA, E. K.; PEREIRA, C. F. G.; COSTA, J. M. G. DA; BORGES, S. V. Whey protein isolate biodegradable films : Influence of the citric acid and

montmorillonite clay nanoparticles on the physical properties. **Food Hydrocolloids**, v. 43, p. 252-258, 2015.

BAHRAMI, R.; LÖBLING, T. I.; SCHMALZ, H.; MÜLLER, A. H. E.; ALTSTÄDT, V. Synergistic effects of Janus particles and triblock terpolymers on toughness of immiscible polymer blends. **Polymer**, v. 109, p. 229–237, 2017.

BARON, R. D.; PÉREZ, L. L.; SALCEDO, J. M.; CÓRDOBA, L. P.; SOBRAL, P. J. DO A. Production and characterization of films based on blends of chitosan from blue crab (*Callinectes sapidus*) waste and pectin from Orange (*Citrus sinensis* Osbeck) peel. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 676–683, 2017.

BELIBI, P. C.; DAOU, T. J.; NDJAKA, J. M. B.; NSOM, D.; MICHELIN, L.; DURAND, B. A comparative study of some properties of cassava and tree cassava starch films. **Physics Procedia**, v. 55, p. 220–226, 2014.

BOF, M. J.; BORDAGARAY, V. C.; LOCASO, D. E.; GARCÍA, M. A. Chitosan molecular weight effect on starch-composite film properties. **Food Hydrocolloids**, v. 51, p. 281–294, 2015.

BOINOVICH, L.; EMELYANENKO, A. M.; KOROLEV, V. V.; PASHININ, A. S. Effect of Wettability on Sessile Drop Freezing: When Superhydrophobicity Stimulates an Extreme Freezing Delay. **Langmuir**, v. 30, n. 6, p. 1659-1668, 2014.

BONILLA, J.; SOBRAL, P. J. A. Investigation of the physicochemical, antimicrobial and antioxidant properties of gelatin-chitosan edible film mixed with plant ethanolic extracts. **Food Bioscience**, v. 16, p. 17–25, 2016.

BONILLA, J.; TALÓN, E.; ATARÉS, L.; VARGAS, M.; CHIRALT, A. Effect of the incorporation of antioxidants on physicochemical and antioxidant properties of wheat starch – chitosan films. **Journal of Food Engineering**, v. 118, n. 3, p. 271–278, 2013.

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

CASARIEGO, A.; SOUZA, B. W. S.; CERQUEIRA, M. A.; TEIXEIRA, J. A.; CRUS, L.; DÍAZ, R.; VICENTE, A. A. Chitosan/clay films properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles concentrations. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 7, p. 1895–1902, 2009.

CAZÓN, P.; VELAZQUEZ, G.; RAMÍREZ, J. A.; VÁZQUEZ, M. Food Hydrocolloids Polysaccharide-based films and coatings for food packaging : A review. **Food Hydrocolloids**, p. 1–13, 2016.

CHAUDHARY, V.; PANYOYAI, N.; SMALL, D. M.; SHANKS, R. A.; KASAPIS, S. Effect of the glass transition temperature on alpha-amylase activity in a starch matrix. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1531–1537, 2017.

CHENAL, M.; VÉCHAMBRE, C.; CHENAL, J-M.; CHAZEAU, L.; HUMBLLOT, V.; BOUTEILLER, L.; CRETON, C.; RIEGER, J. Soft nanostructured films with an ultra-low volume fraction of percolating hard phase. **Polymer**, v. 109, p. 187-196, 2017.

CHILLO, S.; FLORES, S.; MASTROMATTEO, M.; CONTE, A.; GERSCHENSON, L.; DEL NOBILE, M. A. Influence of glycerol and chitosan on tapioca starch-based edible film properties. **Journal of Food Engineering**, v. 88, n. 2, p. 159–168, 2008.

CUI, L.; XIONG, Z.; GUO, Y.; LIU, Y.; ZHAO, J.; ZHANG, C.; ZHU, P. Fabrication of interpenetrating polymer network chitosan/gelatin porous materials and study on dye adsorption properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 132, p. 330–337, 2015.

DELGADO, J. F.; SCENI, P.; PELTZER, M. A.; SALVAY, A. G.; DE LA OSA, O.; WAGNER, J. R. Development of innovative biodegradable films based on biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 36, p. 83–91, 2016.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. DA. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945–954, 2009.

DUTTA, P. K.; DUTA, J.; TRIPATHI, V. S. Chitin and Chitosan: Chemistry, properties and applications. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 63, n. 1, p. 20–31, 2004.

ELSABEE, M. Z.; ABDOL, E. S. Chitosan based edible films and coatings: A review. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, n. 4, p. 1819–1841, 2013.

ESPITIA, P. J. P.; DU, W-X.; AVENA-BUSTILLOS, R. DE J.; SOARES, N. DE F. F.; MCHUGH, T. H. Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties - A review. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 287–296, 2014.

FAKHOURI, F. M.; MARTELLI, S. M.; CAON, T.; VELASCO, J. I.; MEI, L. H. I. Edible films and coatings based on starch/gelatin: Film properties and effect of coatings on quality of

refrigerated Red Crimson grapes. **Postharvest Biology and Technology**, v. 109, p. 57–64, 2015.

FAKHOURY, F. M.; MARTELLI, S. M.; BERTAN, L. C.; YAMASHITA, F.; MEI, L. H. I.; QUEIROZ, F. P. C. Edible films made from blends of manioc starch and gelatin – Influence of different types of plasticizer and different levels of macromolecules on their properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 149–154, 2012.

FERRARI, C. C.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; CARMELLO-GUERREIRO, S. M.; HUBINGER, M. D. Effect of Osmotic Dehydration and Pectin Edible Coatings on Quality and Shelf Life of Fresh-Cut Melon. **Food and Bioprocess Technology**, v. 6, n. 1, p. 80–91, 2013.

GRANADOS, E. G.; GONZÁLEZ-BENITO, J.; BASELGA, J.; DIBBERN-BRUNELLI, D.; ATVARIS, T. D. Z.; ESTEBAN, I.; PIÉROLA, I. F. Phase-separated polymer blends: Complementary studies between scanning electron microscopy, epifluorescence microscopy, and fluorescence microspectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, n. 7, p. 949–955, 2001.

HAMBLETON, A.; FABRA, M. J.; DEBEAUFORT, F.; DURY-BRUN, C.; VOILLEY, A. Interface and aroma barrier properties of iota-carrageenan emulsion-based films used for encapsulation of active food compounds. **Journal of Food Engineering**, v. 93, n. 1, p. 80–88, 2009.

HANDOJO, A.; ZHAI, Y.; FRANKEL, G.; PASCALL, M. A. Measurement of adhesion strengths between various milk products on glass surfaces using contact angle measurement and atomic force microscopy. **Journal of Food Engineering**, v. 92, n. 3, p. 305–311, 2009.

HOSSEINI, S. F.; REZAEI, M.; ZANDI, M.; FARAHMANDGHAHI, F. Development of bioactive fish gelatin/chitosan nanoparticles composite films with antimicrobial properties. **Food Chemistry**, v. 194, p. 1266–1274, 2016.

IMRE, B.; RENNER, K.; PUKÁNSZKY, B. Interactions, structure and properties in poly (lactic acid) / thermoplastic polymer blends. **EXPRESS Polymer Letters**, v. 8, n. 1, p. 2–14, 2014.

JARAMILLO, C. M.; SELIGRA, P. G.; GOYANES, S.; BERNAL, C.; FAMÁ, L. Biofilms based on cassava starch containing extract of yerba mate as antioxidant and plasticizer. **Starch/Stärke**, v. 67, p. 780–789, 2015.

KOKOSZKA, S.; DEBEAUFORT, F.; HAMBLETON, A.; LENART, A.; VOILLEY, A.

Protein and glycerol contents affect physico-chemical properties of soy protein isolate-based edible films. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 11, n. 3, p. 503–510, 2010.

KONDAVEETI, S.; DAMATO, T. C.; CARMONA-RIBEIRO, A. M.; SIERAKOWSKI, M. R.; PETRI, D. F. S. Sustainable hydroxypropyl methylcellulose/xyloglucan/gentamicin films with antimicrobial properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 165, p. 285–293, 2017.

LEWANDOWSKA, K.; SIONKOWSKA, A.; GRABSKA, S. Chitosan blends containing hyaluronic acid and collagen . Compatibility behaviour. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 879–884, 2015.

LEWANDOWSKA, K.; SIONKOWSKA, A.; GRABSKA, S.; KACZMAREK, B.; MICHALSKA, M. The miscibility of collagen / hyaluronic acid / chitosan blends investigated in dilute solutions and solids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 220, p. 726–730, 2016.

LIANG, J.; XIA, Q.; WANG, S.; LI, J.; HUANG, Q.; LUDESCHER, R. D. Influence of glycerol on the molecular mobility, oxygen permeability and microstructure of amorphous zein films. **Food Hydrocolloids**, v. 44, p. 94–100, 2015.

LIU, S.; CAI, P.; LI, X.; CHEN, L.; LI, L.; LI, B. Effect of film multi-scale structure on the water vapor permeability in hydroxypropyl starch (HPS)/Na-MMT nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 154, p. 186–193, 2016.

LIU, Z.; DONG, Y.; MEN, H.; JIANG, M.; TONG, J.; ZHOU, J. Post-crosslinking modification of thermoplastic starch / PVA blend films by using sodium hexametaphosphate. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 2, p. 473–477, 2012.

LIU, X.; ZHANG, N.; YU, L.; ZHOU, S.; SHANKS, R.; ZHENG, J. Imaging the phase of starch–gelatin blends by confocal Raman microscopy. **Food Hydrocolloids**, v. 60, n. 1, p. 7–10, 2016.

LOPEZ, O.; GARCIA, M. A.; VILLAR, M. A.; GENTILI, A.; RODRIGUEZ, M. S.; ALBERTENGO, L. Thermo-compression of biodegradable thermoplastic corn starch films containing chitin and chitosan. **LWT - Food Science and Technology**, v. 57, n. 1, p. 106–115, 2014.

LOREVICE, M. V.; OTONI, C. G.; MOURA, M. R. DE; MATTOSO, L. H. C. Chitosan nanoparticles on the improvement of thermal, barrier, and mechanical properties of high- and low-methyl pectin films. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 732–740, 2016.

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

MAHAJAN, H. S.; DESHMUKH, S. R. Development and evaluation of gel-forming ocular films based on xyloglucan. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 243–247, 2015.

MARAN, J. P.; SIVAKUMAR, V.; SRIDHAR, R.; THIRUGNANASAMBANDHAM, K. Development of model for barrier and optical properties of tapioca starch based edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1335–1347, 2013.

MAZINANI, S.; DARVISHMANESH, S.; RAMAZANI, R.; BRUGGEN, B. VAN DER. Miscibility of polyimide blends: Physicochemical characterization of two high performance polyimide polymers. **Reactive and Functional Polymers**, v. 111, p. 88–101, 2017.

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

MENDIETA-TABOADA, O.; CARVALHO, R. A. DE; SOBRAL, P. J. DO. A. Análise dinâmico-mecânica: Aplicações em filmes comestíveis. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 384–393, 2008.

MENEGUIN, A. B.; CURY, B. S. F.; EVANGELISTA, R. C. Films from resistant starch-pectin dispersions intended for colonic drug delivery. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 140–149, 2014.

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

NESIC, A.; ONJIA, A.; DAVIDOVIC, S.; DIMITRIJEVIC, S.; ERRICO, M. E.; SANTAGATA, G.; MALINCONICO, M. Design of pectin-sodium alginate based films for potential healthcare application: Study of chemico-physical interactions between the components of films and assessment of their antimicrobial activity. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 981–990, 2017.

NESIC, A.; RUZIC, J.; GORDIC, M.; OSTOJIC, S.; MICIC, D.; ONJIA, A. Pectin-polyvinylpyrrolidone films: A sustainable approach to the development of biobased packaging materials. **Composites Part B**, v. 110, p. 56–61, 2017.

OLSSON, E.; MENZEL, C.; JOHANSSON, C.; ANDERSSON, R.; KOCH, K.; JARNSTROM, L. The effect of pH on hydrolysis, cross-linking and barrier properties of starch barriers containing citric acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 2, p. 1505–1513, 2013.

PAIVA, W. DE S.; NETO, F. E. S.; BATISTA, A. C. DE L. Avaliação da atividade antibacteriana da quitosana fúngica. **Perspectivas On Line: Biológicas e Saúde**, p. 37–43, 2014.

PASSERONE, A.; SANGIORGI, R.; VALBUSA, G. Surface Tension and Density of Molten Glasses in the System $\text{La}_2\text{O}_3\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. **Ceramurgia International**. 5. v. 5. n. 1. p. 18-22, 1979.

PELISSARI, F. M.; YAMASHITA, F.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E.; GROSSMANN, M. V. E. Constrained mixture design applied to the development of cassava starch-chitosan blown films. **Journal of Food Engineering**, v. 108, n. 2, p. 262–267, 2012.

PERDOMO J.; COVA, A.; SANDOVAL, A. J.; GARCÍA, L.; LAREDO, E.; MULLER, A. J. Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 2, p. 305-313, 2009.

RAMPINO, A.; BORGOGNA, M.; BELLICH, B.; BLASI, P.; VIRGILIO, F.; CESARO, A. Chitosan-pectin hybrid nanoparticles prepared by coating and blending techniques. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 84, p. 37–45, 2016.

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

SHAHBAZI, M.; RAJABZADEH, G.; RAFE, A.; ETTELAIE, R.; AHMADI, S. J. The physico-mechanical and structural characteristics of blend film of poly (vinyl alcohol) with biodegradable polymers as affected by disorder-to-order conformational transition. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 393–404, 2016.

SIDDIQI, N.; BHOI, B.; PARAMGURU, R. K.; et al. Slag – graphite wettability and reaction kinetics Part 1 Kinetics and mechanism of molten FeO reduction reaction. **Ironmaking & steelmaking**, v. 27, n. 5, p. 367-372, 2000.

SILVA, J. B. A. DA; NASCIMENTO, T.; COSTA, L. A. S.; PEREIRA, F. B.; MACHADO, B. A.; GOMES, G. V. P.; ASSIS, D. J.; DRUZIAN, J. I. Effect of Source and Interaction with

Nanocellulose Cassava Starch, Glycerol and the Properties of Films Bionanocomposites. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 200–207, 2015.

SIONKOWSKA, A. Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials: Review. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 9, p. 1254–1276, 2011.

SONG, X.; ZUO, G.; CHEN, F. Effect of essential oil and surfactant on the physical and antimicrobial properties of corn and wheat starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 1302–1309, 2018.

SRIAMORNSAK, P.; KENNEDY, R. A. Swelling and diffusion studies of calcium polysaccharide gels intended for film coating. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 358, n. 1–2, p. 205–213, 2008.

THEVARAJAH, J. J.; LEEUWEN, M. P. VAN; COTTET, H.; CASTIGNOLLES, P.; GABORIEAU, M. Determination of the distributions of degrees of acetylation of chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 95, p. 40–48, 2017.

VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L. M.; CEREDA, M. P.; ALVES, A. J.; SCAMPARINI, A. R. P. Mechanical properties , hydrophilicity and water activity of starch-gum films : effect of additives and deacetylated xanthan gum. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 341–349, 2005.

WANG, L. F.; SHANKAR, S.; RHIM, J. W. Properties of alginate-based films reinforced with cellulose fibers and cellulose nanowhiskers isolated from mulberry pulp. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 201–208, 2017.

WANG, S.; LU, A.; ZHANG, L. Progress in Polymer Science Recent advances in regenerated cellulose materials. **Progress in Polymer Science**, v. 53, p. 169–206, 2016.

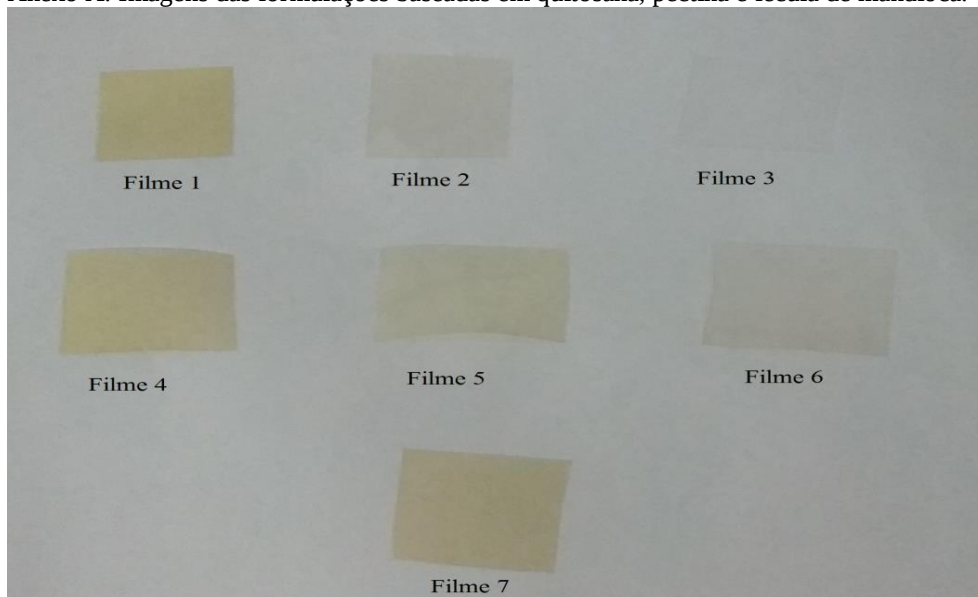
XU, Q.; CHEN, C.; ROSSWURM, K.; YAO, T.; JANASWAMY, S. A facile route to prepare cellulose-based films. **Carbohydrate Polymers**, v. 149, p. 274–281, 2016.

YONG, W. F.; LI, F. Y.; XIAO, Y. C.; LI, P.; PRAMODA, K. P.; TONG, Y. W.; GHUNG, T. S. Molecular engineering of PIM-1/Matrimid blend membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 407–408, p. 47–57, 2012.

ZAVAREZE, E. DA R.; PINTO, V. Z.; KLEIN, B.; HALAL, S. M. L. EL; ELIAS, M. C.; HERNÁNDEZ, C. P.; DIAS, A. R. G. Development of oxidised and heat-moisture treated potato starch film. **Food chemistry**, v. 132, n. 1, p. 344–350, 2012.

ANEXOS

Anexo A: Imagens das formulações baseadas em quitosana, pectina e fécula de mandioca.



Fonte: Autoria Própria.

Anexo B: Dados de rugosidade dos filmes e blendas.

Filmes	Dados de Rugosidade	
	Ra (Rugosidade media – nm)	Rq (Rugosidade media quadrática – nm)
Filme 1	7,201	10,474
Filme 2	18,724	26,128
Filme 3	22,168	35,250
Filme 4	59,475	76,254
Filme 5	31,164	39,253
Filme 6	48,110	50,540
Filme 7	34,729	43,850

Fonte: Autoria Própria.